

**ГЕОХИМИЯ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ СЛАНЦЕВ  
ТИМ-ЯСТРЕБОВСКОЙ СТРУКТУРЫ  
(ВОРОНЕЖСКИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ МАССИВ)****Е. Х. Кориш, К. А. Савко***Воронежский государственный университет**Поступила в редакцию 20 сентября 2010 г.*

**Аннотация.** На основании анализа геохимических данных, полученных для высокоуглеродистых сланцев тимской свиты Тим-Ястребовской структуры, проведена реконструкция состава и природы их протолита. Установлено, что сланцы представляют собой переотложенные и метаморфизованные продукты докембрийских кор выветривания, образование которых происходило за счет размыва постархейских пород преимущественно гранитоидного состава на небольших глубинах морского бассейна без доступа кислорода в условиях гумидного климата.

**Ключевые слова:** углеродистые сланцы, геохимия, протолит, редкоземельные элементы.

**Abstract.** Based on the analysis of geochemical data obtained for high-carbonaceous shales formation timskoy Tim Yastrebovskoy structures were reconstructed and the nature of their protolith. Established that the shales are redeposited and metamorphosed Precambrian crust of weathering products, whose formation took place due to erosion of rocks post-Archean predominantly granitoid composition, in shallow marine basin, without oxygen, in a humid climate

**Key words:** carbonaceous shale, geochemistry, protolith, rare earth elements

**Введение**

В процессе пристального изучения высокоуглеродистых сланцев Тим-Ястребовской структуры ВКМ авторами данной статьи был получен ряд важнейших петрохимических данных, анализ которых позволяет провести реконструкции условий осадконакопления и восстановления природы протолита. Особое внимание нами было уделено анализу содержания редкоземельных элементов и некоторых связанных с ними индикаторных отношений, рассчитанных по другим микроэлементам. Это обусловлено тем, что редкоземельные элементы являются относительно инертными и их распределение не претерпевает существенных изменений в процессах седиментации, литогенеза и метаморфизма, и осадочные толщи даже в условиях высоких давлений и температур наследуют геохимические особенности, свойственные исходным породам в области эрозии [1].

Цель настоящей статьи – на основе изучения новой геохимической информации по высокоуглеродистым сланцам Тим-Ястребовской структуры Воронежского кристаллического массива восста-

новить состав и основные черты формирования их протолита, реконструировать геодинамические особенности обстановок накопления осадка.

**Геологическая обстановка и петрография углеродистых сланцев**

Объектом изучения являются углеродистые кварц-слюдистые сланцы – самый распространенный тип пород на территории Тим-Ястребовской структуры. Тим-Ястребовская структура является одной из наиболее крупных палеопротерозойских синформ в пределах ВКМ. Ее протяженность с северо-запада на юго-восток составляет 130 км при ширине 10–30 км, глубина заложения по геофизическим данным оценивается в 5–8 км. В геодинамическом отношении структура представляет собой внутриконтинентальный рифт, заложившийся в палеопротерозое на неоархейской протоплатформе.

В геологическом строении Тим-Ястребовской структуры и ее обрамления принимают участие образования архея и палеопротерозоя. Архейские породы слагают обрамление Тим-Ястребовской структуры и представлены мощными толщами высокометаморфизованных осадочных и вулканогенно-осадочных образований обоянского комплекса и михайловской серии. Сама Тим-Яс-

требовская структура выполнена палеопротерозойскими породами курской и перекрывающей ее оскольской серии.

Отложения курской серии распространены по всему юго-западному борту структуры, а также на северо-западном и юго-восточном замыкании и представлены преимущественно метапелитами стойленской свиты и мощными железорудными толщами магнетитовых кварцитов с прослоями внутрирудных сланцев коробковской свиты. Мощность отложений серии достигает 1000 м и более. Точный возраст железорудного осадконакопления курской серии неизвестен. Нижняя возрастная граница определяется подстилающими отложениями курской серии калиевыми риолитами лебединской свиты неоархея (изотопный U-Pb возраст их магматических цирконов  $2590 \pm 44$  млн лет [2]). Верхний ее возрастной предел можно оценить по возрасту перекрывающих кислых вулканитов в Михайловской синформе около 2170 млн лет [3].

Состав и строение оскольской серии характеризуются ритмичной, неоднократно повторяющейся сменой конгломератов, гравелитов и метапесчаников, переходящих к верхам разреза в карбонатно-сланцевые сланцы с горизонтами амфиболитов, метаморфизованных доломитов и известняков, широким развитием углеродсодержащих пород и вулканитов. Мощность разрезов оскольской серии оценивается в несколько километров. Серия подразделяется на более древнюю, терригенно-карбонатную роговскую свиту и более молодую, существенно терригенно-вулканогенную тимскую свиту. Роговская свита распространена вдоль юго-западного борта Тим-Ястребовской структуры, а также в ее северо-восточном замыкании, сложена в различной степени мраморизованными известняками и доломитами, карбонатными метапесчаниками и сланцами, в отдельных прослоях обогащенными углеродистым веществом. Тимская свита занимает основную часть площади Тим-Ястребовской структуры. В ее составе выделяются нижняя и верхняя подсвиты.

Разрез нижнетимской подсвиты характеризуется отчетливо ритмичным строением и широким распространением в его составе углеродистых сульфидизированных сланцев с подчиненными прослоями метапесчаников, кварцитов, силикатно-карбонатных пород.

В отложениях верхнетимской свиты преобладают вулканогенные породы. Нижняя часть ее разреза сложена углеродистыми и безуглеродистыми

сланцевыми породами, а в верхней части преобладают метаэффузивы с прослоями метапесчаников и сланцев. Прецизионные датировки возраста для пород оскольской серии отсутствуют. По данным В. М. Холина [4], структурно-вещественный комплекс рифтогенного этапа объединяет отложения оскольской серии.

На рубеже 2,1 млрд лет в результате столкновения Сарматии и Волго-Уралии произошло закрытие рифтов Курского блока. В условиях сжатия возникли внутрикоровые зоны плавления, и в различных частях коллизионной структуры сформировался ряд интрузивных комплексов. В структурах закрытия рифта Курского блока к ним относятся стойло-николаевский комплекс гранитоидов ( $2085 \pm 5$  млн лет), щебекинский сиенитовый ( $2066 \pm 14$  млн лет) и малиновский гранитный ( $2040 \pm 30$  млн лет) [3]. С этим же этапом связано формирование андезитовой толщи глазуновской свиты –  $2151 \pm 79$  млн лет [5].

Высокоуглеродистые сланцы преобладают в разрезе тимской свиты и представляют собой темно-серые до черных тонко- и мелкозернистые породы. По размеру зерен, соотношению хлорита, слюды и кварца наблюдаются переходы от метааллевропелитовых сланцев до метасаммитов. В них наблюдается метасаммитовая структура, характеризующаяся присутствием в породах обломочных зерен кварца различной степени окатанности. Структура сланцев и основной массы в метасаммитах лепидогранобластовая.

Главными породообразующими минералами сланцев наряду с постоянно присутствующим кварцем являются мусковит, биотит, хлорит. В небольших количествах присутствует кальцит.

Тимские высокоуглеродистые сланцы обогащены сульфидами. Количество сульфидов, как правило, коррелируется с содержанием углеродистого вещества. Сульфидная минерализация представлена пиритом, пирротинном, в меньшей степени – халькопиритом, арсенопиритом, сфалеритом, галенитом, герсдорфитом. Сульфиды образуют тонкую вкрапленность в углеродистой массе, гнезда мелкокристаллического пирротина и пирита (до первых сантиметров) и крупные кристаллы в породе. Суммарное количество сульфидов в породе может достигать 30 мод. %.

Углеродистое вещество встречается в пылевидной тонкорассеянной форме, образует линзовидные, струйчатые выделения. Обнаруживаются и практически мономинеральные скопления графита.

В черных сланцах тимской свиты была установлена редкоземельная минерализация, приуроченная в основном к высокоуглеродистым разновидностям сланцев, с содержанием углеродистого вещества более 10 % [6].

Редкоземельная минерализация наиболее широко развита в кварц-мусковитовых углеродистых сланцах и представлена силикатами – алланит, хаттонит, REE-хлорит; карбонатами – бастнезит, синхизит; фосфатами – монацит, ксенотим, REE-апатит [6; 7].

#### Методы исследования и аналитические данные

Все изученные образцы представляли собой керн скважин, детально описанный при проведении полевых работ. Из керна скважин были изготовлены прозрачно-полированные шлифы, изученные сначала оптически, а затем на растровом электронном микроскопе Jeol 6380 LV с энергодисперсионным анализатором INCA 250 (ВГУ) и на растровом электронном микроскопе TESCAN VEGA II XMU с энергодисперсионным анализатором INCA X-SIGHT (ИЭМ РАН).

Малые и редкие элементы определялись методом индукционно-связанной плазмы с масс-спектрометрическим окончанием анализа (ICP-MS) в Аналитическом сертификационном испытательном аналитическом центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов. Разложение образцов сланцев осуществляли путем кислотного вскрытия в закрытой системе. Контроль химического выхода при проведении процедуры разложения образцов осуществляли с помощью  $^{161}\text{Du}$ . Согласно этому контролю полнота разложения образцов составляла от 100 до 64 %, вероятно, за счет неразложившегося углеродистого вещества, что визуально фиксируется по присутствию в образцах после разложения различных количеств черного осадка. Пределы обнаружения для REE, Hf, Ta, Th, U составляли 0,02–0,03 ppm, для Nb, Be, Co – 0,03–0,05 ppm, для Li, Ni, Ga, Y – 0,1 ppm, для Rb, Sr, Ba – 0,3 ppm, для Cu, Zn, V, Cr – 1–2 ppm. Правильность анализа контролировали путем измерения российского стандартного образца метаморфического сланца ССЛ-1 (ГСО3191-85). Относительное стандартное отклонение для всех элементов не превышало 0,3 при измерении содержания этих элементов до  $5 \times \text{ПО}$  и не превышало 0,15 при измерении содержания  $> 5 \times \text{ПО}$ .

#### Геохимические особенности высокоуглеродистых сланцев

##### *Петрогенные элементы и природа протолита*

Геохимические особенности высокоуглеродистых сланцев тимской свиты Тим-Ястребовской структуры рассмотрены на основе 12 химических анализов, приведенных в табл. 1, 2. В целом, состав сланцев отличают повышенные концентрации серы и  $C_{\text{орг}}$  ( $C_{\text{орг}} > 15\%$ ), низкая карбонатность, резкое преобладание  $\text{K}_2\text{O}$  над  $\text{Na}_2\text{O}$  (табл. 1),  $\text{FeO}$  над  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [7; 8].

При сравнении особенностей состава высокоуглеродистых сланцев тимской свиты Тим-Ястребовской структуры и PAAS (post-Arhean Australian shale) [9] было установлено, что черные сланцы имеют примерно те же, что и PAAS, концентрации глинозема и  $\text{K}_2\text{O}$ . Несколько ниже в них концентрации  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{TiO}_2$ , а  $\text{MnO}$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – выше. В высокоуглеродистых тимских сланцах существенно варьируют содержания  $\text{MgO}$  (0,8–10 %).

Для общей характеристики сланцев проведен анализ отношений главных петрогенных окислов. Так, данные совместного использования щелочного модуля  $\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}$  (0,01–0,52) и калиевого модуля  $\text{K}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,08–0,44) (табл. 1) указывают на преобладание в исходных отложениях гидрослюды и хлорита с возможными незначительными содержаниями ортоклаза. Значения титанового модуля  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,02–0,07) (табл. 1) являются типичными для накопления исходных осадков в прибрежных мелководных бассейнах в условиях гумидного климата.

Для определения состава и природы протолита были использованы такие известные петрохимические отношения, как индекс интенсивности химического выветривания  $\text{CIA} = [\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})] \times 100$ , химический индекс выветривания  $\text{CIW} = [\text{Al}_2\text{O}_3 / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O})] \times 100$ , индекс зрелости осадков  $\text{ICV} = (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{TiO}_2) / \text{Al}_2\text{O}_3$  и индекс степени преобразования плагиоклазов  $\text{PIA} = [(\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}) / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O})] \times 100$  [10]. Высокие значения  $\text{PIA}$  однозначно указывают на гумидные обстановки осадконакопления. Показатели  $\text{CIA}$  в пределах величин 60,79–86 и значения  $\text{ICV} > 1$  свидетельствуют о поступлении в область седиментации незрелого эродированного материала продукта эрозии пород гранитоидного состава [11].

Таблица 1  
Химический состав и основные петрохимические индексы высокоуглеродистых сланцев тимской свиты Тим-Ястребовской структуры ВКМ

Компоненты	573/3523	450/3527	475/3527	496/3527	508/3527	327/3063	330/3063	386/3063	3523/547	3523/547,5	3527/472	3063/381
Na <sub>2</sub> O	0,25	0,03	0,5	0,37	0,46	0,19	0,73	0,39	0,39	0,28	0,1	0,23
MgO	1,3	8,2	0,92	0,8	1	2,1	3,6	2,6	1,8	1,4	10	1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,3	8,7	15,2	13,3	12,2	18,1	19,7	14,6	17,1	14,2	9,4	2,9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,069	0,14	0,04	0,11	0,045	0,017	0,15	0,12	0,069	0,064	0,032	0,41
S <sub>общ.</sub>	0,47	4,8	2	2,8	2,7	3,2	2,9	5,6	1,6	1,1	1,5	0,61
K <sub>2</sub> O	5	2,9	4,6	3,8	3,7	5,3	5,1	4,3	5,1	4,6	0,8	0,44
CaO	0,38	1,1	0,33	0,59	0,15	0,1	0,67	0,83	0,6	1,5	0,57	1,2
TiO <sub>2</sub>	0,64	0,29	0,35	0,27	0,27	0,55	0,44	0,49	0,69	0,67	0,29	0,21
MnO	0,2	2,1	0,051	0,06	0,11	0,18	0,15	2,1	1,1	1,4	0,74	0,09
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,3	16,0	5,7	7,7	8,8	9,9	10,1	9,8	5,3	4,6	7,5	4,4
ClA	68,6	68,34	73,69	73,64	73,89	75,76	75,19	72,56	73,73	68,99	86	60,79
ICV	0,80	3,27	0,81	1,01	1,17	1	1,04	1,26	0,81	0,91	2,04	2,58
PIA	92	83	93	91	93	97	91	89	92	84	91	63
CIW	95	88	95	93	95	98	93	92	94	88	93	67
K <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,40	0,33	0,30	0,28	0,30	0,29	0,26	0,29	0,29	0,32	0,08	0,15
Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02	0,003	0,03	0,03	0,04	0,01	0,04	0,03	0,02	0,02	0,01	0,08
Na <sub>2</sub> O/K <sub>2</sub> O	0,05	0,01	0,10	0,09	0,12	0,03	0,14	0,09	0,07	0,06	0,125	0,52
TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,05	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,04	0,04	0,03	0,07

Таблица 2

Содержание малых, редких и редкоземельных элементов (в г/т) в высокоуглеродистых сланцах тимской свиты  
Тим-Ястребовской структуры ВКМ

Элемент	573/3523	450/3527	475/3527	496/3527	508/3527	327/3063	330/3063	386/3063	547/3523	547,5/3523	472/3527	381/3063
Li	33,4	74,2	32,1	23,9	24,4	44,5	50,9	42,5	34,9	28,2	113	11,4
Be	1,7	0,52	2,3	1,6	1,6	1,6	6,8	1,7	1,9	1,58	0,87	0,98
Sc	11,0	20,5	9,5	13,3	8,7	12,6	3,2	12	16,2	14,4	8,0	3,6
V	142	229	222	207	183	175	36,4	265	493	128	122	45,0
Cr	145	97,8	141	138	131	187	50,2	175	215	134	80,6	52,5
Co	57,8	153,4	11,6	103	48,4	12,4	8,0	79,4	123	201	18,8	4,9
Ni	145	569	114	241	175	257	69,8	376	377	308	93,8	30,1
Cu	91,4	558	443	486	350	229	121	480	235	121	339	112
Zn	370	84,8	40,6	84,5	309	300	255	270	4929	1541	149	135
Ga	25,8	17,3	21,8	20	17	22,4	36,6	21,3	29,9	28,3	16,9	5,1
As	120	9,3	1,2	1,7	0,55	< ПО	0,42	127	206	366	20,8	2,0
Se	3,3	48,5	15,3	18,7	18	25,1	3,2	21,4	10,5	3,8	8,1	1,9
Rb	116	281	120	97,7	96,9	92,7	104	114	114	95,7	49,7	19,2
Sr	32,2	4,4	42,7	50,9	31,1	22,5	76,6	36,2	38,5	32,1	10,0	43,2
Y	7,1	37,2	13,6	15,4	14,5	11,8	46,3	43,9	15,7	14,5	13,6	9,0
Zr	126	72,1	132	113	111	177	684	145	114	120	45,8	53,1
Nb	11,0	1,4	4,7	3,1	3,6	9,6	109	9,4	9,9	14	1,2	18,3
Mo	1,3	4,0	3,4	14,1	4,3	15,7	1,3	8,5	72,1	2,7	2,1	2,3
Ag	0,41	0,73	0,45	0,37	0,21	0,29	< ПО	1,7	1,2	0,64	0,51	0,31
Cd	2,1	0,12	0,076	0,44	1,2	1,1	< ПО	1,4	27,2	9,5	0,32	0,54
Sn	6,2	1,7	3,0	2,8	2,3	5,6	7,7	3,5	5,5	6,7	2,7	2,6
Sb	0,91	5,4	3,5	4,1	0,92	1,6	2,7	12,3	2,4	3,7	2,0	1,4
Te	< ПО	3,1	1,7	2,1	1,7	1,9	1,2	2,4	< ПО	< ПО	< 0,75	< ПО
Cs	6,4	35,1	6,2	6,8	4,6	6,2	25	13,5	7,5	7,0	10,6	4,3
Ba	1122	208	416	263	223	307	296	127	1172	884	74	96,0
La	45,9	18,5	54,3	56	33,5	12,1	144	42,3	32,3	62,6	14,1	28,8
Ce	99,2	41,9	105	111	65,4	27,9	345	88,6	63,5	140	26,1	63,1
Pr	10,1	4,2	11,0	12,5	7	3,4	38,6	9,5	7,3	14,1	3,1	6,6
Nd	37,3	18,1	40,4	46,7	25,9	13,3	136	36,1	27,2	54,4	12,0	23,7
Sm	6,1	3,6	6,9	8	4,6	2,7	20,3	6,5	4,6	7,6	2,1	3,9
Eu	0,93	0,53	1,3	1,4	1	0,51	2,7	1,4	0,82	1,1	0,41	0,99
Gd	4,8	4,4	5,7	6,6	4,4	2,9	16,8	6,9	3,9	5,3	2,1	3,2

Продолжение табл. 2

Элемент	573/3523	450/3527	475/3527	496/3527	508/3527	327/3063	330/3063	386/3063	547/3523	547,5/3523	472/3527	381/3063
Tb	0,56	0,7	0,7	0,79	0,62	0,47	2,4	1,1	0,58	0,77	0,32	0,5
Dy	2,2	5,1	3,0	3,4	3	2,8	11,5	7,1	2,8	3,1	1,8	2,0
Ho	0,36	1,3	0,52	0,58	0,58	0,56	2	1,5	0,62	0,6	0,45	0,36
Er	1	4,3	1,4	1,6	1,7	1,7	5,2	4,5	1,8	1,9	1,4	0,89
Tm	0,15	0,68	0,21	0,24	0,25	0,26	0,7	0,67	0,26	0,31	0,2	0,12
Yb	1,1	4,9	1,4	1,6	1,7	1,9	4,5	4,6	1,9	2,1	1,3	0,64
Lu	0,17	0,79	0,22	0,25	0,25	0,32	0,59	0,7	0,3	0,32	0,22	0,10
Hf	3,8	1,7	3,8	3,0	3,2	5,1	22,3	4,2	3,2	3,3	1,1	1,2
Ta	0,67	0,18	0,51	0,27	0,32	0,84	13,7	0,95	0,74	0,92	0,19	1,3
W	6,3	0,5	2,8	5,7	2,2	4,1	2,8	4,4	20,4	6,2	1,6	2,3
Re	< ПО	0,035	0,023	0,044	0,021	0,042	< ПО	0,046	0,15	< ПО	< ПО	< ПО
Pt	0,033	< 0,03	0,064	< 0,05	0,039	0,4	< ПО	< ПО	< 0,04	< 0,12	< ПО	< ПО
Hg	0,071	0,12	0,03	0,093	0,11	0,046	0,023	0,21	0,56	0,34	0,035	0,028
Tl	2,9	4,5	1,8	1,6	1,4	1,3	2,3	2,8	3,0	3,2	1,7	0,55
Pb	35,9	88,7	23,4	24,9	16,7	24,7	20,7	80,8	16,1	18,2	16,7	35,3
Bi	0,15	1,1	0,45	0,53	0,36	0,72	0,21	1,3	0,32	0,31	0,27	0,27
Th	13,1	2,1	20,6	17,1	18,7	9,9	22,4	16,9	8,4	19,5	7,1	4,1
U	2,1	1,6	5,9	6,1	4,8	7,3	1	6,1	4,4	5,0	2,6	0,84
∑REE	216,97	146,2	245,65	266,06	164,4	82,62	776,59	211,47	115,28	294,2	65,6	134,9
∑LREE	155,2	64,9	170,3	179,5	105,9	43,4	527,6	140,4	103,1	216,7	43,3	98,5
∑HREE	3,56	17,77	7,45	8,46	8,1	8,01	26,89	20,17	8,26	9,1	5,69	4,61
Ce/Ce*	1,08	1,21	0,99	0,98	0,99	1,1	1,1	1,04	0,97	1,1	0,92	1,08
Eu/Eu*	0,5	0,4	0,61	0,57	0,67	0,55	0,43	0,63	0,57	0,50	0,59	0,83
(La/Yb) <sub>n</sub>	29,92	2,7	27,93	25,10	14,3	4,57	22,95	6,59	12,20	21,38	7,77	32,31
(Gd/Yb) <sub>n</sub>	3,61	0,74	3,38	3,41	2,14	1,26	0,71	1,24	1,69	2,09	1,33	4,14
(LREE/HREE) <sub>n</sub>	8,39	1,09	7,05	6,61	4,09	1,70	6,23	2,20	3,89	7,02	2,39	6,48
La/Sc	4,17	0,9	5,71	4,21	3,85	0,96	45	3,52	1,99	4,34	1,76	8
Th/Sc	1,19	0,1	2,17	1,28	2,15	0,78	7	1,4	0,51	1,35	0,88	1,14
La/Th	3,5	8,8	2,6	3,27	1,79	1,2	6,42	2,5	3,84	3,21	1,98	7,02
Co/Th	4,41	73,04	0,56	6,02	2,58	1,25	0,35	4,69	14,64	10,3	2,65	1,19
Th/U	6,23	1,31	3,49	2,8	3,89	1,35	22,4	2,77	1,9	3,9	2,73	4,88
V/(V+Ni)	0,49	0,28	0,66	0,46	0,51	0,40	0,34	0,41	0,56	0,29	0,56	0,60
Th/Cr	0,09	0,02	0,14	0,12	0,14	0,05	0,44	0,09	0,04	0,14	0,08	0,08

*Редкоземельные и редкие элементы  
и геодинамические интерпретации*

Концентрации литофильных (Rb, Cs, Ba, Sr) элементов в высокоуглеродистых сланцах тимской свиты несколько ниже, чем в PAAS. Для группы переходных металлов характерны более высокие концентрации Co, Ni, Sc в сравнении с PAAS. Содержания высокозарядных некогерентных элементов (Zr, Hf, Y, Th, U, Ta, Nb) в представленных образцах черных сланцев весьма не однородны и коррелируются с содержаниями редкоземельных элементов. Образцы, отмеченные высокими концентрациями REE и установленной широкой редкоземельной минерализацией, имеют повышенные содержания высокозарядных элементов. Но по сравнению с PAAS в среднем концентрации Zr и Hf в высокоуглеродистых сланцах ниже, что, вероятно, связано с незрелостью осадка и малой долей циркона в составе тяжелой фракции.

В качестве показателя окислительно-восстановительных особенностей осадконакопления применялся геохимический модуль  $V/(V + Ni)$  [12]. Значения модуля варьируют в пределах 0,28–0,66 и указывают на бескислородные обстановки в бассейне седиментации.

Содержания редкоземельных элементов в высокоуглеродистых сланцах Тим-Ястребов-

сой структуры примерно такие же, как и PAAS (рис. 1). Суммарное содержание REE изменяется от 146 до 777 ppm. Значительные колебания от образца к образцу отмечаются для суммарных количеств LREE от 64 до 528 ppm. Распределение REE, нормализованное к хондриту (рис. 1), характеризуется отрицательной европиевой аномалией ( $Eu/Eu^* = 0,40-0,67$ ) и значительным отрицательным наклоном, о чем свидетельствуют величины отношений  $(La/Yb)_n = 2,7-29,9$ ,  $(Gd/Yb)_n = 0,71-3,61$  и  $(LREE/HREE)_n = 1,09-8,39$  (табл. 2). Такие особенности являются обычными для постархейских глинистых сланцев, источником для образования которых был детритовый материал с продуктами эрозии пород гранитоидного состава [10]. На присутствие в осадке продуктов размыва пород кислого состава указывают высокие значения отношения  $La/Th = 1,2-8,8$  (табл. 2) [9]. Отношение  $Ce/Ce^*$  в углеродистых сланцах находится в узких пределах 0,92–1,21, что вместе со значениями  $(LREE/HREE)_n = 1,09-8,39$  может свидетельствовать о седиментации осадков на мелководном шельфе в условиях гумидного климата и спокойного тектонического режима [1, 13]. Стабильность тектонического режима подтверждается однообразием значений  $Th/Cr = 0,02-0,44$  (табл. 2) [14].

Порода/Хондрит

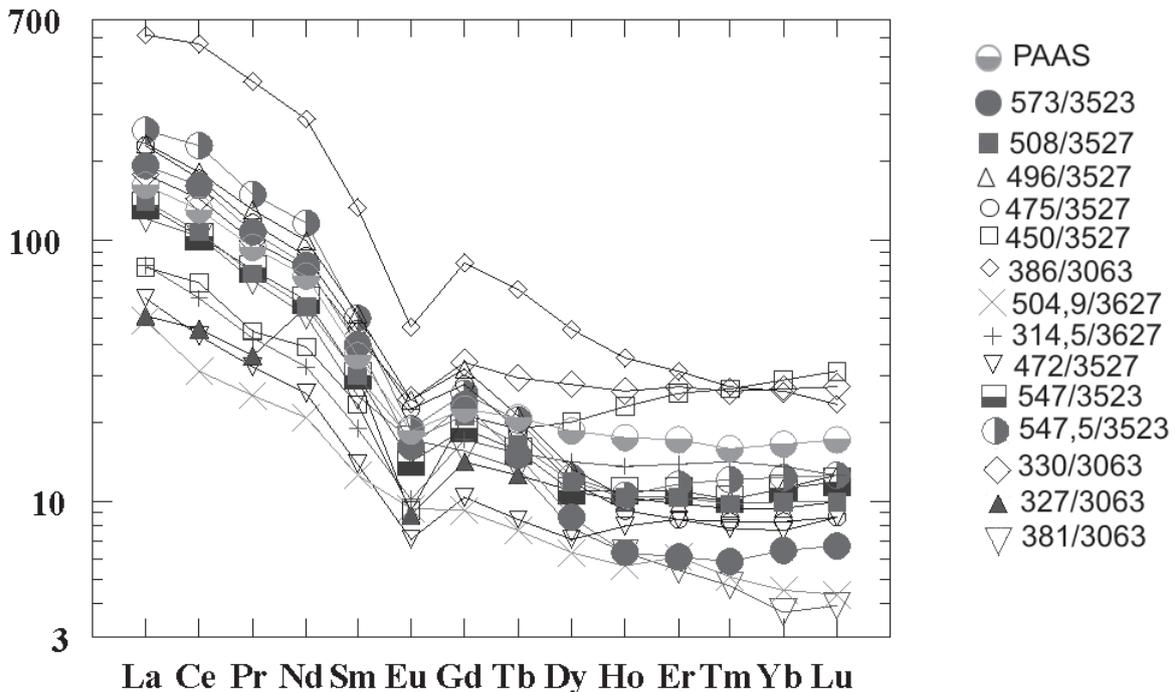


Рис. 1. Распределение содержаний редкоземельных элементов в высокоуглеродистых сланцах тимской свиты Тим-Ястребовской структуры ВКМ

Анализ коэффициентов парной корреляции между некоторыми петрогенными окислами ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) и Nb, с одной стороны, и суммой REE – с другой, в высокоуглеродистых сланцах Тим-Ястребовской структуры показывает следующее (рис. 2).

Для черных сланцев тимской свиты характерна более сильная положительная корреляция между  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и REE ( $r = 0,51$ ), чем между  $\text{P}_2\text{O}_5$  и REE ( $r = 0,13$ ). Это указывает на то, что большая часть REE связана с алюмосиликатами, такими как алланит, REE-хлорит [6; 7], а не с фосфатными фазами – монацитом, ксенотимом и апатитом. Ранее авторами было установлено, что редкоземельная минерализация в тимских углеродистых сланцах концентрируется в хлоритовых кластерах [6; 7]. Этот факт и объясняет высокие значения корреляции между  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и REE. Положительная взаимосвязь между Nb и  $\text{TiO}_2$  ( $r = 0,15$ ) свидетельствует о наличии в породе минералов титана, содержащих Nb (ильменорутил [6; 7]). Но высокая положитель-

ная корреляция Nb с REE ( $r = 0,91$ ) предполагает, что большая часть Nb в сланцах связана с REE-содержащими минералами (ниобозенит [6; 7]).

### Выводы

На основании анализа новых геохимических данных по распределению главных и редких, включая редкоземельные, элементов в высокоуглеродистых сланцах Тим-Ястребовской структуры проведена реконструкция состава и природы протолита.

Установлено, что эти породы представляют собой переотложенные и метаморфизованные продукты докембрийских кор выветривания. Химическое выветривание в раннем протерозое на территории Тим-Ястребовской структуры не достигало высокой степени латеризации с образованием зон конечного разложения алюмосиликатов, а ограничивалось продуктами выветривания преимущественно хлорит-гидрослюдистого состава.

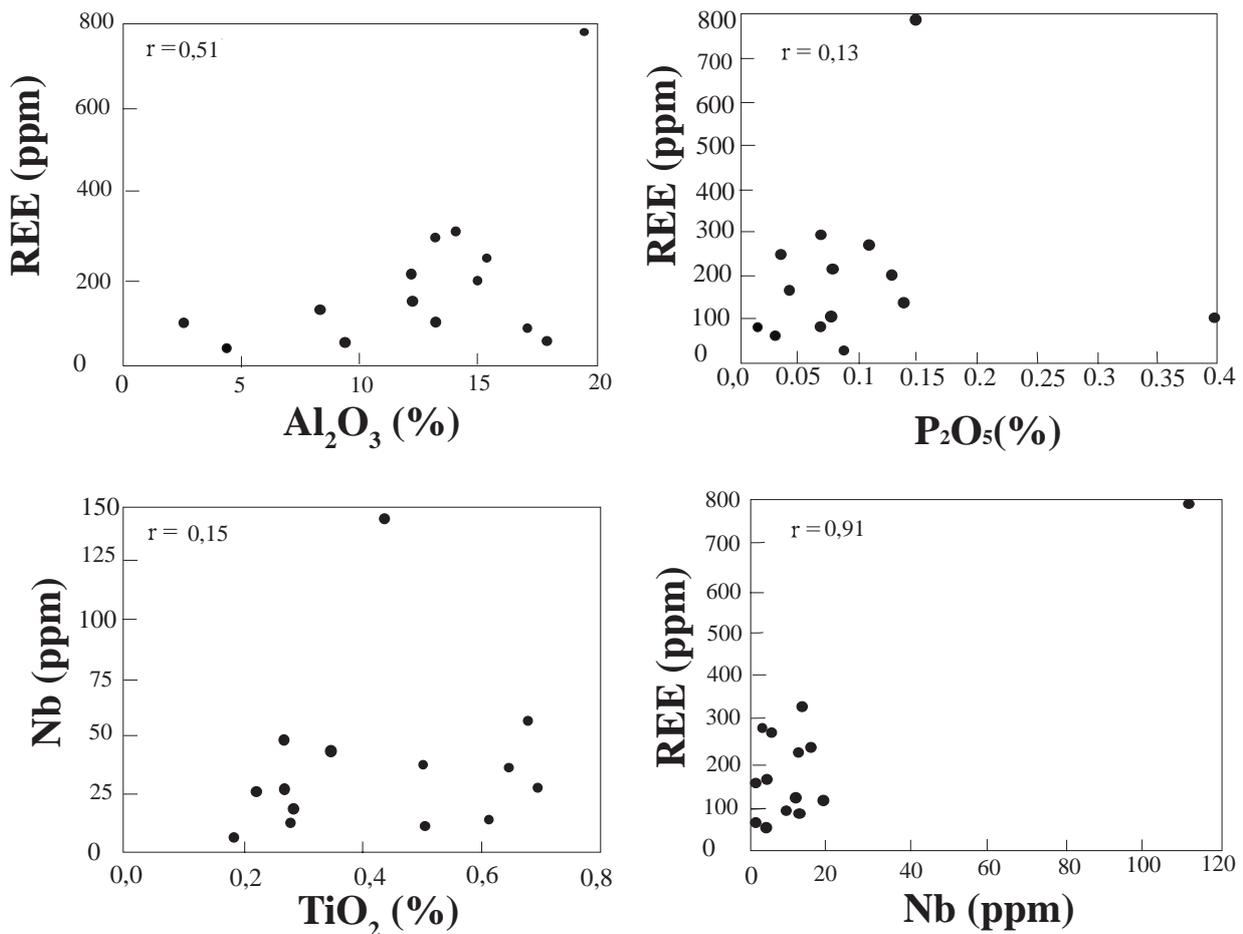


Рис. 2. Диаграммы парной корреляции между некоторыми петрогенными окислами ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) и Nb, с одной стороны, и суммой REE – с другой, в высокоуглеродистых сланцах тимской свиты Тим-Ястребовской структуры

Образование протолита происходило за счет размыва постаршеих комплексов пород преимущественно кислого (гранитоидного) состава и накопления осадка в условиях теплого, влажного климата в застойных водоемах без доступа кислорода и при относительно спокойном тектоническом режиме.

В углеродистых сланцах Тим-Ястребовской структуры была установлена редкоземельная минерализация, представленная монацитом, ксенотимом, бастнезитом, синхизитом, алланитом, хаттонитом, REE-апатитом, REE-хлоритом. Перечисленные минералы широко распространены в породе и концентрируются в хлоритовых кластерах [7]. Содержания редкоземельных элементов в тимских углеродистых сланцах близки к PAAS и лишь в единичных образцах показывают более высокие значения. Все это позволяет полагать, что редкоземельная минерализация обусловлена не только первичным обогащением протолита редкоземельными элементами в процессе осадконакопления, а в большей степени процессами метаморфизма, создавшими условия для формирования REE-фаз [7].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Балашов Ю. А.* Геохимия редкоземельных элементов / Ю. А. Балашов. – М. : Наука, 1976. – 286 с.
2. *Щербак Н. П.* Возраст кислых метавулканитов Александровского и Коробковского участков КМА / Н. П. Щербак [и др.] // Доклады АН Украины. – 1992. – № 6. – С. 120–123.
3. *Артеменко Г. В.* Геохронология Среднеприднепровской, Приазовской и Курской гранит-зеленокаменных областей : автореф. дисс. на соискание учен. степ. д-ра геол. наук / Г. В. Артеменко. – Киев : Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины, 1998. – 31 с.
4. *Холин В. М.* Геология, геодинамика и металлогенетическая оценка раннепротерозойских структур КМА : автореф. дисс. ... канд. геол.-минерал. наук / В. М. Холин. – Воронеж : ВГУ, 2001. – 23 с.
5. *Артеменко Г. В.* Уран-свинцовый возраст магматических пород Орловско-Тимской зеленокаменной структуры ВКМ / Г. В. Артеменко, Е. Н. Бартницкий, В. И. Мяснянкин // Докл. АН УССР. – 1992. – № 7. – С. 113–117.
6. *Савко К. А.* Редкоземельная минерализация в черных сланцах Тим-Ястребовской структуры (Воронежский кристаллический массив) и датирование возраста метаморфизма «in situ» / К. А. Савко, Е. Х. Кориш, С. М. Пилюгин // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Серия: Геология. – 2008. – № 1. – С. 47–64.
7. *Савко К. А.* Фазовые равновесия редкоземельных минералов при метаморфизме углеродистых сланцев Тим-Ястребовской структуры, Воронежский кристаллический массив / К. А. Савко [и др.] // Петрология. – 2010. – Т. 18, № 4. – С. 402–433.
8. *Созинов Н. А.* Металлоносные черные сланцы Курской магнитной аномалии / Н. А. Созинов, Н. Н. Чистяков, В. А. Казанцев. М. : Недра, 1988. – 149 с.
9. *Тейлор С. Р.* Континентальная кора: ее состав и эволюция / С. Р. Тейлор, С. М. МакЛенон. – М. : Мир, 1988. – 384 с.
10. *Лиханов И. И.* Железисто-глиноземистые метapelиты тейской серии енисейского кряжа: геохимия, природа протолита и особенности поведения вещества при метаморфизме / И. И. Лиханов, В. В. Ревердатто, А. Е. Вершинин // Геохимия. – 2008. – № 1. – С. 20–41.
11. *Cox R.* The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mudrock chemistry in southwestern United States / R. Cox, D. R. Lowe, R. L. Cullers // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1995. – V. 59. – P. 2919–2940.
12. *Hatc J. R.* Relationship between inferred redox potential of the depositional environment and geochemistry of the Upper Pennsylvanian (Missourian) Stark Shale Member of the Dennis Limestone, Wabaunsee County, Kansas, U.S.A. / J. R. Hatc, J. S. Leventahal // Chem. Geol. – 1992. – V. 99. – P. 65–82.
13. *Murray R. W.* Rare earths elements as indicators of different marine depositional environments in chert and shale / R. W. Murray [et al.] // Geology. – 1990. – V. 18. – P. 286–271.
14. *Condie K. C.* The Cr/Th ratio in precambrian pelites from the Kaapvaal Craton as an index of craton evolution / K. C. Condie, D. A. Wronciewicz // Earth Planet. Sci. Lett. – 1990. – V. 97. – P. 256–267.

*Воронежский государственный университет*  
Е. Х. Кориш, научный сотрудник  
korish\_k@rambler.ru  
Тел. 8 (473) 820-86-26

*Voronezh State University*  
E. H. Korish, research worker  
korish\_k@rambler.ru  
Tel. 8 (473) 220-86-26

*К. А. Савко, профессор, заведующий кафедрой полезных ископаемых и недропользования*  
ksavko@geol.vsu.ru  
Тел. 8 (473) 220-86-26

*K. A. Savko, professor, the Head of the Chair of Mineral Resource*  
ksavko@geol.vsu.ru  
Tel. 8 (473) 220-86-26