

УДК 549.08:549.324.31(234.83)

DOI: 10.35597/2313-545X-2021-7-2-2

**КРУПНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЙ ПИРИТ СРЕДНЕГО ТИМАНА****Р.И. Шайбеков<sup>1</sup>, М.Ю. Сокерин<sup>1</sup>, В.Г. Котельников<sup>2</sup>,  
А.Ю. Лысюк<sup>1</sup>, Г.В. Игнатьев<sup>1</sup>, Е.М. Тропников<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, ул. Первомайская 54, г. Сыктывкар, 167000, Россия;  
shaybekov@geo.komisc.ru<sup>2</sup>Сыктывкарский сектор ВСЕГЕИ, Октябрьский пр. 127, г. Сыктывкар, 167000, Россия

Статья поступила в редакцию 13.03.2021 г., принята к печати 20.03.2021 г.

**COARSE-CRYSTALLINE PYRITE OF CENTRAL TIMAN****R.I. Shaybekov<sup>1</sup>, M.Yu. Sokerin<sup>1</sup>, V.G. Kotelnikov<sup>2</sup>,  
A.Yu. Lysyuk<sup>1</sup>, G.V. Ignatyev<sup>1</sup>, E.M. Tropnikov<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Institute of Geology Komi SC UB RAS, ul. Pervomayskaya 54, Syktyvkar, 167000 Russia;  
shaybekov@geo.komisc.ru<sup>2</sup>Syktyvkar sector of FGBU «VSEGEI», Otktyabrskiy pr. 127, Syktyvkar, 167000 Russia

Received 13.03.2021, accepted 20.03.2021

**Аннотация.** В статье представлены результаты минералогических, геохимических, рентгеноструктурных, изотопных и спектроскопических исследований крупнокристаллического пирита кыввожской свиты среднего рифея (руч. Димтемьель, Средний Тиман). Пирит характеризуется кубическим обликом и зональным распределением Co. В виде многочисленных включений в пирите отмечены галенит, торит, циркон, монацит, рутил, хлорит, мусковит, кварц, альбит, апатит и кальцит. Параметры элементарной ячейки пирита варьируют от  $5.4137 \pm 0.0002$  до  $5.4187 \pm 0.0010$  Å, что соответствует эталонному пириту. Изотопный состав серы пирита (15.8‰) свидетельствует о его образовании в результате сульфатредукции на стадии эпигенеза.

**Ключевые слова:** крупнокристаллический кобальтсодержащий пирит, изотопия серы, мёссбауэровская спектроскопия, рентгеноструктурный анализ, рифей, руч. Димтемьель, Средний Тиман.

**Abstract.** The results of mineralogical, geochemical, X-ray, isotopic and spectroscopic studies of coarse-crystalline pyrite (Kyvvozha Formation, Dimtem'el Creek, Central Timan) are presented. Pyrite is characterized by cubic habit and zonal Co distribution. It contains galena, thorite, zircon, monazite, rutile, chlorite, muscovite, quartz, albite, apatite and calcite inclusions. The unit cell parameter of pyrite vary from  $5.4137 \pm 0.0002$  to  $5.4187 \pm 0.0010$  Å and correspond to an ideal pyrite. The sulfur isotopic composition of coarse-crystalline pyrite of 15.8‰ indicates its formation as a result of epigenetic sulfate reduction.

**Keywords:** coarse-crystalline Co-bearing pyrite, sulfur isotopy, Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction, Riphean, Dimtem'el Creek, Central Timan.

**Для цитирования:** Шайбеков Р.И., Сокерин М.Ю., Котельников В.Г., Лысюк А.Ю., Игнатьев Г.В., Тропников Е.М.. Крупнокристаллический пирит Среднего Тимана. Минералогия, 7(2), 50–67. DOI: 10.35597/2313-545X-2021-7-2-2.

**For citation:** Shaybekov R.I., Sokerin M.Yu., Kotelnikov V.G., Lysyuk A.Yu., Ignatyev G.V., Tropnikov E.M. Coarse-Crystalline pyrite of the Central Timan. Mineralogy, 7(2), 50–67. DOI: 10.35597/2313-545X-2021-7-2-2.

## Введение

Широкое распространение пирита в природе и, в частности, в осадочных породах позволяет считать его информативным минералом для определения параметров минералообразования. Например, особенности его химизма помогают восстановить эволюцию гидротермальных систем в процессе минералообразования, состав океанических вод в разные временные интервалы, условия золотоносности и т. д. (Loftus-Hill, Solomon, 1967; Гриненко, Гриненко, 1974; Виноградов, 1980, 2003, 2007; Типоморфизм..., 1989; Андреев, 1992; Бутузова, 2003; Юргенсон, 2003, Li et al., 2003; Мичурин, Шарипова, 2006; Мичурин и др., 2009).

В разное время исследованием пирита Тимана занимались научные и производственные организации (Вильчик, Колониченко, 1985; Кочетков, Колониченко, 1998; Силаев и др., 1991; Колониченко, Филиппов, 2009; Голубева и др., 2018; Майорова, 2019). В частности, с точки зрения золотоносности исследованы топохимические и рентгеноструктурные особенности пирита из пород фундамента Среднего Тимана (Кочетков, Колониченко, 1998). Была установлена корреляция между гранными формами пирита и примесью Au, и золотоносность напрямую связывалась с появлением додекаэдрических граней {311}, тем самым делался вывод об изоморфном вхождении Au в пирит. По отношению  $\text{Co} / \text{Ni} \sim 1.5$  пирит авторами был отнесен к колчеданно-полиметаллической формации, а по отношению  $\text{Ag} / \text{Au} \geq 100$  сделан вывод о ее малой глубине нахождения. Образование пирита связывалось с тектоническими процессами в северо-восточной структурно-формационной зоне байкалит, способствующими развитию серебро-золоторудной эндогенной минерализации в породах черносланцевой формации.

Силаев с соавторами (1991) изучили сингенетичный (диагенетический) пирит из осадочных пород четлаской, быстринской, кислоручейской и вымской свит среднего-верхнего рифея, метаморфогенно-гидротермальный пирит из кварцевых жил в песчаниках и сланцах рифея, а также гидротермально-метасоматический пирит прожилково-вкрапленного типа в фенитах и карбонатитах и кварц-гематитовых жилах Среднего Тимана. Был сделан вывод о том, что в пирите Среднего Тимана золотоносность возрастает от сингенетичного к метаморфогенно-гидротермальному и далее к гидротермально-метасоматическому, при этом даже

в последнем случае содержание золота не превышает 0.5 г/т.

Позднее в результате рентгеноспектральных исследований и математической обработки выделено три группы пирита на Среднем и Южном Тимане: 1) пирит с обратной корреляцией содержания Au с рефлексом 321 из ореолов сульфидных зон (лунвожская, покъюская, пижемская, паунская, павьюская, рочугская свиты), характеризующихся повышенными содержаниями Co, V, Ca и Ir; 2) пирит из девонских песчаников с повышенными содержаниями Ni, P и Pt (низкие содержания Au); и 3) пирит сульфидных зон с повышенными содержаниями Cu, Pb, Ag, Au и As и присутствием самородного золота (лунвожская, покъюская, паунская, павьюская, рочугская свиты) (Колониченко, Филиппов, 2009).

В работах последних лет (Голубева и др., 2018; Майорова, 2019) выделено два морфологических типа пирита в черных сланцах паунской свиты Среднего Тимана: 1) синкинематический пирит, представленный убогой или густой вкрапленностью кубических кристаллов размером 2–3 мм, линзовидные обособления и жилки мощностью до 3 см; 2) посткинематический пирит в виде мелкозернистого агрегата, заполняющего межслойное пространство в сланцах. В последнем определены содержания элементов-примесей, в частности, РЗЭ, свидетельствующие о его аутигенной природе. В этой же работе впервые получены данные об изотопном составе серы пирита паунской свиты на Среднем Тимане (11.3–12.7‰) и кыввожской свиты (руч. Ср. Кыввож) (14.2–17.8‰). По сероизотопному термометру рассчитана температура кристаллизация сульфидов (173–381 °C), что, по данным авторов, коррелирует с температурами метаморфизма вмещающих пород.

Данная работа посвящена комплексному изучению крупнокристаллического кобальтсодержащего пирита, впервые выявленного в 2018 г. в хлорит-кварц-серицитовых сланцах кыввожской свиты среднего рифея, с целью определения его типоморфных особенностей и сравнения с результатами более ранних исследований.

## Объект исследований

Крупнокристаллический пирит установлен среди среднерифейских отложений руч. Димтемьёль (лев. приток р. Белой Кедьвы, Ухтинский район, Республика Коми), отнесенных к верхней части

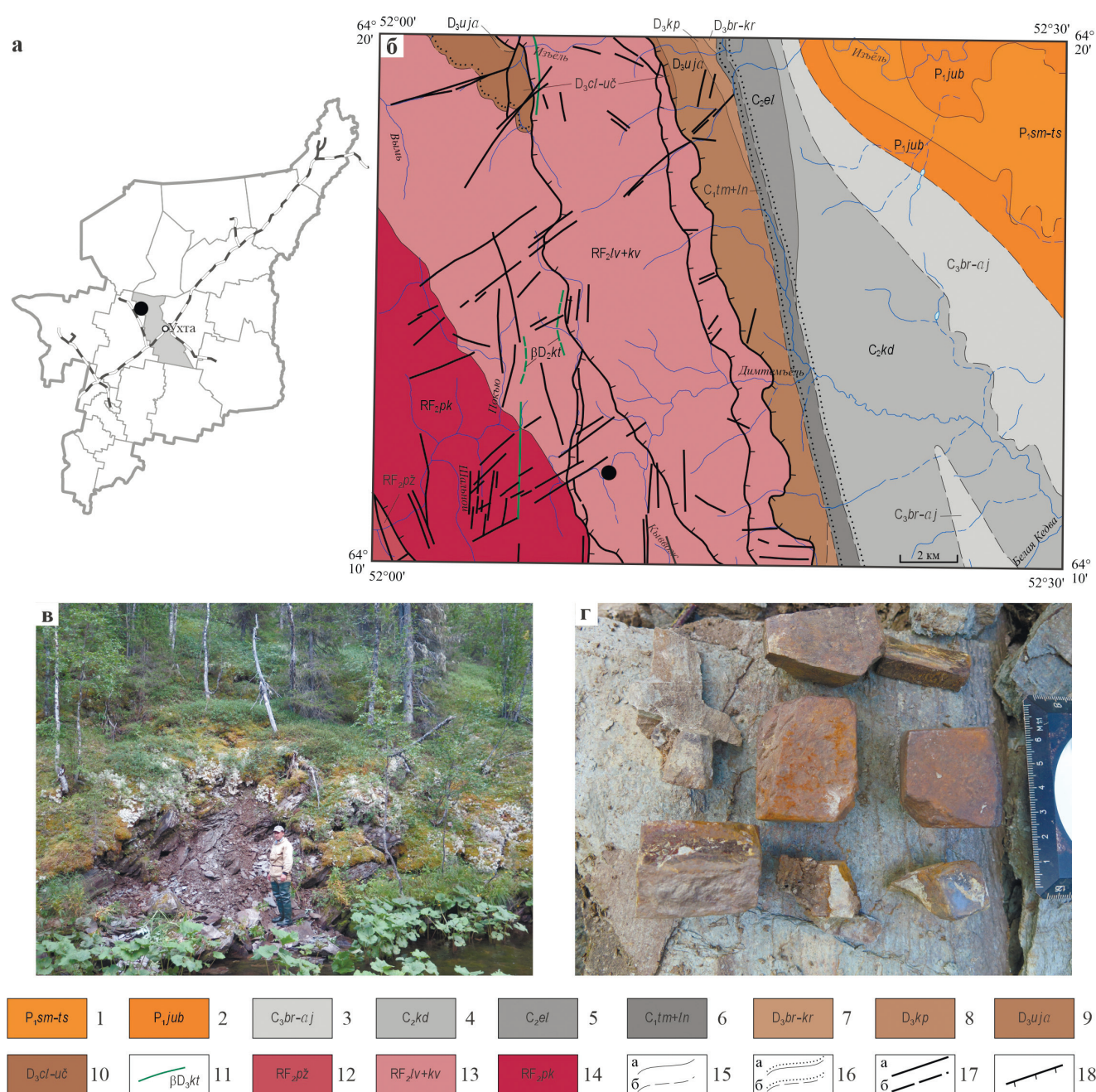


Рис. 1. Географическая позиция (а), схема геологического строения района исследований (б) по данным Сыктывкарского сектора ВСЕГЕИ 2019 г. (место пробоотбора показано черной точкой), коренное обнажение хлорит-кварц-серицитовых сланцев на руч. Димтемьель (в) и образцы крупнокристаллического пирита на хлорит-кварц-серицитовом сланце (г).

1 – нерасчлененные северомылвинская и тыбьюская свиты: известняки, доломиты, линзы гипса, ангидрита и глин; 2 – южнобуркемская свита: доломиты, известняки; 3 – нерасчлененные буркемская, одесская, айювинская свиты: известняки, доломиты, глины; 4 – кодачская свита: в основании – глины, аргиллиты, мергели, выше – известняки, доломиты, доломитизированные известняки, прослои мергелей и глин; 5 – елмачская свита: в основании брекчиевидные известняки, выше известняки, доломиты, прослои глин; 6 – объединенные тимшерская и лунвильская свиты: в нижней части – глины, прослои алевролитов, песчаников, доломитов, известняков или доломиты с прослоями глин, в верхней – глины, прослои доломитов, известняков или известняки с прослоями известковистых глин; 7 – нерасчлененные березовская и каменноручейская свиты: глины, прослои алевролитов, песчаников, известняков, мергелей; 8 – крайпольская свита: переслаивание известняков и глин, прослои алевролитов, песчаников, мергелей; 9 – устьярская свита: алевролиты, песчаники, глины, известняки; 10 – нерасчлененные цилемская и устьчиркинская



свиты: аргиллиты, песчаники, прослои алевролитов, глин, известняков, в основании возможны конгломераты; 11 – канино-тиманский субвулканический долеритовый комплекс: силлы и дайки долеритов; 12 – пижемская свита: сланцы, прослои мергелей; 13 – объединенные лунвожская и кыввожская свиты: переслаивание алевролитов, сланцев, песчаников, линзы и прослои известняков, кварцитопесчаники, переслаивание кварцитопесчаников, алевролитов сланцев, самостоятельные толщи углистых сланцев; 14 – покъюская свита: кварцитопесчаники, прослои сланцев, алевролитов, переслаивание сланцев, алевролитов и кварцитопесчаников, мелкие линзы известняков; 15, 16 – геологические границы (а – достоверные, б – предполагаемые): 15 – согласного залегания и интрузивные контакты, 16 – несогласного залегания; 17, 18 – разрывные нарушения (а – достоверные, б – предполагаемые): 17 – второстепенные, разломы неустановленной кинематики, 18 – надвиги.

Fig. 1. Geographical position (a), schematic geological structure of the studied area (б) according to data of the Syktyvkar sector of VSEGEI of 2019 (sampling place is indicated by black dot), outcrop of chlorite-quartz-sericite schists at the Dimtem'el Creek (в), samples of coarse-crystalline pyrite on chlorite-quartz-sericite schist (г).

1 – unspecified North Mylva and Tyb'yu formations: limestone, dolomite, lenses of gypsum, anhydrite and clay; 2 – South Burkem Formation: dolomite, limestone; 3 – unspecified Burkem, Odessa, Ayyuva formations: limestone, dolomite, clay; 4 – Kodach Formation: clay, claystone and marl in the basement overlapped by limestone, dolomite, dolomitic limestone, interlayers of marl and clay; 5 – Elmach Formation: brecciated limestone in the basement overlapped by limestone, dolomite, and clay interlayers; 6 – combined Timsher and Lunvil formations: clay, interlayers of siltstone, sandstone, dolomite, limestone or dolomite with clay interlayers in the lower part and clay, interlayers of dolomite and limestone or limestone with intercalations of calcareous clay in the upper part; 7 – unspecified Berezovskaya and Kamenny Ruchey formations: clay, interlayers of siltstone, sandstone, limestone and marl; 8 – Kraypol Formation: interlayers of limestone and clay, interlayers of siltstone, sandstone and marl; 9 – Ust'yareg Formation: siltstone, sandstone, clay, limestone; 10 – unspecified Tsilma and Ust Chirka formations: claystone, sandstone, interlayers of siltstone, clay, and limestone with possible conglomerate in the basement; 11 – Kanin-Timan subvolcanic dolerite complex: sills and dolerite dikes; 12 – Pizhem Formation: shale, marl interlayers; 13 – combined Lunvozh and Kyvvozh formations: interlayers of siltstone, shale, sandstone, lenses and interlayers of limestone, quartzite sandstone, interlayers of quartzite sandstone, shale siltstone, sequences of carbonaceous shales; 14 – Pokyyu Formation: quartzite sandstone, interlayers of shale, siltstone, interlayers of shale, siltstone and quartzite sandstone, small limestone lenses; 15, 16 – geological boundaries (a – identified, б – inferred): 15 – conformable occurrence and intrusive contacts, 16 – unconformable occurrence; 17, 18 – faults (a – identified, б – inferred): 17 – secondary, faults of unknown kinematics, 18 – thrusts.

разреза кыввожской свиты (рис. 1а, б). Совместно с отложениями подстилающей покъюской свиты они входят в состав вымской серии (Легенда..., 1999) и представлены комплексом батинальных отложений позднерифейской континентальной окраины. Осадки характеризуются устойчивым ритмичным чередованием мелкозернистых метаалевролитов, в слабой степени известковистых, их более тонких слюдистых (апоглинистых) разностей и филлитовидных сланцев. Для пород характерны отчетливая флишевая микроритмичность и градационная слоистость, свидетельствующие о принадлежности пород к дистальным турбидитам. Однородное строение рассматриваемой толщи осложняется появлением в этой части разреза пачки пород мощностью около 30–35 м, включающей относительно частые линзовидные прослои пелитоморфных известняков мощностью 3–7 см. Известняки занимают вполне определенное положение в разрезе, залегая в кровле относительно мощных ритмов. Обогащение глинистой составляющей подошвы прослоев обуславливает их асимметрию.

В целом для всех относительно грубозернистых разностей свиты характерна убогая вкраплен-

ность пирита кубической формы (от первых миллиметров до 2 см), равномерно распределенного в прослойках алевролита. Более крупные кристаллы пирита размером до 5.5 см обнаружены в прослоях хлорит-кварц-серицитовых сланцев (рис. 1в, г), которые приурочены к тектоническим зонам складчато-надвигового типа коллизионного этапа (Гецен, 1987).

### Методика исследований

Оптические свойства минералов изучались с использованием универсального микроскопа Nikon Eclipse LV100ND. Электронно-микроскопические исследования рудной минерализации проведены на СЭМ Tescan Vega3 LMN (лаборатория экспериментальной минералогии Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, аналитик Е.М. Тропников). Химический состав минералов определен на том же СЭМ с использованием приставки INCA X-MAX 50 мм фирмы Oxford Instruments (напряжение 20 кВ, сила тока 15 нА, вакуум 0.05 Па, диаметр пучка 2 мкм, время экспозиции 500 000 импульсов). Использованы следу-



ющие эталоны и их характеристические линии: Pb (PbTe), Th (ThO<sub>2</sub>), U (U) Mα, Fe, S (FeS<sub>2</sub>), Ti (Ti), Co (Co), Si, O (SiO<sub>2</sub>), P (P), Ca (волластонит) Kα, Zr (Zr), Hf (Hf), La (LaB<sub>6</sub>), Ce (CeO<sub>2</sub>), Pr (Pr), Nd (Nd), Sm (Sm), Gd (Gd) Lα. Нижние пределы обнаружения рудных элементов (> 3σ) (мас. %): для циркона Si – 0.11, Zr – 0.4, Hf – 0.26; для торита Fe – 0.11, Si, S – 0.09, Th – 0.45, U – 0.33; для монацита Fe – 0.09, S, Ca – 0.04, P – 0.1, La – 0.23, Ce – 0.3, Pr – 0.25, Nd – 0.26, Sm – 0.31, Gd – 0.27, Th – 0.16.

Параметры элементарной ячейки определялись с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (Cu-анод, ток 30 мА, напряжение 30 кВ, фильтр Ni, шаг сканирования 2θ 0.05, диапазон углов 2θ 2–90°, скорость съемки 1 °/мин) (лаборатория минералогии Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, аналитик Б.А. Макеев). Параметры рассчитаны методом наименьших квадратов с помощью программы Unitsell.

С целью установления возможного поликристаллического строения пирита дополнительно проанализированы слои кобальтсодержащего пирита фотометодом в рентгеновской камере Дебая-Шеррера (РКД) с диаметром 57.3 мм на базе аппарата рентгеновского острофокусного (АРОС) с рентгеновской трубкой с железным анодом. Образец снимался без фильтрования излучения и расщипывания в порошок.

Анализ содержаний элементов-примесей (включая РЗЭ) в пирите производился в ЦКП «Гео-наука» на масс-спектрометре с индуктивной связанной плазмой Agilent 7700х (лаборатория комплексной оценки и инжиниринга георесурсов Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, аналитик Г.В. Игнатьев). Для аналитических работ использовались навески массой 70–100 мг, которые помещались во фторопластовый виал и заливались смесью концентрированной азотной, плавиковой и соляной кислоты (соотношение HNO<sub>3</sub> : HF : HCl = 2 : 4 : 2). Пробы разлагались в микроволновой системе пробоподготовки Sineo MDS-10. Виалы равномерно распределялись в печи и нагревались в течение 180 мин с мощностью излучения 400 Вт. Полученные растворы упаривались до сухих солей и переводились фториды в хлориды с последующим многократным разбавлением. В качестве стандарта при изучении элементного состава пирита использовались кларки элементов в глинах и сланцах (Виноградов, 1962).

Изотопный анализ серы пирита проанализирован в лаборатории стабильных изотопов

ЦКП Приморский центр локального элементного и изотопного анализа ДВГИ ДВО РАН (г. Владивосток, аналитик Т.А. Веливецкая) с использованием элементного анализатора Flash EA-1112 (Thermo Scientific, Germany) в конфигурации S по стандартному протоколу конвертирования серы сульфида в SO<sub>2</sub>. Изотопные отношения <sup>34</sup>S / <sup>32</sup>S измерены на масс-спектрометре Finnigan MAT 253 (ThermoFinnigan, Bremen, Germany) в режиме непрерывного потока He относительно лабораторного стандартного газа SO<sub>2</sub>, калиброванного по международным стандартам IAEA-S-1, IAEA-S-2, IAEA-S-3 и NBS-127. Результаты измерений представлены в общепринятой форме:  $d^{34}S = (R_{\text{образец}} / R_{\text{стандарт}} - 1)$  и выражены в промилле (‰), где  $R_{\text{образец}}$  и  $R_{\text{стандарт}}$  – отношение <sup>34</sup>S/<sup>32</sup>S в образце и стандарте, соответственно. Воспроизводимость результатов  $d^{34}S$  составляла ±0.1‰ (1σ) для стандартов (n = 5) и образцов. Результаты измерений  $d^{34}S$  даны в отношении к международному стандарту VCDT.

Степень окисления Fe в структуре пирита определялась в Институте геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН с помощью мессбауэровского спектрометра MS1104em, работающего в режиме постоянных ускорений с треугольной формой изменения доплеровской скорости движения источника относительно поглотителя. Для анализа использовались истертые до порошкообразного состояния (пудры) пробы весом 20 мг. Мессбауэровские спектры <sup>57</sup>Fe записывались при комнатной температуре (22 °C) с помощью стандартного поглотителя α-Fe в диапазоне скорости от –4 до +4 мм/с с 1024-канальным разрешением. Точность поддержания температуры ±0.15 К. Изомерный сдвиг определялся относительно α-Fe. Спектры обработаны в программном комплексе Univem.

## Результаты исследований и их обсуждение

*Вмещающие породы* с вкрапленностью пирита представлены хлорит-кварц-серицитовыми сланцами с бластоалевропелитовой, микролепидогранобластовой структурой и сланцеватой, фрагментами тонкослоистой текстурой (рис. 2а). Основную микрозернистую ткань породы составляет агрегат чешуек хлорита, серицита и угловатых выделений кварца. В этой массе выделяются зерна кварца алевритовой размерности, округлые включения пластинчатых агрегатов буровато-зеленого хлорита размером 0.1–0.3 мм и пластинки серицита длиной до 8 мкм, ориентированные согласно

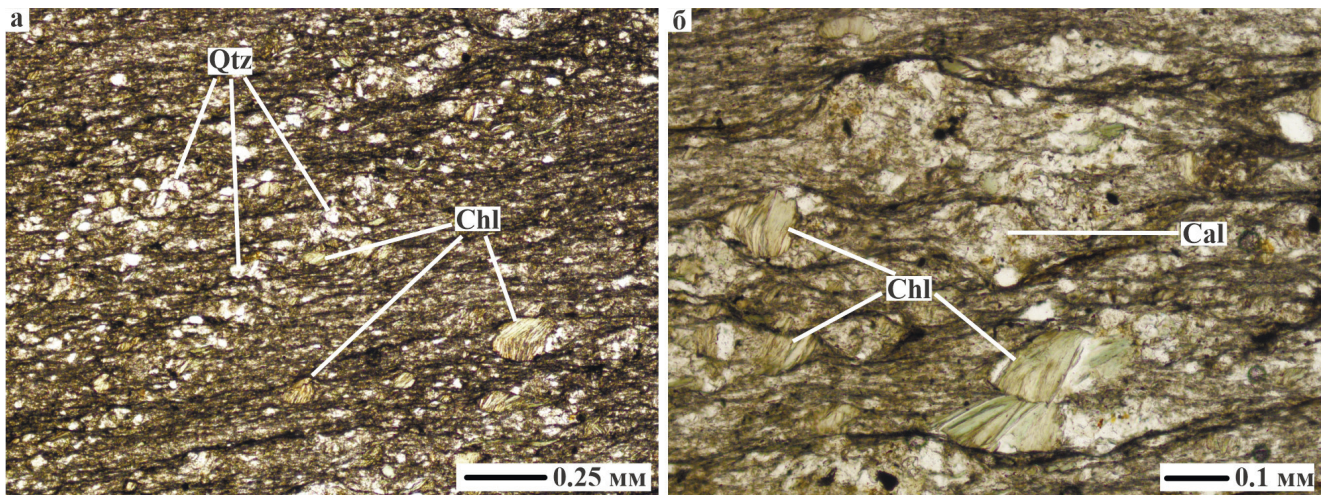


Рис. 2. Хлорит-кварц-серицитовый сланец руч. Димтемъяль:

а – кварцевые прослойки и включения хлорита в кварц-серицитовой матрице; б – включения хлорита и кальцит-серицит-кварц-хлоритовых агрегатов.

Qtz – кварц, Chl – хлорит, Cal – кальцит.

Fig. 2. Chlorite-quartz-sericite shale of the Dimtem'el Creek:

а – quartz layers and chlorite inclusions in quartz-sericite matrix; б – inclusions of chlorite and calcite-sericite-quartz-chlorite aggregates.

Qtz – quartz, Chl – chlorite, Cal – calcite.

сланцеватости. Более крупные включения (до 2 мм) образуют кальцит-серицит-кварц-хлоритовые агрегаты, в которых кальцит выступает в роли цемента (рис. 2б).

Слоистость пород обусловлена линейной группировкой зерен кварца алевритовой размерности, образующих прерывистые прослойки мощностью 0.1–0.5 мм (рис. 2а). Порода рассечена тончайшими (сотые доли миллиметра) трещинами кливажа, выполненными черным, углеродисто(?)–глинистым веществом с примесью оксигидроксидов Fe. Трещины под небольшим углом секут слоистость, иногда на доли миллиметра смещая кварцевые слои. Степень изменения пород соответствует кварц-серицит-хлоритовой субфации зеленых сланцев дислокационно-регионального метаморфизма (Голубева и др., 2018; Майорова, 2019).

**Морфология пирита и включений в нем.** Пирит локализуется преимущественно по слоистости хлорит-кварц-серицитовых сланцев, образуя как крупные кристаллы с формой параллелепипеда до 5.5 см по длинной оси («угнетенный облик» по (Типоморфизм..., 1989)), реже куба (рис. 3а), так и более мелкие (от первых миллиметров до 1–2 см) кристаллы. Четкой зависимости формы пирита от его размеров нет. Нередко кристаллы пирита покрыты коркой оксигидроксидов Fe и имеют оторочку, сложенную параллельно-шестоватым кварцем

и/или кальцитом до 3 мм. Зависимость соотношений длин сторон кристаллов варьирует:  $1.28\text{--}2.78 \times 1.00\text{--}1.94 \times 1.00$  (отношения сторон,  $n = 30$ ).

Многоступенчатая обработка пирита в кислотах для удаления оксигидроксидов Fe позволила выявить зональное строение, выражающееся в чередовании матового рыхлого пирита с глянцевым гладким. Как правило, мощность глянцевых зон не превышает 1 мм, а расстояние между матовыми и глянцевыми зонами определяется, видимо, многостадийностью процесса минералообразования. Зональное строение пирита видно на поверхности граней пирита и аншлифов (рис. 3б–е).

Галенит образует включения в пирите и представлен тремя морфологическими разновидностями. Первая находится в беспримесном пирите и представляет крупные изометричные зерна размером до 200 мкм с микровключениями породообразующих минералов (рис. 3г, д). Второй разновидностью являются включения размером первые микрометры, вытянутые вдоль границ беспримесного и кобальтсодержащего пирита (рис. 3ж, стрелки). Такая форма отмечена нами, преимущественно, по короткой стороне крупных кристаллов. Третья разновидность галенита – овальные скопления (до  $170 \times 350$  мкм) мелких удлиненных эмульсиевидных зерен, трассирующих зоны в пирите (рис. 3и). Химический состав галенита однородный (табл. 1).

Рутил обнаружен преимущественно в кобальтсодержащем пирите или в приграничном к нему беспримесном пирите (рис. 3д). Включения имеет небольшие размеры (до 20 мкм), нередко имеют структуру распада.

Монацит в пирите встречается часто и образует коротко- и длинопризматические, пластинчатые, реже изометричные кристаллы размером до 70 мкм с микровключениями нерудных минералов (рис. 3з).

Циркон и торит отмечаются в виде включений в пирите и имеют небольшие размеры (до 20 мкм). В химическом составе циркона отмечается примесь Hf (до 2 мас. %). В одном из зерен отмечено микровключение кварца (рис. 3к). Торит, в отличие от циркона, образует более мелкие зерна до 10 мкм, в качестве примеси в нем присутствует уран до 7 мас. % (рис. 3з).

*Типохимизм пирита.* По химическому составу пирит неоднороден и может быть разделен на два типа 1) беспримесный, с химическим составом, близким к стехиометричному, и содержащим многочисленные включения галенита, торита, циркона, монацита, рутила, хлорита, мусковита, кварца, альбита, апатита и кальцита (рис. 3г, д, ж, з, к, л; табл. 1) и 2) кобальтсодержащим (0.3–2.7 мас. % Co), образующим различными по мощности зоны с незначительным присутствием включений, чаще всего рутила (рис. 3в, г, д, ж; табл. 2). Нередко в пограничных областях между беспримесным и кобальтсодержащим пиритом фиксируется примесь Ti до 1.4 мас. % (рис. 3д, табл. 1), связанная с микровключениями рутила под поверхностью точки анализа, которые отмечены в единичном случае,

где одновременно присутствуют примеси Co и Ti (табл. 1).

Характер границ между двумя типами пирита зависит от крупности кристаллов. Наиболее четкие резкие границы отмечаются в небольших (до 2 см) кристаллах пирита, которые нередко контролируются линейной вкрапленностью галенита (рис. 3ж). В более крупных кристаллах граница размыта, и чередование слоев беспримесного и кобальтсодержащего пирита улавливается лишь на основе химического состава пограничных областей или, в меньшей мере, элементного картирования в виду малой мощности зон. Ширина зон первого и второго типа пирита отличается и обусловлена, вероятно, физико-химической эволюцией гидротермального флюида (Авакян, 1965; Barker et al., 2009; Roman et al., 2019).

Крупнокристаллический пирит руч. Димтемьель характеризуется высокими содержаниями Co, Cd, Pb и Bi, в единичном случае Mn (образец ПИР-02) и РЗЭ (табл. 2, 3), превышающими кларки для осадочных пород и пирита (Виноградов, 1962; Типоморфизм..., 1989). На основе экспериментальных данных известно, что Pb не входит в структуру пирита, но при этом он хорошо адсорбируется на его поверхности (Таусон и др., 2010). В нашем случае Pb в пирите присутствует в виде мелких включений галенита. Цирконий концентрируется в цирконе, который содержит примесь Hf. Исходя из того, что в пирите киввожской свиты наблюдается положительная корреляционная зависимость между Cd и Zn, можно предположить, что в пирите присутствуют невидимые микровключения сфалерита.

Рис. 3. Морфология и внутреннее строение крупнокристаллического пирита руч. Димтемьель:

а – крупнокристаллический пирит после очистки поверхности от оксигидроксидов Fe; б – продольный срез пирита; в – зоны кобальтсодержащего пирита (обозначены стрелками); г – зональность в пирите, выраженная в чередовании пористых и гладких зон; д – зональность и распределение Co в продольном срезе пирита; е – поперечный срез пирита; ж – зональность и распределение Co в поперечном срезе пирита; д, ж – включения в пирите.

Co – содержания Co (мас. %), Ti – содержания Ti (мас. %), Ms – мусковит, Thr – торит, Chl – хлорит, Mnz – монацит, Gn – галенит, Py – пирит, Qtz – кварц, Zrn – циркон, Ab – альбит, Rt – рутил, Ap – апатит.

Fig. 3. Morphology and inner structure of the coarse-crystalline pyrite from the Dimtem'el Creek.

а – coarse-crystalline pyrite after removing of surface Fe hydroxides; б, е – longitudinal and transverse sections of pyrite; в – zones of Co-bearing pyrite (arrows); г – zonality of pyrite; д, ж – zonality and Co distribution in pyrite; д, ж – inclusions in pyrite.

Co – Co contents (wt. %), Ti – Ti contents (wt. %), Ms – muscovite, Thr – thorite, Chl – chlorite, Mnz – monazite, Gn – galena, Py – pyrite, Qtz – quartz, Zrn – zircon, Ab – albite, Rt – rutile, Ap – apatite.



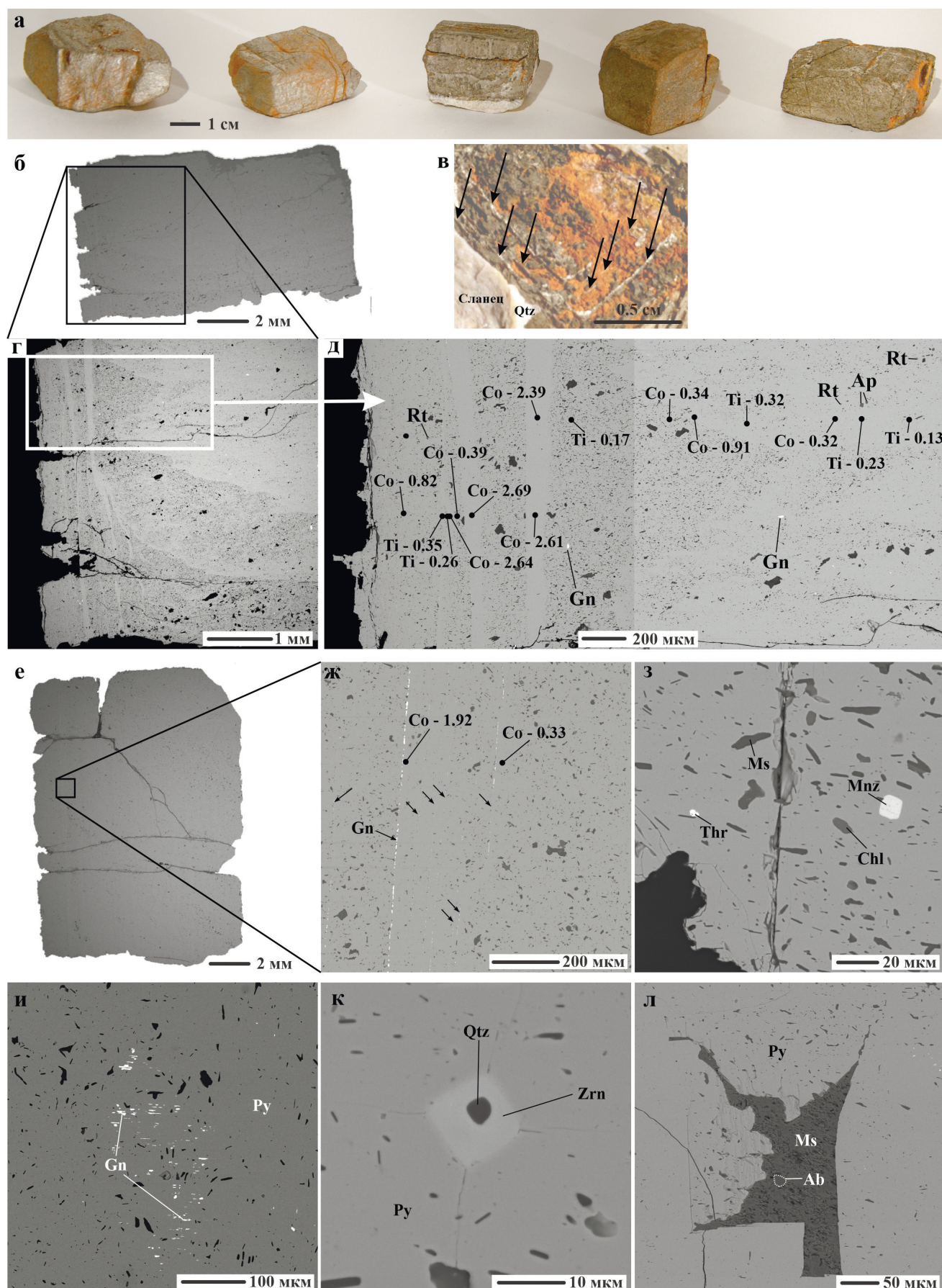


Таблица 1

## Химический состав сульфидов по данным СЭМ исследований, мас. %

Table 1

## Chemical composition of sulfides according to SEM studies, wt. %

n	S	Fe	Ti	Co	Pb	Сумма	Формула (ср.)
Пирит							
33	$\frac{53.18-54.17}{53.71}$	$\frac{45.98-47.08}{46.52}$	—	—	—	$\frac{99.33-100.81}{100.22}$	$\text{Fe}_{1.00}\text{S}_{2.00}$
16	$\frac{52.93-59.93}{53.50}$	$\frac{43.49-46.57}{45.40}$	—	$\frac{0.32-2.69}{1.17}$	—	$\frac{99.35-100.77}{100.07}$	$(\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.02})_{2.00}\text{S}_{2.00}$
19	$\frac{52.79-53.97}{53.36}$	$\frac{45.48-46.83}{46.24}$	$\frac{0.13-1.39}{0.41}$	—	—	$\frac{99.35-100.65}{100.02}$	$(\text{Fe}_{0.99}\text{Ti}_{0.01})_{2.00}\text{S}_{2.00}$
1	53.47	45.98	0.24	0.33	—	100.02	$(\text{Fe}_{0.98}\text{Co}_{0.01}\text{Ti}_{0.01})_{2.00}\text{S}_{2.00}$
Галенит							
1	12.42	—	—	—	87.04	99.47	$\text{Pb}_{1.08}\text{S}_{1.00}$
1	13.20	—	—	—	86.68	99.88	$\text{Pb}_{1.02}\text{S}_{1.00}$
1	12.67	—	—	—	88.27	100.94	$\text{Pb}_{1.08}\text{S}_{1.00}$

*Примечание.* Прочерк – не обнаружено, n – число анализов. Числитель – вариации составов, знаменатель – среднее значение. Пределы обнаружения элементов ( $>3\sigma$ ) (мас. %): для галенита Pb – 0.73, Fe – 0.31, S – 0.18; для пирита Fe – 0.27, S – 0.19, Ti – 0.05, Co – 0.12. Формулы пирита и галенита рассчитаны на два и один атом серы, соответственно.

*Note.* Dash – not detected; n – number of analyses. Nominator – minimum to maximum values, denominator – average value. Detection limits of elements ( $>3\sigma$ ) (wt. %): for galena Pb – 0.73, Fe – 0.31, S – 0.18; for pyrite, Fe – 0.27, S – 0.19, Ti – 0.05, Co – 0.12. Formulas of pyrite and galena are recalculated to two and one sulfur atoms, respectively.

Отношение Co / Ni в пирите считается геохимическим индикатором его происхождения (Loftus-Hills, Solomon, 1967; Bralía et al, 1979; Bajwah et al., 1987; Типоморфизм..., 1989; Юргенсон, 2003; Xu et al., 2020) и может коррелировать с температурой его образования (Типоморфизм..., 1989). Отношение Co / Ni около 0.7 в пирите характерно для месторождений осадочного генезиса и увеличивается в гидротермальных (до 1.5), метаморфогенных (до 5.0) и контактово-метасоматических (до 7.7) месторождениях с увеличением средней температуры образования в том же порядке (Типоморфизм..., 1989). В нашем случае, Co / Ni отношение в крупнокристаллическом пирите руч. Димтемьель варьирует от 5.59 до 7.27 (среднее 6.74), что ближе к пириту из месторождений контактово-метасоматического генезиса, в отличие от пиритов паунской свиты, которые можно отнести к метаморфогенным (табл. 2) или метасоматическим образованиям (Колониченко, Филиппов, 2009).

В крупнокристаллическом пирите кыввожской свиты руч. Димтемьель содержание  $\sum \text{REE}$  (включая Y) варьирует от 84.70 до 101.29 г/т, составляя, в среднем, 92.43 г/т, тогда как в пирите паунской свиты она не превышает 25 г/т (рис. 4, табл. 3). Известно, что РЗЭ в пирите не могут входить в его кристаллическую структуру, поскольку их ионные радиусы ( $\text{REE}^{3+} = 0.0977-0.116$  нм) превышают размер  $\text{Fe}^{2+}$  (0.078 нм) (Shannon, 1976). Высокие концентрации РЗЭ в крупнокристаллическом пирите Среднего Тимана связаны исключительно с включениями РЗЭ минералов (монацит, торит).

*Структурные особенности пирита.* Параметры элементарной ячейки крупнокристаллического пирита руч. Димтемьель варьируют от 5.4137 до 5.4187 Å (табл. 4), что близко к эталонному значению 5.417 Å. В результате анализа кобальтсодержащего пирита фотометодом установлено, что Co в исследованном образце изоморфно замещает Fe, а не является механической или неизоморфной примесью, на что указывают полученные на пленке



Таблица 2

Содержания элементов-примесей в пирите Среднего Тимана  
по данным ИСП МС (г/т)

Table 2

Contents of trace elements in pyrite of Central Timan (ICP MS, ppm)

Элемент	Крупнокристаллический пирит руч. Димтемъяль				Пирит из углеродисто-глинистых сланцев (Голубева и др., 2018)	Глины и сланцы (Виноградов, 1962) / Пирит (Типо-морфизм ..., 1989)
	№ пробы					
	ПИР-01 <sup>1</sup>	ПИР-02 <sup>2</sup>	ПИР-03 <sup>3</sup>	ПИР-1 <sup>4</sup>		
	Кыввожская свита				Паунская свита	
Li	3.20	3.60	1.70	2.30	10.3	60
Be	0.23	0.28	0.18	0.18	0.20	3
Sc	1.10	1.40	1.10	0.96	1.80	10
Ti	1761	2186	1324	1290	Нет данных	4500
V	6.40	8.60	5.30	6.70	14.3	130
Cr	49	57	39	35	27.7	100
Mn	89	203	50	55	Нет данных	670 / 114
Co	440	538	385	324	258	20 / 18
Ni	62	74	55	58	104	95 / 113
Cu	20	32	11	22	35	57 / 90
Zn	8.10	10.00	4.70	7.20	13.30	80
Ga	1.60	1.80	1.30	1.30	2.04	30
Rb	9.50	9.60	8.40	6.60	18	200
Sr	5.00	5.00	4.00	5.80	5.54	450
Zr	65	64	44	48	27	200
Nb	6.40	8.00	5.00	4.60	1.50	20
Mo	0.43	0.86	0.39	0.65	0.25	2 / 6.9
Ag	0.34	0.49	0.31	0.33	1.39	0.1 / 1.3
Cd	1.49	1.33	1.01	1.01	0.05	0.3
In	0.018	0.028	0.0045	0.011	Нет данных	0.05
Cs	0.60	0.64	0.55	0.44	1.20	12
Ba	49	47	43	33	196.3	800
Hf	1.80	1.80	1.30	1.40	0.90	6
Ta	0.48	0.60	0.32	0.33	0.107	3.5
W	1.50	2.70	1.70	1.20	0.90	2
Pb	219	367	275	272	100.1	20 / 32
Bi	42	35	29	29	8.80	0.01
Th	8.10	8.20	6.80	6.80	1.39	11
U	1.00	1.00	0.83	0.98	0.70	3.2
Co / Ni	7.10	7.27	7.00	5.59	2.48	0.21 / 0.16
	Среднее 6.74					
	U / Th	0.12	0.12	0.12		
Sr / Br	0.10	0.11	0.09	0.18	0.03	0.56

Примечание. Размеры образцов: <sup>1</sup> – 1.5 × 1.5 × 0.4 см, <sup>2</sup> – 1.6 × 1.3 × 1.1 см, <sup>3</sup> – 2.5 × 1.8 × 1.5 см, <sup>4</sup> – 4.5 × 3.5 × 1.9 см.

Note. Sample size: <sup>1</sup> – 1.5 × 1.5 × 0.4 cm, <sup>2</sup> – 1.6 × 1.3 × 1.1 cm, <sup>3</sup> – 2.5 × 1.8 × 1.5 cm, <sup>4</sup> – 4.5 × 3.5 × 1.9 cm.

пунктирные линии, характерные для монокристалла с параметром элементарной ячейки, близким к пириту (табл. 4).

Мёсбауэровские исследования пирита показали, что спектры всех образцов состоят из одиночных дублетов со сдвигом мёсбауэровской линии  $\delta = 0.30$  мм/с и квадрупольным расщеплени-

ем  $\Delta = 0.61$  мм/с и относятся к ионам Fe<sup>2+</sup> пирита (табл. 5). В окисленных зонах пирита помимо дублетной (~ 17 % площади) компоненты выявляется несколько секстетов, относящихся к магнитным минеральным фазам – магнетиту, гематиту и гётиту-гидрогётиту (рис. 5, табл. 5). Присутствие магнетита отражается в появлении двух секстетов: 1) от ионов



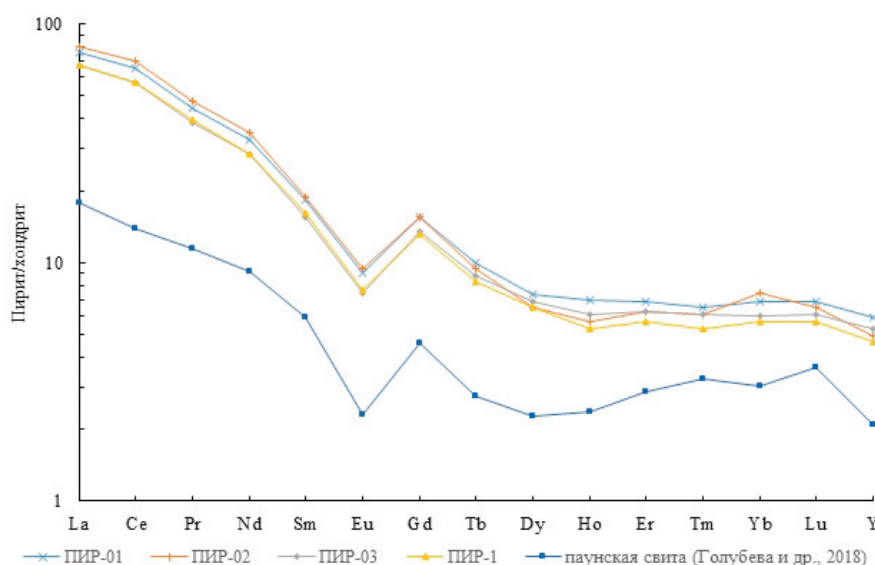


Рис. 4. Распределение REE + Y в крупнокристаллическом пирите кыввожской свиты руч. Димтемьель и паунской свиты Среднего Тимана, нормированное к хондриту (Sun, McDonough, 1989).

Здесь и далее, буквенно-цифровое обозначение соответствует изученному пириту (табл. 3, 4).

Fig. 4. Chondrite-normalized (Sun, McDonough, 1989) REE + Y pattern of coarse-crystalline pyrite of the Kyvvozh (Dimtem'el Creek) and Paun formations of Central Timan.

Hereinafter, numbers and letters correspond to studied pyrite (Tables 3, 4).

$\text{Fe}^{3+}$  в тетраэдрических позициях, близки к таковым для кристаллического магнетита (~12 % площади,  $H_{\text{эфф}} = 492$  кЭ) и 2) от электронных обменных пар ионов  $\text{Fe}^{2+}$ – $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрических позициях (~11 % площади), вероятно, являющихся окисленной формой магнетита. Гематит (~20 % площади) на спектре легко отличается от изомерных фаз (магнетита и  $\epsilon$ -магнетита) по  $H_{\text{эфф}} = 505$  кЭ, что близко по значению к полнокристаллической фазе гематита ( $H_{\text{эфф}} = 518$  кЭ). Гётит дает пониженное до 327–342 кЭ значение сверхтонких магнитных полей, что не попадает в область полнокристаллического гётита с  $H_{\text{эфф}}$  около 380 кЭ, но соответствует хорошо окристаллизованному гётиту. В целом на гётит приходится около 40 % площади проанализированного образца.

*Изотопный состав серы* пирита руч. Димтемьель равен, в среднем, 15.85‰ (табл. 6). Эти данные сходны с изотопным составом серы пирита из пород кыввожской свиты среднего рифея (среднее 14.6‰) и выше такового пирита из углеродисто-терригенных пород паунской свиты среднего рифея (среднее 12.0‰) (табл. 6). Пирит из сланцев кыввожской свиты обладает более тяжелым изотопным составом серы, но при этом он облегчен по сравнению с пиритом лунвожской свиты (среднее 17.8‰) (рис. 6).

В отличие от сульфидов магматических пород (Гриненко, Гриненко, 1974), пирит из рифейских отложений Среднего Тимана характеризуется утяжеленным изотопным составом серы, который может быть обусловлен как дефицитом сульфата в замкнутой системе, так и результатом попадания морских вод в рыхлый осадок, что объясняется эффектом Релеевского истощения или иначе – «восстановлением при ограниченном запасе сульфата», т. е. в диагенетические сульфиды уходит изотопно-легкая сера ( $^{32}\text{S}$ ) (Виноградов, 1980). Результатом таких ступенчатых реакций является выделение более тяжелого по изотопному составу сероводорода на каждом последующем этапе и после восстановления 65.5 % от общего количества сульфата сера образующегося  $\text{H}_2\text{S}$  становится изотопно тяжелее, чем в исходном сульфате (Виноградов, 2003).

Известно, что сульфиды с избытком легкого изотопа образуются при раннедиагенетической сульфат-редукции морского растворенного сульфата, а эпигенетические процессы восстановления сульфатных отложений приводят к образованию сульфидов и сульфатов со значительным обогащением тяжелым изотопом серы (рис. 6). Изотопный состав серы океанического сульфата в мезопротерозое близок к +20‰ (Robinson, Ohmoto, 1973; Виноградов 1980). Сходным изотопным составом

Таблица 3

Содержания РЗЭ в пирите Среднего Тимана по данным ИСП МС (г/т)

Table 3

REE contents of pyrite of Central Timan (ICP-MS, ppm)

Элемент	№ пробы				Пирит из углеродисто-глинистых сланцев (Голубева и др., 2018)
	Крупнокристаллический пирит руч. Димтемьель				
	ПИР-01 (1.5 × 1.5 × 0.4 см)	ПИР-02 (1.6 × 1.3 × 1.1 см)	ПИР-03 (2.5 × 1.8 × 1.5 см)	ПИР-1 (4.5 × 3.5 × 1.9 см)	
	Кыввожская свита				Паунская свита
La	18	19	16	16	4.22
Ce	40	43	35	35	8.46
Pr	4.10	4.40	3.60	3.70	1.07
Nd	15	16	13	13	4.22
Sm	2.70	2.80	2.30	2.40	0.87
Eu	0.51	0.53	0.42	0.43	0.13
Gd	3.10	3.10	2.70	2.60	0.91
Tb	0.36	0.34	0.32	0.30	0.10
Dy	1.80	1.60	1.70	1.60	0.56
Ho	0.38	0.31	0.33	0.29	0.13
Er	1.10	1.00	1.00	0.90	0.46
Tm	0.16	0.15	0.15	0.13	0.08
Yb	1.10	1.20	0.96	0.91	0.49
Lu	0.17	0.16	0.15	0.14	0.09
Y	9.30	7.70	8.30	7.30	3.30
ΣREE+Y	97.78	101.29	85.93	84.70	25.09
Средняя ΣREE + Y = 92.43					2.00
Ce / La	2.22	2.26	2.19	2.19	
Среднее Ce / La = 2.22					0.44
Eu / Eu*	0.54	0.55	0.51	0.52	
Среднее Eu / Eu* = 0.53					0.94
Ce / Ce*	1.09	1.10	1.08	1.07	
Среднее Ce / Ce* = 1.09					3.10
ΣCe / ΣY	4.60	5.51	4.50	4.98	
Среднее ΣCe / ΣY=4.90					13.75 6.79 4.55 3.02 8.61 4.85 9.72 0.56 3.79 25.38
LREE	62.10	66.40	54.60	54.70	
MREE	23.47	24.37	20.44	20.33	
HREE	12.21	10.52	10.89	9.67	
LREE / HREE	5.09	6.31	5.01	5.66	
La / Yb	16.36	15.83	16.67	17.58	
La / Sm	6.67	6.79	6.96	6.67	
Ce / Sm	14.81	15.36	15.22	14.58	
Yb / Sm	0.41	0.43	0.42	0.38	
Y / Sm	3.44	2.75	3.61	3.04	
Y / Ho	24.47	24.84	25.15	25.17	

Примечание. Редкоземельные элементы: LREE (La-Pr) – легкие, MREE (Nd-Dy) – средние, HREE (Ho-Lu, Y) – тяжелые.

Note. Rare earth elements: LREE (La-Pr) – light, MREE (Nd-Dy) – medium, HREE (Ho-Lu, Y) – heavy.

серы сульфата характеризуются современные воды океанов (Ault, Kulp, 1959; Гриненко, Гриненко, 1974). Близкие минимальные значения  $\delta^{34}\text{S}$  сульфатов установлены также в большинстве фанерозойских эвапоритовых формаций (за исключением

кунгурской) (Виноградов, 2007) и, вероятно, сохранились не только на протяжении фанерозоя, но и более древнего времени (Мичурин и др., 2009). Согласно (Виноградов, 1980, 2007), процесс образования сероводорода и сульфидов с избытком

Таблица 4

## Результаты измерения и расчета дебаеграмм пирита Среднего Тимана

Table 4

## X-ray powder data of pyrite of Central Timan

hkl	ПИР-01		ПИР-02		ПИР-03		ПИР-1				
	Порошок								Кристалл		
	Shimadzu XRD-6000								АРОС, камера Дебая-Шеррера 57.3 мм		
	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	Δd
111	3.13	26	3.12	36	3.13	32	3.13	30	3.16	40	0.04
200	2.71	92	2.71	100	2.71	100	2.71	100	2.70	100	0.03
210	2.42	48	2.42	60	2.42	62	2.42	48	2.42	100	0.02
211	2.21	44	2.21	53	2.21	52	2.21	43	2.21	60	0.02
220	1.915	39	1.913	46	1.914	49	1.915	38	1.910	100	0.014
311	1.633	100	1.632	96	1.633	96	1.633	77	1.626	100	0.010
222	1.564	12	1.563	17	1.563	15	1.564	14	—	—	—
230	1.502	14	1.501	16	1.502	19	1.502	14	1.500	60	0.008
321	1.447	19	1.447	25	1.447	27	1.448	20	1.444	60	0.007
331	1.242	12	1.242	9	1.242	12	1.243	8	1.240	40	0.004
420	1.211	13	1.210	11	1.211	15	1.211	10	1.212	40	0.004
421	1.182	13	1.182	13	1.182	9	—	—	1.180	40	0.004
332	1.155	6	1.155	7	1.155	6	—	—	—	—	—
422	1.106	9	1.105	14	1.106	12	—	—	—	—	—
511	—	—	—	—	—	—	—	—	1.042	60	0.002
521	—	—	—	—	—	—	—	—	0.989	40	0.001
Сингония	Кубическая										
Параметр элем. ячейки (a), Å*	5.4158 ± 0.000 2		5.4137 ± 0.0002		5.4156 ± 0.0002		5.4187 ± 0.0010		5.412 ± 0.014		
Объем ячейки, Å³	158.85 ± 0.02		158.66 ± 0.02		158.83 ± 0.02		159.10 ± 0.09		158.50 ± 1.2		

Примечание. Прочерк – нет данных, \* – рассчитано в программе Unitcell.

Note. Dash – no data, \* – calculated in Unitcell program.

Таблица 5

## Компоненты мёссбауэровских спектров пирита и зон его окисления

Table 5

## Components of Mössbauer spectra of pyrite and its oxidation zones

Образец		Компонент	IS, мм/с	QS, мм/с	H <sub>эфф</sub> , кЭ	Г, мм/с	A, %
К/к пирит FeS <sub>2</sub>		D	0.3066– 0.3085	0.6131– 0.6165		0.3289– 0.3540	100.0
Зоны окисления	Пирит FeS <sub>2</sub>		0.3627	0.5726		0.3457	17.2
	Гематит Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	0.3712	–0.2031	505.13	0.3478	20.1
	Магнетит Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>		0.3699	–0.1924	490.28	0.4387	12.1
			0.3220	–0.0923	466.48	0.7759	10.6
	Гётит FeOOH		0.4680	0.0257	334.64	0.7759	24.2
			–0.0903	0.5004	342.68	0.4902	8.0
0.4008		–1.2336	327.68	0.5050	7.7		

Примечание. D – дублет; S – секстет; IS, QS, H<sub>эфф</sub>, Г, A – изомерный сдвиг относительно α-Fe, квадрупольное расщепление, эффективное магнитное поле на ядрах Fe, полуширина мёссбауэровских линий, относительная площадь под спектральным контуром компонента, соответственно.

Note. D – doublet; S – sextet; IS, QS, H<sub>эфф</sub>, Г, A – isomeric shift relative to α-Fe, quadrupole splitting, effective magnetic field on Fe nuclei, half-width of Mössbauer lines, relative area under the spectral contour of the component, respectively.



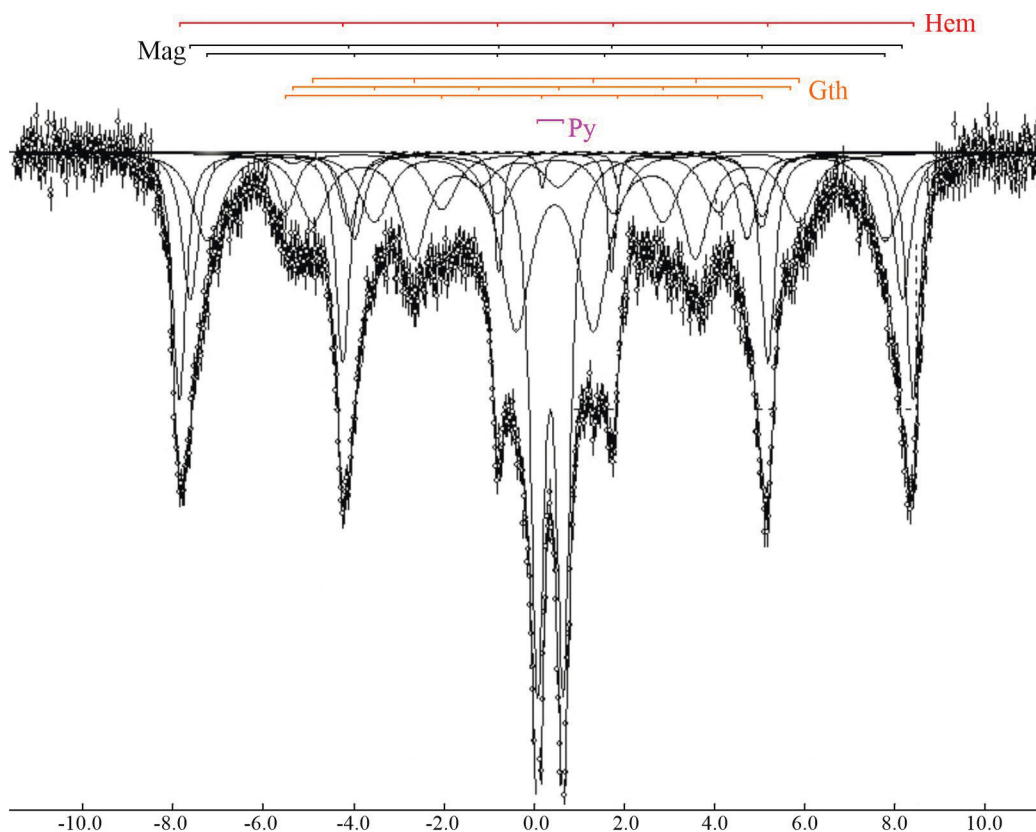


Рис. 5. Мёссбауэровские спектры зон окисления пирита.

Fig. 5. Mössbauer spectra of oxidation zones of pyrite.

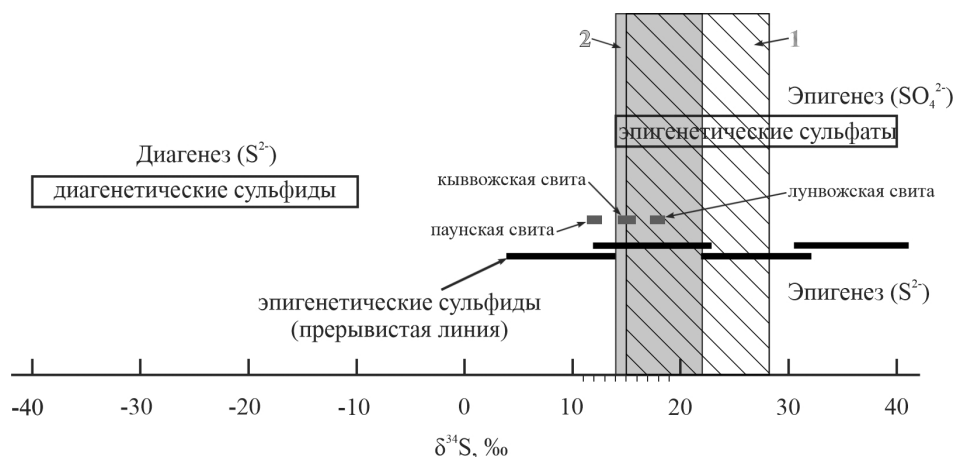


Рис. 6. Изотопный состав серы пирита Среднего Тимана (табл. 5) и раннедиагенетических и эпигенетических сульфидов и сульфатов осадочных пород по (Strauss, Schieber, 1990; Широбокова, 1992; Виноградов, 2007).

Заштрихованная область (1):  $\delta^{34}\text{S}$  от 15 до 29‰ – начальные изотопные отношения для сульфатов неопротерозой-палеозойских осадочных бассейнов. Затемненная область (2):  $\delta^{34}\text{S}$  от 14 до 22‰ – начальные изотопные отношения в некоторых сульфатных отложениях мезопротерозоя, которые вероятно отражают изотопный состав растворенного морского сульфата того времени. Прерывистой полосой показан изотопный состав серы эпигенетических сульфидов осадочных пород по (Виноградов, 2007).

Fig. 6. Sulfur isotopic composition of pyrite from Central Timan (Table 5) and early diagenetic and epigenetic sulfides and sulfates of sedimentary rocks according to (Strauss, Schieber, 1990; Shirobokova, 1992; Vinogradov, 2007).

Hatched area (1):  $\delta^{34}\text{S}$  15–29‰ – initial isotopic ratios for sulfates of the Neoproterozoic-Paleozoic sedimentary basins. Shaded area (2):  $\delta^{34}\text{S}$  14–22‰ – initial isotopic ratios in some Mesoproterozoic sulfate deposits, which probably reflect the isotopic composition of dissolved marine sulfate of that time. The dashed line indicates the sulfur isotopic composition of epigenetic sulfides of sedimentary rocks (Vinogradov, 2007).

Таблица 6

## Изотопный состав серы пирита Среднего Тимана

Table 6

## Sulfur isotopic composition of pyrite of Central Timan

$\delta^{34}\text{S}_{\text{VCDT}}$ ‰ (наши данные)		$\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ ‰ (Майорова, 2019)			
Свиты					
Кыввожская	Лунвожская	Паунская		Кыввожская	Лунвожская
Среднее течение, руч. Димтемьёл и руч. Ср. Кыввож, n = 2	Среднее течение, руч. Ср. Кыввож, n = 8	Цилемский Камень, скв. К-1, n = 8	Светлинское бокситовое месторождение, n = 2	Верхнее течение, руч. Ср. Кыввож, n = 3	Верхнее течение, руч. Ср. Кыввож, n = 6
15.8, 15.9 (15.85)	17.2–18.6 (18.0)	11.3–12.7 (12.0)	12.5	14.2–15.3 (14.6)	17.2–17.8 (17.5)

тяжелого изотопа наиболее широко проявлен при восстановлении сульфатов эвапоритов, протекающем на стадии эпигенеза при низких температурах с участием бактерий (Виноградов, 2007) или абиогенно в результате термохимических реакций (Krouse et al., 1988). Полученные значения  $\delta^{34}\text{S}$  крупнокристаллического пирита руч. Димтемьель из рифейских осадочных пород Среднего Тимана, несомненно, свидетельствует о сульфатном источнике серы (Гриненко, Гриненко, 1974; Виноградов, 1980, 2003).

Образование крупнокристаллического пирита из рифейских осадочных пород Среднего Тимана, обогащенного тяжелым изотопом серы, происходило в результате восстановления сульфатных минералов (сульфат-редукции) на стадии эпигенеза (Виноградов, 2003, 2007; Мичурин, Шарипова, 2006). В пользу этого также говорит и то, что в нижней части кыввожской свиты среднего рифея, в верхнем течении руч. Димтемьель, ранее были обнаружены сильно пиритизированные полевошпат-кварцевые алевритистые песчаники с фосфорным ангидритом (Гецен, 1987).

### Заключение

Впервые на Среднем Тимане описаны крупные монокристаллы пирита (до 5.5 см), локализуемые в хлорит-кварц-серицитовых сланцах кыввожской свиты среднего рифея на руч. Димтемьель. Пирит имеет зональное строение, обусловленное чередованием беспримесных и кобальтсодержащих зон. Химический состав минерала характеризуется повышенными содержаниями Co, Pb, Bi, Cd и РЗЭ, превышающими кларки для осадочных пород и пирита. Повышенные содержания РЗЭ связа-

ны с присутствием включений торита и монацита, Pb-галенита. Отношения Co / Ni в пирите показало их близость к месторождениям контактово-метасоматического генезиса. Частичное окисления пирита связано с развитием гётита-гидрогётита, находящегося в равнопропорциональных отношениях с магнетитом и гематитом. Кристаллизация пирита, согласно изотопному составу серы, происходила не в результате восстановления морского растворенного сульфат-иона, а при сульфат-редукции уже осажденных и захороненных в осадках сульфатных минералов. Об этом свидетельствует значительное обогащение  $^{34}\text{S}$  изотопом, что характерно для эпигенетических сульфидов, а также присутствие сульфатных минералов в породах кыввожской свиты среднего рифея.

*Авторы выражают благодарность сотруднику ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН А.В. Понарядову за помощь при подготовке статьи, а также рецензенту и редакторам журнала за кропотливую работу при прочтении статьи и ее критику. Работа выполнена по теме НИР государственного задания (№ АААА-А17-117121270036-7) ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.*

### Литература

- Авакян А.А.** (1965) Типоморфные свойства пирита из главнейших типов сульфидных руд Армянской ССР. Автореферат диссертации на соискание учен. степ. канд. геол.-минер. наук. Ереван, Ереванский государственный университет, 20 с.
- Андреев Б.С.** (1992) Пирит золоторудных месторождений. М., Наука, 143 с.
- Бутузова Г.Ю.** (2003) Гидротермально-осадочное рудообразование в Мировом океане. Учебное пособие. М., ГЕОС, 136 с.

- Вильчик А.Р., Колониченко Е.В.** (1985) Опыт-но-методические работы по использованию структурно-геохимических особенностей пиритов при поисковых работах на золото. Отчет. Сыктывкар, Коми ТГФ (Инв. № 417302). 166 с.
- Виноградов А.П.** (1962) Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры. *Геохимия*, 7, 555–571.
- Виноградов В.И.** (1980) Роль осадочного цикла в геохимии изотопов серы. Труды ГИН АН СССР, т. 351. М., Наука, 192 с.
- Виноградов В.И.** (2003) Некоторые черты эпигенеза с позиций изотопной геохимии. *Литология и полезные ископаемые*, 4, 391–411.
- Виноградов В.И.** (2007) Изотопный состав серы на рубеже неопротерозой-кембрий – пограничный конфликт? *Литология и полезные ископаемые*, 1, 3–17.
- Гецен В.Г.** (1987) Тектоника Тимана. Л., Наука, 172 с.
- Голубева И.И., Терентьева Е.И., Майорова Т.П., Исаенко С.И.** (2018) Вещественный состав рифейских черных сланцев Среднего Тимана. *Региональная геология и металлогения*, 75, 79–89.
- Гриненко В.А., Гриненко Л.Н.** (1974) Геохимия изотопов серы. М., Наука, 274 с.
- Колониченко Е.В., Филиппов В.Н.** (2009) Малые сульфидные руды Среднего и Южного Тимана. *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН*, 3, 10–13.
- Кочетков О.С., Колониченко Е.В.** (1998) Пириты Байкалит Тимана и их золотоносность. Золото, платина и алмазы Республики Коми и сопредельных регионов: Материалы Всероссийской конференции. Сыктывкар, Геопринт, 34 с.
- Легенда Тиманской серии листов ГГК-200/2 (1999). Ухта, 161 с. (Утв. НРС МПР 15.12.1999 г.).
- Майорова Т.П.** (2019) Изотопный состав сульфидной серы рудопоявлений в рифейских черных сланцах Среднего Тимана. *XXII Симпозиум по геохимии изотопов имени академика А.П. Виноградова. Расширенные тезисы докладов*. М., Акварель, 302–307.
- Мичурин С.В., Шарипова А.А.** (2006) Происхождение и условия образования пирита в нижнерифейских осадочных породах Ямантауского антиклинория Южного Урала (по данным изотопного анализа серы). *Литологические аспекты геологии слоистых сред: Материалы Седьмого Уральского регионального литологического совещания*. Екатеринбург, ИГГ УрО РАН, 191–192.
- Мичурин С.В., Ковалев С.Г., Горожанин В.М.** (2009) Генезис сульфидов и сульфатов в нижне-рифейских отложениях Камско-Бельского авлакогена и Башкирского мегантиклинория. Уфа, ДизайнПолиграфСервис, 192 с.
- Силаев В.И., Степаненко В.И., Шнайдер Л.Б.** (1991) Минералого-геохимические критерии золотоносности рудных месторождений и сульфидопоявлений (Европейский Северо-Восток СССР). Серия препринтов «Научные доклады». Сыктывкар, Коми НЦ УрО АН СССР, т. 258, 29 с.
- Таусон В.Л., Бабкин Д.Н., Пархоменко И.Ю., Меньшиков В.И., Липко С.В., Пастушкова Т.М.** (2010) Распределение химических форм тяжелых металлов (Hg, Cd, Pb) между пиритом и гидротермальным раствором. *Геохимия*, 6, 651–656.
- Типоморфизм минералов: Справочник (1989). М., Недра, 560 с.
- Широбокова Т.И.** (1992) Стратиформное полиметаллическое и баритовое оруденение Урала. Свердловск, УрО АН СССР, 143 с.
- Юргенсон Г.А.** (2003) Типоморфизм и рудные формации. Новосибирск, Наука, 369 с.
- Ault W.U., Kulp J.L.** (1959) Isotopic geochemistry of sulphur. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 16(4), 201–235.
- Bajwah Z.U., Seccombe P.K., Offler P.** (1987) Trace element distribution, Co / Ni ratios and genesis of the Big Cadia iron-copper deposit, New South Wales, Australia. *Mineralium Deposita*, 22, 292–300.
- Barker S.L.L., Hickey K.A., Cline J.S., Dipple G.M., Kilburn M.R., Vaughan J.R., Longo A.A.** (2009) Uncloaking invisible gold: use of nanoSIMS to evaluate gold, trace elements, and sulphur isotopes in pyrite from Carlin-type gold deposits. *Economic Geology*, 104(7), 897–904.
- Bralia A., Sabatini G., Troja F.** (1979) A revaluation of the Co / Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems. *Mineralium Deposita*, 14(3), 353–374.
- Krouse H.R., Viau C.A., Eliuk L.S., Ueda A., Halas S.** (1988) Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulphate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs. *Nature*, 333(6172), 415–419.
- Li H.M., Shen Y.C., Mao J.W., Liu T.B., Zhu H.P.** (2003) REE features of quartz and pyrite and their fluid inclusions: an example of Jiaojia-type gold deposits, northwestern Jiaodong peninsula. *Acta Petrologica Sinica*, 19(2), 267–274 (in Chinese).
- Loftus-Hills G., Solomon M.** (1967). Cobalt, nickel and selenium in sulphides as indicators of ore genesis. *Mineralium Deposita*, 2(3), 228–242.
- Robinson B.W., Ohmoto H.** (1973) Mineralogy, fluid inclusions, and stable isotopes of the Echo Bay U-Ni-Ag-Cu deposits, Northwest Territories, Canada. *Economic Geology*, 68, 635–656.
- Roman N., Reich M., Leisen M., Morata D., Barra F., Deditius A.P.** (2019) Geochemical and microtextural fingerprints of boiling in pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 246, 60–85.
- Shannon R.D.** (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32, 751–767.



**Strauss H., Schieber J.** (1990) A sulfur isotope study of pyrite genesis: The Mid-Proterozoic Newland Formation, Belt Supergroup, Montana. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**, 197–204.

**Sun S.S., McDonough W.F.** (1989) Chemical and isotopic systematic of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Magmaism in the Oceanic Basin. Geological Society London Special Publications*, **42**, 313–345.

**Xu N., Wua C.-I., Lib S.-R., Xuec B.-q., Hec X., Yud Y.-I., Liue J.-z.** (2020) LA-ICP-MS in situ analyses of the pyrites in Dongyang gold deposit, Southeast China: implications to the gold mineralization. *China Geology*, **1**, 1–17.

## References

**Andreev B.S.** (1992) [Pyrite of gold deposits]. Moscow, Nauka, 143 p. (in Russian)

**Avakyan A.A.** (1965) [Typomorphic properties of pyrite from main types of sulfide ores in the Armenian SSR]. *Avtoreferat dissertatsii na soiskaniye uchenoy stepeni kandidata geol.-mineralogich. nauk [Abstract of Dissertation of Candidate of Geological-Mineralogical Sciences]*. Yerevan, Yerevan State University, 20 p. (in Russian)

**Ault W.U., Kulp J.L.** (1959) Isotopic geochemistry of sulphur. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, **16**(4), 201–235.

**Bajwah Z.U., Seccombe P.K., Offler P.** (1987) Trace element distribution, Co/Ni ratios and genesis of the Big Cadia iron-copper deposit, New South Wales, Australia. *Mineralium Deposita*, **22**, 292–300.

**Barker S.L.L., Hickey K.A., Cline J.S., Dipple G.M., Kilburn M.R., Vaughan J.R., Longo A.A.** (2009) Uncloaking invisible gold: use of nanoSIMS to evaluate gold, trace elements, and sulphur isotopes in pyrite from Carlin-type gold deposits. *Economic Geology*, **104**(7), 897–904.

**Bralia A., Sabatini G., Troja F.** (1979) A revaluation of the Co / Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems. *Mineralium Deposita*, **14**(3), 353–374.

**Butuzova G.Yu.** (2003) [Hydrothermal-sedimentary ore formation in the oceans. Tutorial]. Moscow, GEOS, 136 p. (in Russian)

**Getsen V.G.** (1987) [Tectonics of Timan]. Leningrad, Nauka, 172 p. (in Russian)

**Golubeva I.I., Terentyeva E.I., Mayorova T.P., Isaenko S.I.** (2018) [Mineral composition of Riphean black shales of the Central Timan]. *Regional'naya geologiya i metallogeniya [Regional geology and metallogeny]*, **75**, 79–89. (in Russian)

**Grinenko V.A., Grinenko L.N.** (1974) [Geochemistry of sulfur isotopes]. Moscow, Nauka, 274 p. (in Russian)

**Kochetkov O.S., Kolonichenko E.V.** (1998) [Pyrite of Baikallides of Timan and their gold potential]. *Zoloto, platina i almazy Respubliki Komi i soprodel'nykh regionov: Materialy Vserossiyskoy konferentsii [Gold, platinum and diamonds of the Komi Republic and adjacent regions: Materials of the All-Russian Conference]*. Syktyvkar, Geoprint, 34 p. (in Russian)

**Kolonichenko E.V., Filippov V.N.** (2009) [Small sulfide ores of the Central and South Timan]. *Vestnik Instituta geologii Komi nauchnogo tsentra UrO RAN [Vestnik of the Institute of Geology Komi Science Center Urals Branch of RAS]*, **3**, 10–13. (in Russian)

**Krouse H.R., Viau C.A., Eliuk L.S., Ueda A., Ha-las S.** (1988) Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulphate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs. *Nature*, **333**(6172), 415–419.

Legend of the Timan series of sheets GKG-200/2 (1999). Ukhta, 161 p. (in Russian)

**Li H.M., Shen Y.C., Mao J.W., Liu T.B., Zhu H.P.** (2003) REE features of quartz and pyrite and their fluid inclusions: an example of Jiaojia-type gold deposits, northwestern Jiaodong peninsula. *Acta Petrologica Sinica*, **19**(2), 267–274 (in Chinese).

**Loftus-Hills G., Solomon M.** (1967). Cobalt, nickel and selenium in sulphides as indicators of ore genesis. *Mineralium Deposita*, **2**(3), 228–242.

**Mayorova T.P.** (2019) [Isotopic composition of sulfide sulfur of ore occurrences in Riphean black shales of the Central Timan]. *XXII Simpozium po geokhimii izotopov imeni akademika A.P. Vinogradova. Rasshirennyye tezisy dokladov [Extended abstracts of the XXII Symposium on Geochemistry of Isotopes named after Academician A.P. Vinogradova]*. Moscow, Akvarel, 302–307. (in Russian)

**Michurin S.V., Kovalev S.G., Gorozhanin V.M.** (2009) [Genesis of sulfides and sulfates from Lower Riphean sediments of the Kama-Belaya aulacogen and Bashkirian meganticlinorium]. Ufa, DesignPolygraphService, 192 p. (in Russian)

**Michurin S.V., Sharipova A.A.** (2006) [Origin and formation conditions of pyrite in Lower Riphean sedimentary rocks of the Yamantau anticlinorium, South Urals: S isotopic analysis]. *Litologicheskiye aspekty geologii sloistykh sred: Materialy Sed'mogo Ural'skogo regional'nogo litologicheskogo soveshchaniya [Lithological aspects of geology of layered rocks: Materials of the 7th Urals regional lithological meeting]*. Yekaterinburg, IGG UB RAS, 191–192. (in Russian)

**Robinson B.W., Ohmoto H.** (1973) Mineralogy, fluid inclusions, and stable isotopes of the Echo Bay U-Ni-Ag-Cu deposits, Northwest Territories, Canada. *Economic Geology*, **68**, 635–656.

**Roman N., Reich M., Leisen M., Morata D., Barra F., Deditius A.P.** (2019) Geochemical and micro-

textural fingerprints of boiling in pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **246**, 60–85.

**Shannon R.D.** (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, **32**, 751–767.

**Shirobokova T.I.** (1992) [Stratiform polymetallic and barite mineralization of the Urals]. Sverdlovsk, UrO AN SSSR, 143 p. (in Russian)

**Silaev V.I., Stepanenko V.I., Schneider L.B.** (1991) [Mineralogical and geochemical criteria for gold potential of ore deposits and sulfide occurrences (European Northeast of the USSR)]. *Seriya preprintov «Nauchnyye doklady» [Series of preprints «Scientific reports»]*. Syktyvkar, Komi NTs UrO AN SSSR, vol. 258, 29 p. (in Russian)

**Strauss H., Schieber J.** (1990) A sulfur isotope study of pyrite genesis: the Mid-Proterozoic Newland Formation, Belt Supergroup, Montana. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **54**, 197–204.

**Sun S.S., McDonough W.F.** (1989) Chemical and isotopic systematic of oceanic basalts: implications for mantle composition and processes. *Magmatism in the Oceanic Basin. Geological Society London Special Publications*, **42**, 313–345.

**Tauson V.L., Babkin D.N., Parkhomenko I.Y., Men'shikov V.I., Lipko S.V., Pastushkova T.M.** (2010) Distribution of heavy-metal (Hg, Cd, and Pb) chemical species between pyrite and hydrothermal solution. *Geochemistry International*, **48**(6), 611–616.

Typomorphism of minerals: A Handbook (1989). Moscow, Nedra, 560 p. (in Russian)

**Vilchik A.R., Kolonichenko E.V.** (1985) [Experimental and methodological work on using structural and geochemical features of pyrite in gold prospecting. Report]. Syktyvkar, Komi TGF, 166 p. (in Russian)

**Vinogradov V.I.** (1980) [The role of sedimentary cycle in geochemistry of S isotopes]. *Trudy GIN AS SSSR [Proceedings of Geological Institute of Academy of Sciences of the USSR]*, vol. 351. Moscow, Nauka, 192 p. (in Russian)

**Vinogradov A.P.** (1962) [Average contents of chemical elements in main types of igneous rocks of the Earth's crust]. *Geokhimiya [Geochemistry]*, **7**, 555–571. (in Russian)

**Vinogradov V.I.** (2003) [Some features of epigenesis based on isotope geochemistry]. *Litologiya i poleznyye iskopayemyye [Lithology and Mineral Resources]*, **4**, 391–411. (in Russian)

**Vinogradov V.I.** (2007) Was there a conflict at the Neoproterozoic-Cambrian boundary: Evidence from sulfur isotope composition? *Lithology and Mineral Resources*, **42**(1), 1–14.

**Yurgenson G.A.** (2003) [Typomorphism and ore formations]. Novosibirsk, Nauka, 369 p. (in Russian)

**Xu N., Wua C.-l., Lib S.-R., Xuec B.-q., Hec X., Yud Y.-l., Liue J.-z.** (2020) LA-ICP-MS in situ analyses of the pyrites in Dongyang gold deposit, Southeast China: implications to the gold mineralization. *China Geology*, **1**, 1–17.