

Я. Э. ЮДОВИЧ, Т. Н. КРАСАВИНА, А. А. БЕЛЯЕВ

ОРГАНИЧЕСКОЕ ВЕЩЕСТВО ЧЕРНЫХ СЛАНЦЕВ ПАЙ-ХОЯ И СЕВЕРА УРАЛА

На севере Урала и Пай-Хое* развиты два комплекса палеозойских отложений: существенно карбонатный перикратонный (Елецкий) и существенно сланцевый перигеосинклинальный (Лемвинский) [1]. Отложения лемвинского типа — это в основном силициты, в том числе и углеродистые «черные сланцы». В литологическом и геохимическом плане сланцевые толщи палеозоя с 1977 г. исследует Институт геологии Коми филиала АН СССР. Опубликованы результаты формационного анализа [2], а также серия работ по геохимии Mn, Sr, Ba, Se, P [3—6], геохимической диагностике вулканогенного материала в кремнистых толщах [7], изотопному составу карбонатного углерода [8] и общей геохимической характеристике черносланцевых толщ Пай-Хоя [9]. Хотя органическое вещество (ОВ) черных сланцев специально не изучалось, были определены содержание в нем $C_{орг}$ и корреляции его с элементами-примесями, например с Se (см. [5]).

Наша статья обобщает первичные данные о содержании ОВ в сланцевых толщах и его катагенезе, полученные при массовом опробовании образцов по методике «региональной химии» [10].

Определение понятия «черный сланец»

Несмотря на кажущуюся геологическую бессмысленность термина «черный сланец», англоязычными синонимами которого являются *black shale* и *oil shale*, он широко распространен именно потому, что является типичным термином свободного пользования, которым разные геологи называют породы, хотя и не строго определенные, но несомненно сходные между собой. Опыт показывает, что терминологические «запреты» в подобных случаях бессмысленны. Гораздо эффективнее иной подход — более точно определить объем термина и предложить научному сообществу данное его толкование.

Мы определяем «черные сланцы» следующим образом: **черные сланцы** — это водно-осадочные горные породы, обычно темные, пелитоморфные и сланцеватые, обогащенные сингенетичным органическим веществом преимущественно аквагенного и отчасти терригенного типов.

К сожалению, в рамках данной статьи нет возможности подробно разъяснить смысл и целесообразность отдельных элементов этого определения. Отметим только, что под «обогащением» понимается содержание ОВ (или только одного его компонента — $C_{орг}$), превышающее кларк для пелитовых пород. Поскольку кларк есть выборочная оценка математического ожидания случайных величин [12], он характеризуется некоторым доверительным интервалом. Можно принять

* В географии под севером Урала понимают территории Северного, Приполярного и Полярного Урала. Невысокий край Пай-Хой (центральная часть Югорского п-ова) — это северо-западная виргация Уральской складчатой системы, которая прослеживается и севернее — на о-вах Вайгач и Новая Земля.

за условную верхнюю границу этого интервала однопроцентное содержание $C_{орг}$ и тогда все породы, содержащие более 1% $C_{орг}$ (и удовлетворяющие указанному определению), будут отнесены к черным сланцам. Термины типа «доманикиты» или «баженовиты», которыми определяют породы с содержаниями $C_{орг}$ выше кларковых, менее удобны, потому что они обозначают вполне определенные фациальные типы черных сланцев, а следовательно, не пригодны для всей их совокупности. Очевидна неуместность этих терминов применительно, например, к таким породам, как шунгитовые силициты или менилитовые сланцы. Именно поэтому нейтральный термин «черные сланцы» в расширенном толковании гораздо удобнее.

Наш опыт показал целесообразность выделения по содержанию $C_{орг}$ трех групп черных сланцев:

Породы	$C_{орг}$, %
Неуглеродистые (нормальные осадочные)	≤ 1
Низкоуглеродистые	1—3
Углеродистые	3—10
Высокоуглеродистые	> 10

Градации содержаний $C_{орг}$ подразумевают «снятый» катагенез — примерно стадию Б. Используя идею балансовых расчетов, впервые реализованную в 1954 г. В. А. Успенским, получаем, что в процессе катагенеза терригенного («гумусового») ОВ на пути от стадии Б до графита теряется 49% ОВ и 24% $C_{орг}$ по отношению к исходным. Коэффициент пересчета составляет для $C_{орг}$ (графит→Б) 1,32. Потери аквагенного («сапропелевого») ОВ, как доказано работами С. Г. Неручева и его сотрудников, гораздо значительнее: исходя из приведенных ими данных, можно получить значение 62% для ОВ и 43% для $C_{орг}$; пересчетный коэффициент для $C_{орг}$ — 1,76. Хотя без химико-петрографических исследований концентратов ОВ невозможно точно определить генетический тип ОВ изучаемых нами сланцев, в геологическом плане все же очевидно, что по типу оно гораздо ближе к аквагенному ОВ, чем к терригенному. Поэтому не будет особой ошибкой принять пересчетный коэффициент для $C_{орг}$ (от стадии антрацита и графита — см. далее) равным примерно 1,5.

$C_{орг}$ и его соотношение с серой и фосфором

Для составления частотных графиков содержаний $C_{орг}$ в палеозойских отложениях сланцевых зон (рис. 1) были использованы анализы двух видов проб: сборных (составленных из ряда частных) и частных — с аномальным содержанием какого-либо соединения или элемента (P_2O_5 , Ва, Мп и т. д.). Иногда аномальные пробы отличались и повышенным содержанием $C_{орг}$. $(CO_2)_{общ}$ определяли на газовом хроматографе «Анализатор», $(CO_2)_{карб}$ — мокрым химическим методом, $C_{орг}$ вычисляли по их разности. P_2O_5 и $S_{общ}$ определяли стандартными методами в ходе полного силикатного анализа.

Представляет интерес сопоставление содержаний $C_{орг}$ с содержаниями P_2O_5 и $S_{общ}$ так как фосфор и сера отчасти тоже являются компонентами ОВ. Можно ориентировочно оценить соотношения $C_{орг} - (P_2O_5)_{орг} - S_{орг}$, используя данные о современной седиментации и составе живого вещества. По данным И. И. Волкова и А. Г. Розанова [13], отношение масс $S_{общ}/C_{орг}$ в осадках мирового океана составляет: на шельфе 0,45, на континентальном склоне 0,40, на ложе океана 0,42. По ряду признаков наши черные сланцы близки к отложениям континентального склона и — отчасти — глубокого шель-

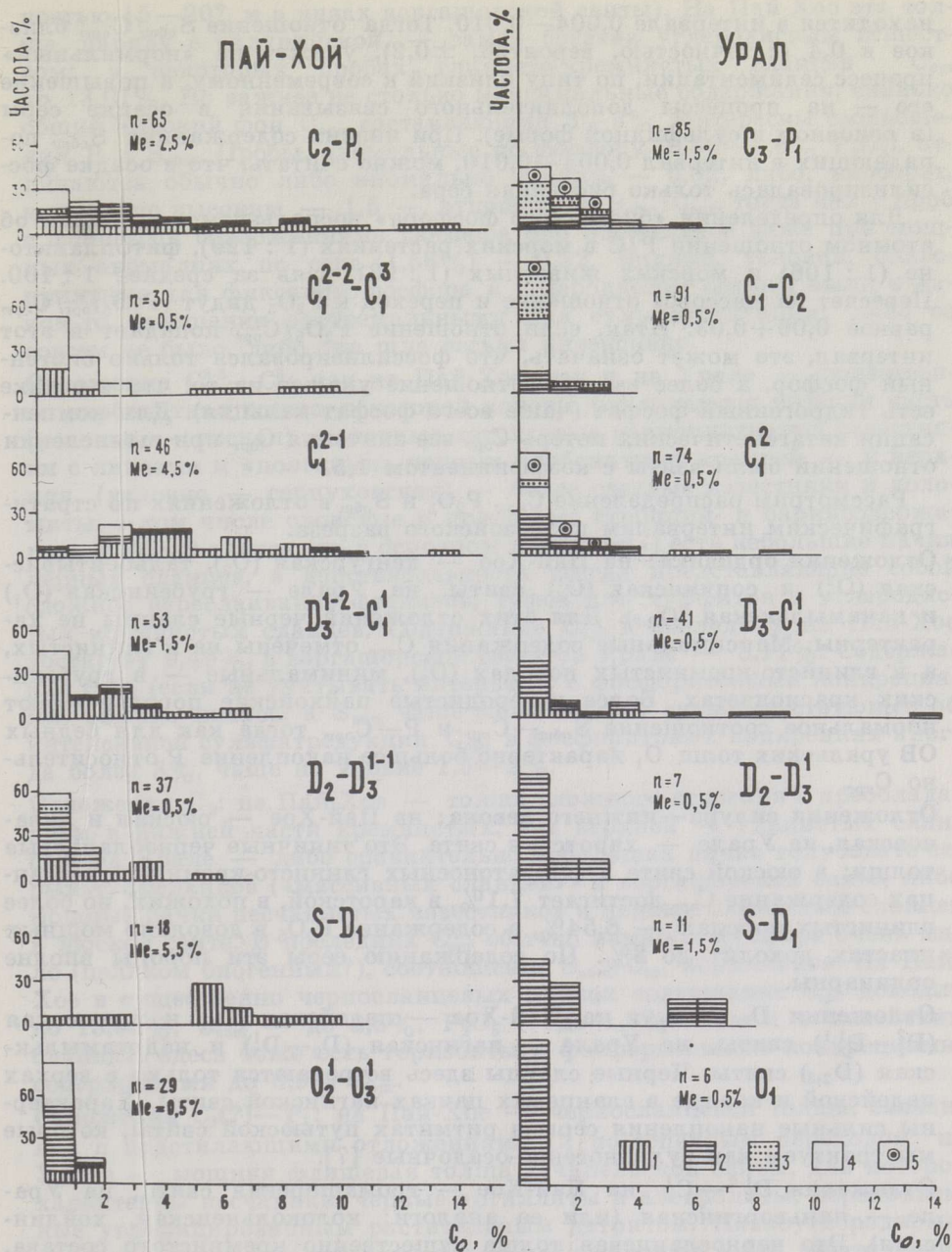


Рис. 1

Частотное распределение $C_{орг}$ в породах: по ординате отложена частота проб с данным содержанием, % от объема выборки (n); Me — медианное содержание.

Типы пород: 1 — силциты (фтаниты, кремнистые и глинисто-кремнистые сланцы), 2 — кремнисто-глинистые и глинистые сланцы, 3 — песчаники и алевролиты, 4 — карбонатные породы, 5 — конкреции

фа [1], поэтому «кларковское» отношение $S_{общ}/C_{орг}$ для наших пород можно принять равным 0,4. Соотношение масс различных форм серы $S_{орг}-S_{сульфат}-S_{пир}$ определено только для шельфовых осадков: 1 : 8,6 : 51,7. Отношение масс $S_{орг}/C_{орг}$ для этих осадков приблизительно равно 0,007 (1 : 143), а с учетом вполне вероятной ошибки $\pm 50\%$

находится в интервале 0,004—0,010. Тогда отношение $S_{\text{общ}}/C_{\text{орг}}$ близкое к 0,4 (с точностью, вероятно, $\pm 0,2$), укажет на «нормальный» процесс седиментации, по типу близкий к современному, а повышение его — на процессы дополнительного связывания в осадке серы (в основном в сульфидной форме). При низких содержаниях $S_{\text{общ}}$, попадающих в интервал 0,004—0,010, можно считать, что в осадке фоссилизовалась только биогенная сера.

Для определения «биогенного фосфора» воспользуемся данными об атомном отношении P/C в морских растениях (1 : 129), фитопланктоне (1 : 106) и морских животных (1 : 93), взяв за среднее 1 : 100. Пересчет на массовое отношение и переход к P_2O_5 дадут $(P_2O_5)_{\text{орг}}/C_{\text{орг}}$ равное $0,06 \pm 0,03$. Итак, если отношение $P_2O_5/C_{\text{орг}}$ попадает в этот интервал, это может означать, что фоссилизовался только биогенный фосфор, а более высокое отношение укажет на то, что в осадке есть гидрогенный фосфат (чаще всего фосфат кальция). Для компенсации катагенетических потерь $S_{\text{орг}}$ все значения $S_{\text{орг}}$ при вычислении отношений были взяты с коэффициентом 1,5.*

Рассмотрим распределение $C_{\text{орг}}$, P_2O_5 и $S_{\text{общ}}$ в отложениях по стратиграфическим интервалам палеозойского разреза.

Отложения ордовика: на Пай-Хое — хенгурская (O_2^1), тальбейтивисская (O_2^2) и сопчинская (O_3^1) свиты, на Урале — грубеинская (O_1) и качамыльская (O_{2-3}). Для этих отложений черные сланцы не характерны. Максимальные содержания $C_{\text{орг}}$ отмечены не в глинистых, а в глинисто-кремнистых породах (O_2^1), минимальные — в грубеинских красноцветах. Более углеродистые пайхойские породы имеют нормальное соотношение $S_{\text{общ}}-C_{\text{орг}}$ и $P-C_{\text{орг}}$ тогда как для бедных ОВ уральских толщ O_1 характерно большее накопление P относительно $C_{\text{орг}}$.

Отложения силура—нижнего девона: на Пай-Хое — оюская и ливановская, на Урале — харотская свита. Это типичные черносланцевые толщи; в оюской свите в фосфатоносных глинисто-кремнистых сланцах содержание $C_{\text{орг}}$ достигает 7,1%, в харотской, в похожих, но более глинистых породах — 6,54%, а содержание P_2O_5 в довольно мощных пластах доходит до 8%. По содержанию серы эти породы вполне ординарны.

Отложения D_2 и D_{2-3} : на Пай-Хое — падейская (D_2) и путьюская ($D_2^2-D_3^1$) свиты, на Урале — пагинская ($D_2-D_3^1$) и надотамыльская (D_{2-3}) свиты. Черные сланцы здесь встречаются только в верхах падейской и кое-где в сланцевых пачках пагинской свиты. Характерны сильные накопления серы в ритмитах путьюской свиты, которые мы трактуем как вулканогенно-осадочные [7].

Отложения $D_3^{1-2}-C_1^1$ на Пай-Хое — громашорская свита, на Урале — няньворгинская (или ее аналоги: колокольненская, хойлинская). Это черносланцевая толща существенно кремнистого состава, с характерной пачкой цветных карбонатных силицитов («яшмоидов») фаменского возраста, обогащенных железом и марганцем [7]. В пробах громашорских силицитов содержание $C_{\text{орг}}$ достигает 6,92%, в няньворгинских кремнисто-глинистых сланцах — 13,86%. Аномалии по $S_{\text{общ}}$ и P_2O_5 обычно не коррелируют с содержаниями $C_{\text{орг}}$.

Отложения C_1^{2-1} : на Пай-Хое — мощная (~200 м) толща сложного строения, отличительной особенностью которой являются черные кремнистые сланцы с фосфоритовыми конкрециями; на Урале пока выделяются условно (кремнистая пачка частого переслаивания мощ-

* В действительности, как доказал А. Э. Конторович [11], в процессе катагенеза высокосернистого аквагенного ОВ теряется и значительная часть $S_{\text{орг}}$ в форме H_2S . Неясно, однако, как учитывать это в расчетах. Поэтому возможной потерей части S мы пренебрегаем.

ностью 15—20? м в низах воргашорской свиты). На Пай-Хое эта толща, наряду с силурийской, — самая богатая углеродистым веществом: в некоторых пробах глинисто-кремнистых сланцев $C_{орг}$ до 13,07%. Но важнее не столько максимальные содержания, сколько общий высокий фон $C_{орг}$, составляющий 3—5%. Интересны соотношения Р и $S_{общ}$. Пробы, аномальные по фосфору (0,56—4,8% P_2O_5), отличаются обычно либо аномально низким — 0,02, либо, наоборот, аномально высоким — 1,5 — отношением $S_{общ}/C_{орг}$, тогда как у проб с фоновыми содержаниями фосфора оно нормальное даже при мощных аномалиях по сере (1,56%) — 0,32. Видимо, условия, благоприятные для фиксации фосфора в углеродистом осадке, были в каком-то отношении экстремальными для сульфатредукции: либо ее совсем не было, либо она шла весьма интенсивно.

Отложения $C_1^{2-2}-C_1^3$: как на Пай-Хое, так и на Урале — существенно карбонатная толща, в которой хорошо различаются нижняя часть (условно — окская) — серные детритовые равноплитчатые известняки с линзами и «поясками» черных карбонатных кремней — и верхняя (условно — серпуховская) — более светлые известняки и доломиты, в том числе слоистые и полосатые стронций- и барийсодержащие. В обеих частях (но в основном в «окской») есть небольшие пачки черных сланцев, в действительности всегда представляющие собой сложное переслаивание фтанитов, туфов или туффитов и углеродистых кремнистых сланцев. Содержание $C_{орг}$ в последних на Пай-Хое достигает 9,49%, в воргашорской свите на Урале — 8,11%. Содержание P_2O_5 (если не учитывать интервалы с фосфоритовыми конкрециями) обычно низкое, а $S_{общ}$ чаще повышенное, свидетельствующее об интенсивной сульфатредукции. $C_{орг}$ в фосфоритовых конкрециях иногда более 3%, чаще на уровне 1,5—2%.

Отложения C_2 : на Пай-Хое — толща сложного строения с преобладанием в нижней части кремнистых, а в верхней — глинистых сланцев; на Урале — либо сравнительно небольшая пачка голубовато-серых туфосланцев («массивных сланцев») в воргашорской свите, либо мощные пачки песчаных известняков и черных глинистых сланцев в якуской свите. В последних $C_{орг}$ обычно немного, фосфора очень мало (целиком биогенный?), соотношение $S_{общ}/C_{орг}$ нормальное. На Пай-Хое в существенно черносланцевых пачках содержание $C_{орг}$ доходит до 13,65%, $S_{общ}$ — до 2,5%, P_2O_5 — до 1,3%. Как и в визейских сланцах, здесь тоже есть горизонты с фосфоритовыми конкрециями, содержащими до 6,9% $C_{орг}$.

Отложения $C_3(?)—P_1$: на Пай-Хое — черносланцевая толща, связанная с подстилающими отложениями C_2 постепенным переходом; на Урале — мощная флишевая толща кечьпельской свиты, для которой характерны песчаники, черные аргиллиты и алевролиты, переполненные углефицированным растительным детритом. Низкоуглеродистые черные сланцы кечьпельской свиты представляют собой генетический тип, отличный от прочих черных сланцев палеозоя. ОВ в них целиком терригенное, хотя сами отложения, — по всей вероятности, глыбово-водные, образованные турбидными потоками, периодически скатывавшимися с шельфа в троговую впадину. Отметим низкую сернистость этих пород, лишь незначительно превышающую исходное содержание биогенной серы.

Формы нахождения ОВ в породах

Наиболее распространенная форма нахождения ОВ во фтанитах, глинисто-кремнистых сланцах, известняках — равномерно-дисперсная. Мы видим в прозрачных шлифах однородную непросвечивающую

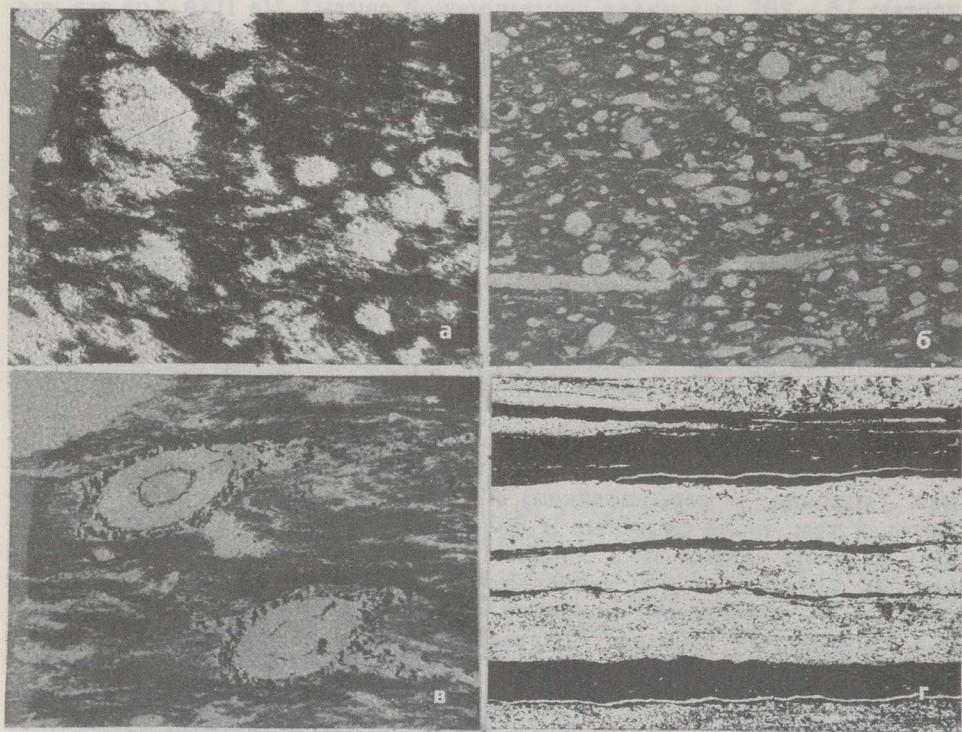
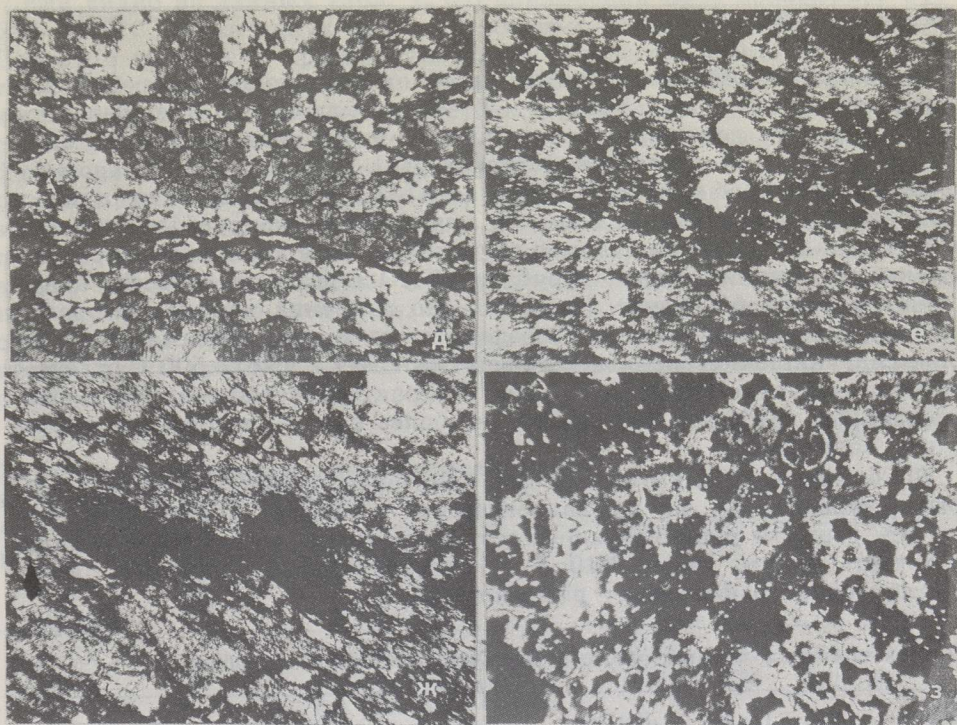


Рис. 2

Типы распределения ОВ в породах сланцевой зоны Пай-Хоя: *а-б* — равномерное, *а* — сланцеватый радиоларит (C_1^1), р. Пэяха, шл. 35/216, $\times 80$; *б* — спонголит (C_1^1), р. Пэяха, шл. 37/252, $\times 40$; *в* — равномерное распределение ОВ в основной массе породы и концентрация ОВ в периферических и внутренних частях радиоларий, радиоларит (C_1^1), р. Пэяха, шл. 36/240, $\times 60$; *г* — тонкослоистое распределение ОВ в углисто-кремнистом слан-

массу, равномерно импрегнирующую тонкозернистую основную ткань породы и не затрагивающую остатки радиоларий и кремнистых губок. Частицы ОВ очень мелкие и по отдельности, как правило, неразличимы (рис. 2, *а, б*). Иногда реликты ОВ сохраняются и во внутренних частях раковин радиоларий (рис. 2, *в*), вероятно, это — свидетельство быстрого захоронения последних. Очень часто встречается **микрослоистое** распределение ОВ, несомненно унаследованное от первичного распределения его в осадке. Обычно в более глинистых слоях ОВ больше, чем в более карбонатных.

Нередко наблюдается и **макрослоистое** распределение — в тех интервалах разреза, где много прослоев туфов или кремнистых туффитов. Эти прослои выделяются своим светлым тоном на фоне вмещающих их фтанитов или кремнистых сланцев. По-видимому, пеплопады прерывали жизнедеятельность кремневого планктона, на время «выключая» биогенную кремнистую седиментацию. В литературе неоднократно высказывалось мнение о благотворности продуктов вулканизма для генерации «вспышек жизни». Однако важно уточнить, что, как и при наземных извержениях, биопродукция могла скачкообразно увеличиваться лишь после эксплозивных эпизодов, но не во время их. Вполне вероятно, что отмирание планктона в период пеплопадов (обогащавшее воду элементами-биогенами), а также «удобрение» воды растворимыми компонентами вулканических пеплов действительно вызывали всплеск биопродуктивности — но лишь после пеплопадов.



це (S), ручей Дарка-Рузь-Шор, шл. 42/477, $\times 10$; *б* — линзовидно-слоистое, радиолярит углистый слабодоломитовый (C_1^1), р. Пзяха, шл. 35/216А, $\times 50$; *в* — линзовидно-пятнистое, радиолярит углистый (D_3^2), р. Кара, шл. 27/134, $\times 50$; *г* — линзовидно-слоистое распределение ОВ, переориентированное сланцеватостью, известковый радиолярит (D_3^2), р. Кара, шл. 29/156, $\times 50$; *з* — пятнистое беспорядочное распределение ОВ в кремнистом фосфорите (C_2^1), р. Лабсуй-яха, шл. 206/1397, $\times 50$

В результате наложения на первичные микрослоистые текстуры кливажа под углом, не совпадающим со слоистостью, получают явно вторичные текстуры — линзовидно-слоистая (рис. 2, *б*, *г*), которая может выродиться в беспорядочную линзовидно-пятнистую (рис. 2, *в*). Очевидно, что ОВ могло мигрировать вдоль плоскостей сланцеватости в процессах пластического течения вмещающей его минеральной матрицы.

Особый тип представляет собою распределение ОВ в фосфоритовых конкрециях, где оно отеснялось в поры и интерстиции между красивыми инкрустациями кристаллических агрегатов фосфата (рис. 2, *а*).

Из не показанных на рис. 2 типов наиболее характерным является **вкрапленно-прожилковое** распределение черного блестящего антраксолита, ассоциирующего с кварцем и кальцитом. В фосфатсодержащих фтанитах харатской свиты силура на Полярном Урале такие выделения мы наблюдали в шлифах, а в известняках карбона на Пай-Хое антраксолит нередко заполняет центральные части кварц-кальцитовых жил и сегрегаций размером до 10 см в поперечнике. Очевидно, что антраксолиты — это метаморфизованные миграционные пиронафтоиды, которые отделились от материнского ОВ, рассеянного во вмещающих породах.

Катагенез ОВ

Небольшая коллекция сборных проб, охватывающая для Пай-Хоя диапазон O_2-P_1 и для Урала — $S-P_1$ и включающая черные сланцы с разными содержаниями углерода, была подвергнута термическому анализу по известной методике [14]. Суть ее — в сильном буферировании проб инертной средой ($d-Al_2O_3$ + шамот) до оптимального диапазона концентраций, близкого для всех анализируемых проб, что обеспечивало получение четких термоэффектов с хорошей воспроизводимостью. Анализ вели на приборе УТА-1 в воздухе, скорость нагревания навески $60^\circ C/мин$. Известно, что величина начала выгорания углеродистого вещества — экзоэффекта на термограмме ($T_{н.э}$) — является функцией степени метаморфизма ОВ. $T_{н.э}$ около $500^\circ C$ отвечает каменному углю марки Т, $T_{н.э}$ $550^\circ C$ характеризует антрациты и несовершенные графиты, $600-650^\circ C$ — более кристаллизованное графитовое вещество.

Дополнительным, хотя и грубым критерием является величина слабых рефлексов d_{002} на дифрактограммах в области диффузного гало от ОВ, в целом рентгеноаморфного: значения d_{002} от $3,40 \text{ \AA}$ и более отвечают углям, менее $3,40 \text{ \AA}$ — несовершенным графитам; кристаллический графит имеет рефлекс $3,35 \text{ \AA}$.

Таблица 1

Характеристика черных сланцев Пай-Хоя по сборным пробам

Проба	<i>n</i>	Геологический возраст	Породы	$C_{орг}$, %	CO_2 , %	$T_{н.э}$, °C
Хэ-1А	4	O_2	Кремнисто-глинистые сланцы	1,10	0,48	600
Хэ-8ГА	5	»	Кремнисто-глинистые карбонатные сланцы	1,15	7,08	600
Ка-1Б	7	S	Углеродистые карбонатные силициты	6,27	9,12	550
Хэ-2А	7	»	Глинисто-кремнистые сланцы	0,95	0,99	500, 600
Хэ-17Б	6	»	Углеродистые силициты	5,11	3,40	550
Хэ-17Д	4	D_2^2	Глинисто-кремнистые сланцы	2,55	0,10	600
Хэ-14В	10	D_3^1	Силициты	1,50	0,92	550, 620
Хэ-17Е	3	»	»	2,97	0,44	550
Хэ-4ЖА	2	»	Глинисто-кремнистые сланцы	3,26	0,19	500, 600—650
Ка-4В	3	D_2^2	Силициты	3,03	0,18	600
Ка-14К	5	»	»	1,64	0,25	600
Хэ-4А	3	»	»	2,23	3,85	500, 600—650
Ка-15Б	9	C_1^{2-1}	»	3,31	0,10	600
Хэ-5А	7	»	Углеродистые силициты	7,02	3,56	550, 600—650
Ка-5Ж	2	C_1^{2-2}	Углеродистые глинисто-кремнистые сланцы	9,49	0,10	500, 650
Ка-6Б	3	$C_2-C_3(?)$	Силициты	1,72	2,23	500—550, 600—650
Ка-17К	3	»	Глинисто-кремнистые сланцы	4,07	0,10	550—600
Хэ-6А	2	»	Силициты	2,81	0,28	550, 600-650
Хэ-6В	4	»	Глинисто-кремнистые сланцы	1,83	0,46	600

Примечание. Пробы с индексом Ка — район р. Кара (юго-восточный Пай-Хой), Хэ — район р. Хенгур-Ю, (центральный Пай-Хой); *n* — число частных проб, вошедших в сборную; $T_{н.э}$ — температура начала экзоэффекта здесь и в таблицах 2, 3.

Как видно из данных табл. 1, ОВ пайхойских проб показывает $T_{н.э}$ 550—600°C, характерную для антрацитов и несовершенных графитов. При этом во многих пробах отмечается раздвоение пиков экзоэффектов с частными максимумами, различающимися на 50—100°C. Такая картина свидетельствует о присутствии двух видов ОВ, различающихся по степени преобразования. Вероятно, низкотемпературные эффекты дает равномерно-рассеянное ОВ, лучше «запечатанное» минеральной матрицей, а высокотемпературные — отчасти концентрированное ОВ миграционной природы. Никакой четкой зависимости степени метаморфизма ОВ от возраста отложений не наблюдается. Очевидно, пайхойские сланцевые толщи претерпели достаточно равномерный прогрев на всю мощность. Это предположение хорошо согласуется с представлениями о том, что сланцевая толща Пай-Хоя залегает в виде очень крупной аллохтонной пластины, перемещенной далеко с севера или востока [2].

Таблица 2

Характеристика черных сланцев севера Урала по сборным и частным пробам

Проба	Геологический возраст	Породы	$C_{орг}$, %	CO_2 , %	$T_{н.э}$, С
Хар-19А (7)	S	Глинистые сланцы	1,42	1,32	550
39/3248	»	Углеродистые глинистые сланцы	5,31	0,18	550—600
K11-3861	»	Углеродистые фосфатоносные кремнисто-глинистые сланцы	6,54	0,18	550
Хар-18А (5)	D ₂	Кварцевые песчаники	0,18	0,44	550
Хар-19Б (5)	»	Глинистые сланцы	0,28	0,88	550(?)
Хар-22А (9)	D ₃	Углеродистые кремнистые сланцы	3,78	0,44	550
Хар-22Б (10)	»	То же	4,02	0,44	550
39/3353	»	Высокоуглеродистые кремнисто-глинистые сланцы	13,86	0,35	500
Хар-22В (4)	C ₁	Углеродистые глинисто-кремнистые сланцы	5,44	0,22	500
Хар-21Б (7)	»	Фосфоритовые конкреции	2,02	0,66	500—550
Хар-21Е (7)	»	То же	0,66	1,32	500—550
Хар-14Б (6)	C ₂	Глинистые сланцы	1,12	0,44	550—600
Хар-14В (15)	»	То же	0,66	0,44	550
Хар-13ББ (22)	C ₃ —P ₁	Глинистые алевролиты	1,38	0,10	400—550
Хар-14Л (35)	»	Глинистые сланцы	1,80	0,44	550
Хар-14М (20)	»	То же	2,63	0,10	550

Примечание. Все породы из района р. Харута (лемвинская) с притоками Колокольня, Няньворгавож, Северная Харута, Чигим-Харута; Хар — сборные пробы, в скобках — число частных проб, вошедших в сборную.

ОВ уральских сланцевых толщ (табл. 2) в целом выглядит несколько слабее метаморфизованным: чаще всего оно отвечает антрацитам и полуантрацитам ($T_{н.э}$ 550°C) и даже тощим углям в некоторых горизонтах D₃—C₁ ($T_{н.э}$ 500°C). Дифрактограммы обычно показывают рефлексы d_{002} 3,49—3,50 Å, отвечающие антрацитам-полуантрацитам.

Мы располагали также концентратами ОВ некоторых проб, полученными путем жесткой кислотной деминерализации, включавшей следующую процедуру: 1) удаление карбонатов обработкой 10-процентной HCl, 2) разложение силикатов в концентрированной HF,

Результаты термического анализа исходных проб углеродистых пород (1) и концентратов ОВ (2)

Проба	Порода, место отбора, геологический возраст	$T_{н.э.}, ^\circ\text{C}$	
		1	2
44/269	Углеродистый кремнистый сланец, р. Малая Седью, D_3^1	550	450
75/980К	Углеродистый глинистый сланец, р. Путью, $D_2^1-D_3^1$	550	450
124/630	Пористый фтанит, р. Силова-яха, C_1^{2-1}	500	450
115/527	Углеродистый кремнисто-глинистый сланец, р. Силова-яха, C_2^1	500	450
203/1452	Углеродистый кремнистый фосфорит, р. Лабсуй-яха, C_2^1	500	450

3) удаление фторидов кипячением в 20-процентной HCl , 4) удаление пирита кипячением в HNO_3 . После каждой процедуры растворы декантировали, затем осадок отмывали и центрифугировали в смеси KJ и CdJ_2 с разделением по плотности $2,3 \text{ г/см}^3$. Легкую фракцию, состоящую в основном из углеродистого вещества, отмывали и анализировали.

Величины $T_{н.э.}$ исходных образцов и выделенных из них концентратов ОВ различаются на 50 и даже 100°C (табл. 3): ОВ в концентратах выглядят значительно менее метаморфизованным, чем в породах. Очевидно, что истинна только последняя картина; выходит, что ОВ, метаморфизованное даже до стадий ПА—А, далеко не инертно в процессах кислотной деминерализации. Вероятно, растворяются и минеральные примеси самого ОВ, что приводит к его диспергированию и вследствие этого к понижению порога начала выгорания. В результате ОВ начинает выгорать при более низкой температуре. Такая интерпретация основана на данных о геохимии углей, показывающих, что процесс угольного «метаморфизма» сопровождается потерей конституционных минеральных примесей — так называемой растительной и сорбционной золы. Однако «... вынос сорбционных компонентов из углей может быть не полным (удаление из угольного пласта), а иметь характер минерализации, т. е. превращения сорбционной золы в минеральные соли (кальцит и др.). По-видимому, с этим феноменом можно связывать изменение обогатимости углей в метаморфическом ряду» [15, с. 159].

Закключение

1. Для крупных регионов севера Урала и Пай-Хоя (складчатые системы, вытянутые субмеридионально на 350 и 250 км соответственно) впервые по представительным коллекциям получены данные о распределении ОВ палеозойских сланцевых толщ и степени его катагенеза.

2. Выявлены интервалы разреза с массовым развитием углеродистых пород (кремнистых черных сланцев). На Пай-Хое это S, C_1 и $C_2-P_1(?)$, на Урале — $S, D_3-C_1^1, C_1^2$ и отчасти C_2 . В этих толщах средние содержания $C_{орг}$ составляют 3—5%, максимальные — 13—14%. Учитывая высокую степень катагенеза, можно полагать, что первичные содержания $C_{орг}$ на конец диагенеза были примерно в 1,5 раза выше.

3. Черные сланцы часто отличаются повышенным содержанием $S_{\text{общ}}$ и P_2O_5 . Силурийские толщи содержат бедные пластовые фосфориты, в серпуховских (C_1^{2-3}) и среднекарбонных (C_2) отложениях имеются горизонты с конкрециями углеродистых кремнистых фосфоритов. Соотношение P_2O_5 и $S_{\text{общ}}$ а также их соотношения с $C_{\text{орг}}$ позволяют считать, что аномальные содержания $S_{\text{общ}}$ есть следствие сингенетического процесса мощной сульфатредукции. Концентрация P_2O_5 была либо антагонистичной накоплению S, либо, наоборот, сочеталась с ним.

4. Преобладающим морфотипом ОВ в породах является равномерно-дисперсный, широко развито и микрослоистое распределение. Другие морфотипы (напр., линзовидно-слоистый, линзовидно-пятнистый и т. п.) можно трактовать как вторичные, связанные с частичной миграцией ОВ или его битуминозных фракций. Макрослоистое распределение ОВ в пачках с прослоями туфов, — по-видимому, результат периодического прекращения фоссилизации ОВ в период пеплопадов.

5. По степени катагенеза ОВ пайхойских сланцев отвечает полуантрацитам-антрацитам. Расщепление экзопиков на термограммах нередко свидетельствует о неоднородном метаморфизме ОВ, часть которого (вероятно, более концентрированные миграционные формы) метаморфизована сильнее (до несовершенных графитов) по сравнению с остальной, преобладающей массой ОВ. В уральских сланцевых толщах, в общем гомологичных пайхойским [2], ОВ в целом метаморфизовано слабее — до уровня Т—ПА, А.

Эти результаты плохо согласуются с представлениями некоторых геологов [16] о тектонической природе сланцевой зоны Пай-Хоя как о некой «субплатформенной» области в палеозое. В то же время отсутствие заметной зависимости степени катагенеза ОВ на Пай-Хое от геологического возраста не противоречит представлениям об аллохтонии сланцевой пластины на Пай-Хое, надвинутой на существенно карбонатный автохтон [2].

6. Выделение концентратов ОВ путем жесткой кислотной деминерализации пород не является безобидной в отношении ОВ процедурой: концентраты оказываются как бы слабее карбонизованными, чем ОВ исходных пород. Поэтому результаты термографических исследований концентратов ОВ надо интерпретировать с большой осторожностью.

7. В статье предложено определение «черных сланцев», проводящее грань между ними и углеродистыми породами угольного ряда. По содержанию $C_{\text{орг}}$ целесообразно выделять три группы черных сланцев: низкоуглеродистые (1—3%), углеродистые (3—10%) и высокоуглеродистые (>10%). Границы групп установлены статистически, но по крайней мере две из них (1 и 3%) имеют и достаточно определенный генетический смысл. Обоснование этого тезиса — предмет отдельной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пучков В. Н. Батинальные комплексы пассивных окраин геосинклинальных областей. — М., 1979.
2. Елисеев А. И., Юдович Я. Э., Беллев А. А., Семенов Г. Ф. Осадочные формации Пай-Хоя и перспективы их рудоносности. — Сыктывкар, 1984. (Препринт Коми филиала АН СССР; Вып. 48).
3. Юдович Я. Э., Керрис М. П. Марганцевые карбонатные руды на Пай-Хое. — Докл. АН СССР, 1981, 257, № 4, с. 988—991.
4. Юдович Я. Э. Пай-Хойский геохимический феномен: Горизонт визейских известняков, обогащенных Sr и Ba. — В кн.: Тр. Ин-та геол. Коми фил. АН СССР, 1978, с. 21—26.

5. Юдович Я. Э., Кетрис М. П. Селен в черных сланцах Пай-Хоя. — Геохимия, 1984, № 11, с. 1767—1774.
6. Блисковский В. З., Юдович Я. Э. О составе фосфоритовых конкреций из карбона хребта Пай-Хой. — В кн.: Промышленность горно-химического сырья: Науч. техн. рефер. сб.; Вып. 1. М., 1979, с. 1—4.
7. Юдович Я. Э., Кетрис М. П., Мерц А. В., Беляев А. А. Петрохимическая диагностика вулканогенных продуктов в черносланцевых отложениях Пай-Хоя. — Геохимия, 1984, № 6, с. 868—882.
8. Юдович Я. Э., Суханов Н. В. Изотопно-аномальные карбонаты в черносланцевых толщах Пай-Хоя. — Докл. АН СССР, 1984, 275, № 2, с. 445—449.
9. Юдович Я. Э. Геохимия осадочных палеозойских формаций сланцевой зоны Пай-Хоя. — В кн.: Тр. 10-й Коми респ. геол. конф. Сыктывкар, 1985 (в печати).
10. Юдович Я. Э. Региональная геохимия осадочных толщ. — Л., 1981.
11. Конторович А. Э. Геохимические методы количественного прогноза нефтегазоносности. — М., 1976.
12. Ткачев Ю. А., Юдович Я. Э. Статистическая обработка геохимических данных: Методы и проблемы. — Л., 1975.
13. Волков И. И., Розанов А. Г. Биогеохимический цикл серы в океане. — В кн.: Биогеохимические аспекты формирования осадочных пород (и руд). Л., 1983, с. 12—14.
14. Алексеев Л. М., Иванова В. П., Красавина Т. Н. Возможности термического анализа органического вещества пород при установлении степени их катагенеза и метагенеза (метаморфизма). — В кн.: Органическое вещество современных и ископаемых осадков и методы его изучения. М., 1974, с. 256—267.
15. Юдович Я. Э. Геохимия ископаемых углей: Неорганические компоненты. — Л., 1978.
16. Енцова Ф. И. Тектоническая природа Пай-Хоя и его взаимоотношение с Уралом. — Геотектоника, 1981, № 1, с. 58—69.

Представил Д. Л. Кальо

Поступила в редакцию

20.05.1985

Институт геологии

Коми филиала Академии наук СССР

г. Сыктывкар

Всесоюзный научно-исследовательский

геологический институт

Министерства геологии СССР (ВСЕГЕИ)

г. Ленинград

Ya. E. YUDOVICH, T. N. KRASAVINA, A. A. BELYAYEV

ORGANIC MATTER OF BLACK SHALES OF THE PAI-KHOI AND THE NORTH URALS

New data on the distribution and metamorphism of organic matter (OM) were obtained using a full set of samples. The intervals of the Palaeozoic sequence with abundant black shales are the following: S, C₁, C₂—P(?) in the Pai-Khoi and S, D₃—C₁, C₁² and partly C₂ in the North Urals. The most frequently distributed type of OM is a dispersed one, followed by the microlaminated type. The other types are supposed to be secondary ones, formed by migrational fractions of OM. The sequence intervals with abundant tuffs or cherty tuffites often have a macrolaminated distribution of OM. This is due to the full breaking of OM fossilization during explosive episodes.

Thermographic study showed that OM in the Pai-Khoi shales is in the semi-anthracitic-anthracitic catagenesis stage and in those of the North Urals, in the low bituminous-semianthracitic stage. The exopeaks of thermographic curves often have a distinctive splitting. The low-temperature parts of the peaks seem to belong to the dispersed OM, high-temperature ones (corresponding to semigraphites) — to the migrant, partly concentrated forms of OM.

The OM of black shales isolated by acid demineralization showed thermographic effects at temperatures lower by about 30—100°C than the original OM. This is likely due to the more dispersed state of OM as a result of acid treatment.

«Black shales» are defined as water-sedimentary rocks, being usually dark, pelltitory and slate-like and having abundant syngenetic organic matter largely of an aquatic and partly of a terrigenous type.

Academy of Sciences of the USSR,
Komi Branch
Institute of Geology
Syktyvkar
Ministry of Geology of the USSR,
A. P. Karpinsky Research Institute of Geology
Leningrad