

ЛИТОЛОГИЯ, СТРАТИГРАФИЯ, ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

УДК 552.5. (470.323)

ДИАГЕНЕТИЧЕСКИЕ МИНЕРАЛЫ КАК ИНДИКАТОРЫ ЦИКЛИЧНОСТИ И ПЕРЕРЫВОВ В ОСАДКОНАКОПЛЕНИИ ВОРОНЕЖСКОЙ АНТЕКЛИЗЫ

Ю.Ю. Бугельский, В.И. Сиротин*, В.М. Новиков, А.Д. Слукин, В.А. Шатров*,
О.Ю. Кузнецова, Л.П. Носик

*Институт геологии рудных месторождений, петрографии,
минералогии и геохимии РАН, г. Москва*

**Воронежский государственный университет*

Диagenетические минералы в осадочном чехле Воронежской антеклизы образуют минеральные агрегаты в виде конкреций в циклитах, разделенных перерывами разного ранга. Проведено исследование пирита с помощью комплексной методики (химический, рентгеноструктурный анализы, фотонно-пламенная спектроскопия – JCP и др.) с целью определения его типоморфных особенностей и их использования для корреляции.

Цель настоящей статьи – выяснить отражают ли диагенетические минералы эволюционный тренд осадконакопления и перерывов, разделяющих циклиты разного ранга. Если да, то определить для какого ранга циклитов и перерывов эта роль маркеров выражена четко, рельефно. Априори очевидно, что чем меньше временной интервал образования циклитов и продолжительность разделяющих их перерывов, тем меньше значимость эволюционного тренда, поскольку изменение состава диагенетических минералов (в рамках стабильных изотопов), отражающего эволюцию атмосферы, гидросферы, биосферы и седиментогенеза (включая диагенез), может проявиться только на значительном временном интервале. В дальнейшем можно поставить и другой вопрос: как реагируют диагенетические минералы на катастрофические события, имевшие место в истории Земли. В качестве объекта исследования выбраны диагенетические минералы осадочного чехла Воронежской антеклизы.

Авторами изучен обширный фактический материал по базальным отложениям осадочного чехла Воронежской антеклизы в пределах Павловского, Михайловского, Стойленского, Лебединского и Латненского карьеров. В этих отложениях, фиксирующих перерывы 4 - 7 рангов, широко развиты аутигенные минералы – пирит, марказит, сидерит, гетит и др., внутри циклитов - апатит (в фосфоритах), кальцит, гипс и др. [1, 2 и др.]. Авторами изучены типоморфные особенности минералов, прежде всего, железа, фосфатных минералов и кальцита. Особое внимание уделялось конкрециям этих мине-

ралов, поскольку они являются диагенетическими (в подавляющем большинстве раннедиагенетическими) образованиями, формирующимися вблизи поверхности осадка. Приуроченные к континентальным и лагунно-континентальным отложениям верхней или нижней частям циклита, они по типоморфным особенностям вполне могут быть индикаторами эволюционного (возрастного) тренда в циклически построенном чехле антеклизы и всей Русской платформы. Важно отметить, что стяжения минералов железа, в меньшей степени кальцита, прослеживаются по всей стратиграфической колонке рассматриваемого региона. Изученные типоморфные признаки диагенетических минералов чехла Воронежской антеклизы сравнивались с их аналогами из разновозрастных отложений других районов Русской платформы и пород ее фундамента.

При проведении исследований конкреций использовалась комплексная методика, включающая фотонно-пламенную спектроскопию (JCP), определение изотопного состава серы, рентгеноструктурный анализ и другие традиционные методы.

Перерывы и глобальная (планетарная) циклическость

Известно, что перерывы являются важнейшими рубежами геологических событий, поскольку они фиксируют этапы континентального развития регионов. В осадочном чехле платформенных образований перерывы "маркируются" несогласиями, разделяющими его на структурные этажи (циклиты

разного ранга). Вместе с тем перерывы, являясь границами системных уровней в стратиграфической колонке, обозначают цикличность (этапность) осадочного породообразования [3, 4]. К поверхностям несогласия обычно приурочены коры выветривания и коррелятные им континентальные отложения, угленосные толщи, карстовые образования. При характеристике перерывов необходимо учитывать их ранг (по продолжительности тектонического развития и пр.), а также минерагеническую специфику отвечающих им образований [5, 6].

Цикличность (этапность) осадочного породообразования и перерывы в осадконакоплении отражают общую направленность в развитии Земли – от становления Пангеи до их последующего распада с образованием новых океанов и материков. Эта крупная цикличность или гигацикличность (мегацикличность по В.Е.Хаину) [7, 8] имеет продолжительность 500–600 млн. лет, т.е. включает 3 галактических года. Эти гигациклиты можно отождествлять с циклами Дж.Г.Вилсона [7], впервые их установившего на примере повторного раскрытия и закрытия Атлантики. Мегацикличность определяет многие планетарные события на Земле: изменение уровня воды в Мировом океане (трансгрессии – регрессии), климат (оледенения), интенсивность и разнообразие органической жизни, интенсивность гранитообразования и метаморфизма. В предложенной классификации перерывов [5] мегацикличности В.Е.Хаина соответствуют глобальные перерывы 1-го ранга. Следующую по масштабу цикличность с продолжительностью в 150–200 млн. лет. В.Е.Хаин [7] предлагает назвать в честь ее первооткрывателя М.Бертрана, которая выделена по повторяемости в разрезе разновозрастных складчатых систем Западной Европы и Северной Америки: гуронской, каледонской, герцинской, альпийской. Циклы Бертраана отчетливо проявляются в трансгрессивно-регрессивных сериях (в т.ч. и на Русской платформе), в изменении интенсивности островодужного вулканизма, гранитообразования и метаморфизма [7]. В нашей классификации им соответствуют глобальные перерывы 2-го ранга. Циклы Бертраана, в свою очередь, состоят из серии циклов меньшего масштаба (по В.Е.Хаину [7] – циклы Штилле) со средней продолжительностью 40–45 млн. лет., которые примерно отвечают фазам складчатости, выделенными К.Штилле. Они коррелируются с важными событиями в истории Земли: с крупными трансгрессиями и регрессиями, со сравнительно короткими временными интервалами "великого мора" и обновления фауны. Как видно, по продолжительности циклам Штилле должны соответствовать глобальные перерывы 3-го ранга. Вместе с тем, по временному фактору они отвечают продолжительности перерывов 3-го ранга как средняя величина (40–45 млн. лет от интервала 22,5–90,0 млн. лет); т.е., они включают от 0,5 до 2 циклов Штилле. Очевидно, существует предпосылка разделения этого цикла (и перерывов) на два самостоятельных цикла [3]: 45,0–90,0 млн. лет

– 3-го ранга (от $\frac{1}{4}$ до $\frac{1}{2}$ галактического года); 22,5–45,0 млн. лет – 4-го ранга (от $\frac{1}{8}$ до $\frac{1}{4}$ галактического года). Далее предлагается после циклов в 45 млн. лет переходить не к цикличности в 3–5 млн. лет [7], а как в нашей семиранговой классификации, выделять циклиты и межформационные перерывы продолжительностью 22,5–10,0 млн. лет – 5-го ранга и 10–1 млн. лет – 6-го ранга. Необходимость их выделения очевидна, поскольку они отвечают уровню формаций и рядов формаций в иерархической структуре осадочного чехла древних платформ. Наконец, выделяются циклиты и перерывы 7-го ранга продолжительностью менее 1 млн. лет.

Предложенная авторами классификация перерывов не противоречит разработанной схеме иерархии цикличности в истории Земли С.А.Афанасьевым [9], который выделяет 22 полных геологических эр или циклов четвертого класса продолжительностью 200 млн. лет каждая со средней длительностью $205 \pm 6,9 t$ (где t – квантиль нормального распределения) со снижением продолжительности от 220,4 до 189,4 млн. лет. В осадочном чехле древних платформ фактически самыми крупными циклами являются именно эти последние циклы четвертого класса. Исходя из методических и рабочих соображений эту цикличность и соответствующую ей этапность осадочного породообразования мы именуем первым рангом. Им соответствуют глобальные перерывы 1-го ранга нашей классификации [3].

Предложенная классификация находится в удовлетворительном соответствии со структурной иерархией основных геологических циклитов, предложенной В.Т.Фроловым [10]: 20 рангов цикличности объединены этим автором в 8 порядков (диапазонов) – от микро- и минициклитов 1-го и 2-го порядков (сезонная ритмичная слоистость, варвы и др.) до супергигациклитов 8-го порядка, соответствующих по продолжительности от уровня трех галактических лет до уровня продолжительности археогей, протогей, неогей и даже земной коры в целом (от 1500 млн. лет до 4500 млн. лет).

Пирит как индикатор цикличности и перерывов в осадконакоплении

Естественно предположить, что наиболее информативными среди перечисленных минералов могут быть пирит и марказит, которые, как уже указывалось, являются "сквозными" для разновозрастных пород осадочного чехла Воронежской антеклизы и ее кристаллического фундамента. Следует подчеркнуть, что среди изученных образцов марказита не оказалось. Все сульфиды по внешним признакам – морфологии, цвету и т.д., относимые первоначально к марказиту, при рентгеновском изучении оказались пиритом. Типоморфные особенности этого минерала будут описаны ниже.

Пириту посвящено колоссальное количество работ, что обусловлено его исключительно широким распространением в природе, а также способностью

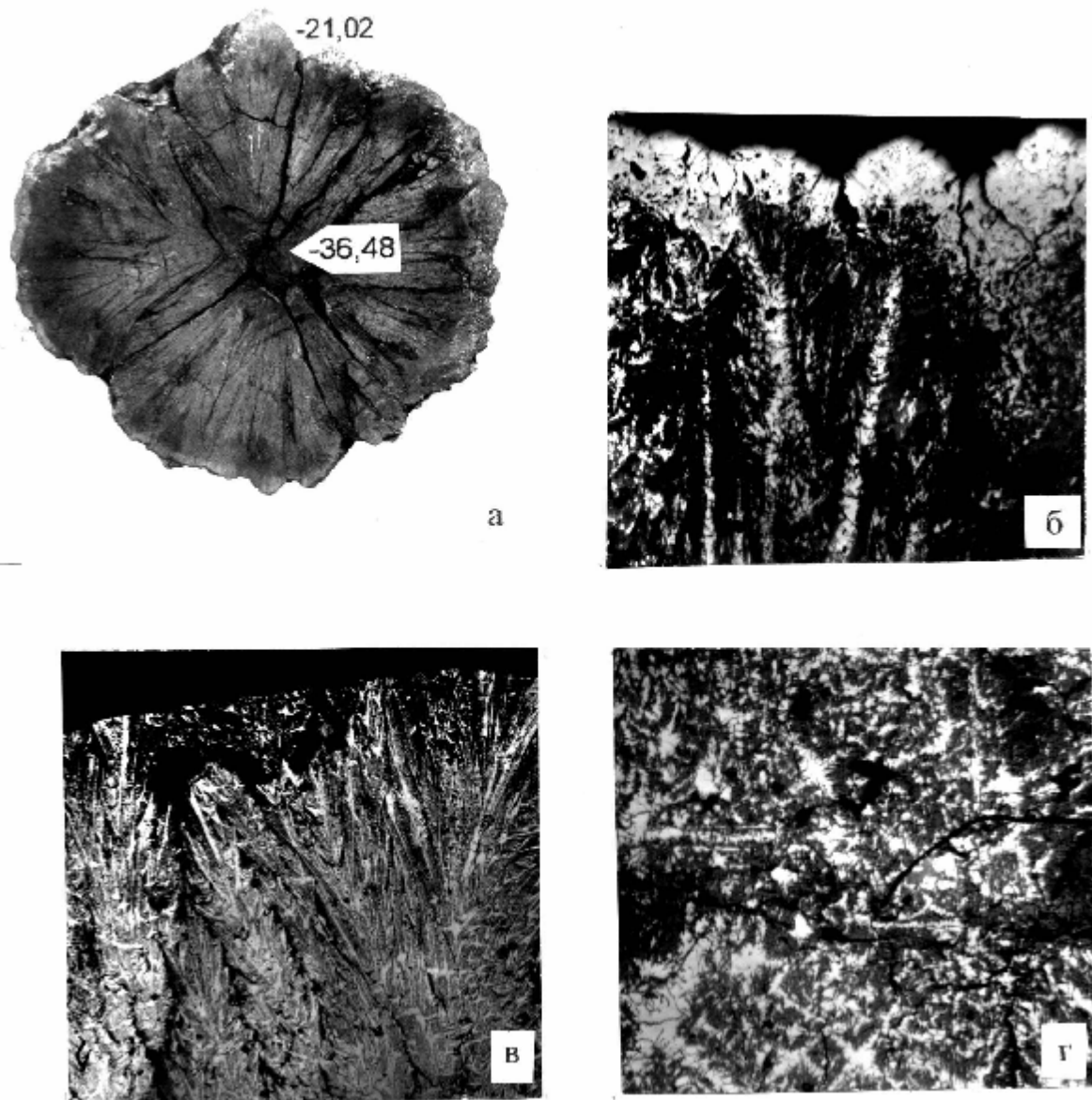


Рис. 1. Радиально-лучистая конкреция пирита: а – срез с клиновидными, выклинивающимися к центру кристаллами (нат. величина); б, в, г – дендритовидное строение периферийной (б, в) и тонкозернистое "скелетовидное" центральной (г) частей конкреции (полиров. шлиф, ув. 36,5). Показано распределение изотопов серы. (Латненский карьер, верхний мел)

этого минерала нести информацию об условиях своего происхождения. Вместе с тем, тематический анализ публикаций показывает, что в наименьшей степени освещены типоморфные признаки осадочного пирита. Проведенные авторами исследования показали, что пириты Воронежской антеклизы и других территорий Русской платформы с одной стороны отличаются ярко выраженной неоднородностью строения, химического состава, морфоструктурных особенностей и, вместе с тем, обладают определенным набором отличительных свойств, позволяющих использовать их в качестве минерала-индикатора разновозрастных отложений региона. Сульфид железа формирует конкреции (нодулы, стяжения) в глинах, песчаниках и других породах, а также биоморфозы по растительным остаткам и морской фауне. Конкреции пирита, как правило,

представляют собой шаровидные образования диаметром от 1 до 10 см. Встречаются сложные конкреции в виде сростков шаровидных агрегатов. В срезе большинство из них имеют радиально-лучистое и концентрически зональное строение.

Радиально-лучистые конкреции встречаются преимущественно в глинистых породах (Латненский и Павловский карьеры). Внешняя часть таких образований сложена крупными (до 5 мм) копьевидными пирамидальными кристаллами. На изломе они латунно-желтого цвета. В полированных шлифах видно, что кристаллы имеют дендритовидное строение и к центру конкреции выклиниваются. Внутренняя зона нередко сложена тонкодисперсным пиритовым материалом с намечающимися гранными формами (рис. 1, а - г).



Рис. 2. Концентрически зональная конкреция пирита: а – срез (нат. величина); – строение внешней - б и центральной - в частей, темное – кварц; в самом центре - "расщепленный" обломок обуглившейся древесины (полир. шлиф, ув. 9 и 36,5). Показано распределение изотопов серы ($\delta^{34}\text{S}$) по зонам. (Лебединский карьер, верхний мел)

Концентрически зональные конкреции пирита свойственны песчанистым породам (Лебединский карьер). Поверхность их часто бугристая с отдельными головками кубических кристаллов и их скоплений. Неоднородное строение нодулей обусловлено неравномерным распределением в породе пирита, который образует "сплошные" концентрические зоны, толщина которых увеличивается от центра к периферии. Центральная часть конкреции и промежутки между "сплошными" зонами сложены пиритом, цементирующим обломочный материал вмещающей породы. Последний представлен, как правило, кварцем, в небольших количествах зернами магнетита, ильменита и обуглившейся древесиной (рис. 2, а - в).

Сливные стяжения пирита (в редких случаях со скорлуповатой отдельностью) однородные очень плотные и крепкие образования. По нашим наблюдениям они представляют собой полные псевдоморфозы по ископаемой древесине. Форма стяжений самая разнообразная, размеры – от нескольких сантиметров до одного метра в поперечнике (юрские отложения, Лебединский карьер). К стяжениям отнесены также сливные слоистые образования пирита, развитые в базальном горизонте на границе джеспилитов и девонских морских отложений (Михайловский карьер). Слои сложены разнозернистым пиритом (рис. 3, а - в). Биоморфозы пирита по аммонитам представлены двумя разновидностями: легкими пористыми (юрские отложения – г. Бронницы Московской области) и плотными монолитными (юрские отложения – г. Михайлов Рязанской области, с. Дубки Саратовской области, меловые отложения – г. Ульяновск). В первой разновидности в псевдоморфозах наблюдается внешняя арагонитовая оболочка. Изнутри она, а также и внутренние перегородки обрастают тонкозернистым пиритом, сменяющимся в сторону полости "щетками" кристаллов. Во второй разновидности монолитные псевдоморфозы полностью замещают раковину, сохраняя лишь рисунок ее внешнего строения (рис. 4, а, б). В породах фундамента пирит, как правило, представлен кристаллическими формами и образует прожилки различной мощности (рис. 5, а, б). Пиритизация кремнисто-железистых осадков в процессе формирования джеспилитов протекала на стадии диагенеза [11]. Однако дендритовые образования пирита, приуроченные к плоскостям сланцеватости в черных сланцах курской и оскольской серий, свидетельствуют о его образовании и на более поздних стадиях литогенеза.

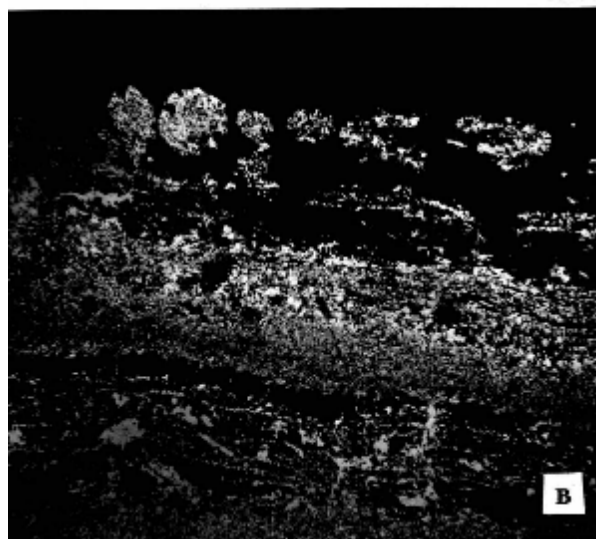
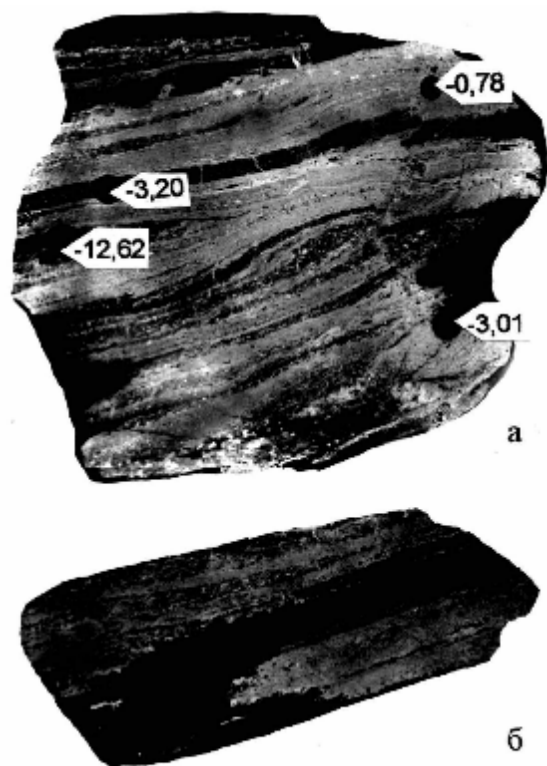


Рис. 3. Сливные слоистые стяжения пирита: а – прослой сульфида сложены разнозернистыми агрегатами, полированный штуф (уменьшено в 1,5), показано распределение изотопов серы; б – обломок джеспилита с прослоями пирита (нат. величина); в – внутреннее строение – белое – тонкозернистый сливной пирит, темное – джеспилит (полир. шлиф, ув. 36,5). (Михайловский карьер, девон)

Изучение пиритовых конкреций под электронным микроскопом, проведенное Е.А.Жегалло (Палеонтологический институт РАН), подтвердило их неоднородное строение. Оказалось, что внутренние зоны радиально-лучистых нодулей сложены кубическим пиритом, внешние – агрегатами тонко-

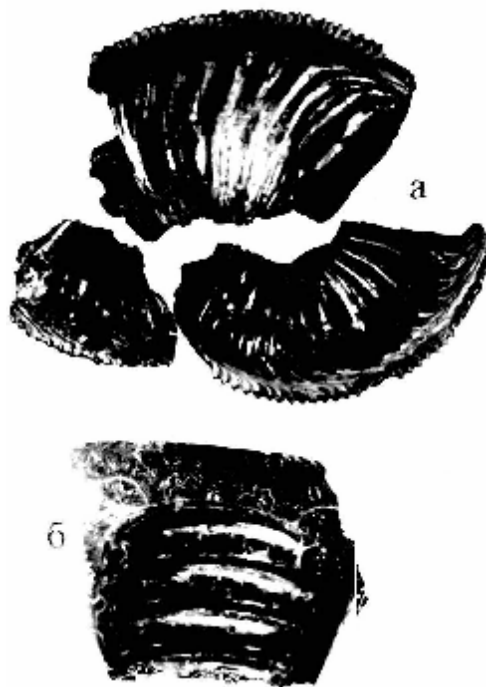


Рис. 4. Обломки пиритизированных раковин аммонитов: рыхлые – г. Бронницы, юра (а) и монолитные – г. Ульяновск, нижний мел (б); псевдоморфозы (увеличено в 2 раза)

пластинчатых дендритовидных выделений, размерность которых к поверхности конкреции уменьшается (рис. 6, а - г). Кристаллы пирита также неоднородны. В них отмечают полости, выполненные пористыми агрегатами, обнаруживающими при большом увеличении микробальные формы (рис. 7, а - г).

В числе типоморфных признаков для разновозрастных сульфидов железа Воронежской антеклизы важнейшими являются распределение в них изотопов серы и химический состав. В отдельных случаях устанавливаются также структурно-кристаллографические отличия минералов.

Отчетливым индикатором возрастного ранжирования пиритов является закономерное варьирование $\delta^{34}\text{S}_{\text{пир.}}$ (‰) как в пределах отдельных конкреций, так и в зависимости от их возраста (табл. 1). В подавляющем большинстве центральные части конкреций имеют более легкие (относительно периферийных зон) значения изотопного состава (рис. 1 а; 2 а). Однако наблюдаются и обратные случаи. Различия $\delta^{34}\text{S}_{\text{пир.}}$, как правило, коррелируются с размерами конкреций и достигают в изученных образцах 15-28 ‰. Для сравнения приводятся данные для десятисантиметровой концентрически зональной конкреции из верхнемеловых мергелей (Лебединский карьер) [12]. По своему строению она близка к конкреции, приведенной на рис. 2, при этом разница в значениях $\delta^{34}\text{S}_{\text{пир.}}$ для центральной и периферийной зон в ней составляет 45 ‰. Одновременно отмечается небольшое облегчение изотопа серы во внешней кайме конкреции. Изотопные вариации поперек больших (до 14 см) пиритовых нодулей современ-

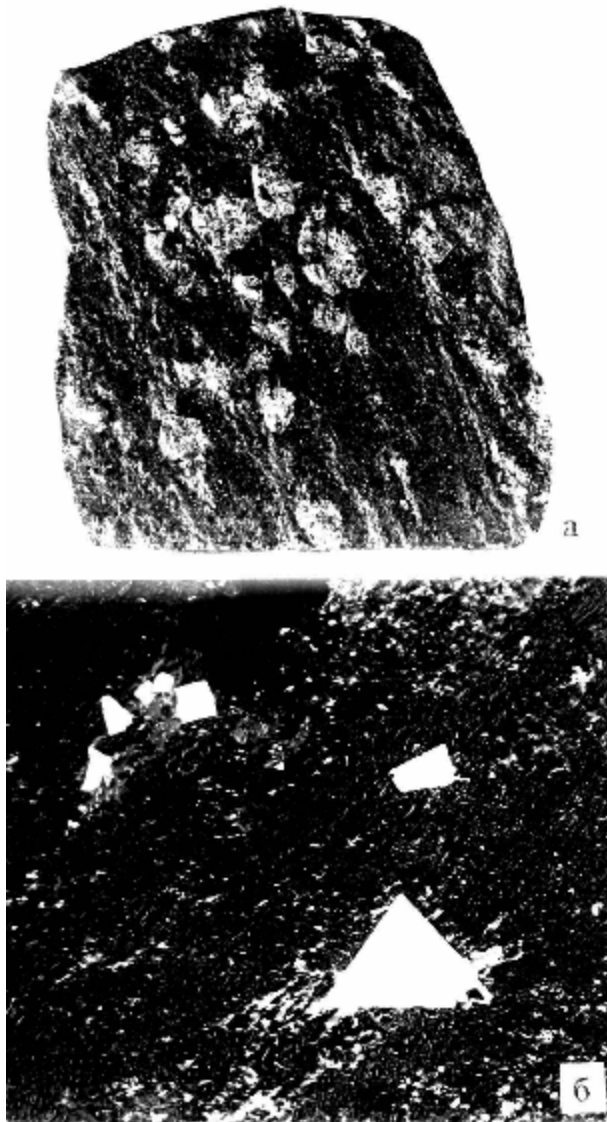
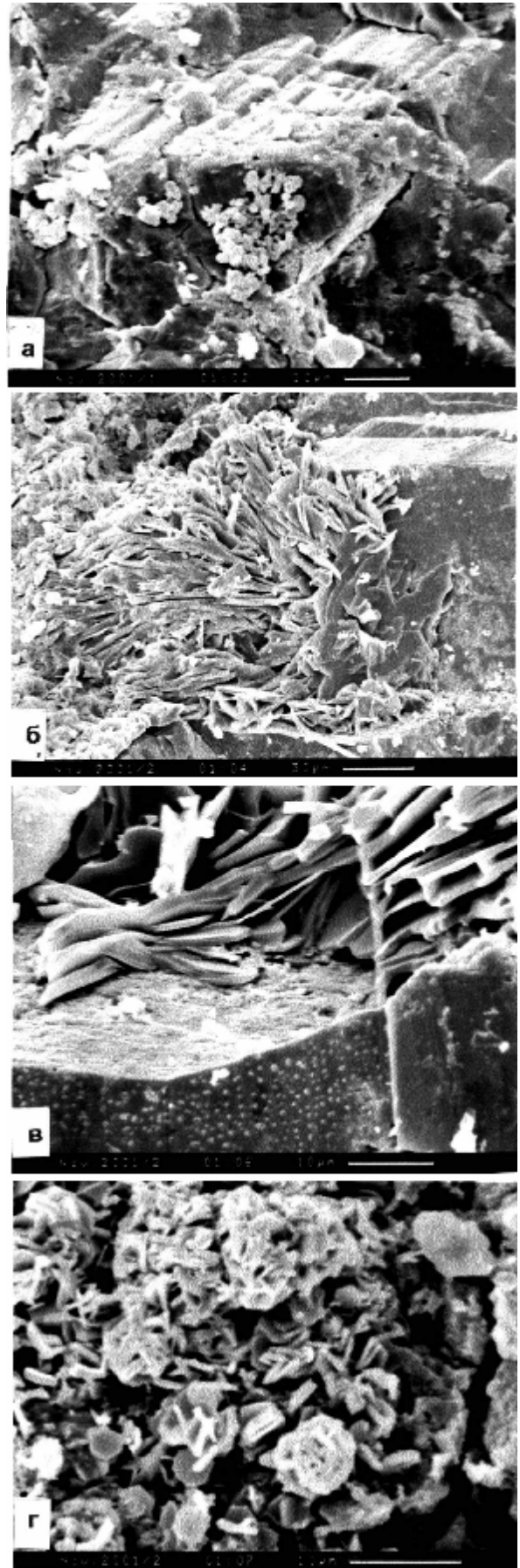


Рис. 5. Кубические кристаллы пирита (светлое) в железистом кварците: а – штуф, нат. величина; б – полир. шлиф, ув. 36,5. (Михайловский карьер)

ных морских осадков достигают 17 %. В одних образцах наблюдается облегчение серы от центра к краевой его части, в других - обратная картина, но с промежуточной "облегченной" зоной [13]. Для сливных однородных стяжений, образующих псевдоморфозы по ископаемой древесине, независимо от их размеров, вариации изотопного состава сульфидной серы относительно не велики и не связаны с размещением (центр, периферия) точек замеров. Результаты опробования караваеобразного стяжения размером 23 x 13 x 10 см из кровли юрских глин

Рис. 6. Изображение в СЭМ кристаллического (а) контакта кристаллического и дендритовидного (б, в) и детали дендритовидного (г) пиритов соответственно из внутренней и внешней зон пиритовой конкреции. (Павловский карьер, девон)



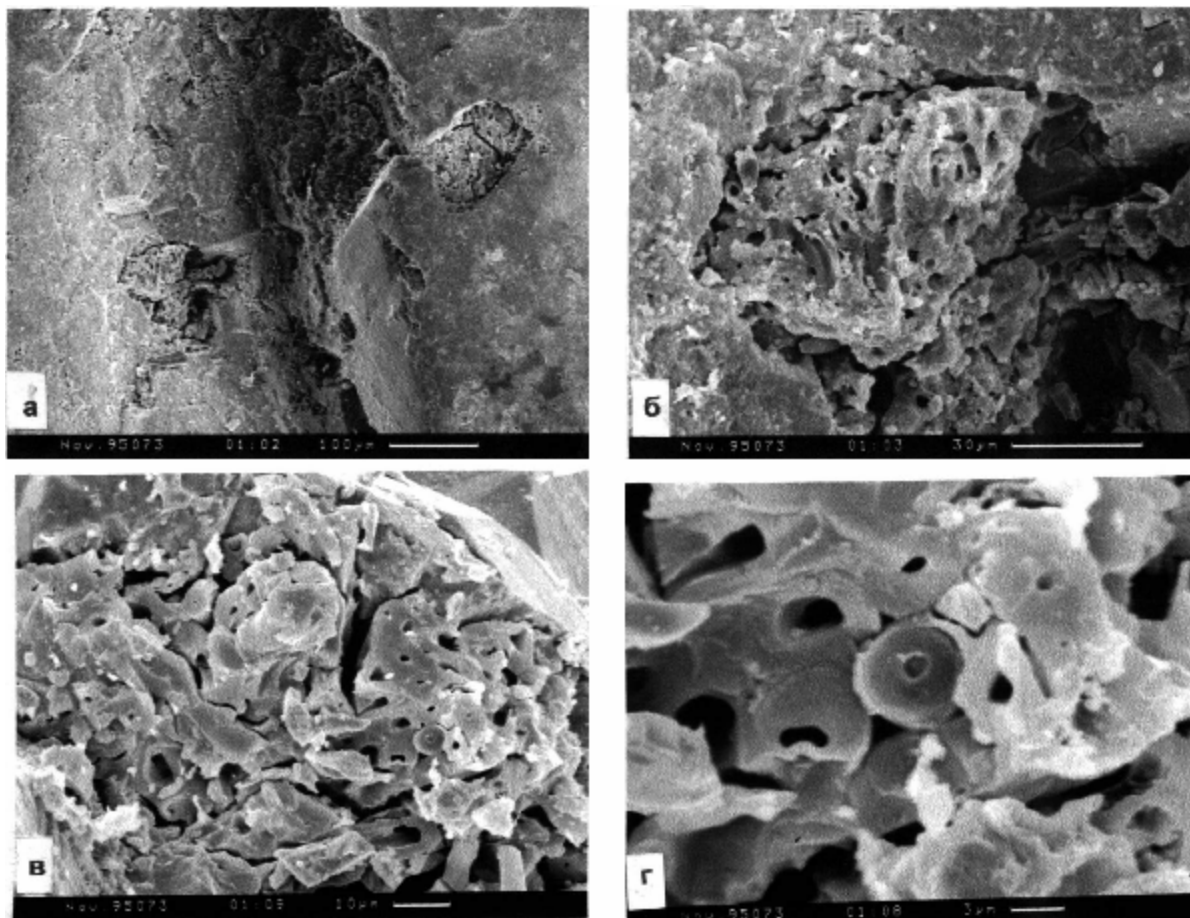


Рис. 7. Изображение в СЭМ полостей в кристаллическом пирите, выполненных его минерализованными бактериальными формами (а – общий вид, б, в, г – последовательное увеличение микробных форм пирита). (Павловский карьер, девон)

Лебединского карьера приведены в табл. 1 (обр. 2002/26). Более значительны они для сливных слоистых стяжений (рис. 3 а). Различаются рассматриваемые характеристики и для пиритовых прожилков из железистых кварцитов КМА. Внешние (прилегающие к породе) части прожилков, сложенные однородным тонкозернистым пиритом, относительно обогащены легким изотопом, обращенные в полость гранные формы – более тяжелым (табл. 1, обр. 95048).

Значение $\delta^{34}\text{S}_{\text{пир.}}$ уменьшается по мере омоложения возраста вмещающих сульфиды отложений (рис. 8). Для полноты картины по ряду геохронологических уровней привлекался литературный материал. Следует подчеркнуть, что изотопный состав пиритов палеозойских пород Русской платформы более представительен, чем для сульфидов отложений мезозоя. Практически в публикациях отсутствуют данные изотопных анализов пиритной серы по кайнозойскому разрезу.

В пиритах пород кровли кристаллического фундамента (железистых кварцитов) распределение $\delta^{34}\text{S}_{\text{пир.}}$ в изученных образцах меняется от +10,83 до -13,95 ‰ (в среднем - 2,82 ‰). При этом отдельные кристаллы (обр. 95035, 95047, 95047 а, б, в) содержат более облегченный состав серы, чем прожилки

(обр. 95048, 95049). В целом, для пород курской и криворожской серий (включающих наряду с другими породами джеспилиты) исследователями указываются значительные вариации изотопного состава серы в сульфидах – от +35,7 до -14,8 ‰ [14, 15, 16, 17].

Данные по изотопному составу серы диагенетических конкреций пирита из кровли кембрийских синих глин, а также ордовикских диктионемовых сланцев, глауконитовых и оболочковых песчаников Прибалтики, приведенные на рис. 6, заимствованы из работы В.И.Виноградова [12]. Для девонских базальных конгломератов Воронежской антеклизы (Павловский, Михайловский карьеры) значение $\delta^{34}\text{S}_{\text{пир.}}$ по нашим данным варьирует от +6,24 до -21,43 ‰ (среднее - -10,44 ‰). По сведениям Н.Д.Михайлова, Г.Д.Стрельцовой [18], Г.Э.Прозоровича и др. [19] несколько утяжеленный состав серы свойственен пиритам из карбонатных пород девона Припятского прогиба Белоруссии (табл. 1, рис. 8). Распределение изотопов серы в пиритах для нижнекарбонатов угленосных отложений рассмотрено на основании результатов наших исследований по Воронежской антеклизе, а также данных А.А.Мигдисова и др. [20], по г. Боровичи; Ф.Н.Чухрова и Л.П. Ермиловой [21] по г. Новомосковску. Варьиру-

Таблица 1

Изотопный состав $\delta^{34}\text{S}_{\text{пир.}}$ конкреций пирита из разновозрастных пород Воронежской антеклизы (ВА) и других территорий Русской платформы, (аналитик Л.П.Носик, ИГЕМ РАН)

№ образца	Возраст вмещ. пород	$\delta^{34}\text{S}_{\text{пир.}}$ (центр)	$\delta^{34}\text{S}_{\text{пир.}}$ (внешн.)	Место отбора образца
1	2	3	4	5
2008	K ₂	-41,37	-37,13	ВА Павловский
2009	K ₂	-36,48	-33,45	- " -
2010	K ₂	-36,18	35,58	- " -
2011	K ₂	-37,31	-38,88	- " -
2012	K ₂	-39,29	-38,98	- " -
2007	K ₂	-36,82	-35,88	- " -
2007a	K ₂	не опр.	-37,37	- " -
Виноградов, 1980	K ₂	-31,6	-26,8	Донбасс
- " -	K ₂	-58	-13	ВА Лебединский
95017	K ₁	-36,48	-21,02	ВА Латненский
95017a	K ₁	-27,58	-16,33	- " -
95017б	K ₁	не опр.	-25,89	- " -
95063	K ₁	-36,93	-24,33	- " -
95069	K ₁	-26,13	не опр.	- " -
95040a	K ₁	-35,76	-30,44 -23,55	ВА Лебединский
95023	K ₁	-29,72	не опр.	- " -
2002/40	K ₁	Среднее по конкреции	-4,56(2)*	Ульяновск
95042	J	не опр.	-21,68	ВА Стойленский
95041	J	не опр.	-32,75	- " -
95040	J	-26,11	-21,74 -9,21	- " -
95065	J	-47,57	-19,26	- " -
95067	J	-32,32	-19,40	- " -
95026	J	-29,59	-19,62	ВА Лебединский
95027	J	не опр.	-27,18	- " -
2002/26	J	-24,13 -30,92 -27,44	-25,80 -30,46 -22,13	- " -
99003	J	не опр.	-34,52	- " -
2002/41a	J	Среднее по конкреции	-22,69(2)	Дубки (Саратовская область)
2002/42	J	Среднее по конкреции	-42,29(3)	Михайлов (Рязанская обл.)
2002/46-а	J	не опр.	-31,85	Бронницы
2002/46-б	J	не опр.	-31,76	- " -
2002/46-в	J	не опр.	-28,17	- " -
Виноградов, Кизи-Штейн, 1969	C ₂	среднее	-5,43	Донбасс
Кизильштейн, 1967	C ₂	среднее	-7,27	Донбасс
Панов и др., 1973	C ₂	среднее	-0,2(7)	Донбасс
99001	C _{1tl}	не опр.	-28,30	ВА
Чухров, Ермилова, 1973	C _{1h}	Среднее по конкреции	-0,84(5)	Новомосковск
- " -	- " -	- " -	-14,3(3)	- " -
- " -	- " -	- " -	-2,73(3)	- " -
- " -	- " -	- " -	-7,47(3)	- " -
- " -	- " -	- " -	-8,18(4)	- " -
- " -	- " -	- " -	-8,38(5)	- " -
- " -	- " -	- " -	-0,73(3)	- " -
- " -	- " -	- " -	+4,2(2)	- " -
- " -	- " -	- " -	-25,7(8)	- " -
- " -	- " -	- " -	-12,84(5)	- " -
2002/43	C ₁	-21,82 -28,74	-20,30 -20,36 -22,15	Боровичи
2002/44	C ₁	-16,72	-26,24	- " -
2002/45	C ₁	-1,71	-17,32 -14,42	- " -

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5
Мигдисов и др., 1974	C ₁	среднее	-10,5	- " -
2001	D	-14,70	-23,01	ВА Павловский
95004	D	не опр.	-11,78	- " -
95010	D	не опр.	+6,24	- " -
95071	D	-31,67	-11,18	- " -
95073	D	-11,08	-10,06	- " -
95074	D	-16,45	-12,00	- " -
95060	D	не опр.	-8,62	ВА Михайловский
95059	D	не опр.	-10,39	- " -
95059/1	D	Среднее по конкреции	-4,88(4)	- " -
95058	D	не опр.	-5,69	- " -
95072	D	не опр.	-17,55	- " -
Прозорович и др., 1980	D	среднее	+5,37(3)	Припятский прогиб
Михайлов, Стрельцова, 1984	D	среднее	+2,0(7)	- " -
Виноградов, 1980	D	среднее	-21,8(14) -7,2(5)	Прибалтика
Виноградов, 1980	C	среднее	+8,3(8)	Прибалтика
95035	PR	не опр.	+0,72	ВА Стойленский
95048**	PR	+8,86	-6,17	ВА Михайловский
95049	PR	не опр.	+10,83	- " -
95047	PR	не опр.	-9,46	- " -
95471a	PR	не опр.	-13,89	- " -
95471б	PR	не опр.	-13,95	- " -
95471в	PR	не опр.	-9,48	- " -
Чухров и др., 1969	PR	среднее	-1,2(2)	КМА
Белевцев, Коптюх, 1974	PR	среднее	+14,2(10)	КМА, Криворожье

* В скобках указано количество определений

** Анализировались центральная и внешняя часть прожилка пирита

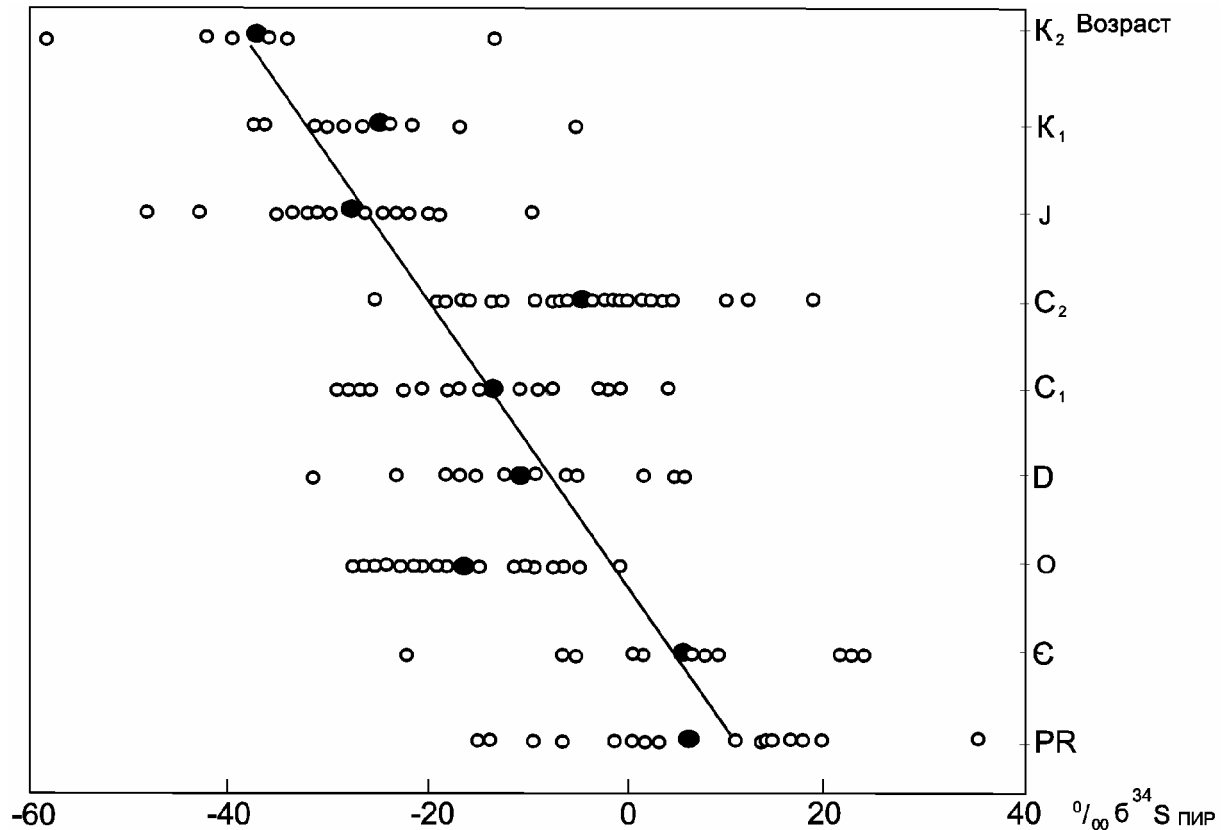


Рис. 8. Временной тренд изотопного состава серы в пиритах из разновозрастных отложений Воронежской антеклизы и других районов Русской платформы

вание $\delta^{34}\text{S}_{\text{пир.}}$ в отложениях среднего карбона показано на примере угленосных толщ Донецкого бассейна [22, 23].

Для пиритов, "маркирующих" юрско-меловой перерыв (Стойленский, Лебединский карьеры) колебания $\delta^{34}\text{S}_{\text{пир.}}$ составляют от $-47,57$ до $-9,21$ ‰ (среднее $-26,6$ ‰). Для сравнения были проанализированы пиритизированные раковины аммонитов из морских юрских глин различных районов Русской платформы (табл. 1: обр. 2002/41а, 2002/42 – а, б, в). В верхнеаптско-нижнеальбском базальном горизонте (Латненский, Лебединский карьеры) изотопный состав серы в изученных пиритах колеблется в интервале от $-36,93$ до $-21,02$ ‰ (среднее $-28,8$ ‰). В пиритовой псевдоморфозе по аммониту готеривско-баремского возраста (г. Ульяновск) его значение составляет $-4,56$ ‰. Для верхнего мела (базальный горизонт между кристаллическим протерозойским фундаментом и туронским белым песчистым мелом, Павловский карьер) отмечается наиболее облегченный и ровный (от $-41,37$ до $-33,45$ ‰) состав серы среди пиритов изученных разновозрастных отложений рассматриваемого стратиграфического разреза. Однако следует отметить, что были изучены небольшие (в среднем около 2-3 см в поперечнике) шаровидные конкреции, что, по-видимому, и сказалось на сравнительно незначительной вариации изотопного состава. Как было сказано выше, В.И.Виноградовым [12] для десятисантиметровой конкреции из основания турон-коньякских мергелей Лебединского карьера установлен "разброс" между крайними значениями $\delta^{34}\text{S}_{\text{пир.}}$ от -13 до -58 ‰, при относительно плавном изменении вдоль поперечного среза конкреции. Близкие изотопные значения получены этим же автором для пиритов этого же возраста из отложений Донбасса (табл. 1).

Рассматривая полученный временной тренд поведения изотопного состава серы пиритов, следует отметить, с одной стороны, общую прямолинейную его направленность (в том числе и для крайних значений) в сторону "облегчения" по мере уменьшения возраста вмещающих пород, и с другой – волнообразный характер средних значений $\delta^{34}\text{S}_{\text{пир.}}$ в разновозрастных отложениях изученного стратиграфического разреза (рис. 8). Очевидны также значительные отклонения величин $\delta^{34}\text{S}_{\text{пир.}}$ в изученных разновозрастных сульфидных железных отложениях от среднего изотопного состава пиритной серы в осадочном чехле Русской плиты и Русской платформы в целом, соответственно $-8,5$ ‰ [24] и $-11,7$ ‰ [25].

Вариации изотопного состава серы в пространстве и времени хорошо изучены. Они определяются рядом причин: климатическими (гумидные, аридные) условия седиментации; фаціальными обстановками накопления с различными окислительно-восстановительными характеристиками, составом вод и количеством органического вещества; открытостью или закрытостью системы сульфатредукции; приуроченностью областей осадконакопления к различным тектоническим структурам (плат-

формам, складчатым областям, зонам коллизии или субдукции), составом и степенью метаморфизма вмещающих пород [20, 26, 27]. Скорость седиментации (в частности, поступление органического вещества в осадок), открытость или закрытость системы влияют на формирование пиритовых нодул, их размеры и распределение по площади конкреций изотопов серы [13]. Закрытые системы редукции сульфата морской воды характерны для прибрежных (около перерывных) обстановок с локальными обособлениями бассейнов и формированием застойных водоемов, в которых поступление органического вещества не отвечает скорости его бактериального потребления. Подобные обстоятельства приводят к обогащению восстановленных форм серы ее тяжелым изотопом.

Изменение $\delta^{34}\text{S}_{\text{пир.}}$ во времени связано с эволюцией климата и биосферы (развитием органической жизни), влияющих через органическое вещество осадков на перераспределение изотопного состава серы в осадочном чехле Русской платформы [24]. При этом дифференциация изотопного состава всех форм серы является не только направленной, но и ритмичной (волнообразной), что в свою очередь определяется цикличностью тектонических движений [28]. Широкий интервал $\delta^{34}\text{S}_{\text{пир.}}$ в сульфидных железных связывается с биогенным происхождением серы [29].

Закономерным образом меняется также для изученных разновозрастных сульфидов железа концентрация и распределение в них редких земель (REE), урана и тория. Распределение REE в пиритах имеет неровный зубчатый характер [6]. Устанавливаются определенные закономерности в поведении лантановидов по площади шаровидных конкреций. Как правило, их периферийные части имеют более высокие содержания REE чем центральные. При этом увеличение концентраций происходит преимущественно за счет тяжелых редких земель. Значительно реже отмечаются случаи с обогащением REE внутренних зон конкреций. В целом содержания редких земель в пиритах не велики и редко превышают 10-15 ppm. Исключения составляют отдельные образцы сульфидов из базальных девонских конгломератов Павловского и Михайловского карьеров. Концентрации REE здесь несколько выше, достигают в отдельных случаях 174,3 и 238 ppm. При близких средних содержаниях REE, обращает на себя внимание дифференциация легких REE_L и тяжелых REE_H с постепенным наращиванием концентраций REE_H по мере уменьшения возраста (от протерозойского до подземеолового) вмещающих сульфидов пород ($\text{REE}_L/\text{REE}_H$: 4,6 (PR) – 5,1 и 4,2 (D) – 3,8 и 3,7 (J) – 2 и 2,6 (K₁) – 1,7 (K₂). Особенно показательны различия в распределении лантановидов в породах из базальных горизонтов девонских и верхнемеловых отложений единого разреза Павловского карьера, залегающих в обоих случаях на размытой поверхности кристаллического фундамента (рис. 9 а). При общей линейной корреляции легких и

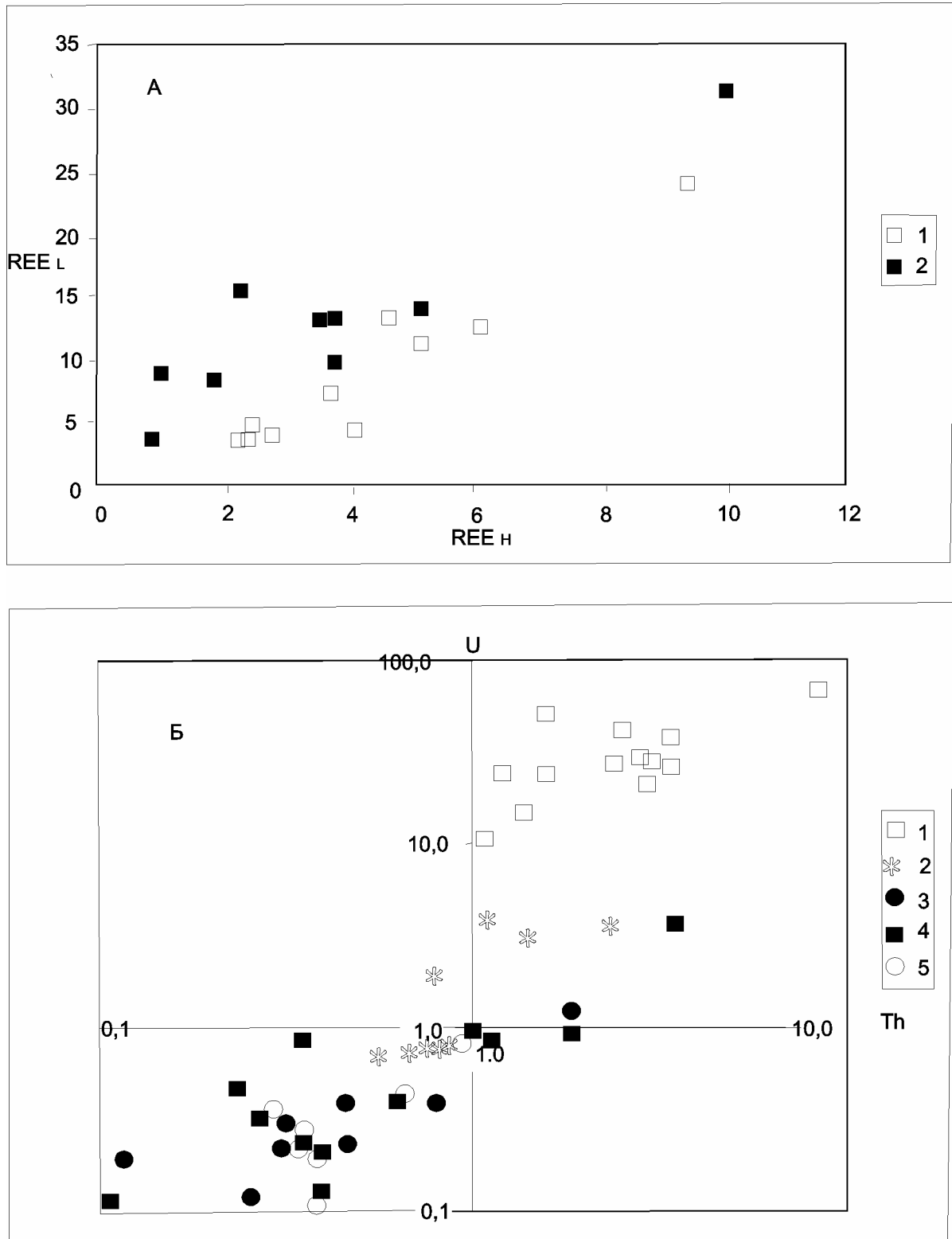


Рис. 9. Распределение редких земель, урана и тория в пиритах из разновозрастных пород Воронежской антеклизы: а – соотношение REE в пиритах базальных конгломератов позднемелового (1) и девонского (2) возрастов Павловского карьера; б – соотношения урана и тория в пиритах из верхнемеловых (1), нижнемеловых (2), юрских (3), девонских (4) и протерозойских (5) пород

тяжелых REE на графике распределения они формируют обособленные поля, определяемые различными величинами их отношений (в среднем соответственно около 4,2 и 1,7). Редкие земли в изученных пиритах на фоне вмещающих пород характери-

зуются минимальными концентрациями. В осадочных породах их содержание варьирует от 80 до 6777 ppm. Однородный (без терригенных примесей) состав изученного материала конкреций свидетельствует о сорбционном и частично структурном харак-

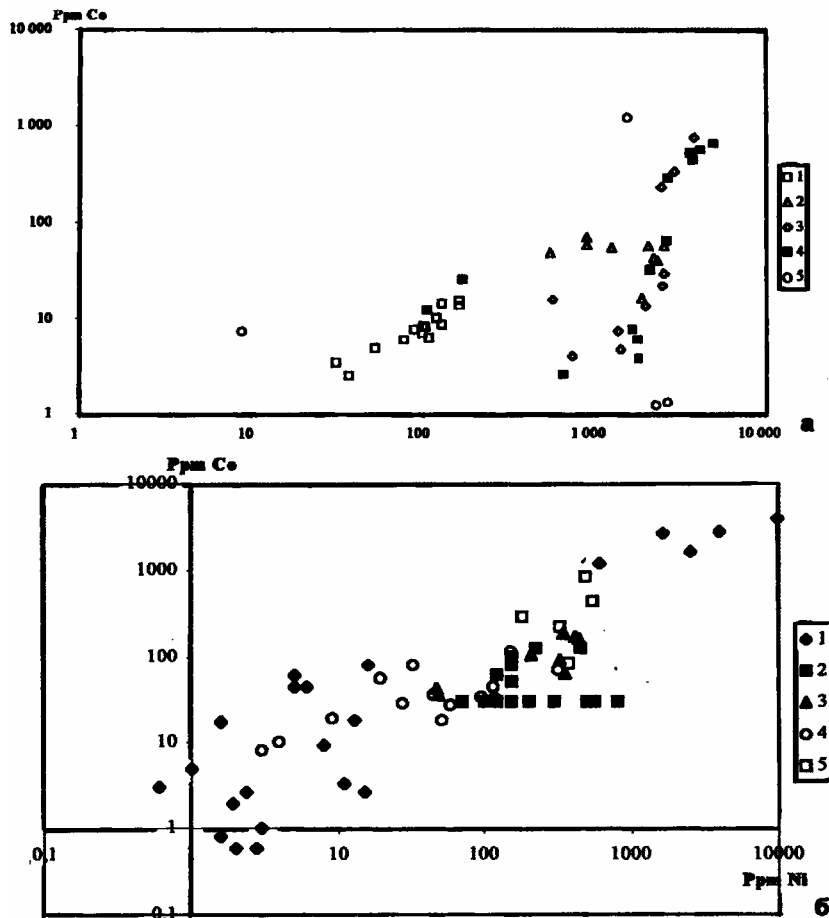


Рис. 10. Распределение кобальта и никеля в пиритах из разновозрастных пород Воронежской антеклизы (а) и других районов Русской платформы (б): а – пириты из пород позднемелового (1), раннемелового (2), юрского (3), девонского (4), протерозойского (5) возрастов; б – пириты из пород протерозойского (1 – Украинский щит, Рябоконец, 1983), девонского (2 – Припятская впадина, Михайлов, Каган, 1981), карбонового (3 – Донбасс, Кузнецов, Галий, 1984), кембрийского (4) и вендского (5 – Прибалтика, Битюкова, 1981) возрастов

пород (Th/U: 1,59 (PR) – 2,3 и 0,99 (D) – 1,5 (J) – 0,88 и 0,43 (K₁) – 0,1(K₂). Таким образом, в возрастном отношении ураном и торием относительно обогащены самые молодые (позднемеловые) из изученных сульфидов. Содержания U здесь достигает 64, а Th – 8,3 ppm. Особенно наглядны рас-

тере входящих в них REE, урана и тория. Дифференциация микроэлементов, в частности лантаноидов, в разновозрастных сульфидах, по-видимому, обязана составу вмещающих их отложений [30]. Распределение и изменение во времени содержаний REE в породах осадочного чехла Русской платформы в значительной степени определялось историей тектоно-климатического развития и составом пород областей сноса [24, 31]. Процессы выветривания способствовали разделению лантаноидов, с обогащением их легкой группой обломочного материала, тяжелой – речных вод, обуславливая таким образом геохимическую специфику пород областей питания [32]. Содержание урана и тория в пиритах (за исключением позднемеловых), также значительно ниже, чем во вмещающих породах. Последние содержат 0,87-11 ppm урана и 0,51-20 ppm тория. Значительно отличаются значения торий-урановых отношений рассматриваемых образований. В породах эти отношения составляют обычно 3-5, в пиритах – не превышают 3 и значительно ниже, что особенно свойственно минералам, образованным в восстановительной обстановке.

Распределение урана и тория в пределах конкреций неравномерно, их концентрация в центральных частях пиритовых нодулей больше, чем в периферийных. Также как и для REE, в изученном стратиграфическом разрезе устанавливается "временная дифференциация" урана и тория с увеличением доли урана по мере уменьшения возраста вмещающих

рассматриваемые различия для пиритов верхнемеловых и девонских отложений Павловского карьера. В целом поведение урана и тория во временном тренде обнаруживает близкую к прямолинейной тенденцию (рис. 9 б).

Геохимическими индикаторами пиритов являются содержания кобальта и никеля, а также их отношения. Наблюдаются тенденции в перераспределении Co и Ni в отдельных конкрециях, а также в зависимости от возраста вмещающих сульфиды отложений. По площади нодулей перераспределение кобальта и никеля часто сопровождается относительным обогащением их центральных частей никелем. Разновозрастные пириты Воронежской антеклизы на графике образуют поля, определяемые, с одной стороны, содержанием рассматриваемых элементов, а с другой – их соотношением (рис. 10 а). В прямолинейной зависимости последовательно располагаются пириты с Co/Ni = 0,06 – 0,11 и увеличивающимися с возрастом концентрациями. По краям тренда размещаются пириты позднего мела и девона (Павловский карьер). К его средней части приурочены сульфиды раннего мела (Лебединский карьер) и юры (Стойленский карьер). Отдельное поле занимают пириты с Co/Ni = 0,003 – 0,03 юры (Лебединский карьер) и девона (Михайловский карьер). Наибольший разброс обнаруживают пириты из протерозойских пород фундамента антеклизы. Особенно информативными оказались сульфиды железа из туронского и живетского базальных горизонтов

единого разреза Павловского карьера. При неодинаковых (соответственно 0,08 и 0,11) отношениях Co/Ni , разница концентраций этих микроэлементов в них еще более разительна (почти в 30 раз) и составляет в среднем: $Co - 8,1$ и $278,5$; $Ni - 100$ и 2690 ppm. Содержание кобальта во вмещающих осадочных породах значительно ниже и колеблется от 0,9 до 38, чаще всего не превышая 10 ppm, никеля – от 0 до 731 при обычных его количествах в единицы и десятки ppm.

Обобщение литературных данных по распределению кобальта и никеля в диагенетических пиритах из разновозрастных палеозойских пород и кристаллического фундамента некоторых других районов Русской платформы обнаруживает близкую к рассмотренной выше картину (рис. 10 б). При общей линейной корреляции рассматриваемых микроэлементов наибольший "разброс" свойственен пиритам из пород кристаллического фундамента, в то время как сульфиды отложений венда, кембрия, девона и карбона формируют относительно обособленные поля, отличающиеся как по концентрациям Co и Ni , так и по значениям их отношения. Самым высоким $Co/Ni = 0,3 - 11,8$ (среднее - 4,45) характеризуются пириты кристаллических сланцев фундамента Украинского щита [17]. Типична корреляционная зависимость между содержаниями Co и Ni для пиритов разреза нормально-морских отложений венда ($Co/Ni = 1,0$) и кембрия Прибалтики: нижний кембрий ($Co/Ni = 1,1$), средний кембрий ($Co/Ni = 2,4$) [33]. В пиритах из терригенных и карбонатных пород девона осадочного чехла Припятской впадины в Белоруссии Co/Ni колеблется от 0,04 до 0,5 (среднее 0,3) [34]. Кобальт-никелевое отношение в раннедиагенетических пиритах из песчано-глинистых угленосных отложений Донбасса варьирует от 0,3 до 0,9 (среднее 0,5) [35, 36]. Таким образом, намечается определенная тенденция в распределении кобальта и никеля в пиритах из разновозрастных отложений Воронежской антеклизы и Русской платформы в целом. С увеличением возраста вмещающих сульфиды пород соотношение кобальта и никеля в пиритах меняется в сторону увеличения концентраций кобальта. Геохимии никеля и кобальта в пиритах различного генезиса посвящена обширная литература. Установлен изоморфизм Fe , Co и Ni в дисульфидах с пиритным типом структуры. В подтверждение приводится факт наличия в природе целой группы минералов с общим названием бравоит $(Fe, Co, Ni)_2S_2$, в которой пирит является одним из крайних членов этого ряда [37]. Отношение Co/Ni рассматривается как инструмент в решении некоторых проблем рудогенеза. В частности указывается, что в вулканогенных пиритах это отношение превышает 5-10, что определенно больше, чем для гидротермальных и осадочных пиритов. Более того, на основе кобальт-никелевого отношения строятся стадийные модели месторождений [38]. По поводу источника кобальта и никеля в пиритах, а, следовательно, и обоснования их как типоморфных призна-

ков, единого мнения нет. Большинство исследователей микроэлементный состав пиритов из осадочных пород связывают с составом вмещающих пород [39]. В пользу этого говорят данные, приводимые по пиритам Донецкого бассейна. В осадочно-диагенетических пиритах из угленосных отложений карбона отмечаются минимальные содержания микроэлементов (в том числе Co и Ni) и иные корреляционные связи между ними по сравнению с жильными гидротермальными пиритами [36].

В изученных пиритах различаются концентрации и других микроэлементов. Наряду с возрастными намечаются и пространственные закономерности в распределении отдельных микроэлементов [30]. В частности, пириты пород Павловского карьера характеризуются относительно повышенными концентрациями и большей частотой встречаемости таких микроэлементов, как золото, серебро, медь, платина, палладий. В свою очередь, также неодинаковы концентрации и распределение этих минералов в пиритах из разновозрастных базальных конгломератов Павловского карьера. В сравнении с меловыми, девонские пириты имеют более значимые концентрации большинства изученных микроэлементов. Резко отличны рассматриваемые пириты по содержанию серебра и золота, между которыми отсутствует обычно свойственная им корреляционная связь. Это может свидетельствовать о частично самостоятельном возрастном их распределении, а также о различной пробности самородного золота, входящего в состав поздне меловых и девонских пиритов. В молодых пиритах золота мало и оно низкой пробы (рис. 11). Косвенным подтверждением неодинакового поведения Au и Ag служат их взаимоотношения с Cu . И в поздне меловых, и в поздне девонских пиритах отсутствуют корреляционные связи между серебром и медью. При этом древние сульфиды относительно более медистые (рис. 12 а). Иная картина взаимосвязи наблюдается между золотом и медью. Можно предположить, что частично медь входит в состав самородного золота тех и других пиритов (рис. 12 б). Различаются рассматриваемые девонские и меловые пириты и по содержанию в них платины и палладия, соответственно $Pt - 0,446$ и $0,030$, $Pd - 0,611$ и $0,226$ ppm соответственно. Содержания высокодисперсных платины и золота до 70 г/т каждого элемента в диагенетических пиритах из юрских глинистых сланцев Кавказа установлены А.Г. Жабиным и др. [40]. Особая роль в поступлении этих металлов в осадки отводится долгоживущим разломам. Считается, что пирит может сорбировать драгоценные металлы в момент и в любой период после своего образования [41]. Среди общих причин, влияющих на концентрацию микроэлементов в пиритах, называются их эффективное средство с серой, состав вмещающих пород и специфика геохимических процессов [39].

Характерными типоморфными признаками пирита являются особенности его кристаллического строения. Интенсивности основных рефлексов на

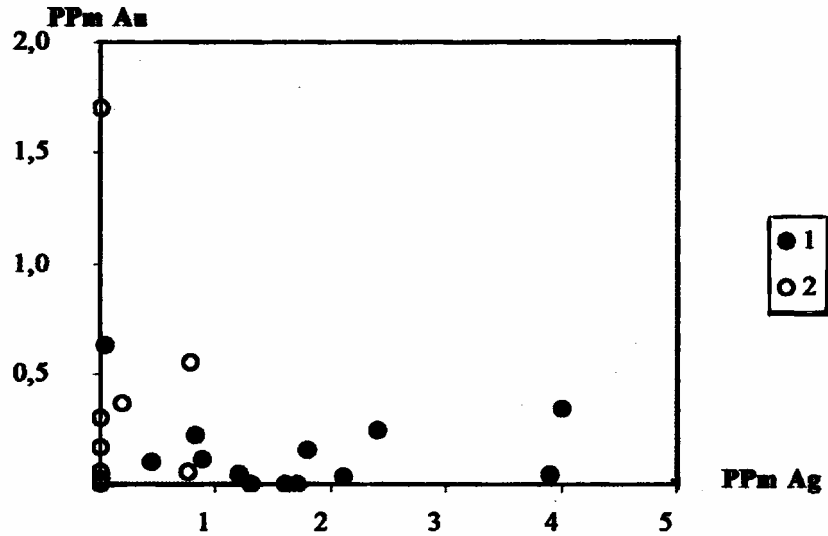


Рис. 11. Распределение золота и серебра в пиритах базальных конгломератов позднемелового (1) и девонского (2) возрастов Павловского карьера

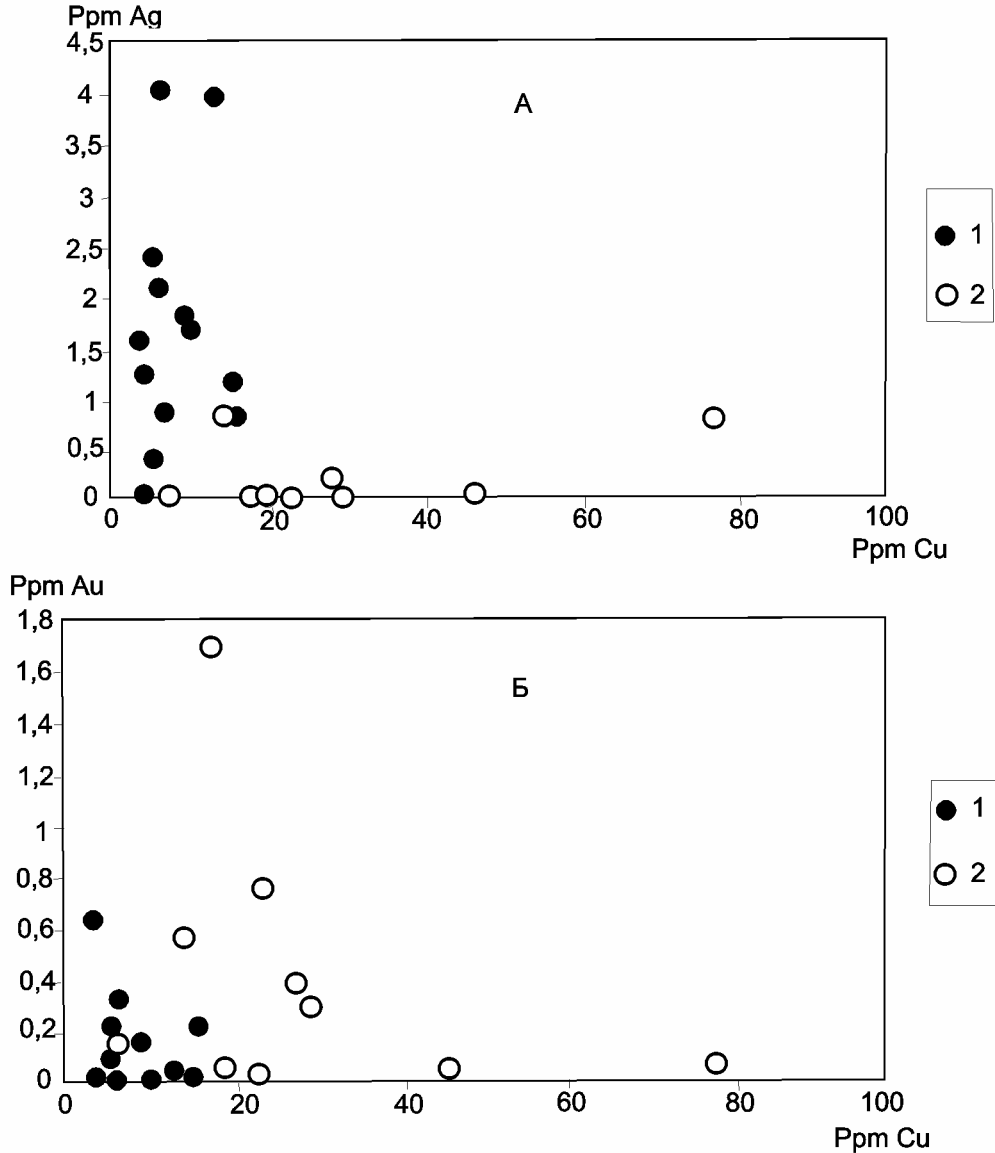


Рис. 12. Распределение серебра и меди (а), золота и меди (б) в пиритах базальных конгломератов позднемелового (1) и девонского (2) возрастов Павловского карьера

Таблица 2

Значения параметров элементарной ячейки пирита для центральной и внешней зон конкреций из разновозрастных отложений Воронежской антеклизы и некоторых других районов Русской платформы

Место отбора образца	а – центральная зона	а – внешняя зона
Латненский карьер (K ₁)	5,4174	5,4181
Орловская область (J ₃)	5,4044	5,4090
Боровичи (C ₁)	5,4186	5,4210
Павловский карьер (D)	5,4174	5,4182
Михайловский карьер (прожилок пирита в джеспилите – PR)	5,4166	5,4210

дифрактограммах вещества из внутренних зон конкреций, как правило, выше по сравнению с отражениями для их внешней оторочки, что, как известно, определяется степенью окристаллизованности минерала (более высокой для пирита центральной зоны конкреции). Исследования показали, что различны также параметры элементарной ячейки пирита внутренних и внешних частей шаровидных конкреций, от центра к периферии конкреции их значений возрастают. В этом же направлении увеличивается содержание мышьяка, что по мнению ряда исследователей может явиться причиной указанного явления.

Намечается тенденция в различии параметров элементарной ячейки разновозрастных пиритов (табл. 2). По данным Тойво Калласте [42] для диагенетических пиритов из пород венда, кембрия и ордовика Эстонии устанавливаются отклонения в параметрах элементарной решетки в обе стороны от нормального ($a = 5,415 - 5,420$). Увеличение наблюдается реже и связывается с изоморфной примесью мышьяка. Уменьшение параметра происходит при замещении пиритом марказита и зависит от содержания в минерале серы. Наблюдается распределение определенных структурных типов пирита по различным возрастным уровням. Индрек Таммейайд [43] для фрамбоидального пирита из глинистых осадков кембрия Эстонии определил заниженные относительно нормальных параметры его решетки ($a = 5,4152 - 5,4156$) и увязывает это с условиями формирования пиритовых фрамбоидов. На прямую связь параметров решетки пиритов с их осадочным, гидротермальным, скарным и др. происхождением указывают М.С.Шнайдер и др. [44] и И.В.Покровская и др. [45].

Другие минералы как индикаторы цикличности и перерывов

Фосфатным минералам и собственно самим фосфоритам (условиям их формирования и закономерностям размещения) Воронежской антеклизы и Русской платформы целом посвящена обширная литература. Наиболее полная сводка по фосфоритам Центрально-Черноземного района приведена в монографии А.Д.Савко и др. [2], где рассмотрены эпохи фосфатонакопления и геология фосфоритовых месторождений. В работе отмечается приуроченность фосфоритов и к базальным горизонтам различных ярусов. Наименее затронутым в литературе

оказался вопрос типоморфных признаков разновозрастных фосфоритов и их роль при распознавании перерывов в осадконакоплении.

Авторами изучались позднемерловские (сеноманские) фосфориты, имеющими наибольшее распространение в пределах рассматриваемого региона. Фосфориты формируют горизонтально залегающие пласты небольшой мощности, составляющей обычно первые дециметры. Они сложены желваками самой разнообразной формы и разных размеров, реже представляют собой "плиты" мощностью до 0,5 м. Внутренняя часть фосфоритов похожа на плотный среднезернистый песчаник буровато-серого цвета с желтыми обохренными пятнами и белыми включениями фрагментов раковин. Фосфориты насыщены хорошо окатанными песчинками кварца, часто великомерно отполированными с блестящей радужной поверхностью. Здесь же встречаются окатанные зерна и кристаллы ильменита и магнетита. Фосфаты цементируют всю породу, придавая ей каменистый облик и достаточно высокую твердость и плотность.

В химическом составе фосфоритов можно выделить четыре группы элементов, которые преимущественно входят в состав апатита, глины, тяжелых минералов и кварца. В состав апатита наряду с основными элементами (кальций, фосфор, фтор) входит и целый ряд микроэлементов: редкие земли, торий, уран, стронций, иттрий и другие. Содержание REE в изученных позднемерловских фосфоритах составляет 33 – 268 ppm, REE_L/REE_H колеблется от 3,93 до 13,64, что может являться их возрастной типоморфной особенностью. В качестве сравнения приведем данные В.М.Курше [46] по конкреционным фосфоритам лодеской свиты позднего девона Прибалтики. Сумма REE в них значительно выше: 993-1625 ppm, а отношение REE_L/REE_H не превышает 5,4. На высокие содержания REE в фосфатизированных остатках палеозойской ихтиофауны указывает А.М.Блох [47]. Интересно отметить, что наименьшие концентрации (0,44 %) свойственны костным остаткам рыб среднепермского возраста, а самые высокие (1,59 %) – среднедевонского. В целом наличие редких земель является характерной чертой фосфоритов, не образуя самостоятельных минералов они входят в кристаллическую решетку фосфата кальция [48].

Замечательной чертой геохимии изученных фосфоритов является относительно высокое содержание в них урана – 22-74 ppm (среднее 43,2) и низ-

кое тория – 0,31-5,5 ppm (среднее 0,85) и, соответственно, низкие значения торий-уранового отношения (в среднем 0,02). В целом для фосфоритов оно достигает 0,2, в единичных случаях – 1,5-3 [49].

Определенную закономерность в распределении некоторых микроэлементов и лантана в фосфоритах Центральных районов РСФСР в зависимости от их возрастного положения и циклов седиментации устанавливает А.П.Ясырев [50]. Интересны также его данные по содержанию в меловых и палеогеновых фосфоритах золота и серебра. Одновременно отмечается, что в ордовикских фосфоритах северо-западной части Русской платформы эти элементы отсутствуют [51]. В.А.Шатров и др. [52] рассматривают особенности распределения редкоземельных и малых элементов в сеноманских фосфоритах Воронежской антеклизы в зависимости от приуроченности последних к различным типам структур фундамента и сопровождающим их зонам повышенной проницаемости.

Из минералов гидрооксидов железа изучен гетит позднемеловых (сантонских?) глин района г. Острогоска. Минерал формирует небольшие (2-4 см в поперечнике) округлые конкреции с шероховатой коричневой внешней поверхностью и массивной или пористой охристой основной массой. На дифрактограммах материала, отобранного из внешних и внутренних частей конкреций фиксируются отражения, свойственные исключительно гетиту. Минералу свойственны более высокие в сравнении с изученными позднемеловыми пиритами содержания редких земель (23,9 ppm) и самые высокие концентрации урана (122,5 ppm) и тория (9,6 ppm). Обращают также на себя внимание повышенные (до 3,7 ppm) содержания золота.

Из этих же глин были изучены округлые карбонатные конкреции, близкие по размерам к стяжения гетита. Рентгеновский анализ показал, что они практически полностью состоят из кальцита, в виде незначительной примеси фиксируется мусковит. Отличительной чертой данного минерала являются самые высокие среди изученных минералов содержания редких земель (1090 ppm), при отношении $REE_L/REE_H = 32$, а также относительно высокие содержания урана (97) и тория (55 ppm). Для сравнения был изучен кальцит из железистых кварцитов КМА. Он оказался практически стерильным в отношении редких земель, урана и тория.

Таким образом, проведенные исследования показали, что ряд диагенетических минералов – пирит, апатит фосфоритов, гетит, кальцит из пород кристаллического фундамента и разновозрастных отложений чехла, фиксирующих циклиты и стратиграфические перерывы в осадочном чехле Воронежской антеклизы, характеризуются рядом отличительных особенностей. Установлено, что различным минералам из близких по составу и возрасту пород свойственны неодинаковые концентрации и набор микроэлементов. В свою очередь, одни и те же минералы из отложений различного возраста и состава нередко характеризуются отличительными типоморфными признаками, что создает основу для ис-

пользования их для целей корреляции. Принципиальными являются вариации изотопного состава серы, кобальт-никелевое отношение (пирит), распределение редких земель, урана и тория (все минералы). Предлагается рассматривать их в качестве минералов-индикаторов цикличности и стратиграфических перерывов в осадкообразовании Русской платформы в целом.

Авторы отдают себе отчет в том, что они не полностью ответили на стратегические вопросы, поставленные в начале статьи, но надеются, что проведенные исследования внесли определенный вклад в одно из корреляционных направлений в литологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рожков И.С., Никитин Н.М., Ясырев А.П. Новые данные о золотоносности осадочных толщ центральной части Русской платформы // Докл. АН СССР. -1967. - Т. 173, № 5. – С. 1156-1159.
2. Савко А.Д., Беляев В.И., Мануковский С.В. Фосфориты Центрально-Черноземного района. -Воронеж, 1994. – 183 с.
3. Сиротин В.И. Перерывы в осадконакоплении Воронежской антеклизы // Вестн. Воронеж. ун-та. Сер. геологическая. -1996. -№ 2. – С. 5-12.
4. Сиротин В.И., Бугельский Ю.Ю., Новиков В.М., Слуккин А.Д. Особенности изотопии серы, поведения лантаноидов и микроэлементов в пиритах и марказитах Воронежской антеклизы // Вестн. Воронеж. ун-та. Сер. геологическая. -2000. -№ (5) 10. – С. 47-51.
5. Сиротин В.И., Трегуб А.И., Ненахов В.М. Классификация и геодинамическая интерпретация перерывов в осадконакоплении Воронежской антеклизы // Литология и полезные ископаемые. –2000. -№ 2. - С. 181-191.
6. Шатров В.А., Бугельский Ю.Ю., Новиков В.М. и др. Распределение редкоземельных и малых элементов в диагенетических минералах железа Воронежской антеклизы // Вестн. Воронеж. ун-та. Сер. геологическая. -2001. -Вып. 11. – С. 77-83.
7. Хаин В.Е. Основные проблемы современной геологии (геология на пороге XXI века). – М., 1994. – 190 с.
8. Хаин В.Е. Крупномасштабная цикличность в тектонической истории Земли и ее возможные причины // Геотектоника. – 2000. - № 6. – С. 3-14.
9. Афанасьев С.П. Классификация циклов геологических процессов // Математические методы в геологии и горном деле: Тр. ВЗПИ, № 112. – М., 1978. – С. 133-177.
10. Фролов В.Т. Литология. Кн. 3. – М., 1995. – 352 с.
11. Рахманов В.П. О пиритах в железистых рудах Курской магнитной аномалии // Очерки по металлогении осадочных пород. -М., 1961. – С. 119-138.
12. Виноградов В.И. Роль осадочного цикла в геохимии изотопов серы. -М., 1980. – 192 с.
13. Bonnel L., Anderson T.E. Sulfur isotopic variations in nodular and disseminated pyrite: Hole 603 B. In: Initial Reports of the Deep Sea Drilling Project. -1983. -Vol. XCIII, part 2. -P. 1257-1262.
14. Тугаринов А.И., Гриненко В.А. Условия седиментации нижнепротерозойских формаций по данным вариации изотопного состава серы в сульфидах // Проблемы геохимии. -М., 1965. – С. 193-203.
15. Чухров Ф.В., Виноградов В.И., Ермилова Л.П. К вопросу об изотопном фракционировании серы в протерозое

- розое // Известия АН СССР. Серия геол. -1968.-№ 11. – С. 3-10.
16. Белевцев Я.М., Коптюх Ю.М. Особенности формирования железисто-кремнистых пород докембрия по данным изучения изотопного состава серы в сульфидах // Геологический журнал. –1974. -Т. 34, вып. 3. – С. 39-45.
 17. Рябоконт С.М. Сульфидные минералы Украинского щита. -Киев, 1983. – 190 с.
 18. Михайлов Н.Д., Стрельцова Г.Д. Об изотопном составе серы сульфидных минералов девонских отложений Белоруссии // Докл. АН БССР. -1984. -Т. XXVIII, № 2. – С. 163-165.
 19. Прозорович Г.Э., Демидович Л.А., Балаева Л.М. Содержание изотопа ^{34}S в пирите из девонских отложений Припятского прогиба // Докл. АН БССР. -1980. -Т. XXIV, № 10. – С. 931-933.
 20. Мигдисов А.А., Черковский С.Л., Гриненко В.А. Зависимость изотопного состава серы гумидных осадков от условий их образования // Геохимия. –1974. -№ 10. – С. 1482-1502.
 21. Чухров Ф.В., Ермилова Л.П. Новые данные о генетическом значении изотопного состава серы конкреций // Литология и полезные ископаемые. -1973. -№ 3. – С. 76-84
 22. Виноградов В.И. Кизельштейн Л.Я. Об изотопном составе сульфидной серы в углях Донецкого бассейна // Литология и полезные ископаемые. –1969. -№ 5. – С. 149-151.
 23. Панов Б.С., Пилот И., Корчемагин В.А. Новые данные по изотопному составу серы сульфидов Донбасса // Докл. АН УССР. -Сер. Б. -1973. -№ 1. – С. 29-31.
 24. Ронов А.Б., Мигдисов А.А. Количественные закономерности строения и состава осадочных толщ Восточно-Европейской платформы и Русской плиты и их место в ряду древних платформ мира // Литология и полезные ископаемые. –1996. -№ 5. - С. 451-475.
 25. Гриненко В.А., Мигдисов А.А., Барская Н.В. Изотопы серы в осадочном чехле Русской платформы // Докл. АН СССР. -1973. -Т. 210, № 2. – С. 445-448.
 26. Гриненко В.А., Мигдисов А.А., Ронов А.Б. Геохимия серы в осадочной оболочке и в земной коре // Международный геохимический конгресс. Т. IV. Книга 1. - М., 1973. – С. 141-157.
 27. Schwarcz H.P., Burnie S.W. Influence of Sedimentary Environments on Sulfur Isotope Ratios in clastic rocks: a Review. Mineral Deposita (Berl.). -1973. -V. 8, № 3. –P. 264-277.
 28. Гриненко В.А., Гриненко Л.Н. Геохимия изотопов серы. -М., 1974. – 274 с.
 29. Рой Р. Омото Х. Обзор исследований изотопов серы и углерода применительно к проблеме генезиса руд // Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. - М., 1977. – С. 175-212.
 30. Шатров В.А., Сиротин В.И., Войцеховский Г.В. Конкрекции осадочного чехла Воронежской антеклизы как геохимические индикаторы зон повышенной проницаемости земной коры // Докл. Академии Наук. – 2002. –Т. 385, № 4. -С. 1 – 3.
 31. Мигдисов А.А., Балашов Ю.А., Шарков И.В. и др. Распространенность редкоземельных элементов в главных литологических типах пород осадочного чехла Русской платформы // Геохимия. –1994. -№ 6. – С. 789-803.
 32. Балашов Ю.А. Геохимия редкоземельных элементов. - М., 1976. – 267 с.
 33. Битюкова Л.Я. Некоторые особенности геохимии малых элементов в осадочных пиритах венда и кембрия Прибалтики // Аутигенные минералы терригенных отложений Прибалтики. -Таллин, 1981. – С. 93-110.
 34. Михайлов Н.Д., Каган Л.М. Некоторые геохимические особенности пиритов подсолевых отложений Золотухинской и Омельковщенинской площадей Припятской впадины // Материалы по геологии кристаллического фундамента и осадочного чехла Белоруссии. -Минск, 1981. – С. 165-172.
 35. Лазаренко Е.К., Панов В.С., Павлишин В.И. Минералогия Донецкого бассейна. Часть II. -Киев, 1975. – 502 с.
 36. Кузнецов Ю.А., Галий С.А. Геохимические особенности пирита Донецкого бассейна // Минералогия рудных месторождений Украины. -Киев, 1984. – С. 75-87.
 37. Мозгова Н.Н. Об изоморфизме в сульфидах и их аналогах // Изоморфизм в минералах. -М., 1975. – С. 86-113.
 38. Bralia A., Sabatini G., Troja F. A revaluation of the Co/Ni ratio in pyrite as geochemical tool in ore genesis problems. Mineral. Deposita. –1979. -V. 14, №3. –P. 353-374.
 39. Прохоров В.Г. Пирит. -Красноярск, 1970. – 188 с.
 40. Жабин А.Г., Самсонова Н.С., Косаев Ю.Г. Платиноиды и золото в диагенетических конкрециях юрских сланцев на южном склоне Центрального Кавказа // Разведка и охрана недр. -1992. -№ 2. – С. 2-3.
 41. Hyland M.M., Bancroft G.M. Palladium sorption and reduction on sulphide mineral surfaces // Geochim. Et. cosmochim. Acta. –1990. -V.54, № 1. -P. 117-130.
 42. Тойво Калласте. Поиск структурных индикаторов генезиса осадочных сульфидов железа в отложениях венда, кембрия и ордовика Эстонии // Изв. АН Эстонии. Геология. –1990. -№ 39/2. – С. 50-58.
 43. Индрек Таймеайд. Фрамбоидальный пирит в следах жизнедеятельности организмов в осадках нижнего кембрия Эстонии // Изв. АН Эстонии. Геология. – 1990. -№ 3. – С. 95-97.
 44. Шнайдер М.С., Безродных Ю.П., Трубочев А.И. и др. О связи некоторых свойств пиритов с условиями их образования // Геология, геохимия и прогнозная оценка рудных районов и месторождений Забайкалья. - Иркутск, 1973. – С. 145-149.
 45. Покровская И.В., Филимонова Л.Е., Митряева Н.М. и др. Пирит // Минералы Казахстана. -Алма-Ата, 1989. – С. 141-162.
 46. Курше В.М. Конкреционный комплекс лодеской свиты верхнего девона // Аутигенные минералы Прибалтики. -Таллин, 1981. – С. 37-55.
 47. Блох А.М. Редкие земли в остатках палеозойских рыб Русской платформы // Геохимия. -1961. -№ 5. – С. 390-400
 48. Блисковский В.З., Минеев Д.А., Холодов В.Н. Акцессорные лантаноиды в фосфоритах // Геохимия. -1969. - № 11. – С. 1348-1360.
 49. Левина С.Д. и др. Радиоактивность фосфоритов // Литология фосфоритоносных отложений. -М., 1976. – С. 1-10.
 50. Ясырев А.П. Микроэлементы в пластовых и желваковых фосфоритах некоторых месторождений центральных районов РСФСР // Литология и полезные ископаемые. -1964. -№ 3. – С. 66-76.
 51. Ясырев А.П. Золото и серебро в фосфоритах Русской платформы // Труды ЦНИГРИ. -1967. -Вып. 72. – С. 200-203.
 52. Шатров В.А., Войцеховский Г.В., Зеленская А.Н. Новые данные по распределению редкоземельных и малых элементов в сеноманских фосфоритах Воронежской антеклизы // Вестн. Воронеж. ун-та. Сер. геологическая. -2000. -№ 9. – С. 95-101.