

ПЕТРОЛОГИЯ, ВУЛКАНОЛОГИЯ

УДК 552.086 : 552.31

**Пенолиты – новый тип эндогенных горных пород
(о. Бельковский, Россия)****В.И. Силаев^а, В.Ф. Проскурнин^б, И.И. Голубева^а, Д.Н. Ремизов^с,
В.Н. Филиппов^а, В.П. Лютоев^а, Ю.С. Симакова^а**^аИнститут геологии Коми НЦ УрО РАН, 167982, Сыктывкар, ул. Первомайская, 54

E-mail: silaev@geo.komisc.ru

^бВСЕГЕИ, 199106, Санкт-Петербург, Средний пр. ВО, 74

E-mail: Vasily_Proskurnin@vsegei.ru

^сСанкт-Петербургский горный университет, 199106, Санкт-Петербург, ВО, 21 линия, 2

E-mail: dnr1957@yandex.ru

(Статья поступила в редакцию 27 декабря 2018 г.)

Обобщены результаты комплексного изучения шлакоподобного сидеритолита – представителя ранее неизвестного генетического типа горных пород. Исследованы наномикроструктурные особенности, химический состав, микроэлементы, конституция и спектроскопические свойства породообразующих и акцессорных минералов. С использованием минералого-онтогенического метода расшифрована история образования породы, сделан вывод о том, что шлакоподобный сидеритолит может быть определен как представитель нового генетического типа эндогенных горных пород – пенолитов, образующихся непосредственно в пузыристой пене.

Ключевые слова: *архипелаг Анжу, о. Бельковский, палеогеновая пачка туффитов, шлакоподобный сидеритолит, наномикроструктурные, минералого-геохимические и спектроскопические и минералого-онтогенические свойства, пенолиты.*

DOI: 10.17072/psu.geol.18.2.125

Введение

В 2011 г. при проведении международной экспедиции на архипелаге Анжу (Новосибирские острова) в составе сотрудников ФГУП «ВСЕГЕИ», «ВНИИОкеангеология», ИНГГ СО РАН, Газпромнефть НТЦ (Россия), а также ведущих институтов и университетов Германии, Франции, Швеции, Италии и Англии на острове Бельковский в коренном залегании была обнаружена горная порода неизвестного ранее генетического типа (Проскурнин и др., 2012₂; Силаев и др., 2013₂). Остров Бельковский (архипелаг Анжу Новосибирских островов) располагается на шельфе моря Лаптевых к югу от арктического срединно-океанического хребта Гаккеля, будучи вытянутым в субмеридиональном направлении по простиранию Лаптевоморской кайнозойской рифтогенной системы (рис. 1). Основу геологического строения острова составляет складчатая толща отло-

жений D₂–C₂, простирающаяся в северо-западном направлении от о-ва Котельный (Косько и др., 1985). Эту толщу подразделяют на четыре свиты (снизу вверх): соколовскую (D₂, эйфельский и живетский ярусы), нерпалахскую (D₃, франский и фаменский ярусы), чекурскую (D₃–C₁, фаменский и турнейский ярусы), бельковскую (C₂, башкирский ярус). На востоке о. Бельковский получили развитие и кайнозойские вулканогенно-осадочные континентальные отложения, коренные обнажения которых протягиваются вдоль восточного берега в меридиональном направлении. На всей территории острова встречаются разрозненные выходы даек, штоков и силлов габбро-долеритового и долеритового составов. Возраст габбро-долеритов по результатам датирования биотита К-Аг методом и циркона U-Pb методом оценивается в 250 млн лет (Кузьмичев, Голдырев, 2007; Kuzmichov, Pease, 2007), что

© Силаев В.И., Проскурнин В.Ф., Голубева И.И., Ремизов Д.Н., Филиппов В.Н., Лютоев В.П., Симакова Ю.С., 2019

синхронизирует их с сибирскими траппами и анюйско-амгуемским комплексом базальтоидов в Западной Чукотке. Выявленные на о-ве Бельковский кайнозойские осадочные образования считаются синхронными раскрытию и формированию Евразийского океани-

ческого бассейна и более ранними по отношению к внутриплитному комплексу щелочных базальтов и базанитов миоценплейстоценового возраста от 6.1 до 0.4 млн лет (Богдановский и др., 1992).

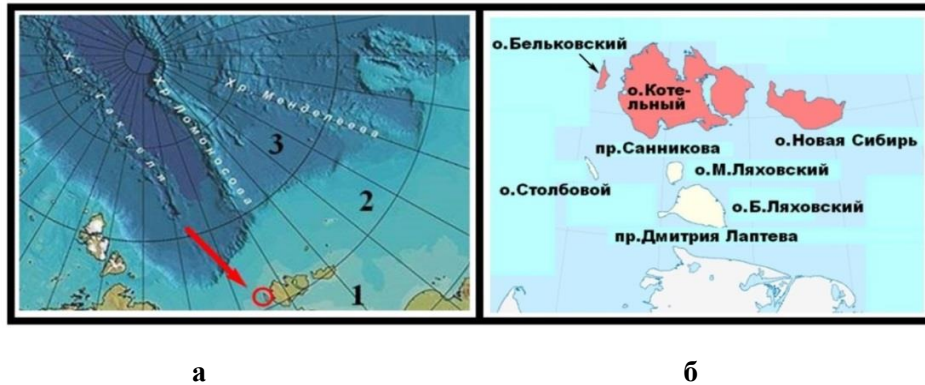


Рис. 1. Географическое положение объекта исследований. а: 1–3 – зоны акватории, соответственно мелководная окраина материка (шельф моря Лаптевых), глубоководная окраина материка (материковый склон), материковое подножие и океаническое ложе. Красным кружком отмечен о. Бельковский, красной стрелкой трассируется продолжение линии простираения СОХ Гаккеля в сторону материкового склона; б: острова архипелага Анжу

Наиболее выразительный разрез кайнозойских отложений наблюдается в восточных береговых обрывах острова высотой 10–20 м (рис. 2). Здесь на породы терригенной олистостромово-турбидитовой толщи (переслаивание алевролитов и аргиллитов с линзами интенсивно кливажированных известковистых песчаников), отнесенной по аналогии со стратотипом на о-ве Котельный к нерпалахской и чекуровской свитам D_3 – C_1 , с резким несогласием залегает пачка туффитов – коричневато-серых алевритистых глин с угловатыми обломками трахибазальтов, прослоев полимиктовых алевропесчаников и известковистых вулканомиктовых алевропесчаников с остатками кайнозойской флоры. Мощность пачки превышает 10 м. Возраст надтурбидитовой пачки оценивается по спорово-пыльцевым комплексам и остаткам растений как олигоцен-раннемиоценовый (34–16 млн лет). Наиболее молодые обломочные цирконы, обнаруженные в трахибазальтах, имеют изотопный U–Pb возраст 85 млн лет.

В основании туффитовой пачки наблюдается горизонт мощностью 15–20 см, почти нацело сложенный сильнопористой шлакоподобной породой от буровато-коричневого до почти черного цвета с включениями об-

ломков и бомб (?) трахибазальтов размером до 10–20 см. Этот горизонт имеет резкий, но согласный контакт с вышележающими вулканогенно-осадочными породами. По результатам предварительных исследований (Проскурнин и др., 2012_{1,2}) шлакоподобная порода была определена как сидеритолит, образовавшийся за счет шлаков трахибазальтов в результате эпигенетического замещения основной массы последних сидеритом. При этом необычное внутреннее строение сидеритолита объяснялось унаследованностью текстур и структур от первичных трахибазальтовых пузыристых лав, образовавшихся в результате выброса флюидонасыщенного расплава на коренной цоколь девонско-каменноугольных турбидитов. В составе сидеритолита нашими предшественниками были диагностированы кварц, сидерит, анкерит, доломит, кальцит, сергеевит ($Ca_2Mg_{11} [CO_3]_{13-x} [HCO_3]_x(OH)_x (10-x)H_2O$), арсенопирит, хлориты, иллит. В глинах, залегающих на горизонте сидеритолита, установлены кварц, альбит, гранаты, ильменит, титаномагнетит и магнетит, шпинель, оливин, эпидот, кианит, хлориты, иллит, гипс, ярозит, натроярозит, гексагидрит ($MgSO_4 \cdot 6H_2O$), бутлерит ($Fe_3(SO_4)(OH) \cdot 2H_2O$), виоларит ($FeNi_2S_4$), полидимит ($NiNi_2S_4$), санде-

рит ($MgSO_4 \cdot 2H_2O$), предположительно абелсонит (никелиевый порфирин состава $C_{31}H_{32}N_4Ni$). Дополнительно к упомянутым минералам в обломках известковых песчаников обнаружены колингит ($Mg_{10}Fe_2(CO_3)(OH)_{24} \cdot 2H_2O$), фиброферрит ($FeSO_4(OH) \cdot 5H_2O$), гётит.

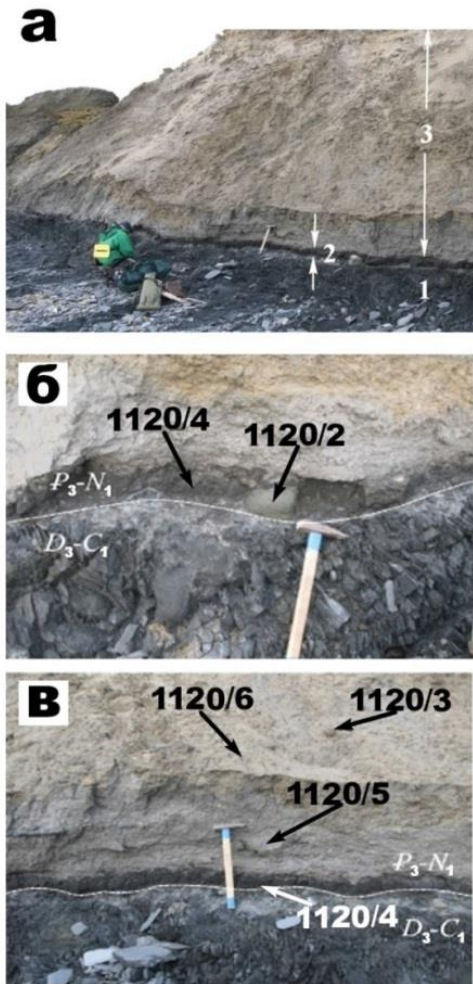


Рис. 2. Береговое обнажение кайнозойской вулканогенно-осадочной пачки (а), залегающей со структурным несогласием на позднедевонско-раннекаменноугольных олистростромовых турбидитах (б, в, граница показана белой линией). Интервалы: 1 – турбидиты, 2 – шлакоподобный сидеролит (б, обр. № 1120/4) с глыбами и бомбами (?) трахибазальтов (б, обр. № 1120/2); 3 – апелитовые туффиты (в, № 1120/6) с угловатыми глыбами трахибазальтов (в, № 1120/5) и обломками девонско-каменноугольных алевропесчаников (в, № 1120/3)

Объекты и методы исследований

Для исследований нами был использован типичный штучной образец шлакоподобного сидеролита, в ходе исследования которого

применялись методы аналитической химии, определения содержания углерода методом кулонометрического титрования по величине рН (анализатор АН-7529М), рентгенфлуоресцентный (MESA-500W), оптическая микроскопия (компьютеризированный комплекс OLYMPUS BX51), аналитическая сканирующая электронная микроскопия (JSM-6400), зондовая атомно-силовая микроскопия (Ntegra Prima), изотопная масс-спектрометрия (DELTA V Advantage), термический анализ (DTG-60A/60AH), рентгеновская дифрактометрия (XRD-6000), инфракрасная (ИнфраЛюм ФТ-2), рамановская (LabRam HR800) и ЯГР (MS-1104Em) спектроскопия. Аналитика была обеспечена специалистами ЦКП «Геонаука» при Институте геологии Коми НЦ УрО РАН и Центральной лаборатории ФГБУ «ВСЕГЕИ».

Облик и внутреннее строение

Внешне исследуемая порода из-за насыщенности достаточно крупными пустотами (рис. 3), действительно, больше всего похожа на вулканический шлак.

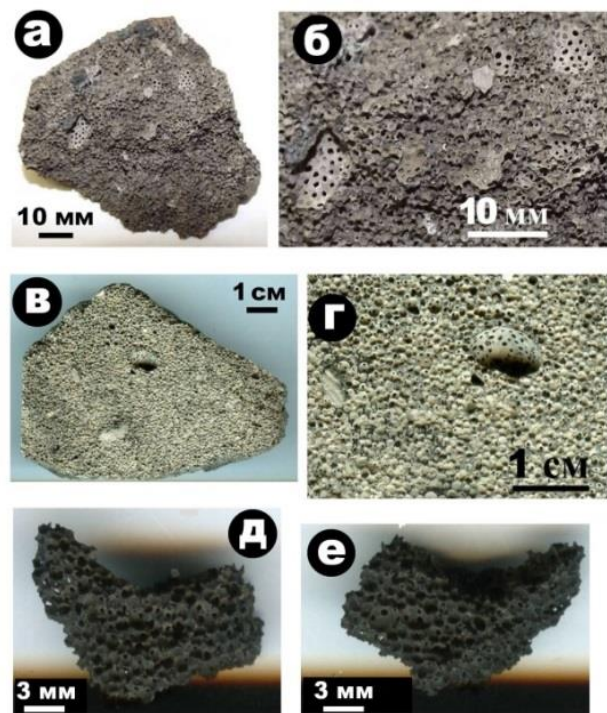


Рис. 3. Внешний вид шлаковидного сидеролита в штуфе (а, б), на срезе (в, г), после тщательной отмывки от ультрадисперсной пыли (д, е)

Однако уже в шлифе обнаруживаются принципиальные различия. Если исследуемая порода представляет собой почти идеальную композицию в основном близких по размеру и почти идеально округлых пустот, разделенных минеральным веществом (рис. 4, а), то в типичном вулканическом шлаке мы наблюдаем систему полостей, колеблющихся по форме от округло-овальных до червячковидных, неравномерно пронизывающих минеральный матрикс и весьма широко (в рамках трёх-четырёх порядков) варьирующих по размеру (рис. 4, б).

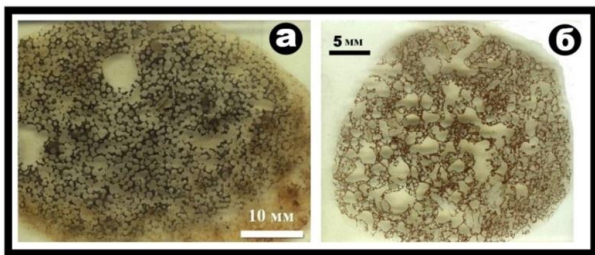


Рис. 4. Вид шлакоподобного сидеритолита в шлифе (а) в сравнении с типичной вулканической шлакообразной породой (б)

Пористость исследуемой породы оценивалась используемым в металлографии методом случайных секущих. Анализ трех сечений штучного образца показал, что в среднем пористость шлакообразного сидеритолита составляет около 74.5 %, что на 10–20 % превышает максимальную пористость современных вулканических лав пузыристого строения. Полости в исследуемой породе преимущественно изометричные, по размеру варьируются от 0.19 до 7 мм, составляя в среднем 0.98 ± 0.86 мм при коэффициенте вариации более 65 %.

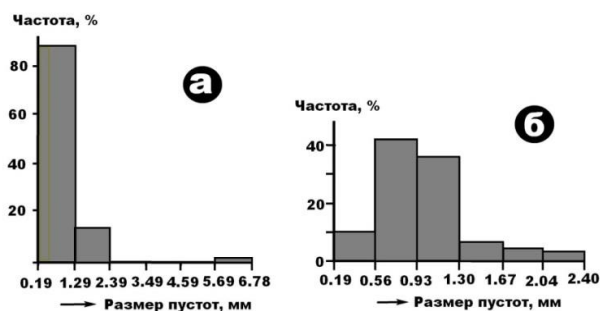


Рис. 5. Характер распределения пустот по размерам в шлакоподобном сидеритолите

Полное распределение полостей по размерам является гиперболическим (рис. 5, а), что указывает на проявление фактора резкого ограничения размера пор за пределами 2.39 мм. Распределение размера подавляющего большинства полостей в диапазоне 0.19–2.39 мм имеет логнормальный характер (рис. 5, б), что свойственно объектам с упорядоченным отклонением характеристик от среднего значения.

Под оптическим микроскопом выявляется довольно равномерное насыщение сидеритолита полостями изометричной и субизометричной формы диаметром, как правило, до 1.5 мм и лишь в единичных случаях более 5 мм. Изредка шаровидные полости соединяются попарно с образованием гантелевидных фигур. Разумная генерализация этой картины приводит к характерному для пенной структуры ансамблю равновесных полиэдров, в основе которого лежит так называемая ячейка Коксера (Войтеховский, 2012). Визуальная оценка вклада полостей в объем породы дает под микроскопом 65–70 %, что почти совпадает с вышеприведенными данными количественного определения пористости методом случайных секущих. В большинстве своем полости не содержат включений, лишь иногда в них наблюдаются мелкие хлопьевидные частицы и даже литокласты остроугольной формы (рис. 6).

Наиболее удивительной особенностью внутреннего строения породы являются вполне очевидные с онтогенической точки зрения (Григорьев, Жабин, 1975; Жабин, 1979) картины обрастания полостей минеральными микрокорками параллельно-шестоватого строения с выдержанной толщиной в пределах 0.2–0.6 мм. Единственным объяснением этого может быть кристаллизация микрокоркового сидерита на поверхности газовых пузырьков, покрытой пленкой раннего ультрадисперсного сидерита, послужившего и субстратом, и источником вещества для образования микрокорок. Последние сложены шестоватыми индивидами размером 100–200 мкм, многие сростки имеют секторальную форму (рис. 7), аналогично тому, как это бывает в случаях параллельного срастания сферолитов (Дымков, 1985). При значительных увеличениях обна-

руживается, что в основании параллельно-шестоватых агрегатов сидерита располагается микрозонка, сложенная частицами ультрадисперсного сидерита, из которой как бы вырастают более крупные шестоватые инди-

виды. В целом вся картина строения промежутков между полостями (интерстиций) выглядит тождественной картине строения минеральных секретов, образующихся в результате зарастания пустот.

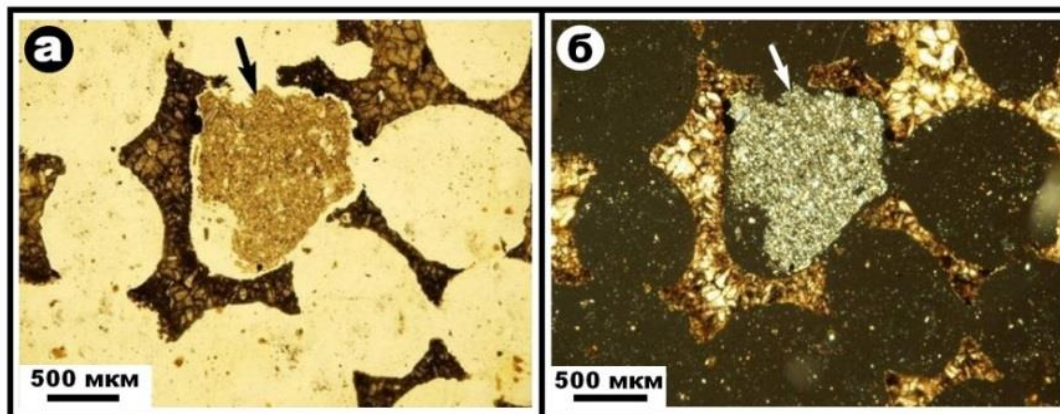


Рис. 6. Микростроение сидеритолита, в одной из округлых полостей наблюдается обломок алевролита (показан стрелкой). Шлиф, изображения в режимах с параллельными (слева) и скрещенными (справа) николями

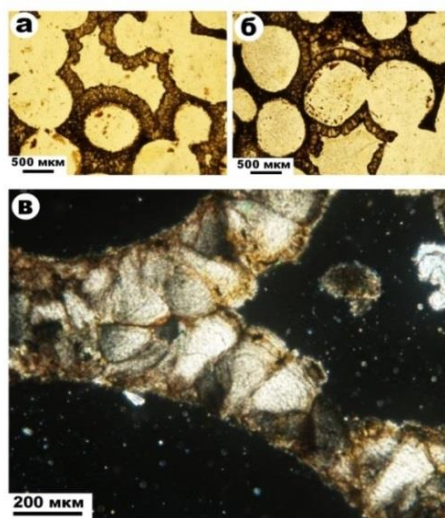


Рис. 7. Микрокорки, сложенные параллельно-шестоватыми агрегатами сидерита (а, б), и параллельное срастание индивидов секторально-сферолитовой формы (в). Шлиф, изображения в режимах с параллельными (а, б) и скрещенными (в) николями

В индивидах микрокоркового сидерита наблюдается ростовая зональность, декорированная неравномерно распределенными частицами ультрадисперсных оксигидроксидов железа. Очевидно, что по мере роста индивидов сидерита происходило постепенное накопление таких частиц перед растущей поверхностью, что и приводило к остановке

роста, после которой рост возобновлялся с образованием новой генерации сидеритовых индивидов (рис. 8). В более редких случаях микрокорки сложены не параллельно-шестоватым, а гранобластовым агрегатом сидерита. Размер зерен на таких участках обратно коррелируется со степенью насыщенности тонкодисперсными оксигидроксидами железа. С ростом насыщенности гранобластовый агрегат превращается в микрит с едва различимой структурой.

В стыках микрокорок, растущих в направлениях от границ смежных полостей, часто располагаются агрегаты зерен кальцита, резко отличающиеся от индивидов сидерита по показателю преломления и отсутствию дисперсных включений оксигидроксидов железа (рис. 9, а, б).

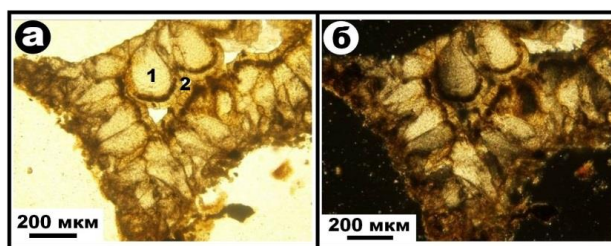


Рис. 8. Обрастание индивидов сидерита первой генерации (1) сидеритом второй генерации (2). Шлиф, изображения в режимах с параллельными (а) и скрещенными (б) николями

Кальцит – явно более поздний, что видно по признакам его нарастания на сидерит. В случаях, когда зарастание интерстиций было не полным, в остаточной пустоте образовывались микродрузы кальцита (рис. 9, в–д) и микросферолиты халцедоновидного кварца (рис. 9, е–з), что всегда свидетельствует о кристаллизации в нестесненных условиях. Как можно предполагать, именно такие минерализации в остаточных пустотах и были названы нашими предшественниками «миндалекаменным выполнением пустот халцедоном». В целом вся онтогеническая картина кристаллизации сидерита практически тождественна истории образования минеральных секретий.

В сканирующем электронном микроскопе строение шлакоподобного сидеритолита определяется геометрически правильной системой субизометричных чашеобразных ячее (рис. 10, а–г), в промежутках между которыми наблюдается довольно плотный глобулярно-микрозернистый агрегат сидерита (рис. 10, д, е). Размеры ячее колеблются от 660×600 до 1135×1000 мкм, составляя в среднем $(924 \pm 130) \times 734 \pm 139$ мкм. Коэффициенты вариации размеров лежат в пределах 15–20 %, что свидетельствует о весьма значительной стабильности ячеистой макроструктуры сидеритолита. Степень округлости ячее можно оценить коэффициентом анизометричности, т. е. величиной отношения большего размера к меньшему, которая в нашем случае изменяется от 1 до 1.75, равняясь в среднем 1.2 ± 0.24 при коэффициенте вариации 19 %. Последнее тоже говорит о стабильности параметров ячеистого строения. В днищах и реже в стенках ячее имеются от одного до трех отверстий, варьирующихся по размеру в диапазоне от 35×30 до 400×200 мкм, составляя в среднем $(225 \pm 102) \times (177 \pm 77)$ мкм при коэффициентах вариации 43–45 %. Отверстия также характеризуются субизометричностью, на что указывает средняя величина коэффициента их анизометричности – 1.32 ± 0.31 мкм при коэффициенте вариации 23 %.

Вторым важным элементом строения сидеритолитов являются пустотелые глобулы (рис. 11, а, б), стенки которых сложены плотным агрегатом выпукло-

гранных кристаллитов сидерита размером 70–150 (108 ± 21) мкм (рис. 11, в).

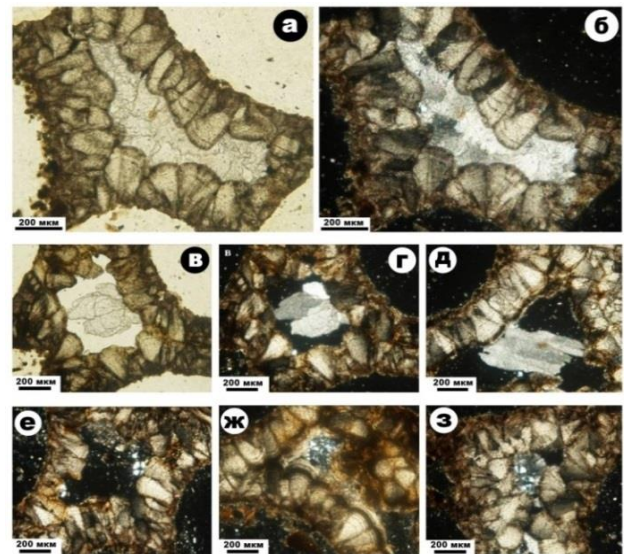


Рис. 9. Выделение позднего кальцита в стыках микрокорок сидерита (а, б), выделения кальцитовых микродруз (в–д) и микросферолитов халцедоновидного кварца (е–з) в остаточных пустотах. Шлиф, изображения в режимах с параллельными (а, в) и скрещенными (б, г–з) николями

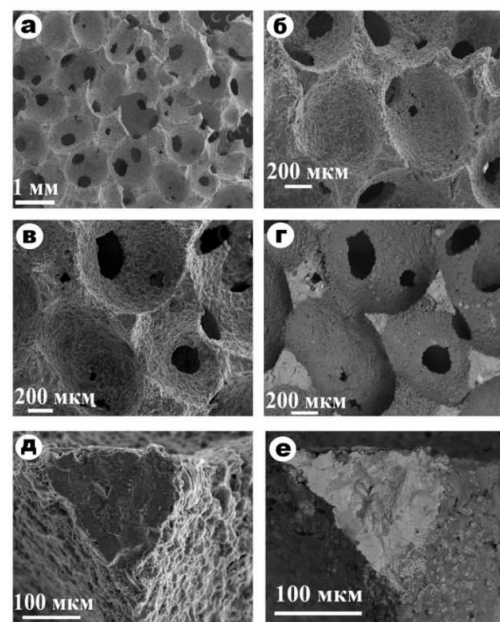


Рис. 10. Ячеисто-глобулярное строение сидеритолита: а–г – чашеобразные ячее с отверстиями в днище; д, е – интерстиции в стыках трех смежных ячее. СЭМ-изображения в режимах вторичных (а, б, в, д) и упруго-отраженных (г, е) электронов

Размер глобул колеблется от 800×550 до 1250×1100 мкм, достигая в среднем $(1109 \pm$

128) \times (936 \pm 156) мкм при незначительном коэффициенте вариации 12–17 %. Коэффициент анизотричности изменяется в интервале 1.06–1.45, равняясь в среднем 1.20 \pm 0.10 мкм при коэффициенте вариации 8 %. Часть рассматриваемых глобул представлена поперечными сечениями, что дает возможность оценить толщину стенок в 185–315 мкм. Стенки имеют неоднородное строение.

Чаще всего в разрезе такой стенки в направлении от внутренней ее поверхности к внешней наблюдается смена микроструктур от афанитовой к параллельно-шестоватой и далее к субидиоморфно-кристаллической (рис. 11, д). Образование последней обусловлено агрегацией индивидов размером от 200 нм до 3 мкм с признаками частичного ограничения (рис. 11, е).

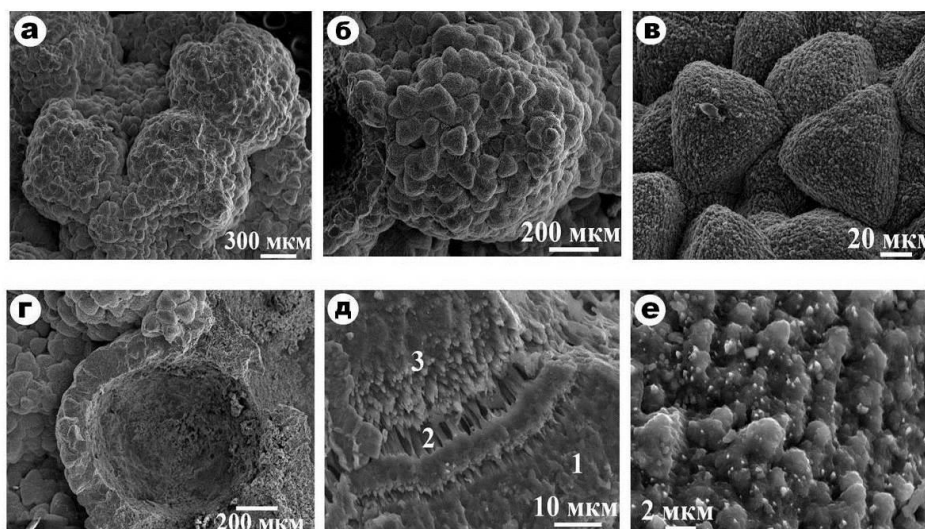


Рис. 11. Морфология пустотелых глобул (а, б) и срастающихся на их поверхности микроблочных индивидов сидерита (в); поперечное сечение глобулы (г); микростроение стенки пустотелых глобул (д) с чередованием микроструктур афанитовой (1), параллельно-шестоватой (2) и субидиоморфно-кристаллической (3) строения; морфология субмикронных индивидов сидерита с признаками частичного ограничения (е). СЭМ-изображения в режиме вторичных электронов

В условиях большого разрешения обнаруживается, что слагающие стенки глобул индивиды сидерита в свою очередь состоят из кристаллитов субмикронного размера, что прямо свидетельствует о сильной фазовой гетерогенности среды минералообразования. Проще говоря, микроблочное строение индивидов указывает на то, что сидерит кристаллизовался из раствора, сильно насыщенного ультрадисперсной взвесью карбонатных частиц, за счет которых в значительной степени и шел рост индивидов. Судя по электронным изображениям, габитус рассматриваемых индивидов можно трактовать как тригонально-призматический, определяющийся, вероятно, гранями (10 $\bar{1}$ 0) или (11 $\bar{2}$ 0). При этом пинакоидальную грань (0001) на выходе оси L₃ наблюдать не удается по причине сильной искривленности поверхности индивидов. Причиной выпуклости граней являлось, возможно, последователь-

ное сокращение их площади по мере нарастания.

Обнаруживающаяся, но не визуализирующаяся в полной мере в режиме сканирующей электронной микроскопии ультрадисперсность внутреннего строения индивидов сидерита сделала необходимым использование метода зондовой атомно-силовой микроскопии, позволяющей достичь достаточно качественного мезонанометрового разрешения. В нашем случае исследованию были подвергнуты типичные фрагменты сидеритовых агрегаций в интерстициях полостей (рис. 12), на стенках полостей (рис. 13, а–е), а также фрагменты глобул с хорошо проявленными выпукло-гранными индивидами сидерита (рис. 13, ж–и). Установлено, что пределы дисперсности сидерита достигают 50–300 нм. При таких разрешениях выявляются глобулообразные, округлые сглаженно-угловатые и округлые формы с признаками ограничения, соединяю-

щиеся в цепочки и более сложные агрегации по 5–10 штук. На стенках полостей в сидерите, кроме глобул, наблюдаются линзовидные частицы длиной до 300 нм и шириной 20–30 нм. Исследование выпуклогранных индивидов сидерита показало, что нарощие на их поверхность кристаллиты имеют сглаженно-угловатую форму, варьируясь по размеру от 300 нм до 1 мкм.

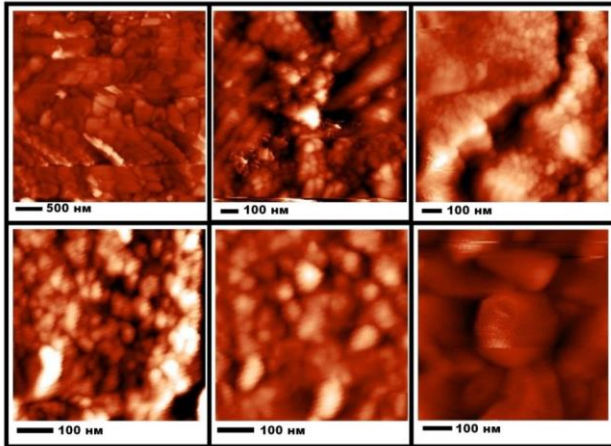


Рис. 12. АСМ-изображения ультрадисперсных индивидов и их агрегатов сидерита, слагающего интерстиции

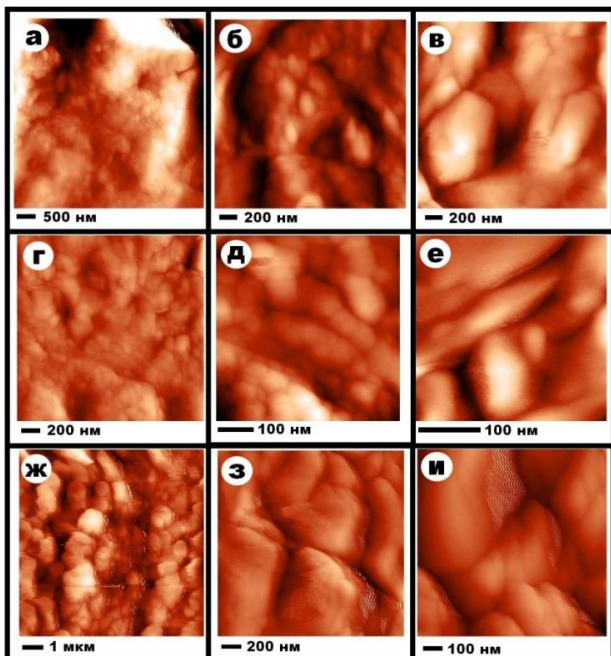


Рис. 13. АСМ-изображения ультрадисперсных кристаллитов сидерита и их агрегатов в стенках полостей (а–е), а также частиц на поверхности выпуклогранных индивидов (ж–и)

Эти кристаллиты явно обладают собственными фазовыми поверхностями и разделены вполне полноценными межфазовыми границами.

Вся описанная картина наномикростроения подтверждает вышевысказанное предположение об образовании индивидов сидерита в исследуемой породе путем кристаллизации из гетерогенных растворов, когда в качестве строительного материала выступали не только атомы и молекулы, но и ультрадисперсные частицы того же минерала. В сущности исследуемый объект является практически идеальным подтверждением выдвинутой в начале 1970-х гг. Н. П. Юшкиным теории микроблочного роста кристаллов (Юшкин, 1971; Асхабов, 2016).

Химический состав

По валовому химическому составу (табл. 1) исследуемый сидеритолит достаточно контрастно отличается от практически всех осадочно-вулканогенных пород в палеогеновой пачке. Очевидными особенностями сидеролита являются высокая карбонатность, железистость при резком преобладании закисного железа, повышенная марганцовистость. В вулканогенно-осадочной пачке относительно близкими по химизму к сидеритолиту кажутся известковые алевропесчаники, однако и в этом случае сидеритолит имеет принципиальные отличия: он в 3–10 раз меньше содержит Fe_2O_3 (отношение $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{FeO} = 0.06\text{--}0.23$ против 1.20), в 2.5–10 раз больше обогащен марганцем. Обращает внимание и соразмерность в сидеритолите содержаний SiO_2 , Al_2O_3 и MgO , что указывает на присутствие в нем филосиликатов – слюд и хлоритов.

Приведенные выше данные подтверждаются результатами рентгенфлуоресцентного анализа (табл. 2). В частности, отдельный анализ гравитационных фракций показал, что в тяжелой фракции концентрируется сидеритовое железо, а в легкой фракции преобладают компоненты филосиликатов и кальций, который можно отнести к кальциту.

Таблица 1. Химический состав основных типов палеогеновых вулканогенно-осадочных пород, мас. %

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	118/1	1120/2	1120/5	1120	1120/1	1120/3	1120/7	1120/4	
SiO ₂	48.50	48.60	46.70	61.70	71.90	79.20	23.30	10.20	14.75
TiO ₂	2.37	2.11	1.97	0.64	0.61	0.52	0.29	0.19	0.23
Al ₂ O ₃	22.70	14.90	16.00	11.70	7.90	8.17	5.17	4.37	7.80
Fe ₂ O ₃	3.78	3.26	2.85	3.60	6.00	2.81	24.70	7.81	2.40
FeO	4.30	8.76	9.60	8.99	2.69	2.92	20.70	33.60	38.47
MnO	0.12	0.19	0.30	0.17	0.04	0.04	1.14	10.50	3.05
MgO	1.88	5.15	5.82	2.33	1.35	1.01	0.86	0.23	0.46
CaO	5.82	8.28	8.36	1.92	1.65	0.35	1.43	2.95	2.79
Na ₂ O	3.96	3.18	3.00	0.39	0.45	0.28	0.93	0.35	0.48
K ₂ O	0.84	1.00	0.55	1.63	1.37	1.06	0.98	0.39	0.55
P ₂ O ₅	0.24	0.71	0.55	0.22	0.10	< 0.05	0.30	0.49	0.60
ППП	4.96	2.73	3.18	5.72	5.51	3.26	18.10	25.50	28.28
Сумма	99.47	98.87	98.88	99.01	99.57	99.62	97.90	96.58	99.86
CO ₂	Не опр.								25.13
H ₂ O	«								1.44
S _{общ}	«								1.02

Примечание. Результаты химического анализа: 1–8 – данные из работы Проскурнина и др. (2012₂), 9 – данные авторов. 1–3 – трахибазальты; 4 – алевропсаммитовый туффит; 5, 6 – алевропесчаник полимиктовый; 7 – алевропесчаник известковый с остатками водорослей; 8, 9 – шлакоподобный сидеритолит.

В составе нерастворимого остатка регистрируются только компоненты филосиликатов и кварца. При этом по высокому содержанию K₂O и Al₂O₃ можно предполагать преимущественно гидрослюдистый состав с пропорцией слюда/кварц около 1.7. Присутствующие на естественной поверхности сидеритолита белесые микро-

пленки по химическому составу почти тождественны составу его нерастворимого остатка. Это может свидетельствовать о том, что исследуемая порода подвергалась декарбонатизации и в естественных условиях, но в весьма незначительной степени.

Таблица 2. Результаты последовательного рентгенфлуоресцентного анализа валового состава сидеритолита (1), его тяжелой (2) и легкой (3) фракций, нерастворимого остатка (4, 5) и белёных пленок (6, 7) на поверхности штучного образца, мас. %

Компоненты	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	24.73	3.52	58.89	65.25	64.61	66.45	65.34
TiO ₂	0.23	Не обн.	0.52	0.86	0.77	0.74	0.66
ZrO ₂	Не обн.	«	0.02	0.03	0.06	0.01	Не обн.
Al ₂ O ₃	12.99	2.47	17.92	26.10	24.86	21.14	21.45
Fe ₂ O ₃	51.89	80.29	8.86	5.59	5.12	7.68	8.07
MnO	4.63	6.07	0.49	0.03	0.02	0.28	0.32
MgO	Не обн.	Не обн.	1.35	Не обн.	Не обн.	1.25	1.15
CaO	3.23	4.62	8.63	«	0.07	0.30	0.37
SrO	Не обн.	Не обн.	0.03	«	Не обн.	0.01	Не обн.
Na ₂ O	0.32	0.32	0.14	«	Не обн.	Не обн.	0.10
K ₂ O	0.45	Не обн.	1.71	2.14	1.96	2.13	2.02
Rb ₂ O	Не обн.	«	0.02	Не обн.	0.01	0.01	Не обн.
P ₂ O ₅	1.20	1.05	0.73	«	Не обн.	Не обн.	0.41
SO ₃	1.63	1.66	0.70	«	6.3	Не обн.	0.52

Примечание. Результаты анализа приведены к 100 %.

Микроэлементы

В составе пород палеогеновой вулканогенно-осадочной пачки обнаружено 30 микроэлементов, в том числе 14 лантаноидов (табл. 3). Судя по этим данным,

трахибазальты, туффиты и шлакоподобный сидеритолит практически совпадают по набору микроэлементов, но существенно различаются по их содержанию и пропорциям.

Таблица 3. Содержание микроэлементов в основных типах палеогеновых вулканогенно-осадочных пород, г/т

Элементы	118/1	1120/2	1120/5	1120	1120/1	1120/3	1120/7	1120/4
	1	2	3	4	5	6	7	8
V	210	280	310	110	87	75	64	200 (2.2)
Cr	72	130	120	64	61	41	87	110 (1.3)
Ba	350	1200	960	330	250	320	520	410
Sn	0.50	0.73	0.28	1.94	1.55	0.93	0.68	0.88
Sb	1.03	1.60	0.40	0.27	4.38	0.36	0.14	3.20 (6.4)
Mo	1.47	0.94	0.67	0.30	0.80	0.78	0.30	0.30
W	0.18	0.18	0.18	1.09	0.99	0.90	0.85	0.25
Rb	0.28	0.24	0.14	88	73.3	44.2	31.3	20.7
Sr	1.16	4.38	3.32	60	48.4	53.4	105	60.9
Zr	0.96	1.59	0.81	155	295	180	62.4	95.5
Nb	0.61	1.62	0.46	11.10	10.10	7.34	4.06	1.92
Hf	1.08	1.71	0.95	4.18	8.38	4.88	1.79	2.21 (2.2)
Ta	0.27	0.75	0.22	0.83	0.75	0.50	0.29	0.15
Th	0.19	0.31	0.13	8.56	8.98	5.14	3.90	13.50
U	0.33	0.36	0.19	3.19	2.23	1.49	0.99	3.71 (1.5)
Y	0.78	1.19	0.87	31	25.10	20	18.50	73.40 (3.7)
La	17.5	25.8	11	31.6	21.9	17.4	14.1	70 (2.4)
Ce	36.8	56.2	25.6	65.3	45.2	34.3	30.5	160 (2.3)
Pr	4.61	7.16	3.55	7.94	5.42	4.27	3.23	20.9 (2.3)
Nd	20.4	30.4	15.6	32.7	20.1	15.6	12	84.3 (2.3)
Sm	4.39	6.69	4.11	7.64	4.29	2.97	2.44	20.1 (2.5)
Eu	2.02	2.42	1.58	1.94	1.13	0.68	0.74	5.45 (4.2)
Gd	4.73	7.51	4.76	8.63	4.91	3.07	2.78	21.5 (2.7)
Tb	0.68	1.12	0.75	1.08	0.71	0.46	0.38	2.96
Dy	4.55	7.38	5.28	5.89	4.66	3.3	2.63	16.7 (3.3)
Ho	0.93	1.55	1.07	1.11	0.91	0.74	0.61	3.08 (1.8)
Er	2.54	3.87	3	2.9	2.69	1.97	1.67	7.81 (2.4)
Tm	0.32	0.51	0.46	0.44	0.37	0.26	0.26	0.98
Yb	2.53	3.65	2.75	2.92	2.9	2.01	1.96	6.88 (22.9)
Lu	0.31	0.5	0.38	0.41	0.42	0.3	0.3	0.86
Сумма Ln	102.3	154.8	79.9	170.5	115.6	87.3	73.6	421.5 (2.3)
Итого	743.15	1780.36	1478.51	1039.96	993.57	843.25	974.8	1418.14
Eu*	1.36	1.04	1.09	0.73	0.75	0.69	0.87	0.80
Ba/(Cr+V)	1.24	2.93	2.23	1.90	1.64	2.76	3.44	1.32
Zr/Y	1.23	1.35	0.93	5.00	11.75	9.00	3.37	3.37
Zr/Hf	0.89	0.93	0.85	46.65	35.20	36.98	34.86	43.21
Th/U	0.58	0.86	0.68	2.68	4.03	3.45	3.94	3.64

Примечание. 118/1, 1120/2, 1120/5 – трахибазальты; 1120 – алевропесчаник с туфогенной примесью; 1120/1, 1120/3 – алевропесчаник полимиктовый; 1120/7 – алевропесчаник известковый с водорослями; 1120/4 – сидеритолит (в скобках – кларки концентрации избыточных относительно земной коры элементов).

По суммарной концентрации микроэлементов преобладают сидеритолиты, 6 %

им уступают трахибазальты, 15 % – туффиты. Самый большой разрыв в концентрациях

показывают лантаноиды, общее содержание которых в сидеритолите максимальное, а трахибазальты и туффиты уступают им в 3.5–4 раза. При этом по уровню концентрации лантаноидов сидеритолит вполне можно коррелировать с некоторыми геохимически специализированными на редкие элементы щелочными базальтоидами (Попов и др., 2008).

Исследуемый сидеритолит характеризуется аномальным обогащением не характерными для карбонатных пород микроэлементами – V, Cr, Sb, Hf, U, Y (кларки концентрации (КК) относительно земной коры – 1.3–6.4). Еще выше концентрация в нем лантаноидов (КК = 1.3–22.9). Анализ геохимических свойств сидеритолита на основе фундаментальных закономерностей геохимической дифференциации (Щербаков, 1982) показывает, что по степени обогащения центростремительным Sr и минимально центробежным V относительно центробежного Ba сидеритолит гораздо ближе к трахибазальтам, чем туффитам, и сильно превосходит в этом отношении земную кору в целом. По Zr/Y-отношению сидеритолит занимает промежуточное положение между трахибазальтами и туффитами, будучи в гораздо меньшей степени обогащен цирконием относительно иттрия по сравнению с земной корой.

По отношениям Zr/Hf и Tn/U сидеритолит ближе к туффитам, но при этом по сравнению с земной корой меньше обогащен цирконием относительно гафния и торием относительно урана. По пропорции между группами центробежных и центростремительных микроэлементов сидеритолит тоже является промежуточным между трахибазальтами и туффитами, но гораздо более близким именно к трахибазальтам.

Таким образом, исследуемый шлакоподобный сидеролиз по своим геохимическим свойствам оказался близким не к экзогенно-осадочным горным породам и даже не к туффитам, а непосредственно к трахибазальтам, хотя по химическому и минеральному составу он весьма далек от трахибазальтов. Отчетливо геохимическое своеобразие исследуемого сидеритолита проявляется в сильном обогащении практически всеми лантаноидами, прежде всего в сравнении со смежными в вулканогенно-осадочной пачке трахибазальтами и туффитами (рис. 14, а). Тренд хондритнормированных концентраций лантаноидов в сидеритолите характеризуется пологим отрицательным наклоном и незначительным европиевым минимумом, что характерно как для большинства магматических, так и экзогенно-осадочных пород.

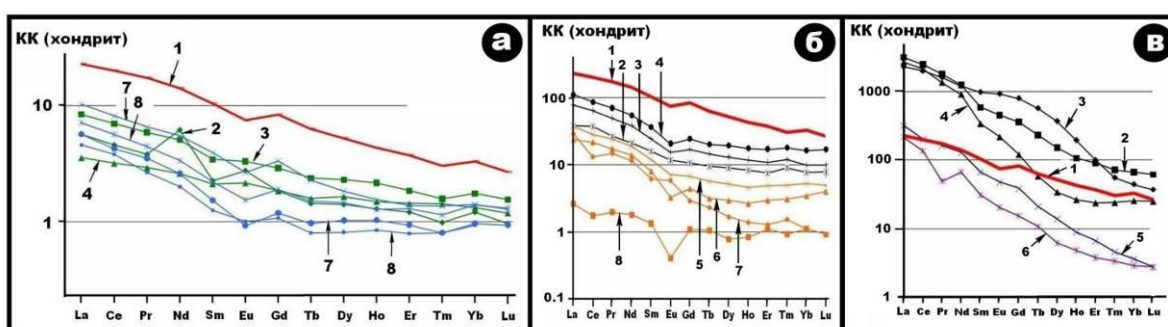


Рис. 14. Тренды хондритнормированных концентраций лантаноидов в породах палеогеновой вулканогенно-осадочной пачки (а); в шлакоподобном сидеритолите на фоне алмазоносных туфов, туффитов и псевдоконгломератов с сидеритовым цементом (б); в сидеритолите на фоне карбонатитов и алмазоносных кимберлитов (в). Легенда на а: 1 – сидеритолиз; 2–4 – трахибазальты; 5–8 – туффиты; на б: 1 – сидеритолиз, 2–4 – туфы и туффиты из карнийского яруса Усть-Оленекского района Якутии, 5–8 – псевдоконгломераты с сидеритовым цементом из Демократической Республики Конго; на в: 1 – сидеритолиз, 2–4 – карбонатиты из Боливии, 5 – средние данные по кимберлитам из Боливии, 6 – средние данные по алмазоносным кимберлитам из Якутской алмазоносной провинции

В сравнении с туффитами сидеритолит не только многократно обогащен лантаноидами, но и характеризуется присутствием на кривой нормированных концентраций небольшого иттербиевого максимума, свойственного только для глубинных земных пород.

Сравнительный анализ шлакоподобного сидеритолита в более широком геохимическом контексте тоже подтверждает вывод о его необычности. Эта порода многократно обогащена редкими землями относительно среднего платобазальта и терригенных осадочных пород, включая эталонные архейские сланцы. При этом сидеритолит обнаруживает гораздо меньший дефицит европия, чем это бывает в хорошо геохимически дифференцированных коровых горных породах. Аномальное обогащение сидеритолита лантаноидами выявляется и при его сопоставлении с породами, содержащими вещество глубинного происхождения, например, с алмазонасными туфами и туффитами из карнийского яруса на севере Якутии и африканскими алмазонасными псевдоконгломератами с сидеритовым цементом (рис. 14, б).

Единственными более или менее сопоставимыми с сидеритолитом по степени обогащения лантаноидами горными породами являются алмазонасные кимберлиты и карбонатиты. Анализ показал, что по этому показателю исследуемый сидеритолит занимает промежуточное положение между упомянутыми выше мантийными магматитами, но отличается от тех и других более пологим трендом относительных концентраций (рис. 14, в). В результате этого по уровню содержания легких лантаноидов сидеритолит сближается с кимберлитами, а по уровню содержания тяжелых лантаноидов – с карбонатитами. Очевидно, что такой дискурс объясняется существенным расхождением сопоставляемых пород по минералам-концентраторам редких земель – в карбонатитах и кимберлитах в качестве концентраторов выступают преимущественно кальциевые карбонаты, а в сидеритолите – железистый карбонат с гораздо меньшим размером катиона, что оптимальнее для фиксации тяжелых лантаноидов, чем

карбонаты с крупноразмерными ионами кальция.

Результаты рентгенофазового анализа

Минерально-фазовый состав сидеритолита определялся методом рентгеновской дифрактометрии. Съемка производилась в диапазоне углов 2θ от 5° до 68° с шагом 0.05° . На полученных дифрактограммах первичной породы наблюдаются практически все основные отражения в структуре сидерита (нм, в скобках индексы hkl): 0.361 (012)–0.281 (104)–0.236 (110)–0.214 (113)–0.1974 (202)–1.811 (024)–0.1512 (122). Параметры э. я., рассчитанные по этим данным, составили (нм): $a_0 = 0.4710 \pm 0.0002$; $c_0 = 1.5512 \pm 0.002$. Сравнение с эталонными данными показывает, что исследуемый сидерит характеризуется немного повышенными (на 0.4–1 %) значениями параметров, что может быть обусловлено изоморфизмом как в катионной, так и анионной подрешетках. Кроме сидеритовых, на рентгеновских дифрактограммах проявляются гораздо менее интенсивные линии (нм), указывающие на присутствие в породе кварца (0.426–0.351–0.335–0.1819–1.635), слюды (0.1015–0.445–0.1488), хлорита (0.736–0.475–0.357–0.257–0.200–0.1542), гётита (0.271–0.228–0.221–0.1672–0.1498).

После длительной кислотной обработки образца с рентгеновской дифрактограммы практически исчезают линии сидерита, но усиливаются линии некарбонатных примесей. На дифрактограммах продуктов отжига сидеритолита преобладают сильные линии хорошо окристаллизованного гематита (0.368–0.280–0.252–0.220–0.184–0.1693–0.1595–0.1486–0.1453) и единичные малоинтенсивные рефлексы, которые можно приписать реликтам сидерита (0.282) и гётита (0.228).

Полученные данные рентгенофазового анализа дают возможность перейти от валового химического состава сидеритолита к его нормативно-минеральному составу. Результаты расчетов (табл. 4) показывают следующее. Исследуемая порода на 55–60 % состоит из Mn-содержащего сидерита. В качестве основной примеси к нему

выступают слюда и хлорит, содержание которых в 3–5 раз превышает содержание кварца. Это делает рассматриваемую породу непохожей на сидеритолиты экзогенно-осадочного происхождения, в нерастворимых остатках которых практически всегда превалирует кварц. Необычно выглядит и присутствие в исследуемом сидеритолите натроярозита и редкоземельных фосфатов. Примечательной также является регистрация в нем гётита на уровне 5 %, что может свидетельствовать о частичном гидролитическом разложении сидерита.

Таблица 4. Нормативно-минеральный состав сидеритолита, мол. %

Минералы	Образцы	
	1	2
Сидерит	54.61	60.71
Кальцит	8.30	5.79
Кварц	6.97	4.74
Слюда + хлорит	17.0	19.15
Рутил	0.21	0.85
Натроярозит	6.02	2.76
REE-фосфаты	1.23	0.99
Гётит	5.66	5.01

Мёсбауэровская спектроскопия

ЯГР-спектры были зарегистрированы в диапазоне скоростей –11... +11 мм/с при комнатной температуре. Изомерный сдвиг определялся относительно α -Fe. Время накопления спектров колебалось от 25 до 60 часов в зависимости от содержания железа в образцах. При обработке спектров применялось стандартное программное обеспечение спектрометра «Univem».

Мёсбауэровский спектр исследуемого сидеритолита представляет собой почти симметричный дублет с шириной компонентов (Γ) 0.3 мм/с, изомерным сдвигом (IS) около 1.2 мм/с и квадрупольным расщеплением (QS) 1.8 мм/с (рис. 15, а). Дублет с такими параметрами относят к ионам Fe^{2+} в карбонатной фазе (Dyar et al., 2006), т. е. в нашем случае – в сидерите. В полученном спектре хорошо видно неоднородное уширение основания компонент дублета, свидетельствующее о присутствии в спектральном контуре еще, по крайней мере, двух Fe^{2+} -дублетов – с большим и малым квадруполь-

ными расщеплениями. Согласно результатам фитинга по трехкомпонентной модели (табл. 5), на долю карбонатной фазы в исследуемой породе приходится около 80 % валового железа. В соответствии с литературными данными (Dyar, 1987; Shabani et al., 1998; Dyar et al., 2006) дополнительные Fe^{2+} -дублеты с большим и малым квадрупольным расщеплением могут быть отнесены к ионам железа в октаэдрических M1- и M2-позициях структуры слюды. Доля ионов Fe^{3+} в этой слюде близка к 1/3 ($Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+}) = 0.32 \pm 0.05$).

Таблица 5. Мёсбауэровские параметры, полученные для образцов шлакоподобного сидеритолита и псевдоконгломерата с сидеритовым цементом

Параметры ЯГР	Сидерит	Слюда	
		Fe^{2+}	Fe^{3+}
Сидеритолит			
QS, мм/с	1.789 (3)	2.28 (3)	0.67 (3)
IS, мм/с	1.225 (1)	1.215 (6)	0.27 (2)
Γ , мм /с	0.318 (4)	0.351 (3)	0.40 (5)
S, %	82 (1)	12 (1)	6 (1)
Псевдоконгломерат			
QS, мм/с	1.78 (6)	2.13 (6)	0.47 (8)
IS, мм/с	1.226 (5)	1.20 (2)	0.12 (4)
Γ , мм /с	0.27 (2)	0.27 (7)	0.24 (7)
S, %	77 (4)	15 (4)	8 (2)

Следует отметить, что присутствие гётита в сидеритолите не проявляется в ЯГР-спектре, вероятно, по причине незначительности его содержания в сравнении с сидеритом.

Для сравнения нами был получен мёсбауэровский спектр (рис. 15, б) от образца алмазоносного псевдоконгломерата с сидеритовым цементом из Демократической Республики Конго (коллекция А. Я. Рыбальченко). В этой горной породе около 80 % валового содержания железа также связано с сидеритом (табл. 5). Кроме того, в спектре присутствуют компоненты от ионов двух- и трехвалентного железа, входящих в структуру слюды примерно в таком же, как и в случае шлакоподобного сидеритолита, соотношении: $Fe^{2+}/(Fe^{2+} + Fe^{3+}) = 0.36 \pm 0.14$. Однако параметры соответствующих компонент у слюды и сидеритолита различаются. Можно предполагать, что в слюде псевдоконгломерата ионы Fe^{3+} в основном находятся в тет-

раздрических позициях, т. е. изоморфно замещают ионы кремния.

Породообразующие минералы

В результате проведенных рентгенофазовых и рентгеноспектральных микронзондовых исследований в составе шлакоподобного сидеритолита выявлены 16 минералов: сидерит, апатит, ванадинит, гётит, гипс, диоктаэдрическая слюда, диоктаэдрический хлорит, кальцит, кварц, ксенотим, магнетит, натроярозит, пирит, рутил, флоренсит, циркон. Кроме того, подтверждено присутствие в сидеритолите углеродной фазы, имеющей, вероятно, отношение к заявленному нашими предшественниками абелсониту.

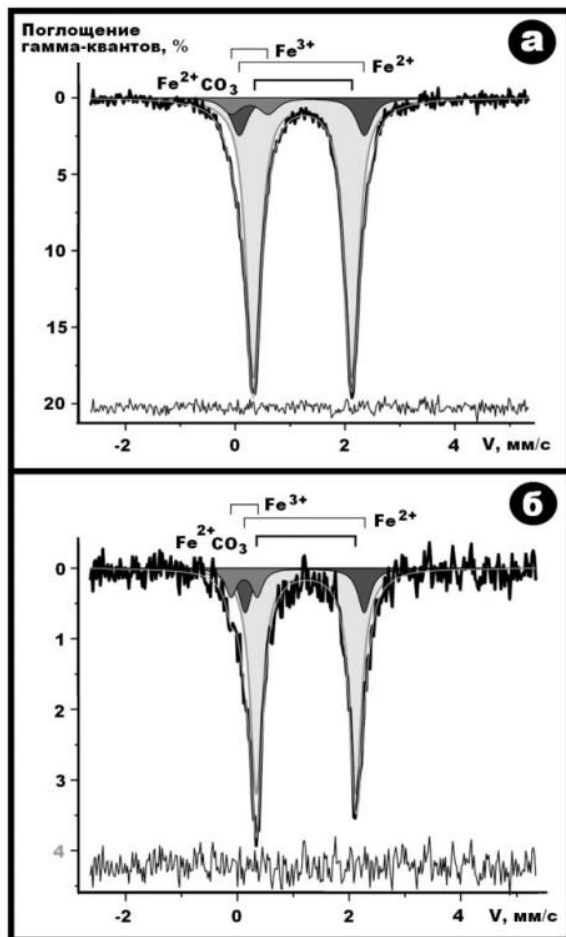


Рис. 15. ЯГР-спектр и его интерпретация, полученные для шлакоподобного сидеритолита (а) и алмазноносного псевдоконгломерата с сидеритовым цементом из ДРК (б). В нижней части – остаток разности экспериментального и модельного спектров

Сидерит в породе представлен скрытокристаллической массой, микроиндивидами тригонально-призматического габитуса и параллельно-шестоватыми агрегатами. Диагностирован рентгеноструктурным и ИК-спектроскопическим методами. В спектрах ИК поглощения сидериту отвечают три интенсивные полосы валентных (1426 см^{-1}) и деформационных ($877, 712 \text{ см}^{-1}$) колебаний химических связей Fe–O. Для сравнения мы получили в тех же условиях ИК спектры для сидерита из африканских алмазноносных метаконгломератов и сидерита из диагенетической конкреции, отобранной из юрских отложений Сысольской котловины (коллекция О.С. Ветошкиной). Из всех проанализированных минералов именно сидерит из шлакоподобной породы оказался наиболее близким по ИК-спектроскопическим свойствам к эталонному сидериту.

Согласно полученным данным, сидерит в исследуемой породе отличается непростым составом имея примеси не только Mn, Mg, но и Ca, лантаноидов, серы и фосфора. Корреляционный анализ показал, что с железом обратной зависимостью связаны только Mn и Mg, которые можно отнести к изоморфным катионам. Все остальные примеси – кальций, лантаноиды, сера и фосфор – не коррелируются с железом. Это можно расценить как признак их вхождения в состав сидерита в форме эндокриптной примеси собственных карбонатов, сульфатов и фосфатов (табл. 6). Учитывая сделанные допущения, обобщенную формулу исследуемого сидерита можно записать в следующем виде: $(0.89-0.95)(\text{Fe}_{0.88-0.96}\text{Mn}_{0.03-0.12}\text{Mg}_{0-0.03})\text{CO}_3 + (0.02-0.09)\text{CaCO}_3 + (0-0.04)\text{CaSO}_4 + (0-0.01)\text{Ln}[\text{PO}_4]_2 + (0-0.01)\text{LnCO}_3$.

По данным изотопной масс-спектрометрии исследуемый сидерит характеризуется довольно специфичным изотопным составом углерода и кислорода (‰): $\delta^{13}\text{C} = -5.75$; $\delta^{18}\text{O} = 16.52$. Полученные данные кардинально отличаются от изотопии карбонатов экзогенного происхождения, отвечая соответствующим изотопным характеристикам плутоногенных карбонатных флюидо-гидротермальных минерализаций глубинного по источнику вещества проис-

хождения. Наиболее характерными минеральными включениями в сидерите являются пирит, магнетит и ванадинит.

Пирит представлен субизометричными угловатыми зернами размером 5–30 мкм, иногда встречаются удлиненные формы,

вытянутые по направлению шестоватости сидеритового агрегата (рис. 16, а, б). По составу пирит близок к теоретической стехиометрии, что говорит о его неокисленности.

Таблица 6. Химический состав (мас. %) и эмпирические формулы сидерита

№ п/п	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Sm ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	SO ₃	P ₂ O ₅	Сумма
1	56.06	2.19	0.72	4.14	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.	1.45	0.62	65.18
2	55.26	2.10	0.62	4.31	«	«	«	«	2.29	0.56	65.14
3	56.18	2.47	He обн.	4.71	«	«	«	«	3.36	He обн.	66.72
4	56.18	2.78	«	4.50	«	«	«	«	1.74	0.83	66.03
5	55.64	6.32	«	2.23	«	«	«	«	0.85	He обн.	65.04
6	56.32	4.08	«	2.95	«	«	«	«	0.65	1.14	65.14
7	56.99	4.11	«	2.68	«	«	«	«	0.44	0.47	64.69
8	55.44	4.28	«	3.13	«	«	«	«	0.72	0.56	64.13
9	57.96	2.06	«	3.41	«	«	«	«	2.41	0.70	66.54
10	56.68	2.05	«	4.37	«	«	«	«	2.45	0.80	66.35
11	57.18	2.66	«	4.40	«	«	«	«	He обн.	He обн.	64.24
12	55.77	1.73	0.79	4.15	«	1.33	«	«	1.46	0.63	65.86
13	52.00	2.05	0.74	3.97	0.99	1.19	1.54	2.90	1.42	0.62	67.42

Эмпирические формулы:

1 – 0.92(Fe_{0.93}Mn_{0.04}Mg_{0.03})[CO₃] + 0.05CaCO₃ + 0.02CaSO₄ + 0.01Ca₃[PO₄]₂; **2** – 0.91(Fe_{0.93}Mn_{0.04} Mg_{0.03})[CO₃] + 0.06CaCO₃ + 0.02CaSO₄ + 0.01Ca₃[PO₄]₂; **3** – 0.89(Fe_{0.96} Mn_{0.04})[CO₃] + 0.06CaCO₃ + 0.04CaSO₄ + 0.01Ca₃[PO₄]₂; **4** – 0.90(Fe_{0.94}Mn_{0.06})[CO₃] + 0.06CaCO₃ + 0.03CaSO₄ + 0.01Ca₃[PO₄]₂; **5** – 0.95(Fe_{0.66}Mn_{0.12})[CO₃] + 0.04CaCO₃ + 0.01CaSO₄; **6** – 0.93(Fe_{0.92}Mn_{0.08})[CO₃] + 0.05CaCO₃ + 0.01CaSO₄ + 0.01Ca₃[PO₄]₂; **7** – 0.94(Fe_{0.92}Mn_{0.08})[CO₃] + 0.04CaCO₃ + 0.01CaSO₄ + 0.01Ca₃[PO₄]₂; **8** – 0.93(Fe_{0.91}Mn_{0.07} Mg_{0.02})[CO₃] + 0.05CaCO₃ + 0.01CaSO₄ + 0.01Ca₃[PO₄]₂; **9** – 0.93(Fe_{0.96}Mn_{0.04})[CO₃] + 0.02CaCO₃ + 0.04CaSO₄ + 0.01Ca₃[PO₄]₂; **10** – 0.91(Fe_{0.96}Mn_{0.04}) [CO₃] + 0.04CaCO₃ + 0.04CaSO₄ + 0.01Ca₃[PO₄]₂; **11** – 0.91(Fe_{0.95}Mn_{0.05})[CO₃] + 0.09CaCO₃; **12** – 0.90(Fe_{0.95} Mn_{0.03} Mg_{0.02})[CO₃] + 0.07CaCO₃ + 0.02CaSO₄ + 0.01Ln[PO₄]₂; **13** – 0.90(Fe_{0.96}Mn_{0.04})[CO₃] + 0.06CaCO₃ + 0.02CaSO₄ + 0.01Ln[PO₄]₂ + 0.01LnCO₃

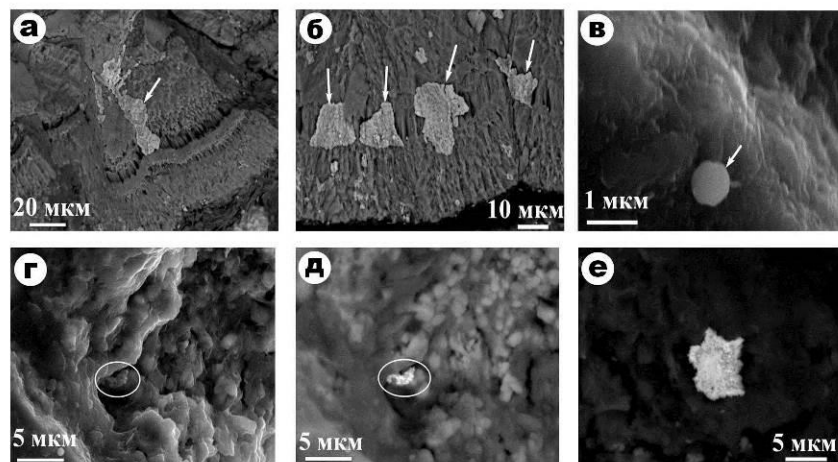


Рис. 16. Наиболее часто встречающиеся в сидерите минералы-примеси – пирит (а, б), никельсодержащий магнетит (в), ванадинит (г–е). СЭМ-изображения в режимах вторичных (а–г) и упруго-отраженных (д, е) электронов

Таблица 7. Химический состав (мас. %) и эмпирические формулы ванадинита

№ п/п	PbO	V ₂ O ₅	SO ₃	Сумма	Эмпирические формулы
1	79.71	15.24	4.46	99.41	Pb _{4.80} [VO ₄] _{2.26} [SO ₄] _{0.74} (OH) _{1.40}
2	79.82	19.82	He обн.	99.64	Pb _{4.93} [VO ₄] ₃ (OH) _{0.86}
3	79.74	19.50	«	99.24	Pb ₅ [VO ₄] ₃ (OH)
4	79.39	19.83	«	99.22	Pb _{4.90} [VO ₄] ₃ (OH) _{1.40}
5	79.49	19.45	«	98.94	Pb ₅ [VO ₄] ₃ (OH)
6	79.42	19.85	«	99.27	Pb _{4.90} [VO ₄] ₃ (OH) _{0.80}
7	79.94	16.56	3.11	99.61	Pb _{4.87} [VO ₄] _{2.47} [SO ₄] _{0.53} (OH) _{1.27}
8	79.97	15.91	3.10	98.98	Pb _{5.04} [VO ₄] _{2.26} [SO ₄] _{0.74} (OH) _{1.40}

Примечание. Включения в сидерите (1, 2) и гидрослюде (3–8).

Магнетит наблюдается в виде микроферролитов субмикронного размера (рис. 16, в). Его средний химический состав (мас. %) – Fe₂O₃ 92.65; MnO 3.03; NiO 5.10, эмпирическая формула – (Fe_{0.74}Mn_{0.10}Ni_{0.16})Fe₂O₄, минимальный состав (мол. %): магнетит – 74, треворит (NiFe₂O₄) – 16, яacobсит (MnFe₂O₄).

Ванадинит образует редкие обособленные выделения неправильной формы размером 12–25 мкм (рис. 16, г–е). По составу он является серосодержащим (табл. 7), характеризуясь следующей эмпирической формулой: Pb_{4.80–4.93}[VO₄]_{2.26–3}[SO₄]_{0–0.74}(OH)_{0.86–1.40}.

Филосиликаты в сидеритолите встречаются в виде пленок, покрывающих днища чашеобразных ячеек (рис. 17). Такие пленки хорошо выявляются при использовании сканирующего микроскопа, разрешение которого вполне достаточно для визуализации не только чешуйчатых хлорит-гидрослюдистых агрегатов, но и отдельных чешуй, размер которых варьируется от нескольких до 20 мкм. Судя по

рентгеноструктурным данным, филосиликаты в исследуемой породе представлены железистым диоктаэдрическим хлоритом и диоктаэдрической слюдой. Последняя, согласно данным мёссбауэровской спектроскопии и рентгеноспектрального микрозондового анализа (табл. 8), не является мусковитом, поскольку содержит в октаэдрических позициях ионы Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺. Расчет эмпирических формул с учетом спектроскопической оценки пропорции между ионами двух- и трехвалентного железа приводит к заключению о том, что слюда в сидеритолите является алюмоселадонитом, т. е. диоктаэдрической слюдой фенгитового ряда. Кроме того, один анализ отвечает, вероятно, хрупкой Ca-Sr-K слюде, для которой в современной номенклатуре (Райдер и др., 1998) места пока не нашлось.

В хлорит-гидрослюдистых пленках наблюдаются примазки и включения множества других минералов.

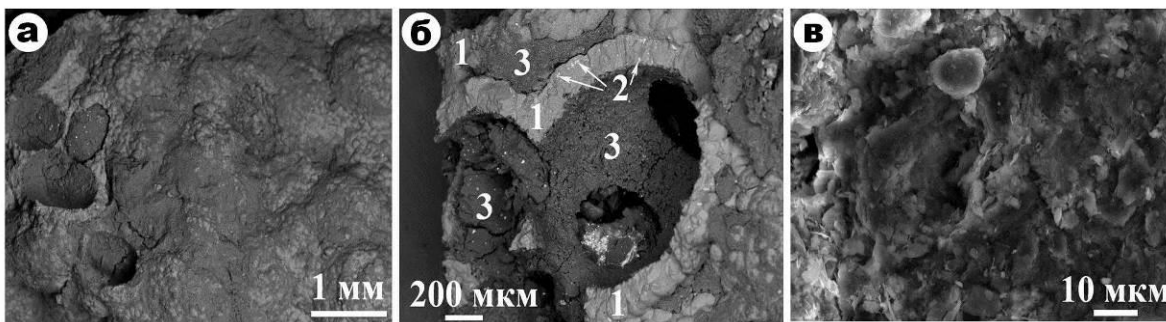


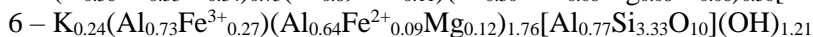
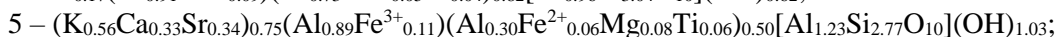
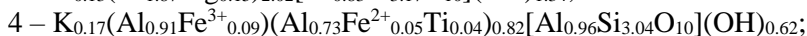
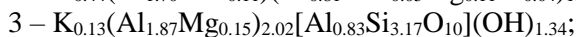
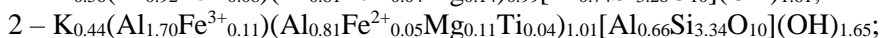
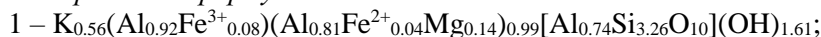
Рис. 17. Филосиликаты в сидеритолите: а, б – пленки и микрокорки хлорит-гидрослюдистого состава на днищах чашеобразных ячеек (б: 1 – сидерит, 2 – выделения пирита в сидерите, 3 – филосиликаты); в – микрочешуйчатая морфология индивидов в хлорит-гидрослюдистых пленках. СЭМ-изображения в режимах упруго-отраженных (а, б) и вторичных (в) электронов

Таблица 8. Химический состав (мас. %) и эмпирические формулы гидрослюд

№ п/п	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	52.43	53.61	54.81	53.01	49.28	55.13
TiO ₂	He обн.	0.91	He обн.	1.03	1.43	He обн.
Al ₂ O ₃	33.83	32.16	39.28	38.51	36.61	30.98
Fe ₂ O ₃	2.66	3.37	He обн.	3.30	4.11	6.20
MgO	1.53	1.13	1.81	He обн.	0.92	1.38
CaO	He обн.	He обн.	He обн.	«	0.56	He обн.
SrO	«	«	«	«	2.31	«
K ₂ O	7.07	5.56	1.75	2.31	2.33	3.24
Сумма	97.52	96.74	97.65	98.16	97.55	96.93

Примечание. При расчете количества ионов Fe²⁺ и Fe³⁺ использована пропорция, установленная по результатам мёссбауэровской спектроскопии.

Эмпирические формулы:



Наиболее распространенным из них является **марганцовистый гётит** (рис. 18, а, б) состава (мас. %): Fe₂O₃ – 77.71–78.48; MnO – 6.61–9.41. Из эмпирической формулы (Fe_{0.88}Mn_{0.12})O(OH) следует, что примесь манганитовой компоненты в этом минерале находится в пределах 10–15 мол. %. Такое редко встречающееся обогащение гётита марганцем говорит, скорее всего, об аутигенном его образовании за счет Mn-содержащего сидерита (результат гидролитического разложения карбоната).

Ванадинит наблюдается как тонкодисперсная вкрапленность частиц размером от 1 × 3 до 15 × 30 мкм, иногда образующих сгущения. Форма этих частиц неправильная, изредка довольно причудливая (рис. 18, в–е). По химическому составу включения в гидрослюде практически тождественны ванадиниту, выявленному как включения в сидерите. Эмпирическая формула минерала – Pb_{4.87–5.04}[VO₄]_{2.26–3}[SO₄]_{0–0.74}(OH)_{0.86–1.40}.

Циркон наблюдается в виде редких вытянутых угловатых зерен размером до 5 × 15 мкм (рис. 18, ж). Характеризуется небольшой примесью гафния (мас. %): ZrO₂ – 66.32; HfO₂ – 1.59; SiO₂ – 32.82. Эмпирическая формула – (Zr_{0.99}Hf_{0.01})[SiO₄]. Изредка в гидрослюде обнаруживаются тонкоигольчатые индивиды **рутила** длиной до 2–3 мкм (рис. 18, з).

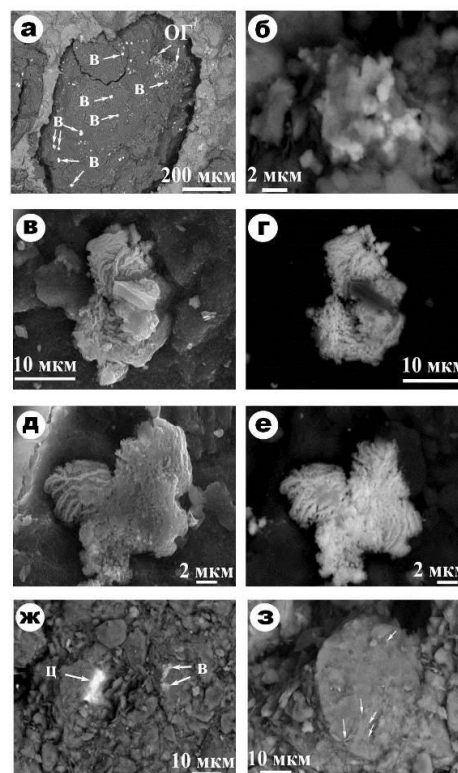


Рис.18. Микропримеси в хлорит-гидрохлоритовых пленках: а – выделения железомарганцевых оксигидроксидов (ОГ) и включения ванадинита (В); б – внутреннее строение выделения оксигидроксидов; в–е – характерные формы ванадинита; ж – включения циркона (Ц) и ванадинита (В); з – иголки рутила (показаны стрелками); СЭМ-изображения в режимах вторичных (в, д, з, и) и упруго-отраженных (а, б, г, е, ж, к) электронов

Из фосфатов установлены **апатит**, **ксенотим** и **флоренсит**, встречающиеся в виде редких, очень мелких зерен размером 2–5 мкм. В составе ксенотима обнаружена значительная примесь лантаноидов скандиевой и иттриевой подгрупп (мас. %): P_2O_5 – 32.47; Y_2O_3 – 38.64; Gd_2O_3 – 7.66; Dy_2O_3 – 12.40; Er_2O_3 – 8.72. Эмпирическая формула – $(Y_{0.65}Dy_{0.13}Gd_{0.09}Er_{0.09})_{0.96}[PO_4]$. Флоренсит представлен цериевой разновидностью с примесью кальция (мас. %): P_2O_5 – 29.16; Al_2O_3 – 31.41; La_2O_3 – 8.57; Ce_2O_3 – 16.46; Nd_2O_3 – 5.36; CaO – 1.14. Судя по эмпирической формуле $(Ce_{0.49}La_{0.26}Nd_{0.16}Ca_{0.10})_{1.01}Al_3[PO_4]_2(OH)_{5.93}$, минимальная примесь вудхаузита в этом минерале достигает 10 мол. %. На диаграмме химизма (Силаев и др., 2009₃) точка флоренсита из исследуемого сидеритолита приходится на пересечение трендов состава REE-алюмофосфатов эндогенно-глубинного и корового происхождений.

Специфическим компонентом исследуемого сидеритолита является примесь углеродного вещества, валовое содержание которого оценивалось химическим методом. По результатам двукратного анализа разных навесок содержание некарбонатного углерода в сидеритолите составило 0.4–0.5 мас.%. Убедительным подтверждением

присутствия углеродной фазы в сидеритолите являются результаты термического анализа. На полученной кривой нагревания сидеритолита (рис. 19, а) наблюдаются пять термических эффектов: 1) эндотермический с минимумом при 78–85 °С – высушивание (потеря веса 1.2–1.5 %); 2) слабо выраженный экзотермический с максимумом при 300–325 °С – выгорание неметаморфизованного органического вещества и дегидратация гидрогётита (2.5–3.8 %); 3) сильный экзотермический эффект с максимумом при 440–445 °С – выгорание метаморфизованного углеродного вещества (5.4–7.6 %); 4) эндотермический эффект с минимумом при 485–490 °С, переходящий в экзотермический эффект с максимумом при 515–520 °С – термическая диссоциация сидерита и окисление карбонатного железа (16.4–16.7 %); 5) слабо выраженный эндотермический с минимумом при 905 °С – термическая диссоциация кальцита.

Таким образом, результаты термического анализа, во-первых, подтверждают существование сидеритовый состав исследованной породы и присутствие в ней примеси кальцита и гётита, а во-вторых, свидетельствуют о наличии в сидеритолите двух генераций углеродного вещества (УВ).

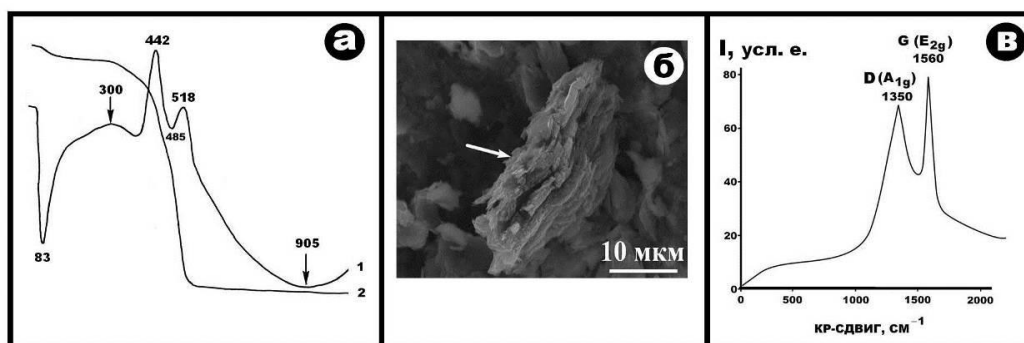


Рис. 19. Присутствие углеродных частиц в шлакоподобном пенолите: а – результаты термического анализа сидеритолита (1 – кривая нагревания, 2 – кривая потери веса); б – типичная углеродная частица в пенолите (показана стрелкой); в – рамановский спектр, полученный от углеродной частицы

К первой генерации можно отнести метаморфизованное и поэтому более термостойчивое УВ, кульминация выгорания которого приходится на интервал 440–450 °С. Судя по начальной и кульминационной температурам окисления, это УВ можно отнести к асфальтам – низшим керитам. Вторая гене-

рация представлена неметаморфизованным органическим веществом, аналогичным по термическим свойствам ОВ в осадочных породах (Силаев и др., 2009_{1,2}).

Фазовую диагностику выявленного в сидеритолите углеродного вещества мы осуществляли методами сканирующей

электронной микроскопии и рамановской спектроскопии. Под микроскопом были выявлены единичные кливажированные частицы неправильной формы размером $(30\text{--}40) \times (10\text{--}20)$ мкм (рис. 19, б). В составе частиц обнаружены примеси (средние данные, мас. %): SiO_2 – 1.32; Al_2O_3 – 0.37; Fe_2O_3 – 0.41. Никель не установлен. В рамановском спектре, полученном от таких частиц (рис. 19, в), проявились две полосы – с максимумами около 1560 см^{-1} (полоса G) и около 1350 см^{-1} (полоса D1). Значения FWHM составляют для полосы D1 120–150, а для полосы G 50–55 см^{-1} . Все эти данные соответствуют средним битумам ряда асфальтиты–низшие кериты (Силаев и др., 2013₁). По изотопному составу углерода ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -25.36\text{ ‰}$) и азота ($\delta^{15}\text{N}_{\text{SMOW}} = -0.65\text{ ‰}$) выявленное в шлакоподобном сидеритолине углеродное вещество может иметь эндогенное происхождение (Cartigny, 2005; Силаев и др., 2012; Силаев и др., 2016; Silaev et al., 2018).

Заключение

Исследованный шлакоподобный сидеритолит, образующий базальный горизонт в пачке палеогеновых вулканогенно-осадочных отложений на о. Бельковский, по своим минералого-геохимическим свойствам близок к палеогеновым трахибазальтам, но при этом характеризуется целым рядом необычных свойств. Порода сильно обогащена лантаноидами, по уровню концентрации которых ее можно сопоставлять с алмазоносными кимберлитами и карбонатитами. Сидерит в ней представлен весьма широко варьирующими по размеру кривогранными индиви-

дами тригонально-призматического габитуса и микроблочного строения. По изотопному составу карбонатного углерода и кислорода сидеритолит коррелируется с глубинными плутоногенными флюидо-гидротермальными минерализациями. К его необычным свойствам относятся также алюмоселадонитовый (фенгитовый по ряду) состав слюды, включения глобулярного магнетита, аутигенного циркона, ванадинита и промежуточного по химизму La-Ce флоренсита, близкого к REE-алюмофосфатам в алмазоносных туффизитах.

Комплекс минералого-геохимических и минералого-онтогенических данных приводит к заключению о том, что шлакоподобный сидеритолит является первичной магмато-флюидогенной породой, образовавшейся в результате кристаллизации сидерита из гетерогенного раствора, локализованного в промежутках между газовыми пузырями, поверхность которых была стабилизирована ультрадисперсной карбонатной пылью. Кристаллизация сидерита происходила в направлении от поверхности пузырей внутрь интерстиций с образованием параллельно-шестоватых агрегатов подобно тому, как зарастают пустоты с образованием минеральных жеод или секреций. Источником вещества для шестоватого сидерита послужила ультрадисперсная сидеритовая пыль, налипшая на поверхность пузырей и насыщающая флюид в интерстициях карбонатным веществом, а также сам углекислотный флюид, образовавший пузыри и локализованный в интерстиционных пространствах. Принципиальная схема последовательности образования такой породы показана на рис. 20.

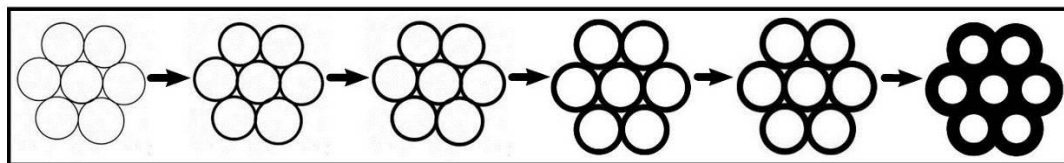


Рис. 20. Схема последовательности зарастания промежутков между газовыми пузырями в результате кристаллизации сидерита из гетерогенных растворов в интерстициях

Принимая такую версию образования шлакообразного сидеритолиита, мы приходим к выводу, что он является представителем неизвестного ранее генетического типа эндо-

генных горных пород, который целесообразно определить как **пенолиты** по аналогии с одноранговыми типами экзолитов, магматитов, метаморфитов, метасоматитов, флюидо-

литов. Принципиальное отличие таких пород от вулканических пузыристых лав, шлаков и пемз состоит в том, что вулканогенные породы являются результатом кристаллизации вспенившегося расплава, а пенолиты образуются непосредственно в среде за счет вещества так называемой (Грейтон, 1949) пузыристой пены.

Библиографический список

Асхабов А. М. Микро- и наноблочный рост кристаллов // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2016. № 5. С. 13–18.

Богдановский О.Г., Минеев С.Д., Асонов С.С. и др. Магматизм архипелага Де-Лонга (Восточная Арктика): геохимия изотопов и геохронология // Геохимия. 1992. №1. С.47-55.

Войтеховский Ю. Л. Лорд Кельвин, пивная пена, «ячейка Коксетепра» и лавинная опасность // Природа. 2012. № 7. С. 39–42.

Грейтон Л. К. Предположения о вулканическом пепле. М.: Изд-во ИЛ, 1949. 166 с.

Григорьев Д. П., Жабин А. Г. Онтогенез минералов. Индивиды. М.: Наука, 1975. 339 с.

Дымков Ю. М. Парагенезис ураноносных жил. М.: Недра, 1985. 206 с.

Жабин А. Г. Онтогенез минералов. Агрегаты. М.: Наука, 1979. 275 с.

Косько М. К., Бондаренко Н. С., Непомилуев В. М. Государственная геологическая карта масштаба 1:200 000, S-53-IV, V, VI. Серия Новосибирские острова / ред. В. И. Устрицкий. М., 1985. 162 с.

Кузьмичев А. Б., Голдырев А. Е. Проявления пермотриасового трапшового магматизма на острове Бельковский (Новосибирские острова) // Геология и геофизика. 2007. Т. 48, № 32. С. 216–228.

Попов В. К., Сандимирова Г. П., Веливецкая Т. А. Вариации изотопов стронция, неодима и кислорода в породах щелочной базальт-трахит-пантеллерит-комендитовой серии вулкана Пектусан // Доклады Академии наук. 2008. Т. 419, № 1. С. 112–117

Проскурнин В. Ф., Виноградова Н. П., Гавриш А. В., Наумов М. В. Признаки эксплозивно-обломочного генезиса алмазоносного карнийского горизонта Усть-Оленекского района // Геология и геофизика. 2012. Т. 53, № 6. С. 698–711.

Проскурнин В. Ф., Петров О. В., Соболев Н. Н., Ремизов Д. Н., Виноградова Н. П. Первые данные о проявлении олигоцен-нижнемелового континентального магматизма на о. Бельковский (Новосибирские острова) // Региональная геология и металлогения. 2012. № 52. С. 49–57.

Силаев В. И., Аникин Л. П., Вергасова Л. П., Васильев Е. А., Мартиросян О. В., Смолева И. В., Чубаров В. М., Петровский В. А. Абиогенные органические полимеры в продуктах современного вулканизма // Вестник Пермского университета. Геология. 2016. Вып. 3. С. 21–33.

Силаев В. И., Ковалёва О. В., Меньшикова Е. А., Петровский В. А. «Лестница сгорания» Шарля Жерара или шкала термической устойчивости углеродистых веществ в приложении к геологии // Органическая минералогия: матер. III Российского совещания по органической минералогии. Сыктывкар: Геопринт, 2009. С. 42–47.

Силаев В. И., Лютюев В. П., Петровский В. А., Хазов А. Ф. Опыт исследований природных углеродистых веществ и некоторых их синтетических аналогов методом рамановской спектроскопии // Минералогический журнал, 2013. Т. 35, № 3. С. 33–47.

Силаев В. И., Меньшикова Е. А., Ковалева О. В., Петровский В. А., Сухарев А. Е. Термическая устойчивость природных углеродистых веществ и их синтетических аналогов // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: Научные чтения памяти П. Н. Чирвинского. Пермь, 2009. Вып. 12. С. 56–76.

Силаев В. И., Ремизов Д. Н., Голубева И. И., Филиппов В. Н., Лютюев В. П., Симакова Ю. С. Пемзообразные сидеритолиты как пример неизвестного ранее типа горных пород // Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения-2013): матер. Минералогического семинара с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2013. С. 120–123.

Силаев В. И., Смолева И. В., Антошкина А. И., Чайковский И. И. Опыт сопряженного анализа изотопного состава углерода и азота в углеродистых веществах разного происхождения // Проблемы минералогии, петрографии и металлогении. Научные чтения памяти П. Н. Чирвинского. Пермь, 2012. Вып. № 15. С. 342–366.

Силаев В. И., Чайковский И. И., Харитонов Т. В., Филиппов В. Н., Хазов А. Ф. К проблеме атипичных и нетрадиционных минералов-спутников алмаза (на примере Урала). Сыктывкар: Геопринт, 2009. 65 с.

Райдер М., Гаваццини Дж., Дьяконов Ю. С. и др. Номенклатура слюд: заключительный доклад подкомитета по слюдам комиссии по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации (КНМНМ ММА) // Записки ВМО. 1998. № 5. С. 56–65.

Щербаков Ю. Г. Периодическая система и космогеохимическое распределение элементов // Геология и геофизика. 1982. № 1. С. 77–84.

Юшкин Н. П. Теория микроблочного роста кристаллов в природных гетерогенных растворах. Сыктывкар, 1971. 52 с.

Dyar M. D., Agresti D. G., Schaefer M. W., Grant C. A., Sklute E. C. Mossbauer Spectroscopy of Earth and Planetary Materials // Annual Review of Earth and Planetary Sciences. 2006. Vol.34. P. 83–125.

Dyar M. D. A review of Mossbauer data on trioctahedral micas: Evidence for tetrahedral Fe³⁺ and cation ordering // American Mineralogist. 1987. Vol. 72. P. 102–112.

Kuzmichev A., Pease V. Siberian trap magmatism on the New Siberian Islands; constraints for

arctic Mesozoic plate tectonic reconstruction // J. Geol. Soc. 2007. Vol. 164. P. 959–968.

Cartigny P. Stable Isotopes and the Origin of Diamond // Elements. 2005. Vol. 1. P. 79–84.

Shabani A. A. T., Rancourt D. G., Lalonde A. E. Determination of cis and trans Fe²⁺ populations in 2M1 muscovite by Mossbauer spectroscopy // Hyperfine Interaction, 1998. Vol. 117. P. 117–129.

Silaev V., Anikin L., Petrovsky V., Karpov G. A biogenic organ polymers in products of modern volcanism // Уральский геологический журнал. 2018. № 3. С. 40–51.

Penoliths – a New Type of the Endogenous Rock (Belkovskiy Island, Russia)

V.I. Silaev^a, V.F. Proskurnin^b, I.I. Golubeva^a, D.N. Remizov^c, V.N. Filippov^a, V.P. Lyutoev^a, Yu.S. Simakov^a

^aInstitute of Geology of Komi Scientific Center of Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 54 Pervomayskaya Str., Syktyvkar 167982, Russia
E-mail: silaev@geo.komisc.ru

^bVSEGEI, 74 Sredniy Ave., St. Petersburg 199106, Russia
E-mail: Vasily_Proskurnin@vsegei.ru

^cSt. Petersburg Mining University, 2, 21st Line, St. Petersburg 199106, Russia
E-mail: dnr1957@yandex.ru

The results of a comprehensive study of a slag-like sideritilite, a representative of a previously unknown genetic type of rock, are summarized. The nano- microstructural features, chemical composition, trace elements, the constitution and the spectroscopic properties of the pore-forming and accessory minerals were investigated. Using the mineralogical and ontogenetic method, the history of rock formation was defined. Penoliths, the slag-like sideritilite, may be identified as a new genetic type of endogenous rocks formed directly in the bubbly foam.

Key words: *Archipelago Anjou; Belkovskiy Island; paleogene tuffites; slag-like sideritilite; nano-microstructural; mineralogical-geochemical and spectroscopic, and mineralogical-ontogenic properties; penoliths.*

References

Askhabov A.M. 2016. Mikro- i nanoblochnyy rost kristallov [Micro- and nanoblocky growth of crystals]. Vestnik Instituta geologii Komi NTS UrO RAN. 5:13–18. (in Russian)

Bogdanovskiy O.G., Mineev S.D., Assonov S.S. et al. 1992. Magmatizm arhipelaga De-Longa (Vostochnaya Arktika): geokhimiya izotopov i geokhronologiya [Magmatism of the De-Long Archipelago (Eastern Arctic): geochemistry of isotopes and geochronology]. Geokhimiya. 1:47-55. (in Russian)

Voytekhovskiy Yu.L. 2012. Lord Kelvin, pivnaya pena, «yacheyka Koksetera» i lavinnaya opasnost [Lord Kelvin, beer foam, Coxeter group, and avalanche risk]. Priroda. 7:39–42. (in Russian)

Greyton L.K. 1949. Predpolozheniya o vulkanicheskom peple [Assumptions on the volcano's ash]. Moskva, IL, p. 166. (in Russian)

Grigoriev D.P., Zhabin A.G. 1975. Ontogeniya mineralov. Individyy [Ontogeny of the metals. Individuals]. Moskva, Nauka, p. 339. (in Russian)

Dymkov Yu.M. 1985. Paragenezis uranonosnykh zhil [Paragenesis of the uraniumiferous veins]. Moskva, Nedra, p. 206. (in Russian)

Zhabin A.G. 1979. Ontogeniya mineralov. Agregaty [Ontogeny of minerals. Aggregates]. Moskva, Nauka, p. 275. (in Russian)

Kosko M.K., Bondarenko N.S., Nepomiluyev V.M. Gosudarstvennaya geologicheskaya karta masshtaba 1:200 000, S-53-IV, V, VI. Seriya Novosibirskiye ostrova [State geological map of 1:200 000 scale, Shits S-53-IV, V, VI. Seriya

Novosibirsk islands]. V. I. Ustritskiy (Ed.), Moskva, p. 162. (in Russian)

Kuzmichev A.B., Goldyrev A.Ye. 2007. Permian-Triassic trap magmatism in Bel'kov Island (New Siberian Islands). *Russian Geology and Geophysics*. 48(2):167–176. doi: 10.1016/j.rgg.2007.02.002

Popov V.K., Sandimirova G.P., Velivetskaya T.A. 2008. Variatsii izotopov strontsiya, neodima i kisloroda v porodakh shchelochnoy bazalt-trakhit-pantellerit-komenditovoy serii vulkana Pektusan [Variations of the strontium, neodymium and oxygen isotopes in the alkaline basalt-trachyte-pantellerite-komendite series of the Paektusan volcano]. *Doklady Akademii nauk*. 419(1):112–117. (in Russian)

Proskurnin V.F., Vinogradova N.P., Gavrish A.V., Naumov M.V. 2012. Priznaki eksplozivno-oblomochnogo genezisa almazonosnogo karniyskogo gorizonta Ust-Olenekskogo rayona [Evidence for the volcanoclastic genesis of the Carnian diamondiferous bed in the Ust'-Olenek area]. *Geologiya i geofizika*. 53(6):698–711. (in Russian)

Proskurnin V.F., Petrov O.V., Sobolev N.N., Remizov D.N., Vinogradova N.P. 2012. Pervye dannye o proyavlenii oligotsen-nizhnemelovogo kontinentalnogo magmatizma na o. Belkovskiy (Novosibirskiye ostrova) [The first data on the manifestation of the Oligocene-Early Miocene intraplate magmatism on Belkovsky Island (New Siberian Islands)]. *Regionalnaya geologiya i metallogeniya*. 52:49–57. (in Russian)

Silaev V.I., Chaykovskiy I.I., Kharitonov T.V., Filippov V.N., Khazov A.F. 2009. K probleme atipichnykh i netraditsionnykh mineralov-sputnikov almaza (na primere Urala) [To the problem of atypical and non-traditional diamond accessory minerals (on example of Urals)]. *Syktvykar, Geoprint*, p. 65. (in Russian)

Silaev V.I., Kovalyova O.V., Menshikova E.A., Petrovskiy V.A. 2009₁. "Lestnitsa sgoraniya" Sharlya Zherara ili shkala termicheskoy ustoychivosti uglerodistykh veshchestv v prilozhenii k geologii ["Ladder of combustion" of Charles Gerhardt or a scale of thermal stability of the carbonic substances in geology applications]. In *Organicheskaya mineralogiya*. Syktvykar, Geoprint, pp. 42–47. (in Russian)

Silaev V.I., Menshikova E.A., Kovalyova O.V., Petrovskiy V.A., Sukharev A.E. 2009₂. Termicheskaya ustoychivost prirodnykh uglerodistykh veshchestv i ikh sinteticheskikh analogov [Thermal stability of natural carbonic substances and their synthetic analogs]. In *Problemy mineralogii, petrografii i metallogenii*. Perm. PGU. 12:56–76. (in Russian)

Silaev V.I., Smoleva I.V., Antoshkina A.I., Chaykovskiy I.I. 2012. Opyt sopryazhennogo analiza izotopnogo sostava ugleroda i azota v uglerodistykh veshchestvakh raznogo proiskhozhdeniya [Experience of conjugate analysis of isotope composition of carbon and nitrogen in the carbonaceous substances of different origin]. *Problemy mineralogii, petrografii i metallogenii: Materialy nauchnykh chteniy pamyati P. N. Chirvinskogo*. Perm, PGU, 15:342–366. (in Russian)

Silaev V.I., Lyutoev V.P., Petrovskiy V.A., Khazov A.F. 2013₁. Opyt issledovaniy prirodnykh uglerodistykh veshchestv i nekotorykh ikh sinteticheskikh analogov metodom ramanovskoy spektroskopii [Results of study of natural carbonic substances and some their synthetic analogs by Raman spectroscopy]. *Mineralogicheskii Zhurnal*. 35(3):33–47. (in Russian)

Silaev V.I., Remizov D.N., Golubeva I.I., Filippov V.N., Lyutoev V.P., Simakova Yu.S. 2013₂. Pemoobraznyye siderolity kak primer neizvestnogo ranee tipa gornykh porod [Foamlike siderolites as an example of previously unknown rock type]. In *Sovremennyye problemy teoreticheskoy, eksperimentalnoy i prikladnoy mineralogii*. Syktvykar, Geoprint, pp. 120–123. (in Russian)

Silaev V.I., Anikin L.P., Vergasova L.P., Vasiliev V.A., Martirosyan O.V., Smoleva I.V., Chubarov V.M., Petrovskiy V.A. 2016. Abiogenyye organicheskyye polimery v produktakh sovremennogo vulkanizma [Abiogenic organic polymers in products of modern volcanism]. *Vestnik Permskogo universiteta. Geologiya*. 3(32):21–33. (in Russian) doi: 10.17072/psu.geol.32.21

Rayder M., Gavatstsin Dzh., Dyakonov Yu. S. et al. 1998. Nomenklatura slyud: zaklyuchitelnyy doklad podkomiteta po slyudam komissii po novym mineralam i nazvaniyam mineralov Mezhdunarodnoy mineralogicheskoy assotsiatsii (KNMNM MMA) [Nomenclature of mica: final report of sub-committee on new minerals and minerals names of the International Mineralogical Association (KNMNM MMA)]. *Zapiski VMO*. 5:56–65. (in Russian)

Shcherbakov Yu.G. 1982. Periodicheskaya sistema i kosmogeokhimicheskoye raspredeleniye elementov [Periodical system and space geochemical distribution of elements]. *Geologiya i geofizika*. 1:77–84. (in Russian)

Yushkin N.P. 1971. Teoriya mikroblonchnogo rosta kristallov v prirodnykh geterogennykh rastvorakh [Theory of the microblocky crystal growth in the natural heterogenic solutions]. *Syktvykar*, p. 52. (in Russian)

Dyar M.D., Agresti D.G., Schaefer M.W., Grant C.A., Sklute E.C. 2006. Mossbauer Spectroscopy of

Earth and Planetary Materials. Annual Review of Earth and Planetary Sciences. 34:83–125. doi: 10.1146/annurev.earth.34.031405.125049

Dyar M. D. 1987. A review of Mossbauer data on trioctahedral micas: Evidence for tetrahedral Fe³⁺ and cation ordering. *American Mineralogist*. 72: 102–112.

Kuzmichev A., Pease V. 2007. Siberian trap magmatism on the New Siberian Islands; constraints for arctic Mesozoic plate tectonic reconstruction. *J. Geol. Soc.* 164:959–968.

Cartigny P. 2005. Stable Isotopes and the Origin of Diamond. *Elements*. 1:79–84.

Shabani A.A. T., Rancourt D.G., Lalonde A.E. 1998. Determination of cis and trans Fe²⁺ populations in 2M1 muscovite by Mossbauer spectroscopy. *Hyperfine Interaction*. 117:117–129.

Silaev V., Anikin L., Petrovsky V., Karpov G. 2018. A biogenic organopolymers in products of modern volcanism. *Uralskiy geologicheskiy Zhurnal*. 3:40–51.