
ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНАЯ МУЗЕОЛОГИЯ: ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА

УДК 069.8 + 543.422 + 620.179

ПИРИТОВЫЕ КОНКРЕЦИИ ИЗ НИЖНЕМЕЛОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ СЕВЕРНОГО КАВКАЗА: ПЕРВЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ НОВОЙ МУЗЕЙНОЙ КОЛЛЕКЦИИ

Н.А. Громалова, П.А. Чехович, С.М. Аксёнов, Н.Д. Никишаева¹

Материал из новой коллекции образцов с аутигенной сульфидной минерализацией, экспонируемых в Музее земледения МГУ, исследован методами рентгенофлуоресцентного и рентгеноструктурного анализов, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного микроанализа. В результате исследования установлен вещественный состав конкреций и получена информация о кристалломорфологических особенностях объектов.

Ключевые слова: конкреции пирита, рентгенофлуоресцентная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, энергодисперсионный микроанализ, портативные анализаторы, рентгеноструктурный анализ, музейные фонды.

PYRITE NODULES FROM LOWER CRETACEOUS SEQUENCES OF THE NORTHERN CAUCASUS: INVESTIGATION OF LATEST MUSEUM COLLECTION

N.A. Gromalova¹, P.A. Chekhovich¹, S.M. Aksyonov², N.D. Nikishaeva³
Lomonosov Moscow State University (¹Earth Science Museum, ³Faculty of Geology),
²Crystallography and Photonics Federal Centre, Russian Academy of Sciences

The MSU Earth Sciences Museum has mounted an exposition of the latest collection of samples with authigenic sulphide mineralization. The materials from the collection were studied by means of X-ray fluorescence analysis, X-ray diffraction analysis, scanning electron microscopy and energy dispersive X-ray spectrometry. As a result of these investigations the mineral and chemical composition of nodules was determined, and information of the crystal morphology features was obtained. The analyses identified two generations of pyrite within the nodules. The earlier generation is represented by micro grained cubic

¹ Громалова Наталья Александровна – к.г.-м.н., с.н.с. Музея земледения МГУ, gromalnat@mail.ru; Чехович Пётр Андреевич – д.г.-м.н., зав. сектором минерогении и истории Музея земледения МГУ, p.chekhovich@gmail.com; Аксёнов Сергей Михайлович – к.г.-м.н., н.с. ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, aks.crys@gmail.com; Никишаева Надежда Дмитриевна – студентка 4 курса геологического ф-та МГУ им. М.В. Ломоносова.

and cuboctahedron crystals forming the nodules. The later generation of pyrite forms large skeleton-like crystals which make up an external layer of the nodules. This layer is composed by acicular and columnar crystals radially diverged from the central core. The crystals have traces of growth dislocations known as splitting. A wedge shape of crystals and pyrite poly-crystalline aggregates indicate tight growth conditions and rapid crystallization. While being scanned by an electron microscope, crystal faces of pyrite poly-crystalline aggregates clearly demonstrated striation. This may be a result of mineral growth environment changing.

Keywords: pyrite nodules, X-ray fluorescence spectroscopy, scanning electron microscopy, energy dispersive X-ray microanalysis, handheld analyzers, X-ray diffraction analysis, museums' collections.

Введение. В 2014–2015 годах на российском рынке коллекционных минералов начали появляться необычные геологические образцы, в которых эффективным образом соединились минералогическая и палеонтологическая тематики. Они представляют собой сферические или субсферические конкреции сульфидов железа (преимущественно пирита), нарастающие на фронтальную часть белемнитовых ростров, образуя своеобразные «скипетры». Образцы почти сразу же попали на обложки популярных минералогических изданий (рис. 1), в каталоги и на интернет-ресурсы крупнейших зарубежных фирм, торгующих коллекционными минералами, и, судя по всему, вызвали большой ажиотаж у любителей минералогических редкостей – практически все изображения неизменно отмечены комментарием «sold» (продано). Между тем, сведений о минералогических исследованиях или какой-либо иной диагностике этого уникального коллекционного материала до сих пор нет, и, возможно, предлагаемая статья – одна из первых попыток восполнить указанный пробел².

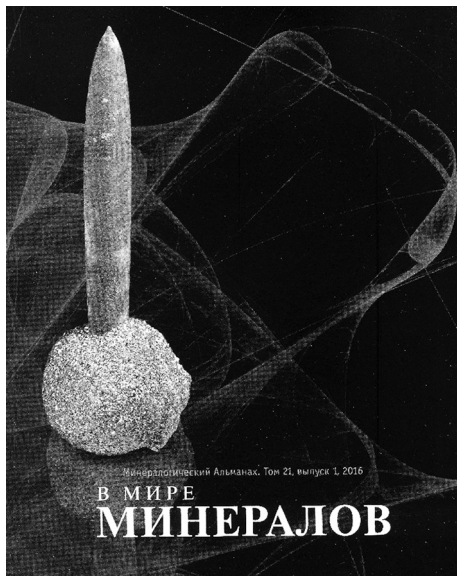


Рис. 1. Обложка журнала «Минералогический альманах» за 2016 год с фотографией белемнитового ростра из нижнемеловых отложений в ущелье р. Дзеганас.

Геологическая характеристика материала.

Все образцы происходят из местонахождения, приуроченного к выходам чёрных глин альбского возраста (нижний мел, ~110–100 млн лет) в долине р. Дзеганас (правый приток Кубани, Карачаево-Черкесия), примерно в 20 км к югу от Черкесска (рис. 2). Долина реки прорезает толщу верхнемеловых известняков сеноманского возраста, образуя почти на всем своём протяжении каньонообразное ущелье (рис. 3). Чёрные глины и песчаники нижнего мела, содержащие пиритизированные окаменелости, обычно обнажаются в основании береговых уступов и во многих местах интенсивно размываются течением, особенно в периоды сезонных паводков.

Нижнемеловой интервал региональный разреза подробно изучен как в стратиграфическом, так и в литолого-минералогическом отношении, поскольку с ним связана промышленная нефтегазоносность

² Этой возможностью мы обязаны в первую очередь М.Н. Васильеву (г. Черкесск) и А.А. Сухомлинову (г. Ставрополь) – минералогам-любителям, передавшим в дар Музею земледования МГУ собранные и отпрепарированные ими уникальные образцы.

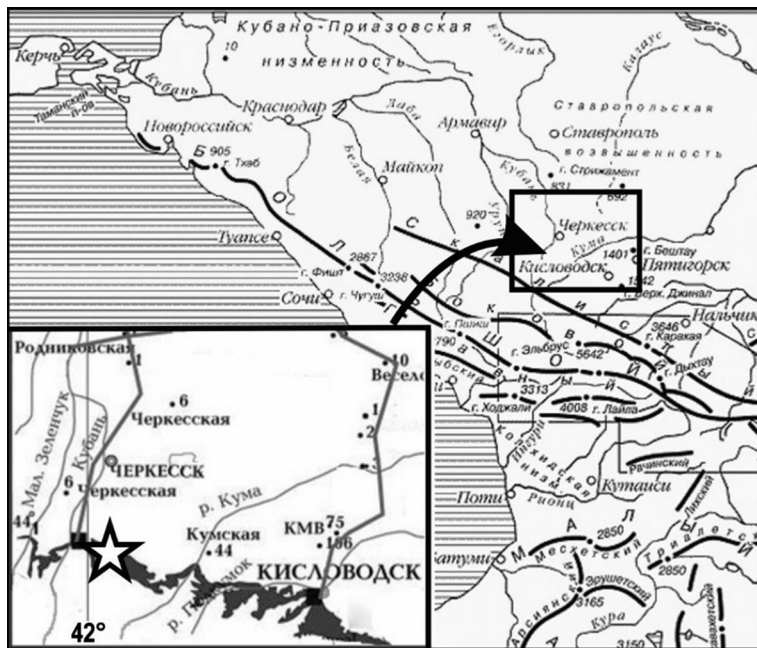


Рис. 2. Схема расположения разреза нижнемеловых отложений в долине р. Джеганас. На врезке в левом нижнем углу чёрной заливкой показаны контуры выходов нижнего мела. Место-положение находок отмечено звёздочкой.



Рис.3. Каньон р. Джеганас, Карачаево-Черкесия. Стенки каньона сложены известняками сеномана (верхний мел), перекрывающимися чёрными глинами альбского возраста. Фото: Андрей Азаров (<http://static.panoramio.com/photos/large/92125826.jpg>).

Центрального Предкавказья – одного из старейших добывающих регионов России. Существенный вклад в его геологическое изучение внесли учёные Московского университета: Е.Е. Милановский, В.Е. Хаин, В.В. Друщиц, И.А. Михайлова, Д.П. Найдин, Т.Н. Горбачик, Т.Н. Смирнова, Е.Ю. Барабошкин и многие другие.

Основы современных представлений о стратиграфии и палеонтологии мезозойских отложений Северного Кавказа заложены в работах Н.П. Луппова [9], Т.А. Мордвилко [10], В.В. Друщица и И.А. Михайловой [7]. В.А. Гроссгейм [5, 6] обобщил материал по петрографии мезозойско-кайнозойских отложений, составил серию карт терригенно-минералогических провинций и карт распространения отдельных минералов. Рентгенодифрактометрические исследования тонкопелитовой фракции нижнемеловых аргиллитов и глин из разрезов Центрального Предкавказья [11, 12] показали, что, как правило, её слагает двухкомпонентная смесь из монтмориллонита и гидрослюда, утратившая первичные седиментационные признаки.

Апт-альбская последовательность Северного Кавказа содержит свидетельства серии глобальных аноксических событий, оставивших следы в разрезах практически всех седиментационных бассейнов бореального и тетисного поясов [15, 16, 8 и др.]. Большая часть этого интервала представлена конденсированным разрезом, сформировавшимся в низкоэнергетической обстановке в условиях дефицита обломочного материала. Бескислородная среда в придонных слоях глубоководного морского бассейна обуславливала угнетённый характер бентосных сообществ и высокое содержание тонкодисперсных сульфидов [2].

Особенностью исследованных экспонатов являются их исключительные формы, определяющие такие важные свойства музейного предмета как привлекательность и информативность. Коллекция состоит из тринадцати образцов (рис. 4), из которых восемь представляют собой конкреции сферической, субсферической и цилиндрической формы. Оценка их состояния и отбор для включения в коллекцию собственноручно проводился одним из авторов этого сообщения. Конкреции образованы микрокристаллами, нарощими на переднюю часть белемнитовых ростров. Все фоссилии при-

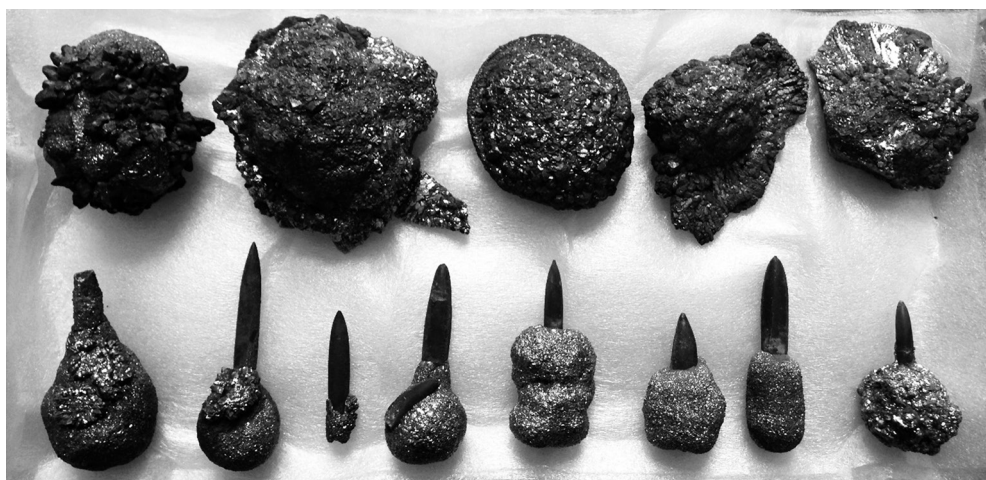


Рис. 4. Отпрепарированные конкреции и стяжения на белемнитовых рострах *Neohibolites* из нижнемеловых отложений в долине р. Джеганас, Карачаево-Черкесия. Музей землеведения МГУ.

надлежат, по всей видимости, роду *Neohibolites*. Представители этого рода являются ведущим компонентом в составе мало разнообразного белемнитового ценоза из чёрных глин альбского возраста, повсеместно развитых в верховьях Кубани [7, 1, 13, 14]. О видовом составе фоссилий по имеющемуся материалу судить невозможно, поскольку диагностичные для более точного таксономического определения альвеолы (конические углубления в передней части ростров) скрыты в агрегате конкреций, которые, скорее всего, представляют псевдоморфозы по остаткам мягких тканей моллюска.

В неотпрепарированном виде большая часть остатков головоногих выглядит как плотные глинистые стяжения, включённые в пластичную массу. Пластичность вмещающей глины объясняется присутствием в её составе монтмориллонита [12]. Стяжения имеют вытянутую цилиндрическую форму с закруглёнными торцами; их длина обычно составляет 5–6 см, диаметр 1–2 см. Препарирование стяжений – наиболее трудоёмкий и зачастую весьма длительный процесс, заключающийся в постепенной отмывке плотной глинистой массы и высвобождении хрупкой фоссилии, увенчанной мелкокристаллическим агрегатом. Наиболее эффектно выглядят образцы с идеально сферической формой конкреции. Рыночная стоимость таких «скипетров» может достигать до нескольких сотен долларов и даже выше. Обычно лишь очень небольшой фрагмент фронтальной части ростра включён в мелкозернистый агрегат конкреции, и это зачастую приводит к разрушению отмываемого образца. Сборка скипетра с использованием клеящих мастик существенно снижает цену коллекционного товара.

Пять других экспонатов, добытых из разреза на р. Джеганас (рис. 4), представлены субсферическими, сферическими, сфероидально-уплощёнными конкрециями, обросшими шлейфообразным агрегатом более крупных игольчатых и шестоватых кристаллов, радиально расходящихся от центрального ядра.

Аналитические методики и результаты исследования. Охарактеризованная выше коллекция образцов отнесена к основному фонду Музея земледелия и, согласно федеральному законодательству, подлежит изучению методами профильных дисциплин. С этой целью нами были использованы рентгенофлуоресцентная спектрометрия (РФА, XRF), энергодисперсионная спектрометрия (ЭДС, EDS), функционирующая в комплексе с настольным сканирующим электронным микроскопом (СЭМ, SEM), и рентгеновская монокристаллическая дифрактометрия (SCXRD).

Рентгенофлуоресцентная и энергодисперсионная спектрометрия, сканирующая электронная микроскопия. Для исследования элементного состава использовался портативный рентгенофлуоресцентный анализатор X-MET 7500 производства Oxford Instruments (Финляндия–Великобритания), а также настольный сканирующий электронный микроскоп Phenom-World B.V (Голландия), технические характеристики которых были изложены ранее [3, 4]. По данным рентгенофлуоресцентного анализа все кристаллы имеют чистый состав, свободный от примесей, отвечающий формуле FeS_2 . Это согласуется с более детальными определениями состава в локальных зонах, выполненными на настольном сканирующем электронном микроскопе (рис. 5). Содержание железа в кристаллах варьирует от 43,89 до 45,18 %, серы – от 53,59 до 56,11%.

Дифрактометрия. Фрагменты кристаллов различной формы изучены методом рентгеноструктурного анализа с использованием дифрактометра Xcalibur Oxford Diffraction, оснащённого двухкоординатным CCD-детектором. Полученные значения параметра, а кубических элементарных ячеек находились в диапазоне

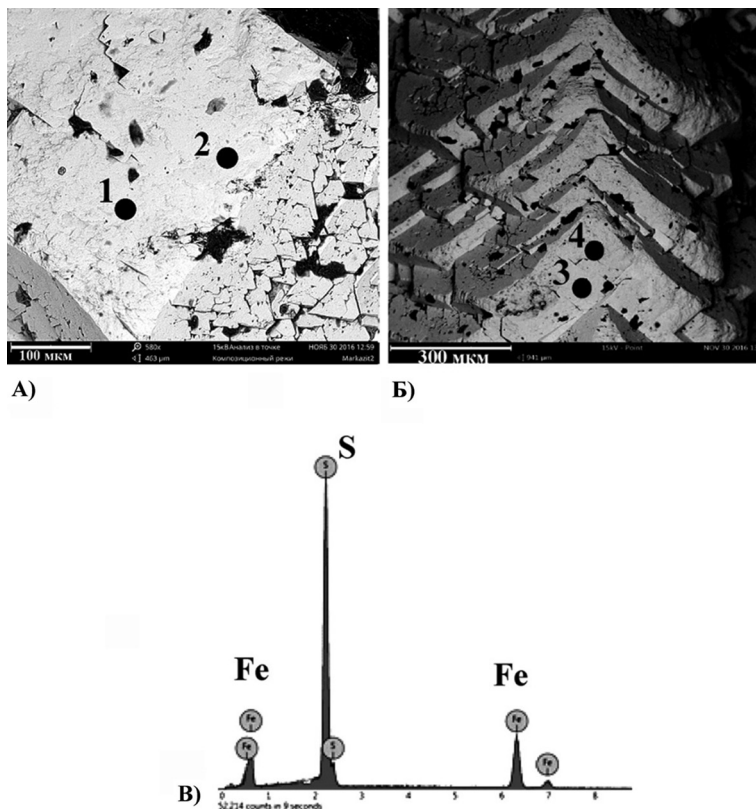


Рис. 5. Образец из коллекции Музея земледелия МГУ: А, Б – фотографии в отражённых электронах кристаллов пирита; 1–4 локальные зоны, в пределах которых выполнены определения состава; В – характерный энергодисперсионный спектр элементного состава в зонах 1–4. Изображение получено с помощью настольного СЭМ в техническом центре компании «ООО Мелитэк».

5.413–5.420 Å. Таким образом, несмотря на различие в морфологии, все индивиды представляют собой пирит.

Для детального рентгеноструктурного исследования был отобран фрагмент кристалла изометричной формы. Экспериментальный набор интенсивностей получен при комнатной температуре в полной сфере обратного пространства. Обработка эксперимента проводилась с использованием программы CrysAlis [18]. Параметр элементарной ячейки – 5.4176(2) Å, объем – 159.012(9) Å³, пространственная группа $R\bar{3}$. Кристаллическая структура уточнена до итогового значения $R_1 = 2,19\%$ в анизотропном приближении атомных смещений с использованием $96 I > 2\sigma(I)$. Все расчёты выполнены с использованием пакета программ Jana 2006 [20]. Кристаллическая структура пирита полностью соответствует таковой для ранее изученных природных и синтетических образцов [15, 21].

Различная морфология и размер кристаллов заставляют предполагать наличие как минимум двух генераций кристаллов пирита, слагающих конкреции (рис. 6–7).

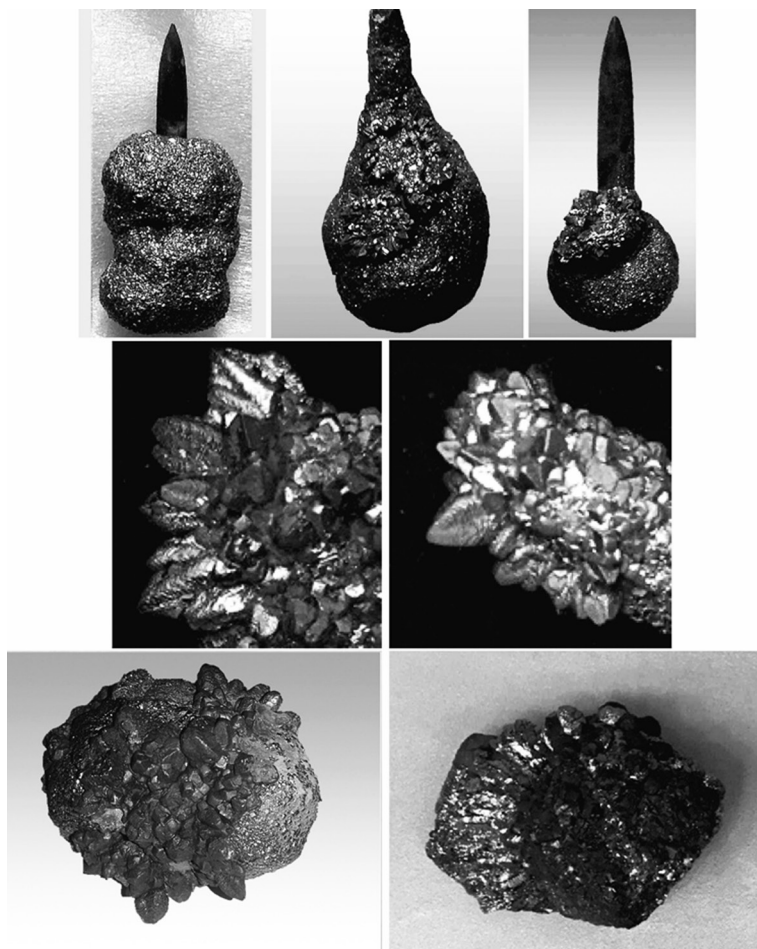


Рис. 6. Кристалломорфология пирита изучаемых объектов. Образцы из коллекции Музея земледения МГУ. Длина ростов (фото в верхнем ряду) вместе с агрегатом конкреций 8 см. Их основная матрица сложена преимущественно кубическими, кубооктаэдрическими, реже октаэдрическими кристаллами FeS_2 генерации *I*. Кристаллы FeS_2 генерации *II* образуют периферию конкреций, состоящую из игольчатых и шестоватых кристаллов (фото внизу справа; размер образца по длинной оси – 7,5 см), а также представлены крупными октаэдрическими, скелетными кристаллами, нарастающими на микрзернистую массу пирита генерации *I* (внизу слева; размер по длинной оси – 5,5 см). На врезке в центре показаны увеличенные фрагменты таких «наростов».

Как видно из изображений, приведённых на рис. 5–7, для конкреций хорошо выделяются две зоны, сложенные кристаллами пирита. Пирит генерации *I* представлен микрзернистыми кубическими, кубооктаэдрическими, реже октаэдрическими кристаллами, выполняющими основной объём конкреции. В большинстве коллекционных образцов присутствуют более крупные скелетные кристаллы пирита генерации *II*, которые часто образуют своеобразные конфигурации, типа «цветов» или «скипетров», нарастающих на более мелкие кристаллы пирита генерации *I* (рис. 6). Пирит генерации *II* также выполняет периферию конкреций, образуя их внешнюю оболочку,

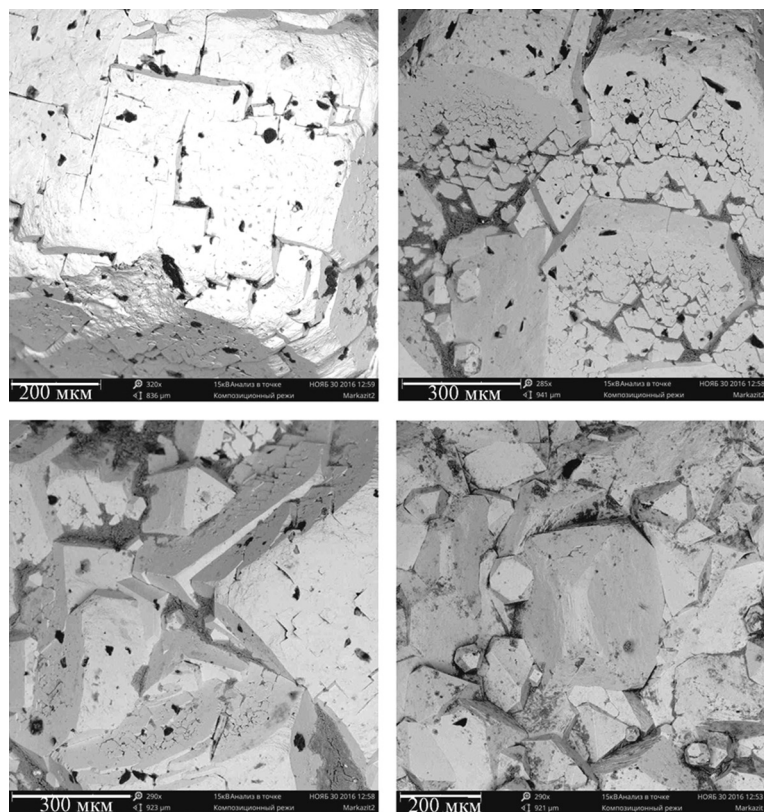


Рис. 7. Кристаллы различного облика и габитуса, слагающие конкреции и «наросты». Образцы из коллекции Музея земледования МГУ. Фотографии в отражённых электронах. Изображение получено с помощью настольного СЭМ в техническом центре компании «ООО Мелитэк».

состоящую из игольчатых и шестоватых кристаллов, радиально расходящихся от центрального ядра (рис. 6, правый нижний образец). Минеральные индивиды, слагающие радиально-лучистые агрегаты, в большинстве своём характеризуются клиновидным обликом, который обусловлен сужением кристаллов в нижней или верхней частях. Многие из них имеют следы ростовых деформаций в виде расщепления. Формирование клиновидного облика кристаллов и образование пиритовых полиагрегатов указывают на условия стеснённого роста и быстрой кристаллизации.

При детальном исследовании кристаллов на сканирующем электронном микроскопе (рис. 5, 7) на гранях пиритовых полиагрегатов чётко прослеживается своеобразная штриховка. Эта интересная деталь может являться следствием изменения условий минералообразования и поэтому требует дальнейших специальных исследований.

Заключение. Изучение минеральных биоморфоз, проведённое с использованием рентгеноструктурного анализа, XRF-спектрометрии и микрозондирования на настольном СЭМ, позволило получить важную информацию как о кристалломорфологических особенностях, так и о составе аутигенного пирита из нижнемеловых отложений Северного Кавказа. В результате изучения новой коллекции установлен минералогический и химический состав образцов.

Важно также подчеркнуть, что эта небольшая коллекция, созданная совместными усилиями собирателей минералов, сотрудников фондов и хранителей Музея земледения, имеет принципиальное значение для учебной геологической экспозиции. Оно состоит в том, что в изученных образцах с аутигенной сульфидной минерализацией запечатлён хорошо известный глобальный процесс, который на протяжении миллиардов лет поддерживал циклический обмен между живым веществом биосферы и твёрдыми оболочками Земли. Выяснение деталей этого фундаментального процесса и природы минерализации составляет задачу дальнейших исследований.

Благодарности. Авторы выражают благодарность за сотрудничество и помощь в аналитических исследованиях О.А. Набелкину, заведующему лабораторией рентгено-спектрального флуоресцентного анализа ФГУП «ИМГРЭ» – разработчику оригинального программного обеспечения для калибровки портативного рентгеноспектрального анализатора. Мы также признательны руководству компании ООО «Мелитэк» за предоставленную возможность проведения исследований на новейшем аналитическом оборудовании – сканирующем электронном микроскопе Phenom ProX. Нам хотелось бы также поблагодарить сотрудников кафедры кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ – профессора Н.И. Леонюка и доцента Е.А. Волкову за ценные советы и консультации. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Совета при Президенте РФ по грантам и финансовой поддержке молодых кандидатов наук (грант МК-8033.2016.5).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Барабошкин Е.Ю.* Новая биостратиграфическая схема альбских отложений Северного Кавказа // Докл. РАН. 1999. Т. 366, № 6. С. 785-789..
2. *Барабошкин Е.Ю.* Палеогеография Восточно-Европейской платформы и её южного обрамления в раннем мелу // 400 миллионов лет геологической истории южной части Восточной Европы / Под ред. А.Ф. Морозова. М.: Геокарт, ГЕОС, 2005. С. 201–232.
3. *Громалова Н.А., Набелкин О.А., Чехович П.А., Иванова Т.К.* Неразрушающий элементный анализ в практике естественнонаучного музея. Рентгенофлуоресцентная спектрометрия образцов минерализованной древесины из Аризоны, США // История техники и музейное дело: Материалы IX Межд. научно-практ. конф. Т. 8. Москва, 2016. С. 97–101.
4. *Громалова Н.А., Чехович П.А.* Минералого-геохимическое изучение материалов из музейных коллекций методами неразрушающего экспресс-анализа // Жизнь Земли. 2016. Т. 38, № 2. С. 167–175.
5. *Гроссгейм В.А.* История терригенных минералов в мезозое и кайнозое Северного Кавказа и Предкавказья. Л.: Гостоптехиздат, 1961. 376 с.
6. *Гроссгейм В.А.* Терригенное осадконакопление в мезозое и кайнозое Европейской части СССР (в связи с поисками литологических залежей нефти и газа) // Тр. ВНИГРИ. Вып. 314. Л.: Недра, 1972. 248 с.
7. *Друщиц В.В., Михайлова И.А.* Биостратиграфия нижнего мела Северного Кавказа. М.: Изд-во Московского университета, 1965. 190 с.
8. *Конюхов А.И.* Океанские аноксические события мелового периода и их роль в формировании нефтематеринских отложений на окраинах материков // Георесурсы. 2017. Спецвыпуск. Ч. 1. С. 43–55.
9. *Луппов Н.П.* Нижнемеловые отложения Северо-Западного Кавказа и их фауна // Труды ВНИГРИ. Вып. 65. Л. –М.: Гостоптехиздат, 1952. 272 с.

10. Мордвилко Т.А. Нижнемеловые отложения Северного Кавказа и Предкавказья. М. –Л.: Изд-во АН СССР, 1960. 240 с.
11. Назаревич Б.П., Назаревич И.А., Стафеев А.Н. История стадийного развития нижнемеловых отложений Центрального и Восточного Предкавказья и их нефтегазоносность // Успехи в развитии осадочно-миграционной теории нефтегазообразования. М.: Наука, 1983. С. 120–132.
12. Назаревич Б.П., Назаревич И.А. Мезозойские формации Восточного и Центрального Предкавказья как отражение эволюции осадконакопления и становления Скифской плиты // Обстановки осадконакопления и их эволюция. М.: Наука, 1984. С. 150–162.
13. Энсон К.В. К корреляции апт-альбских отложений центральной части Северного Кавказа и Предкавказья. 1. Особенности состава и распространения пород // Вестник МГУ. Сер. 4., геол. 2009. № 3. С. 46–50.
14. Baraboshkin E.J. Albian ammonite biostratigraphy of the Northern Caucasus // N. Jahrb. Geol. Palaeont. 1999. Bd. 212, Hf. 1–3. P. 175–210.
15. Baylis P. Crystal structure refinement of a weakly anisotropic pyrite cubic model // American Mineralogist. 1977. V. 62. P. 1168–1172.
16. Bralower T. J., Sliter W. V., Arthur M. A., Leckie R. M., Allard D., Schlanger S. O. Dysoxic/anoxic episodes in the Aptian-Albian (Early Cretaceous) // The Mesozoic Pacific: Geology, Tectonics, and Volcanism. American Geophysical Union, Schlanger Memorial Volume, Monograph 77. P. 5–37.
17. Naviditalab A., Rahimpour-Bonab H., Nazari-Badii A. et al. Challenges in deep basin sequence stratigraphy: a case study from Early-Middle Cretaceous of SW Zagros // Facies. 2014. V. 60. P. 195–215.
18. Oxford Diffraction. CrysAlisPro. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, Oxfordshire, UK. 2009.
19. Palatinus L. Structure Solution by Charge Flipping // Kolb U., Shankland K., Meshi L., Avilov A., David W. (eds). Uniting Electron Crystallography and Powder Diffraction. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. Springer, Dordrecht. 2012. Pp. 105–116 (https://doi.org/10.1007/978-94-007-5580-2_10).
20. Petříček V., Dušek M., Palatinus L. JANA 2006, Structure determination software programs. Praha (Czech Republic): Institute of Physics, 2006.
21. Schmid-Beurmann P., Lottermoser W. ⁵⁷Fe-Moessbauer spectra, electronic and crystal structure of members of the CuS₂-FeS₂ solid solution series // Physics and Chemistry of Minerals. 1993. V. 19. P. 571–577.

REFERENCES

1. Baraboshkin E.J. New Albian biostratigraphic scheme of the North Caucasus. *Doclady RAN (Reports of Russian Academy of Sciences)*. **366** (6), 785–789 (1999) (in Russian).
2. Baraboshkin E.J. Paleogeography of the East European Platform and southern framing during Early Cretaceous. *400 million years of geologic history of southern part of Eastern Europe. Series analytical reviews «Essay on regional geology of Russia»*. **1**, 201–232 (Moscow: Geokart Press, 2005) (in Russian).
3. Gromalova N.A., Nabelkin O.A., Chekhovich P.A., Ivanova T.K. X-ray spectrometry in natural history museum practice. Initial results. *Proceedings of the Ninth International Scientific Conference «History of technology and museum experience»*. P. 25–26 (Moscow: IIET RAN, 2015) (in Russian).
4. Gromalova N.A., Chekhovich P.A. Mineralogical and geochemical investigation of museum specimens through non-destructive express analysis. *Zhizn' Zemli (The Life of the Earth)*. **38** (2), 167–175 (2016) (in Russian).
5. Grossheim V.A. *A history of terrigenous minerals in the Mesozoic and Cenozoic of the Northern Caucasus and Ciscaucasia*. 371 p. (Leningrad: Gostoptekhizdat, 1961) (in Russian).

6. Grossheim V.A. Terrigenous sedimentation during Mesozoic and Cenozoic in European part of the USSR (in connection with prospecting for oil and gas pool). *Trydy VNIGRI (Proc. of VNIGRI)*. **314**. 248 p. (Leningrad: Nedra, 1972) (in Russian).
7. Drushchits V.V., Mikhailova I.A. *Lower Cretaceous biostratigraphy of the Northern Caucasus*. 190 p. (Moscow University Publishing House, 1965) (in Russian).
8. Konyukhov A.I. Oceanic anoxic events of the Cretaceous period and their role in the formation of source rocks in the basins of continental margins. *Georesursy (Georesources)*. Special issue. Part 1. P. 43–55 (2017) (in Russian).
9. Luppov N.P. Lower Cretaceous deposits and faunas of the West-Northern Caucasus. *Trydy VNIGRI (Proc. of VNIGRI)*. **65**. 272 p. (Leningrad–Moscow: Gostoptekhizdat, 1952) (in Russian).
10. Mordvilko T.A. *Lower Cretaceous deposits of the Northern Caucasus and Ciscaucasia*. 240 p. (Moscow-Leningrad: Izdatel'stvo AN SSSR, 1960) (in Russian).
11. Nazarevich B.P., Nazarevich I.A., Stafeev A.N. A history of stadial development of Lower Cretaceous deposits in the Central and Eastern Ciscaucasia and their petroleum potential. *Advances in the development of the petroleum migration theory*. P. 120–132 (Moscow: Nauka, 1983).
12. Nazarevich B.P., Nazarevich I.A. Mesozoic formations of the Eastern and Central Ciscaucasia as a reflection of the sedimentation and Scythian Platform development. *Development and Evolution of Sedimentary Environments*. P. 150–162 (Moscow: Nauka, 1983) (in Russian).
13. Enson K.V. On correlation of the Aptian/Albian sequences of the Northern Caucasus Central Part and Ciscaucasia. Paper I. A composition and distribution patterns. *Vestnik MGU, geol.* **64** (3), 46–50 (2009) (in Russian).
14. Baraboshkin E.J. Albian ammonite biostratigraphy of the Northern Caucasus. *N. Jahrb. Geol. Palaeont.* **212** (1–3), 175–210 (1999).
15. Baylis P. Crystal structure refinement of a weakly anisotropic pyrite cubic model. *American Mineralogist.* **62**, 1168–1172 (1977).
16. Bralower T. J., Sliter W.V., Arthur M.A., Leckie R.M., Allard D., Schlanger S.O. Dysoxic/anoxic episodes in the Aptian-Albian (Early Cretaceous). *The Mesozoic Pacific: Geology, Tectonics, and Volcanism. American Geophysical Union. Schlanger Memorial Volume, Monograph 77*. 5–37. DOI: 10.1029/GM077p0005.
17. Navidtalab A., Rahimpour-Bonab H., Nazari-Badii A. et al. Challenges in deep basin sequence stratigraphy: a case study from Early-Middle Cretaceous of SW Zagros. *Facies*. **60**. 195–215 (2014).
18. *Oxford Diffraction. CrysAlisPro*. Oxford Diffraction Ltd, Abingdon, Oxfordshire, UK (2009).
19. Palatinus L. Structure Solution by Charge Flipping. In: Kolb U., Shankland K., Meshi L., Avilov A., David W. (eds). *Uniting Electron Crystallography and Powder Diffraction. NATO Science for Peace and Security. Series B: Physics and Biophysics*. P. 105–116 (Springer, Dordrecht, 2012) (https://doi.org/10.1007/978-94-007-5580-2_10).
20. Petriček V., Dušek M., Palatinus L. JANA 2006, Structure determination software programs (Institute of Physics, Praha, Czech Republic, 2006).
21. Schmid-Beurmann P., Lottermoser W. 57Fe-Moessbauer spectra, electronic and crystal structure of members of the CuS₂-FeS₂ solid solution series. *Physics and Chemistry of Minerals*. **19**. 571–577 (1993).