



УДК: 549.3:549.756:551.762(470.13)

КОБАЛЬТ-НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИЕ СУЛЬФИДЫ В ФОСФОРИТЕ ЮРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ЫБСКОГО* ПРОЯВЛЕНИЯ (СЫСОЛЬСКАЯ МУЛЬДА)



Ю. В. Глухов



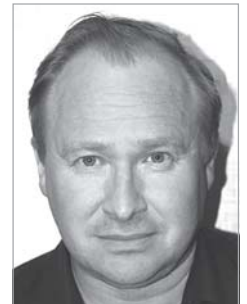
Б. А. Макеев



В. Н. Филиппов



С. И. Исаенко



Д. А. Варламов*

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, glukhov@geo.komisc.ru;

*Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, dima@iem.ac.ru

Приводятся результаты изучения микроминеральных выделений Co–Ni-содержащих дисульфидов железа (структура пирита) и фаз со стехиометрией тиошпинелей, отвечающих зигенитовому и Cu-содержащему грейгит-линнеит-полидимитовому составам, которые были обнаружены в фосфоритах из юрских отложений Ыбского проявления (Сысольская впадина, северо-восток Восточно-Европейской платформы). Высказано предположение, что данные сульфидные микроминералы являются позднедиагенетическими, ремобилизационно-аутигенными формами концентрирования следовых (рассеянных) элементов-металлов (меди, кобальта, никеля), которые изначально были сорбированы глинистым веществом копролитовых пеллет, содержащихся в фосфорите.

Ключевые слова: микроминералы, Co–Ni-пирит, зигенит, тиошпинели, фосфорит, юрские отложения, Сысольская впадина, Восточно-Европейская платформа.

COBALT–NICKEL-BEARING SULFIDES IN PHOSPHORITE OF JURASSIC SEDIMENTS OF YBSKOYE OCCURRENCE (SYSOLA DEPRESSION)

Yu. V. Glukhov, B. A. Makeev, V. N. Filippov, S. I. Isaenko, D. A. Varlamov*

Institute of Geology Komi SC UB RAS, Syktyvkar; glukhov@geo.komisc.ru

*Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka; dima@iem.ac.ru

The results of study micromineral segregations of Co–Ni-bearing iron disulfides (pyrite structure) and mineral phases with stoichiometry of thiospinels, corresponding to siegenite and Cu-bearing greigite-linnaeite-polydymite composition, are represented. These sulfides were found in phosphorite of Jurassic sediments of Ybskoye occurrence (Sysola depression, northeast of the Eastern European Platform). It is suggested that these sulfide micro-minerals are late-diagenetic forms (due to authigenic remobilization) of concentrating of trace (disseminated) elements (copper, cobalt, nickel), which initially were absorbed by clay substance of coprolite pellets contained in the phosphorite.

Keywords: microminerals, Co–Ni-pyrite, siegenite, thiospinels, phosphorite, Jurassic sediments, Sysola depression, Eastern European Platform.

В нескольких публикациях [9–12] ранее нами были изложены результаты минералогического изучения фосфорита из позднеюрских (предположительно волжских) отложений Ыбского проявления (Сысольская мульда, северо-восток Восточно-Европейской платформы, Республика Коми). В них, в частности, сообщалось об обнаружении в фосфорите микровыделений кобальт-никельсодержащих дисульфидов железа и фаз со стехиометрией, отвечающей ряду тиошпинелей зигенитового и идаито-

вого составов. Выходы юрских отложений Ыбского проявления расположены на левом берегу р. Сысолы в окрестностях с. Ыб (д. Карголт, примерно в 56 км на юг от Сыктывкара) и относятся к объектам геологического наследия [3]. В работах Н. П. Юшкина, В. А. Илларионова, Н. Д. Василевского, Ю. В. Жукова, А. М. Павлова, Е. П. Калинина, О. С. Ветошкиной, В. Н. Филиппова и других исследователей [1, 2, 5] были даны сведения о

* Прежнее название «Ибское»

геологии, особенностях минералогии и генезисе фосфоритов этого проявления. Помимо наших работ, единственное упоминание о находках кобальт- и никельсодержащих микроминералов в юрских осадках региона имелось в сигнальной публикации И. Н. Бурцева с соавторами [4]. Микроркристаллы тиошпинелей ваэситового состава были обнаружены ими в горючих сланцах волжского яруса (Волжско-Печорская сланцевая провинция, Яренский район, Чим-Лоптюгская площадь).



Нами было показано, что дисульфиды железа, образующие вкрапления в ыбском фосфорите, представляют собой два структурных полиморфа — пирит (куб. синг.) и марказит (ромб. синг.) [10]. О преимущественно пирит-марказитовом минеральном составе сульфидных конкреций в юрских отложениях Восточно-Европейской платформы известно давно. Но о характере распределения примесей никеля и кобальта в этих минералах, встречающихся в юрских аутигенных конкрециях платформенных отложений, в частности в конкрециях несulfидного типа, сведений пока крайне мало. Однако установлено, что в ыбском фосфорите содержание никеля и кобальта в некоторых внутрифосфоритовых сульфидных стяжениях очень высокое, оно приближается к уровням концентрации этих примесей в так называемых бравоитах*. Определённый интерес также вызывают находки в юрских фосфоритах из окрестностей с. Ыб редких микроминеральных выделений кобальт-никелевых и медных тиошпинелей, которые до этого на Сысольской площади никем не описывались, да и в других регионах являются минералогической экзотикой.

Основная цель нашей работы заключалась в выяснении распределения примесей кобальт-никельсодержащих сульфидов железа, обнаруженных в фосфорите из юрских отложений Ыбского проявления, и в идентификации их структуры.

Объектом наших исследований были полированные фрагменты желвака фосфорита обр. 2377-ИБ-09, использованного и в других работах [9, 10, 12]. Структурная диагностика минералов осуществлялась методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Спектры КР регистрировались на спектрометре LabRam HR800 (Horiba Jobin Yvon). В условиях комнатной температуры использовались красная линия 632.8 нм (He-Ne-лазер, мощность 20 мВт) или зелёная линия 514 нм (Ar-лазер, мощность 120

мВт). Состав минералов изучался при помощи микрондвойной аппаратуры: сканирующего электронного микроскопа JSM-6400 (Jeol), энерго-дисперсионной системы рентгеноспектрального микроанализа Link ISIS-300 (Oxford) при рабочем напряжении 20 кВ.

Результаты исследований

Ранее нами было показано, что для ыбского фосфорита характерно широкое разнообразие выделений сульфидов (рис. 1), различающихся по механизму кристаллизации и морфологии: включения в аллотигенных минералах и фрамбоиды; биоморфозы и идиоморфные выделения (по типу «метакристаллов»), относящихся к «фации замещения»; прожилки, вкрапления и кристаллические агрегаты в пустотах, принадлежащих к

«фации выполнения» [10]. Интересующие нас кобальт-никельсодержащие разновидности дисульфидов оказались сравнительно редкими для сульфидов ыбского фосфорита и имеют черты сходства с минеральными выделениями позднедиагенетической «фации выполнения».

Кобальт-никельсодержащие дисульфиды, согласно данным спектроскопии КР, можно отнести к сульфидам со структурой пирита. Их спектры заметно отличаются от регистрограмм марказитов с пиками 327, 391, 447 см^{-1} (рис. 2, в). В спектрах КР у данной группы кобальт-никельсодержащих дисульфидов присутствуют узкие пики 341 и 375 см^{-1} (рис. 2, а). В спектрах есть также малоинтенсивный компонент в области 426 см^{-1} . Сдвиг пиков в спектрах по сравнению с пиками беспримесного пирита (347,

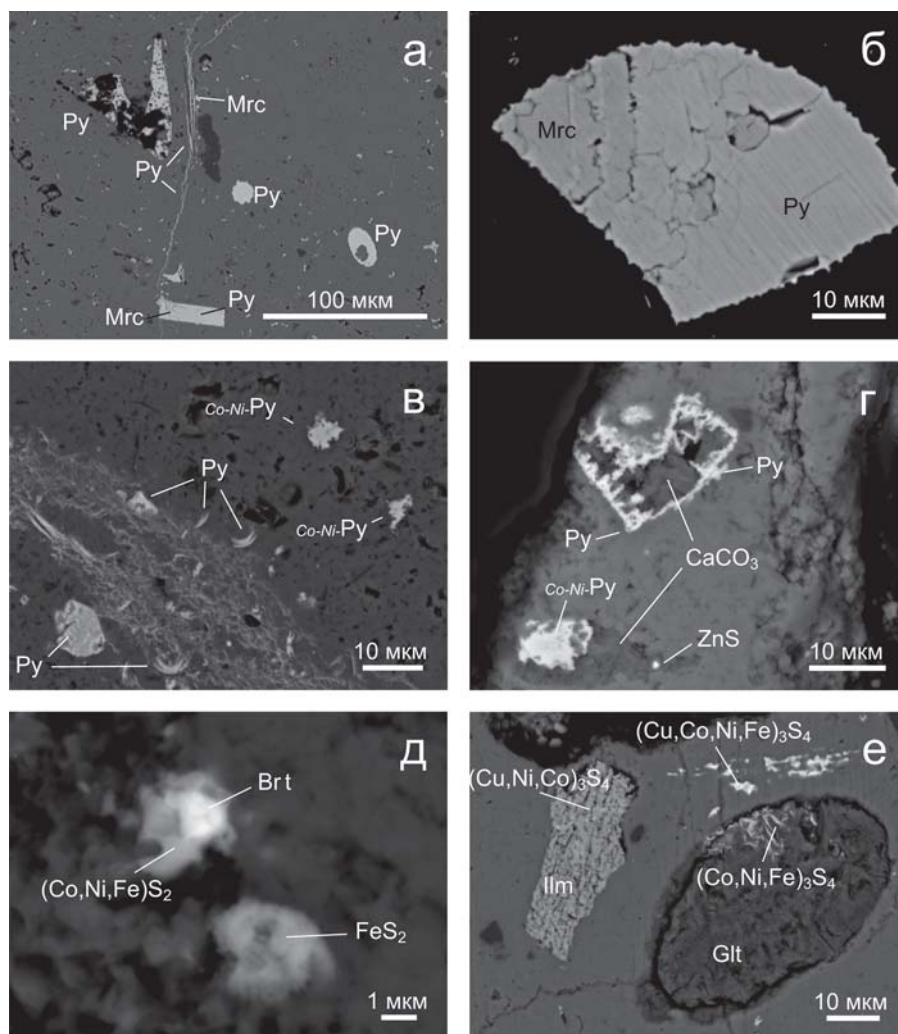


Рис. 1. Аутигенные микроминералы ыбского фосфорита: а — биоморфозы, идиоморфные выделения и прожилки пирита (Py) и марказита (Mrc); б — ростовая реликтовая структура у марказит-пиритовой биоморфозы; в — скопление пиритовых и амёбовидных Co-Ni-пиритовых биоморфоз; г — выделения пирита (раннего), Co-Ni-пирита (позднего), кальцита (CaCO_3) и сульфида цинка (ZnS); д — выделения пирита и Co-Ni-пирита в ассоциации с баритом (Brt); е — прожилковые выделения тиошпинелевых фаз ((Me_3S_4) переменного медь-кобальт-никелевого состава в зёрнах глауконита (Glt), аллотигенного ильменита (Ilm) и фосфоритовом матриксе. СЭМ JSM-6400, режим сканирования — обратно рассеянные электроны

* Бравоит ($(\text{Ni}, \text{Fe})\text{S}_2$) в соответствии с решением Международной минералогической ассоциации (IMA) от 1989 г. [16] следует относить к никелистой разновидности пирита ($\text{Ni} < \text{Fe}$). Прежде, например в работе Д. Вогана [17], бравоит определялся как промежуточная форма (твёрдый раствор) системы кубических дисульфидов — пирита (FeS_2), каттиерита (CoS_2) и ваэсита (NiS_2).

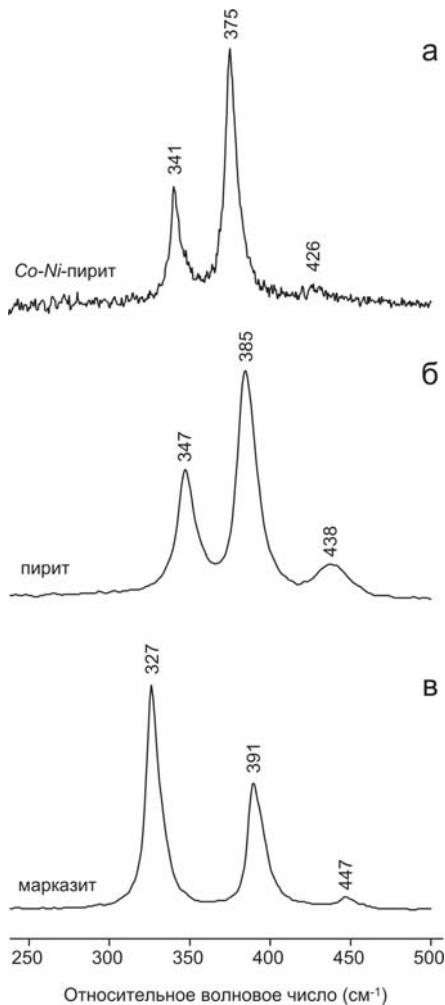


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния (300 К) сульфидов ыбского фосфорита. Режимы возбуждения: а — 514 нм (Аг-лазер, 120 мВт); б, в — 632.8 нм (He-Ne лазер, 20 мВт)

385 и 438 см^{-1} ; рис. 2, б), по-видимому, обусловлен примесным обогащением кобальт-никельсодержащих дисульфидов, а также изменением условий регистрации спектров КР (попеременно использовались зелёный и красный лазеры с разной мощностью пучка).

Мы установили, что выделения кобальт-никельсодержащих пиритов характеризуются сравнительно небольшими размерами (5–8 мкм) и специфичной формой — звёздчатой, амёбовидной (рис. 1, в–д). Не исключено, что данные сульфиды выполняют какие-то биогенные пустоты.

Содержания кобальта и никеля варьируются в отдельных участках выделений Co–Ni-пиритов от околопороговых значений (0.0п мас. %) до первых десятков массовых процентов. Установленные нами максимальные концентрации кобальта и никеля соответственно составили около 5 и 16 мас. %. Отметим, что, несмотря на

флуктуацию содержаний этих элементов в рассматриваемых пиритах, они при этом имеют схожий характер распределения. Больше всего кобальта и никеля концентрируется вблизи границ пиритовых выделений в виде своеобразной каймы в них (рис. 3). Это особенно хорошо видно в примере с никелем. Поскольку содержания этого элемента относительно высокие, возникает необходимый контраст, визуализирующий кайму даже при небольшом времени накопления сигнала от элемента.

В изученных нами дисульфидах из ыбского фосфорита имеются небольшие (0.п мас. %), практически не меняющиеся количества меди и марганца. В некоторых случаях фиксировалось присутствие цинка и свинца (десятые доли и первые единицы массовых процентов). По нашим наблюдениям, в большинстве примеров это, как правило, вызвано попаданием в

область анализа соответствующих посторонних ультрадисперсных минеральных фаз.

Тиошпинели. При изучении пришлифованных фрагментов фосфорита, характеризующихся низким общим содержанием сульфидов в фосфорите при помощи микронзонда были обнаружены микроскопические минеральные фазы со стехиометрией тиошпинелей из группы линнеита, размеры этих образований достигали первых микрометров (рис. 1, е). Как известно, в состав группы линнеита входят следующие минералы: линнеит Co_3S_4 , полидимит Ni_3S_4 , грейгит Fe_3S_4 , а также зигенит $(\text{Co}, \text{Ni})_3\text{S}_4$, виоларит FeNi_2S_4 , флетчерит $\text{Cu}(\text{Ni}, \text{Co})_2\text{S}_4$ [18]. В природе существуют также другие минеральные виды, изоструктурные с линнеитом, в которых серу замещает селен, а в состав катионной части могут входить элементы платиновой группы, хром, кадмий,

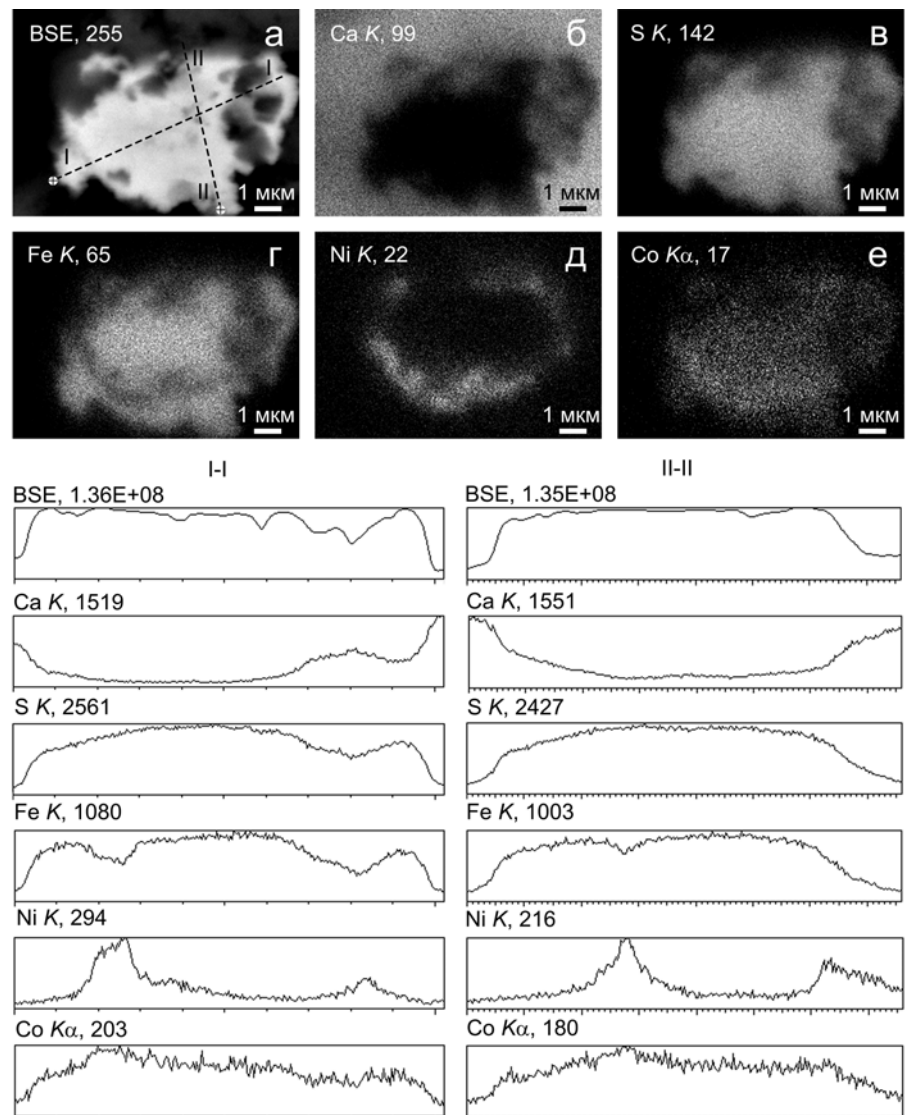


Рис. 3. Распределение атомной плотности (а) и характер концентрирования основных и примесных элементов (б–е) у амёбовидного выделения Co–Ni-пирита по площади и профилям



цинк, свинец и индий.

У тиошпинелей из ыбского фосфорита, отличающихся определённым разнообразием, есть фазы, близкие по составу к кобальт-никелевым зигенитам. Содержания кобальта и никеля в них достигают соответственно ~19 и ~36 мас. %. В ыбском фосфорите обнаружены также тиошпинели, в составе которых помимо примесей кобальта и никеля содержится довольно много железа и меди. По составу эти тиошпинели сложно отнести к какой-либо из известных разновидностей. Их можно охарактеризовать как медьсодержащий твёрдый раствор на основе крайних членов группы линнеита — Cu-грейгит-линнеит-полидимит. Описываемые сульфиды отчётливо различаются по содержаниям меди и железа. К сожалению, получить надёжные характеристики крошечных выделений тиошпинелей из ыбского фосфорита методом спектроскопии КР нам не удалось.

Можно отметить, что выявленное микронзондированием общее распределение кобальт-никельсодержащих пиритов и тиошпинелей в фосфорите мало отличалось от того, что было установлено ранее, при изучении свежих неотпрепарированных поверхностей пробы-осколка ыбского фосфорита. В частности, хорошо воспроизвёлся линейный тренд, который отчётливо наблюдался на треугольной Co-Ni-Fe-диаграмме [10]. В данном случае воображаемая линия тренда выходит из вершины треугольника, отвечающей составам с чисто железистыми сульфидами (беспримесному пириту и марказиту), и далее пересекает сторону треугольника Co-Ni в области составов с содержаниями никеля 70—80 мас. % (рис. 4).

Обсуждение и выводы

Итак, проведенное нами исследование аутигенных кобальт-никельсодержащих дисульфидов железа из фосфорита юрских отложений Ыбского проявления позволяет утверждать, что основной структурный тип этих дисульфидов — структура пирита. Принимая во внимание установленные в них концентрации кобальта и никеля (единицы и десятки массовых процентов), данные дисульфиды можно определить как кобальт-никельсодержащие пириты (Co-Ni-пириты).

Заметной особенностью Co-Ni-пиритов является их редкая встреча-

емость в сравнении с беспримесными пиритами и марказитами. При этом размеры выделений у Co-Ni-пиритов, как правило, составляют несколько микрон, тогда как общий диапазон размеров выделений пиритов и марказитов в ыбском фосфорите обычно больше — от долей микрона до нескольких сотен микрон. Общее содержание сульфидов в ыбском фосфорите находится в пределах 1—2 мас. % [9]. Определенная с учётом имеющихся данных по валовым содержаниям кобальта и никеля в фосфорите, концентрация сравнительно редких Co-Ni-пиритов попадает в интервал десятых и сотых долей массового процента.

От беспримесных дисульфидов Co-Ni-пириты отличаются и пространственным размещением в фосфорите. Так, Co-Ni-пириты не характерны для участков фосфорита с обильной сульфидной минерализацией и чаще обнаруживаются в зонах с редкой вкрапленностью сульфидов. Морфологию выделений Co-Ni-пиритов можно охарактеризовать как формы позднейших выделений. Они чаще всего выполняют микротрещины или сложные «амёбовидные» (повидимому, биогенные) пустоты. В некоторых участках фосфоритов пространство пустот осталось незаполненным. Такие же формы позднейших выделений характерны и для про-

странственно ассоциирующихся с Co-Ni-пиритами парагенетических баритов, сульфидов цинка и тиошпинелей зигенитового и переменного Cu-грейгит-линнеит-полидимитового состава. Перечисленные минеральные фазы вместе с Co-Ni-пиритами составляют «малый аутигенный парагенезис». Их выделения нередко такие же крошечные и малочисленные, как и Co-Ni-пиритовые.

В отношении условий образования Co-Ni-пиритов в ыбском фосфорите можно высказать следующие соображения. Судя по всему, по времени происхождения Co-Ni-пириты относятся к числу наиболее поздних сульфидов. Время их формирования уместно связывать с диагенезом фосфоритоносных юрских отложений северо-востока Восточно-Европейской платформы (Сысольской впадины). Как было показано нами ранее [9—11], ыбские фосфориты в настоящее время находятся в состоянии «полулитификации». Основным минерал ыбского фосфорита, а именно апатит, со содержит воду (молекулярную H_2O) и анионы угольной кислоты (CO_3^{2-}). В фосфорите фрагментарно ещё сохранились в практически неизменённом виде диагенетически неустойчивые глинистые минералы, полевые шпаты, карбонатный раковинный детрит и костные останки морских обитателей. Сведения о диагенетической не-

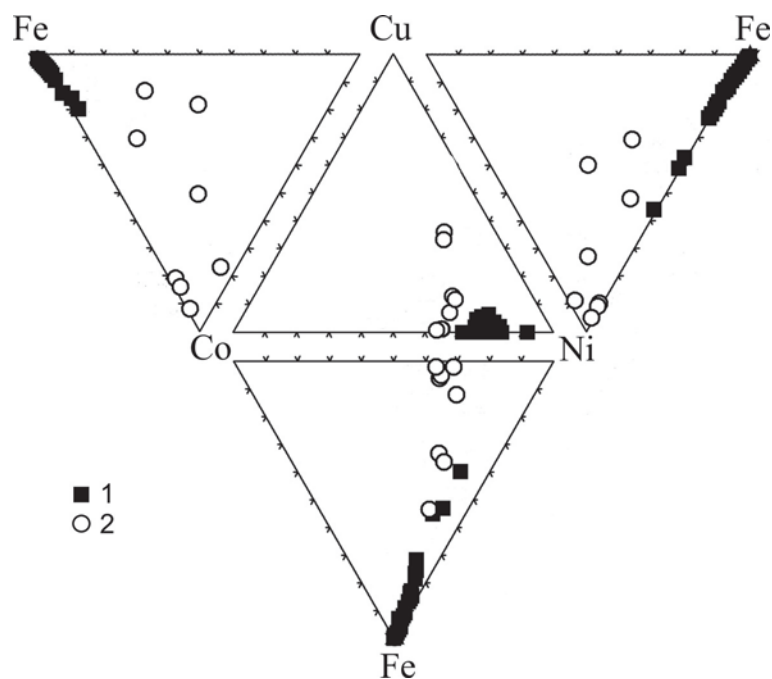


Рис. 4. Составы пиритов, марказитов и тиошпинелей из ыбского фосфорита. Условные обозначения: 1 — дисульфиды железа (марказиты, пириты), 2 — тиошпинели. Из-за больших относительных погрешностей из массива данных были удалены составы с суммой компонентов Cu, Co и Ni, не превышающей 1.5 %



устойчивости этих минеральных форм, к примеру, содержатся в обобщающей монографии Я. Э. Юдовича и М. П. Кетрис «Минеральные индикаторы итеогенеза» [14]. В состоянии «полураспада» находятся раннекристаллизующиеся (раннедиагенетические) беспримесные марказиты, которые на сегодня примерно наполовину замещены пиритами, оказавшимися термодинамически более устойчивым структурным типом дисульфидов железа в условиях, когда содержащиеся их фосфориты в составе юрских отложений испытывали погружение.

Можно с определённой уверенностью говорить о том, что исходно в юрских отложениях имелось достаточно вещества как для формирования самих фосфоритов, так и для образования содержащихся в них сульфидов. Кроме того, в фосфоритовых осадках, судя по опубликованным данным [3, 6–8], присутствовали многочисленные костные остатки, которые могли стать источником фосфора для фосфорита. Разложившееся органическое вещество, по-видимому, служило основным поставщиком серы для сульфидов (сера, как известно, входит в состав аминокислот, таких как метионин и цистин). Вот почему основная наша версия происхождения ибского фосфорита — диагенетический ремобилизационный аутигенез.

Однако если по вещественному составу органогенного детрита и обломочных аллотигенных минералов ещё можно как-то судить о происхождении основных аутигенных минералов фосфорита, то в отношении происхождения примесных кобальта и никеля ясности немного, данными по их первоначальным формам вхождения в минералы мы не располагаем. Анализ взаимоотношений минеральных зёрен в прозрачных шлифах [5] и в полированных фрагментах фосфорита показывает, что основная масса беспримесных дисульфидов первоначально кристаллизовалась ещё до появления глауконита. Глауконит вместе с карбонатами и апатитом составляют «основную» (по объёму) аутигенный минеральный парагенезис ибского фосфорита. Причём глауконит относительно равномерно распределён по фосфориту, в том числе и в поздних секущих минерализованных трещинах синерезиса («светлых прожилках»), пронизывающих фосфоритовый желвак. Внутри этих трещин обильных выделений сульфидов нет.

В то же время Co-Ni-пириты обнаруживаются в микротрещинах в глауконитах. Учитывая это и характер их взаимоотношения с другими минералами, мы полагаем, что Co-Ni-пириты — самые поздние сульфиды и, по-видимому, одни из самых поздних аутигенных минералов ибского фосфорита, кристаллизовавшихся в диагенезе. Можно предположить, что концентрирование кобальта и никеля в составе поздних пиритов связано с диагенетической трансформацией терригенного минерального вещества фосфоритов, основная масса которого была сосредоточена в копролитах, насыщенных тонкодисперсным глинистым материалом, являющимся сорбентом различных рассеянных элементов. При диагенезе это глинистое вещество трансформировалось в глауконит. Высвободившиеся при этом никель и кобальт вошли в состав поздних пиритов и тиошпинелей, кристаллизовавшихся из порово-плёночных водных растворов.

Установленное в выделениях Co-Ni-пиритов «амёбовидного» облика каёмчатое распределение примесей можно объяснить, приняв за основу модель заполнения свободного пространства этими сульфидными. По-видимому, вначале на стенках пустот из водных растворов отлагался чистый дисульфид железа без кобальта и никеля. Затем кристаллизовался Co-Ni-пирит. Иногда вслед за этим после чистого дисульфида железа вновь шла очередная «волна» кристаллизации Co-Ni-пирита, затем оставшееся пространство вновь заполнялось чистым пиритом. Подобная картина зонального распределения примесей является типичной для бравоитов. В качестве примера упомянем работу Д. Вогана [17], описавшего зональные бравоиты (Милл Клоуз Маин, Дербишир, Англия; Маубах, Германия). Отметим, что если в рассмотренных выше примерах кайму у пиритов образовали и никель, и кобальт, то в одной из статей приводится описание чисто кобальтовой каймы у пиритов из стратиформного объекта (Камото, Конго) [15].

Сама зональность Co-Ni-пиритов, очевидно, связана с периодическим изменением концентраций железа, никеля и кобальта в среде кристаллизации или с соответствующей устойчивостью соединений элементов триады железа в водных растворах, при условии, что они находились в составе комплексных соединений. На наш взгляд, зональный характер

кристаллизации Co-Ni-пиритов в юрских фосфоритах проще всего связывать с изменчивостью температуры среды кристаллизации, которая в конечном счёте может определять составы осаждающихся сульфидов. Причиной флуктуаций температурного режима мог быть, в свою очередь, колебательный характер тектонических движений в Сысольской структуре, приводящих соответственно к погружениям или подъёмам юрских фосфоритовых отложений. Поясним, что в данном контексте колебания температуры рассматриваются как изменение теплового потока, идущего из глубин Земли, или как чередование актов температурных воздействий, а не как температурные вариации гидротерм (флюидов), поступающих по разломам или проницаемым зонам и воздействующих на фосфориты юрских отложений, как если бы, к примеру, речь шла о гидротермальных системах в области тектономагматической активизации.

Такая интерпретация происхождения Co-Ni-сульфидов в юрских фосфоритах оказывается альтернативной точкой зрения в сравнении с предполагаемой определяющей ролью глубинной флюидной активности, обозначенной, к примеру, в работе Я. Э. Юдовича [13]. В этой статье рассматриваются обнаруженные северо-западнее Тимана в бассейне р. Мезень необычные грибо- и трубнообразные тела неизвестного происхождения («трубки Митякова», названные так в честь обнаружившего их С. Н. Митякова). Эти тела в числе прочего содержали похожий на юрский глинистый материал и характеризовались аномальными концентрациями никеля (~100–130 г/т). В устных сообщениях С. Н. Митякова и в вышеупомянутой работе Я. Э. Юдовича эти региональные аномалии никеля — элемента, концентрирующегося в породах мантии, интерпретируются как индикаторы специфического ультраосновного магматизма, сходного с кимберлитовым.

В рамках изложенной нами гипотезы позднедиагенетического ремобилизационного аутигенеза Co-Ni-сульфидов в ибском фосфорите нет необходимости в существовании некоего глубинного кобальт-никеленосного флюида, обогащавшего юрские отложения и фосфориты никелем и кобальтом. А присутствие Co-Ni-сульфидов в них соответственно не может



напрямую указывать на активное проявление глубинного ультрабазитового магматизма в регионе. Также в этой связи необязателен (хотя и возможен) подводный ультрабазитовый вулканизм, который мог привести к повышенным концентрациям кобальта и никеля в осадках позднеюрского морского бассейна. Присутствие этих элементов в юрских осадках, завязанных на терригенный тонкодисперсный глинистый материал (осаждавшийся в виде копролитов), вполне может быть дальним отголоском магматической деятельности базит-ультрабазитового характера, которая действительно имела место на Тимане и Урале и продукты разрушения соответствующих магматитов которой самым естественным образом сносились в Сысольскую впадину и аккумуляровались в ней в мезозое.

Таким образом, в отношении природы микроминеральных выделений с морфологическими признаками роста *in situ* в фосфоритовых конкрециях юрских отложений можно сделать обобщающее заключение о том, что все они являются продуктами позднедиагенетического («зрелого») ремобилизационного аутигенеза, в результате которого микроэлементы, первоначально сорбированные тонкодисперсным косным и органическим биогенно-насыщенным веществом фосфорита и находившиеся в нём состоянии «рассеяния», были затем сконцентрированы в виде крошечных самостоятельных минеральных форм.

Мы благодарим В. А. Салдина за консультации по вопросам диагенеза юрских отложений Восточно-Европейской платформы и за ценную помощь при изучении фосфоритов в прозрачных шлифах, а также Я. Э. Юдовича, высказавшего идею возможной генетической связи терригенного (глинистого) компонента, глауконита и никеля в фосфоритах, которая была подхвачена авторами настоящей работы.

Исследования проводились при финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 27 (12-П-5-1027), проекта № 12-У-5-1017 УрО РАН, гранта НШ-1310.2012.5.

Литература

1. Агроминеральное и горно-химическое сырье Европейского Северо-

Востока СССР / Н. П. Юшкин, Б. А. Илларионов, Н. Д. Василевский и др. Сыктывкар: Ин-т геологии Коми фил. АН СССР, 1987. 132 с. 2. *Ветухина О. С., Филиппов В. Н.* Конкреционные фосфориты нижнемеловых отложений северо-востока Русской плиты // Минералы и минералообразование, структура, разнообразие и эволюция минерального мира, роль минералов в происхождении и развитии жизни, биоминеральные взаимодействия. Сыктывкар: Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, 2008. С. 426—435. <http://zoloto-almazny.narod.ru>. 3. Геологическое наследие Республики Коми (Россия) / Составитель П. П. Юхтанов. Сыктывкар: Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, 2008. 350 с. 4. Горючие сланцы Тимано-Североуральского региона: новые результаты исследований, новые перспективы освоения / И. Н. Бурцев, В. А. Салдин, Л. А. Анищенко и др. // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2010. № 2. С. 2—3. http://www.geo.komisc.ru/images/stories/vestnik/2010/182/pdf/182_2-7.pdf. 5. *Калинин Е. П.* Фосфориты Республики Коми и перспективы их освоения // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2003. № 5. С. 2—3. <http://zoloto-almazny.narod.ru>. 6. *Льюров С. В., Моллин В. А., Попов С. А., Швецова И. В.* Юрские отложения в окрестностях села Иб (Ибское месторождение горючих сланцев) // Геология Европейского Севера России. Сыктывкар, 1999. Сб. 4. С. 12—25. (Тр. Ин-та геологии Коми науч. центра УрО РАН. Вып. 103). 7. *Мальков Б. А., Лысюк А. Ю., Иванова Т. И.* Минеральный состав и микроэлементы окаменелых костей морских ящеров // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, 2004. № 1. С. 12—16. http://www.geo.komisc.ru/images/stories/vestnik/2004/jan/109_12-16.pdf. 8. *Попов Е. В., Безносков П. А.* Остатки химер (Holocephali, Chimaeroidei) из верхнеюрских отложений Республики Коми // Современная палеонтология: классические и новейшие методы — 2006. М.: ПИН РАН, 2006. С. 55—64. <http://rogov.zwz.ru/Popov,%20Besnoskov,2006.pdf>. 9. Фосфорит юрских отложений Ибского проявления (Сысольская мульда). Анатомия, структурные и вещественные характеристики / Ю. В. Глухов, Б. А. Макеев, В. Н. Филиппов и др. // Геоматериалы для вы-

соких технологий, алмазы, благородные металлы, самоцветы Тимано-Североуральского региона: Материалы Всерос. минералог. семинара с международным участием. Сыктывкар: Геопринт, 2010. С. 48—54. <http://zoloto-almazny.narod.ru>. 10. Фосфорит юрских отложений Ибского проявления (Сысольская мульда). Аутигенные сульфидные микровключения / Ю. В. Глухов, Б. А. Макеев, В. Н. Филиппов, С. И. Исаенко, Д. А. Варламов // Там же. С. 55—62. 11. Фосфорит юрских отложений Ибского проявления (Сысольская мульда). Кобальт-никельсодержащие пириты аутигенного микроминерального парагенезиса / Ю. В. Глухов, Б. А. Макеев, В. Н. Филиппов и др. // Минералогические перспективы: Материалы Международного минералог. семинара. Сыктывкар: Геопринт, 2011. С. 201—205. http://www.geo.komisc.ru/public/collect/2011/Min_pers/pdf/perspective_201-205.pdf. 12. Фосфорит юрских отложений Ибского проявления (Сысольская мульда). Микроминеральные включения / Ю. В. Глухов, Б. А. Макеев, В. Н. Филиппов и др. // Там же. С. 62—68. 13. *Юдович Я. Э.* Флюидное минералообразование — альтернатива литогенезу? Обзор // Уральский геологический журнал, 2009. № 4 (70). С. 31—80. 14. *Юдович Я. Э., Кетрис М. П.* Минеральные индикаторы литогенеза. Сыктывкар: Геопринт, 2008. 564 с. 15. Bartholomé P., Kateksha F., López-Ruiz J. Cobalt zoning in microscopic pyrite from Kamoto, Republic of the Congo (Kinshasa) // Mineralium Deposita, 1971. V. 6. N 3. P. 167—176. <http://www.springerlink.com/content/111r26wg02758241/>. 16. Bayliss, P. Crystal chemistry and crystallography of some minerals within the pyrite group // American Mineralogist, 1989. V. 74. P. 1168—1176. http://www.minsocam.org/ammin/AM74/AM74_1168.pdf. 17. *Vaughan D. J.* Zonal variation in bravoite // The American Mineralogist, 1969. V. 54. P. 1075—1083. http://www.minsocam.org/ammin/AM55/AM55_1576.pdf. 18. Wagner T., Cook N. J. Carrollite and related minerals of the linnaeite group: Solid solutions and nomenclature in the light of new data from the Siegerland district, Germany // Canadian Mineralogist, 1999. V. 37. P. 545—558.

Рецензент д. г.-м. н. С. К. Кузнецов