

Ископаемые копролиты мезокайнозойских животных как источник минералого-геохимической, палеонтологической и палеоэкологической информации

© 2019 г. В. И. Силаев¹, Н. П. Юшкин¹, В. А. Жарков¹, Д. В. Киселёва², В. П. Лютоев¹, Ю. С. Симакова¹, В. Н. Филиппов¹

¹Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, 167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54, e-mail: silaev@geo.komisc.ru

²Институт геологии и геохимии УрО РАН, 620016, г. Екатеринбург, ул. Акад. Вонсовского, 15, e-mail: podarenka@mail.ru

Поступила в редакцию 25.01.2018 г., принята к печати 18.09.2018 г.

Объект. В статье обсуждаются результаты сравнительных минералого-геохимических исследований органических остатков и копролитов из континентальных отложений нижнего триаса в Северном Приуралье и палеогена в Восточном Казахстане. **Методы исследований.** В ходе исследований использован широкий комплекс методов: оптико- и электронно-микроскопические, химико-аналитические, пирохроматографические, термические, рентгеноструктурные, спектроскопические, масс-спектрометрические. **Результаты.** В нижнетриасовых и палеогеновых терригенных и карбонатно-терригенных осадочных породах на территории Северного Приуралья и Восточного Казахстана выявлена значительная концентрация рыбных костей, зубов и чешуи, а также копролитов лабиринтодонтов. По минеральному составу фоссилии и копролиты практически полностью сложены карбонатапатитом В-типа. В нижнетриасовых фоссилиях и копролитах преобладают соответственно S- и Si+S-содержащие карбонатапатиты, в палеогеновых копролитах резко преобладает S-содержащий карбонатапатит с регулярной примесью Mn и Sr. В качестве эндокриптной примеси в карбонатапатитах выявлены железо- и алюмофосфаты в суммарном содержании до 10 мол. %. Фазово-гетерогенные примеси в копролитах представлены кальцитом, сидеритом, поликомпонентными карбонатами системы $MnCO_3$ – $FeCO_3$ – $MgCO_3$ – $CaCO_3$, баритом и пиритом редкого для этого минерала октаэдрического габитуса. Отношения концентраций элементов эссенциалов и ксенобионтов в нижнетриасовых и палеогеновых копролитах различаются, составляя в среднем соответственно 0.17 и 0.35. В общем балансе микроэлементов среди дефицитных микроэлементов преобладают эссенциалы, а среди избыточных – ксенобионты, что, очевидно, обусловлено фоссилизацией фосфатно-органического вещества исходных фекалий. Геохимические различия нижнетриасовых и палеогеновых копролитов объясняются их разным геологическим возрастом и очевидными тафономическими особенностями. Впервые приведены данные о содержании в копролитах литогенных газов и изотопном составе примесного углеродного вещества, исходя из которых можно утверждать, что лабиринтодонты могли употреблять в пищу растения, а также растительноядную и плотоядную рыбу. **Выводы.** Находки копролитов в Северном Приуралье и Восточном Казахстане в диапазоне от триаса до палеогена свидетельствуют о вероятности гораздо более широкого, чем считалось ранее, развития в природе осадочных пород с фосфатными копролитами. Последние в случае высокой концентрации копролитов могут послужить новым и весьма ценным типом фосфоритового сырья, утилизация которого не потребует никаких предварительных процедур.

Ключевые слова: фосфориты, копролиты, костный детрит, минералого-химические характеристики, мезокайнозой

Fossil coprolites of Meso-Cenozoic animals as a source of mineralogical-geochemical, paleontological and paleoecological information

Valerii I. Silaev¹, Nikolai P. Yushkin¹, Vladimir A. Zharkov¹, Dar'ya V. Kiseleva², Vladimir P. Lyutoev¹, Yuliya S. Simakova¹, Vasilii N. Filippov¹

¹Institute of Geology, Komi Scientific Center, UB RAS, 54 Pervomayskaya st., Syktyvkar, 167982 Russia, e-mail: silaev@geo.komisc.ru

²A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, 15 Akad. Vonsovskogo st., Ekaterinburg, 620016 Russia, e-mail: podarenka@mail.ru

Received 25.01.2018, accepted 18.09.2018

Для цитирования: Силаев В.И., Юшкин Н.П., Жарков В.А., Киселёва Д.В., Лютоев В.П., Ю.С. Симакова Ю.С., Филиппов В.Н. (2019) Ископаемые копролиты мезокайнозойских животных как источник минералого-геохимической, палеонтологической и палеоэкологической информации. *Литосфера*, 19(3), 393–415. DOI: 10.24930/1681-9004-2019-19-3-393-415

For citation: Silaev V.I., Yushkin N.P., Zharkov V.A., Kiseleva D.V., Lyutoev V.P., Simakova Y.S., Filippov V.N. (2019) Fossil coprolites of Meso-Cenozoic animals as a source of mineralogical-geochemical, paleontological and paleoecological information. *Litosfera*, 19(3), 393–415. DOI: 10.24930/1681-9004-2019-19-3-393-415

Subject. The results of comparative mineralogical and geochemical studies of organic remains and coprolites from the Lower Triassic and Paleogene continental deposits of the Northern Urals and East Kazakhstan, respectively, are discussed in the article. **Methods of researches.** In the course of the research a wide range of analytical methods were used: optical microscopy; chemical analysis; determination of C_{org} content; thermal and powder X-ray diffraction analyses; spectroscopy; scanning electron microscopy; X-ray fluorescence analysis; isotopic analysis gas pyrochromatography; inductively coupled plasma mass spectrometry. **Results.** In the Lower Triassic and Paleogene continental-marine terrigenous and carbonate-terrigenous sedimentary rocks of the Northern Urals and East Kazakhstan, a significant concentration of fish bones, teeth and scales, as well as coprolites of labyrinthodonts has been identified. According to the mineral composition, the fossils and coprolites are almost completely composed of B-type carbonate apatite. The phase-heterogeneous impurities in coprolites are represented by calcite, siderite, barite, polycomponent carbonates of the $MnCO_3$ – $FeCO_3$ – $MgCO_3$ – $CaCO_3$ system, as well as by pyrite having octahedral habitus which is rather rare for this mineral. The ratio of the essential and xenobiotic elemental concentrations differs for the Lower Triassic and Paleogene coprolites, reaching 0.17 and 0.35 on average respectively. For the first time the data are given on the content of lithogenic gases and the isotopic composition of the impurity carbonaceous material of coprolites; according to it, the Lower Triassic labyrinthodonts could eat both herbivorous and carnivorous fish. **Conclusion.** The findings of coprolites in the Northern Urals and East Kazakhstan in a wide Meso-Cenozoic chronological range and in very different geological settings indicate the probability of a much wider development of coprogenic-phosphate sedimentary rocks in nature than it was previously considered. The latter in the case of a high concentration of coprolites can serve as a new and very valuable type of phosphorite raw materials, the utilization of which does not require any preliminary procedures.

Keywords: *phosphorites, coprolites, bone detritus, mineralogical-geochemical characteristics, Meso-Cenozoic*

Acknowledgments

The authors wish to thank M.F. Babushkina, T.N. Busheneva, I.V. Smoleva, A.F. Khazov, S.N. Shanina and N.V. Cherednichenko for their valuable help during the studies.

Microelement ICP-MS determination of coprolites was carried out at the "Geoanalytic" Collective Use Center in A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry UB of RAS within the framework of the state budget theme № 0393-2016-0025 "Spectroscopy, spectrometry and physics of geo-, cosmo- and biogenic minerals based on the analytical techniques with high spatial resolution: oxides, silicates, phosphates and carbonates".

Светлой памяти
выдающегося русского литолога
Василия Ивановича ЧАЛЫШЕВА

ВВЕДЕНИЕ

Копролиты – результат фосфатизации и литификации палеоэкскрементов животных. Они известны с рифея, а начиная с ордовика уже играют роль важного геологического фактора [Лапо, 1979]. В настоящее время считается, что скопление копролитов в фанерозойских осадочных породах может привести к образованию фосфоритов нового – копрогенного – типа [Куликова, Борисов, 1986; Юшкин и др., 2013], минералого-геохимические свойства и практическое значение которых, однако, все еще остаются крайне неопределенными. Между тем прямое отношение копролитов к пищевым цепям самых разнообразных организмов – от зоопланктона, мидий, морских ракообразных и рыб до земноводных и континентальных животных – делает их весьма перспективным источником палеоэкологической и даже палеобиосферной информации [Bradley, 1946; Edwards, Yatkova, 1974; Вялов, 1982; Наугольных, 2011]. Нельзя также не отметить и то, что, будучи результатом диагенетического преобразования продуктов жизнедеятельности, копролиты являются ценным источником зна-

ний о характере и механизмах преобразования органических веществ в ходе литогенеза.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектами наших исследований послужили копролиты земноводных и связанный с ними постоянный детрит из нижнетриасовых прибрежно-морских отложений на территории Северного Приуралья [Чалышев, 1961] и палеогеновых континентальных отложений в Восточном Казахстане [Куликова, Борисов, 1986; Куликова и др., 1991]. В ходе исследований был использован широкий комплекс методов: оптическая микроскопия – компьютеризированный комплекс OLYMPUS BX51; химический анализ горных пород; определение содержания C_{org} методом кулонометрического титрования по величине pH на анализаторе Ан-7529М; термический анализ на автоматическом дериватографе Shimadzu DTG-60A/60AH; рентгеноструктурный анализ на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000; ИК-спектроскопия с применением прибора Люмекс ИнфРАЛЮМ ФТ-02; раман-спектроскопия с использованием прибора Horiba

LabRam HR 800; ЭПР на спектрографе SE/X-2547; рентгенолюминесцентная спектроскопия на основе рентгеновского аппарата УРС-1.0 (трубка БСВ-2, Fe-антикатод, напряжение на катоде 50 кВ, анодный ток 14 мА), монохроматора ААС-1 (Carl Zeiss, Jena) и регистрирующего узла с ФЭУ-106; аналитическая сканирующая электронная микроскопия с применением комплекса Jeol JSM-6400; рентгенофлуоресцентный анализ на ЭД-спектрометре MESA-500W; определение изотопного состава углерода и азота в углеродистом веществе на аналитическом комплексе Flash EA, соединенном с масс-спектрометром Delta V Advantage; газовая пирохроматография с использованием пиролитического устройства и хроматографа "Цвет-800"; масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой с использованием масс-спектрометра ELAN 9000 (PerkinElmer).

ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ПОЗИЦИЯ И СВОЙСТВА КОПРОГЕННО-ФОСФАТОНОСНЫХ ПОРОД

Гряда Чернышева

Объект располагается в пределах южного замыкания Шарью-Заостренской синклинали, крылья которой сложены карбонатолитами карбона, а ядро – преимущественно пермскими угленосными образованиями и фрагментарно сохранившимися от размыва морскими фосфатоносными карбонатно-терригенными породами нижнего триаса (рис. 1а). Ранее подобные фосфатоносные породы были выявлены и описаны В.И. Чалышевым на крыльях Большесынинской впадины в 80–125 км к югу и юго-западу от исследованного нами участка как отложения крупного континентального бассейна, соединенного с морем [Чалышев, 1962, 1964, 1965].

На исследованном в ходе ГДП-200 в 2010–2011 гг. участке В.А. Жарковым (ЗАО "МИРЕКО")

описаны и опробованы неокатанные плитообразные обломки размером до 0.5 м, сложенные буроватыми конгломератами с песчаным базальным цементом и сероцветными карбонатными алевропесчаниками с многочисленными раковинами остракод размером до 1 мм, фрагментами углефицированной древесины размером до 10 см, костяным фоссилизованным детритом и копролитами триасовых амфибий (рис. 1б). На поверхностях наслоения некоторых обломков алевропесчаников сохранились шаровидные пиритовые стяжения диаметром до 1.5 см, которые при любом перемещении неминуемо должны были подвергнуться механическому разрушению. В отличие от упомянутых фосфатоносных пород действительно дальнепринесенные обломки ордовикских песчаников и доордовикских метаморфических и изверженных пород характеризуются высокой степенью окатанности.

Конгломераты представляют собой массивную, плотную, темно-серую породу. Гальки в них темно-бурые, довольно однообразные по размеру (0.5–1.0 см) и варьирующие по размеру от весьма округлых до сглажено-угловатых с тенденцией к параллельности по удлинению. Связующая масса в конгломератах более светлая по окраске, по гранулометрии песчанистая тонко- и мелкозернистая, по минеральному составу – существенно кварцевая с небольшой примесью слюды, кальцита и сидерита (рис. 2а). Последний надежно диагностирован по фоторентгенограммам на основании отражений с d/n (Å) 3.573, 2.790, 2.342, 2.128, 1.959, 1.789, 1.729, 1.501, 1.423.

Химический состав галек (1) и цемента (2), по данным рентгенофлуоресцентного анализа, варьирует в следующих пределах (мас. %, в скобках – среднее): 1) SiO_2 – 16.10–37.04 (24.53), TiO_2 – 0.24–0.34 (0.30), Al_2O_3 – 4.17–6.24 (5.54), Fe_2O_3 – 38.23–68.08 (56.47), MnO – 1.89–4.17 (2.74), CaO – 3.52–13.73 (7.30), SrO – 0–0.03 (0.02), K_2O – 0.41–0.63 (0.52), P_2O_5 – 1.30–3.52 (2.16), $\text{S}_{\text{общ}}$ – 0.32–0.91

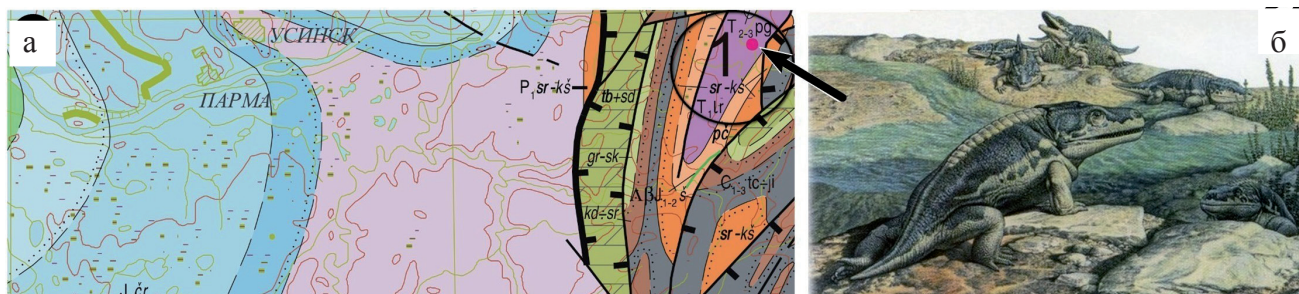


Рис. 1. Геологическое строение района обнаружения раннетриасовых копролитов на гряде Чернышева, в верховьях р. Шарью (Северное Приуралье) (а) и одна из реконструкций внешнего облика лабиринтодонтов (б).

Fig. 1. Geological structure of the detection area of Early-Triassic Coprolites at the Chernyshev Ridge, upper reaches of the Shar'ya River (Nonhern Cis-Urals) (a) and one of the reconstructions of the external appearance of labyrinthodonts (b).

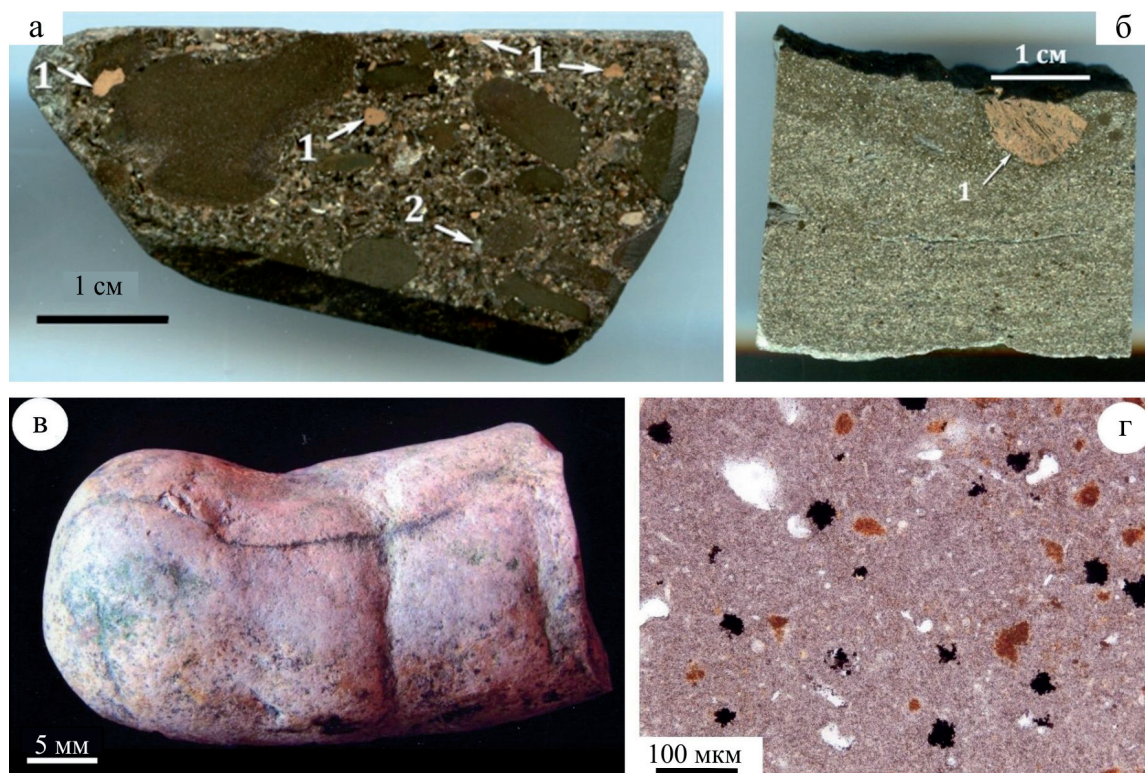


Рис. 2. Нижнетриасовые конгломераты с песчаным цементом (а) и известковые алевропесчаники (б) с копролитами (1) и фоссилизированным костным детритом (2), копролиты из палеогеновых отложений: типичная форма и окраска (в) и связующая масса с такситовой текстурой (г).

Fig. 2. Lower Triassic conglomerates with sand cement (a) and calcareous aleurolitic sandstones (б) with coprolites (1) and fossilised bone detritus (2), coprolites from Paleogene deposits: typical form and colour (в); intermediate mass with taxitic texture (г).

(0.40); 2) SiO_2 – 36.10–46.31 (24.53), TiO_2 – 0.27–0.69 (0.44), Al_2O_3 – 3.91–5.41 (4.52), Fe_2O_3 – 20.12–24.30 (22.41), MnO – 0.72–0.93 (0.83), MgO – 0–1.78 (0.70), CaO – 19.09–22.70 (21.77), SrO – 0–0.06 (0.04), K_2O – 0.46–0.57 (0.50), P_2O_5 – 5.97–9.51 (7.80), $\text{S}_{\text{общ}}$ – 0.20–0.46 (0.36). В литохимическом отношении [Юдович, Кетрис, 2000] конгломераты могут быть определены как супержелезистые практически неомарганцованные нормогидролизаты. Однако при этом в них обнаруживаются довольно значительные различия между галькой и цементом. Гальки отвечают супержелезистым нормо- и супергидролизатам со значениями железистого и гидролизатного модулей соответственно (в скобках – среднее) 9.10–11.54 (10.11) и 1.21–4.88 (2.97), а цемент – супержелезистым гипогидролизатам со значениями тех же модулей соответственно 3.67–5.61 (4.74) и 0.58–0.72 (0.67). Из приведенного следует, что рассматриваемые породы обогащены химически существенно выветрелым оксигидроксидно-железистым материалом, но по степени этого обогащения гальки резко превосходят цемент.

В рассматриваемых породах именно к цементу и приурочено подавляющее большинство серо-

ватых, коричневых, до почти черных, фоссилий, а также копролитов в виде бурых комочков размером от долей до 5 мм и цилиндрических тел размером до 3–4 см в длину и до 1.5 см в диаметре.

Алевропесчаники известковые – массивная, иногда неяснослоистая, светло-серая сильно карбонатная порода с примесью темноцветного костного детрита и бурых копролитовых комочков размером от 0.5 мм до 4–5 см (рис. 2б). В отличие от охарактеризованных выше конгломератов алевропесчаники являются существенно карбонатными, преимущественно кальцитовыми. Химический состав этих пород (мас. %, в скобках – среднее): SiO_2 – 31.14–43.66 (38.13), TiO_2 – 0.33–0.45 (0.41), Al_2O_3 – 3.12–7.63 (5.16), Fe_2O_3 – 1.90–10.79 (5.05), FeO – 7.83–19.93 (13.08), MnO – 0.33–0.79 (0.50), MgO – 0.53–1.96 (1.04), CaO – 7.28–20.50 (13.19), Na_2O – 0.16–0.30 (0.24), K_2O – 0.42–0.71 (0.59), P_2O_5 – 1.42–8.22 (4.51), S – 0.34–7.40 (2.83), SO_3 – 0–0.04 (0.02), CO_2 – 11.18–16.56 (13.78), H_2O – 0.24–0.65 (0.40).

Согласно результатам пересчета данных химического анализа на нормативно-минеральный состав, рассматриваемые песчаники на 28–39% состоят из кварца, на 3–15% – из плагиоклазов, слю-

ды и хлоритов, на 29–44% – из кальцита и сидерита, на 1–22% – из пирита и 2–17% – из карбонатапатита. Из числа элементов-примесей установлены (г/т): Be – 2–4, Mo – 2–4, Sc – 10–15, Ga – 2–8, Zr – 80–25, V – 15–65, Cr – 30–60, Ni – 8–60, Co – 0–8, Cu – 15–50, Zn – 0–80, Pb – 25–35, Ba – 250–450, Sr – 45–800, Y – 45–115, Ln – 250–800. С литохимических позиций фосфатонесущие алевропесчаники варьируют от супержелезистых сиферлитов до супержелезистых нормогидролизатов. Значения железистого и гидролизатного модулей в них колеблются в пределах соответственно (в скобках – среднее) 2.06–9.13 (4.30) и 0.40–1.12 (0.67). Таким образом, получается, что алевропесчаники, как и выше рассмотренные конгломераты с песчаным цементом, содержат химически выветрелый железистый материал, но по степени обогащения им они сильно уступают конгломератам.

В копролитонесущих конгломератах с песчаным цементом И.В. Новиков [1994] определил чешуйчатую кость лабиринтодонта из надсемейства *Trematosauroidae*, а М.Г. Миних – зубы акул, близких к виду *Polyacrodus angulatus*, а также костяной детрит размером от 3–20 мм до 5 см и чешую кистеперых рыб *Saurischthys* sp., *Gronatodidae* gen. indet., *Palaeonisci* gen. indet. Все эти органические остатки свидетельствуют о раннетриасовом возрасте вмещающих пород в рамках индского и оленёкского ярусов.

Зайсанская синеклиза (Восточный Казахстан)

Исследованные образцы были отобраны из верхнеэоценовых озерных зеленовато-серых и светло-серых песчано-алевропелитовых, иногда карбонатно-глинистых отложений, слагающих ядро синеклизы. В этих отложениях выявлены многочисленные фрагменты рыбных скелетов и чешуи, а также копролиты лабиринтодонтов [Наугольных, 2011], представленные тельцами цилиндрической, сигаровидной или грушевидной формы, от почти белой до коричневой окраски размером в пределах 5–80 мм по длине и 2–35 мм по толщине (рис. 2в). Слагает копролиты неравномерно раскристаллизованная микропористая масса с многочисленными органическими остатками (рис. 2г). Средний состав копролитов [Куликова, 1991]: SiO_2 – 3.68, TiO_2 – 0.3, Al_2O_3 – 0.50, Fe_2O_3 ; MnO – 1.06, CaO – 46.32, Na_2O – 0.58, K_2O – 0.16, P_2O_5 – 32.69, CO_2 – 5.35, SO_3 – 1.32, F – 2.72, Cl – 0.33, H_2O – 1.52. Кроме копролитов, рассматриваемые палеогеновые отложения насыщены фрагментами рыбных скелетов и чешуи.

МИКРОСТРОЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОПРОЛИТОВ

В песчанистом цементе конгломератов и в известковых алевропесчаниках раннетриасового воз-

раста наблюдается множество хаотически распределенных органических образований двух типов.

Во-первых, это клиновидные, изредка прямоугольные формы, обычно внутри пустотелые, являющиеся, очевидно, фоссилизованными остатками зубов и скелетов кистеперых рыб (рис. 3а). Размер этих образований в штуфах колеблется от 3 до 50 мм, в шлифах не превышает 0.5 мм, цвет от темно-бурого до почти черного. Во-вторых, органогенные образования в нижнетриасовых породах представлены полнотельными литифицированными фекальными комочками и цилиндрическими формами с поперечной гофрировкой (рис. 3б). Размер таких образований достигает нескольких сантиметров, а в шлифах не превышает 1–1.5 мм. В разрезе они часто обнаруживают концентрическую зональность и полиминеральные включения (рис. 3в). Степень раскристаллизации вещества фоссилий и копролитов невысокая, в шлифах вещество наблюдается в виде сплошной плохо пропускающей свет массы.

Палеогеновые копролиты под микроскопом характеризуются однородным глобулярно-коллоидным строением, размер фосфатных глобул колеблется от 0.12 до 0.22 см. Глобулы обнаруживают зональность, декорированную вариацией окраски от бежевой до красновато-бурой (рис. 3г). В наиболее раскристаллизованных глобулах наблюдается развитие параллельно-шестоватых и радиально-лучистых агрегатов (рис. 3д, е).

В режиме сканирующей электронной микроскопии в составе нижнетриасовых копролитов выявляется множество включений скелетного детрита и реликтов плавников и чешуи кистеперых рыб (рис. 4). Для фоссилий характерны гораздо более плотное афанитовое сложение и слоистопластинчатое строение. Вещество собственно копролитов имеет более рыхлую конституцию, будучи сложенным кольчатыми и игольчатыми ультрамикроформами. По составу фоссилии и копролиты практически полностью карбонатапатитовые. При значительном увеличении обнаруживается, что морфология игольчатых индивидов этого минерала в копролитах определяется теми же формами, что и кристаллы обычного апатита [Кривоконев, 1964; Васильева, 1968], а именно гексагональной призмой $m\{1010\}$, дипирамидой $x\{1011\}$ и базопинакоидом $c\{0001\}$. При этом габитус исследуемого карбонатапатита варьирует от пинакоидально-дипирамидально-призматического до пинакоидально-призматического, обнаруживая значительное сходство по этому признаку с карбонатапатитом из фосфатонесущей коры выветривания [Силаев, 1996].

Как известно, весьма информативными для копролитов являются результаты термического анализа, хотя интерпретация таких данных во многих публикациях имеет противоречивый или вовсе со-

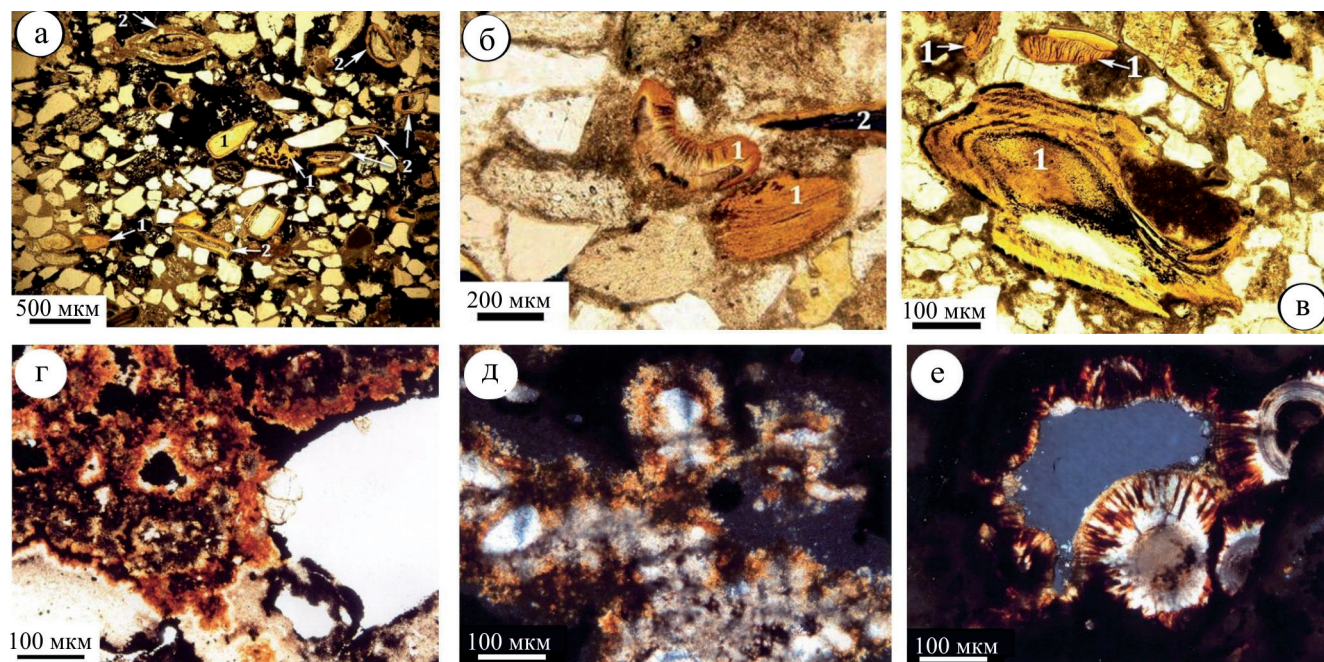


Рис. 3. Микростроение нижнетриасовых алевропесчаников (а–в) с копролитами (1) и фоссилиями (2) и копролитов в палеогеновых песчано-алевритовых глинах (г–е). Шлифы, николи параллельны (а–г) и скрещены (д, е).

Fig. 3. The microstructure of Lower-Triassic aleurosandstones (a–b) with coprolites (1) and fossils (2), and coprolites from Paleogenic sand-aleuritic clays (g–e). Thin sections, nicols are parallel (a–g) and crossed (d, e).

мнительный характер [Young, Elliott, 1966; Блисковский и др., 1975; Блисковский, 1979; Кузьмина, 1979; Куликова и др., 1991]. Наблюдающийся на кривых нагрева эндотермический пик в области 20–100°C обычно трактуется как результат испарения адсорбированной воды, не связанной химически с фосфатом. Экзотермический пик в диапазоне 200–400°C или приписывают выделению из карбонатапатита слабосвязанной в нем молекулярной воды, или определяют как “проблематичный экзотермический пик”, совместно обусловленный такими термически противоположными процессами, как выделение из карбонатапатита CO_2 (с поглощением теплоты) и выгорание органического вещества (с выделением теплоты). Эндотермический пик в области 400–700°C объясняют потерей карбонатапатитом так называемой структурной воды, а экзотермический пик при 700°C считают особенно диагностичным для карбонатапатита, не вдаваясь, однако, в толкование его природы. Наконец, эндотермический пик, приходящийся на интервал нагрева 900–950°C, рассматривают как следствие высокотемпературной декарбонатизации апатита.

Проведенные нами эксперименты показали, что на кривых нагрева исследуемых копролитов появляются до восьми эндотермических и экзотермических эффектов (рис. 5): 1) эндотермический эффект испарения адсорбционной воды с

экстремумом в интервале 75–100°C; 2) серия экзотермических эффектов с максимумами при 285–290, 300–305, 420–425, 450–455°C, обусловленных выгоранием примеси углеродного вещества; 3) экзотермический пик окисления сульфидов с экстремумом при 460–530°C, что более всего соответствует данным о термоокислении пирита [Силаев и др., 1977]; 4) эндотермический пик при 575–580°C, отвечающий температуре α - β -перехода в кварце; 5) один или два эндотермических эффекта в диапазоне 685–880°C, указывающие на декарбонатизацию карбонатапатита и термодиссоциацию гетерофазной примеси карбонатов. Перечисленным термическим эффектам отвечают не менее четырех этапов изменения массы, а именно потери массы, приходящейся на эффекты низкотемпературной (до 100°C) дегидратации, выгорания углеродного вещества (образование и удаление CO_2 в интервале температур 300–480°C) и декарбонатизации (750–900°C), а также увеличения массы (450–700°C), обусловленного образованием сульфатов за счет пирита.

Выявленное в нижнетриасовых копролитонесных алевропесчаниках термическим анализом углеродное вещество было нами дополнительно диагностировано по раман-спектрам (полосы около 1318 и 1573 см^{-1} , отвечающие соответственно A_{1g} - и E_{2g2} -модам колебаний атомов углерода). Вероятно, впервые проведенный для ископаемых

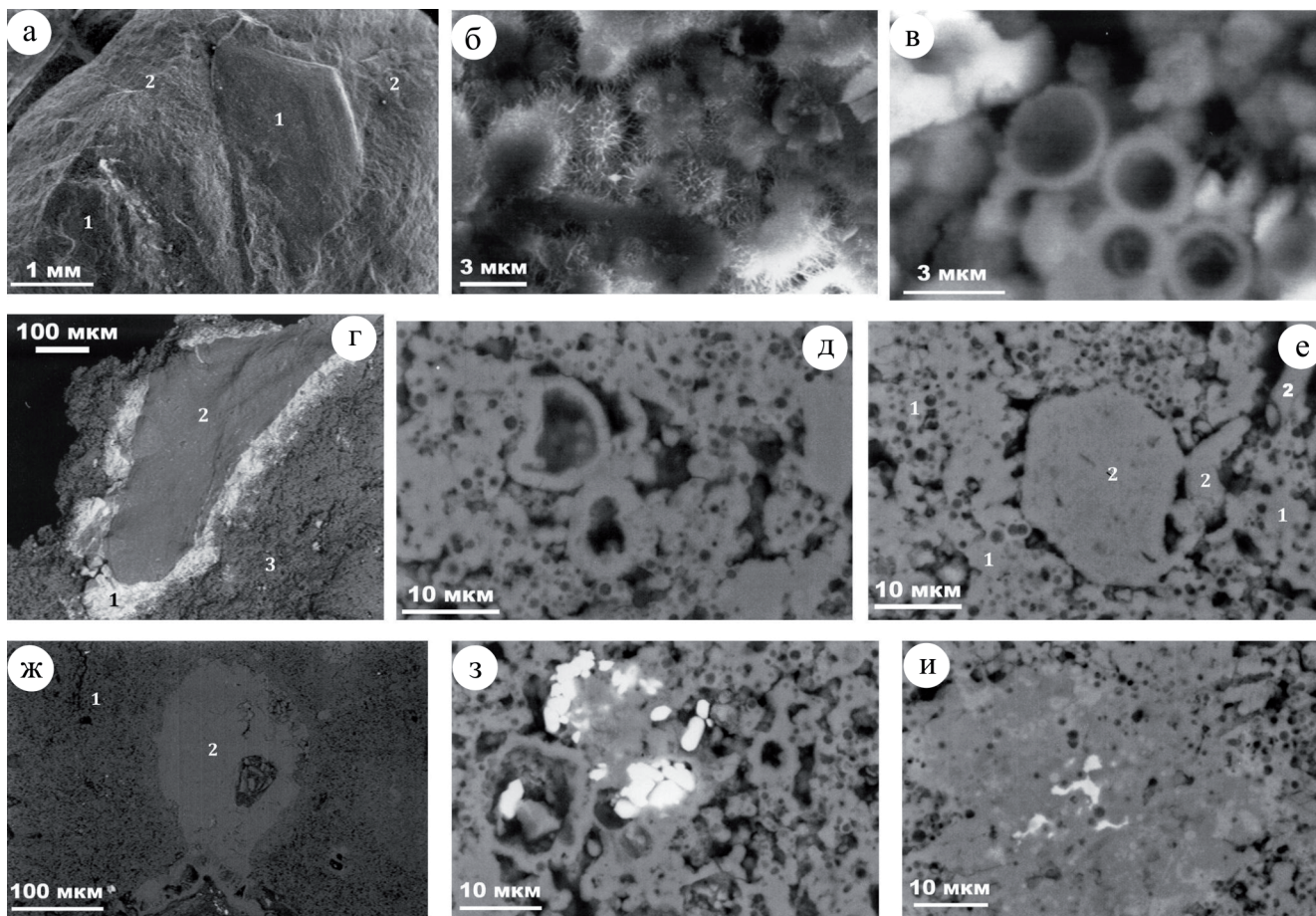


Рис. 4. Копролиты и фоссилии из нижнетриасовых алевропесчаников (а–г) и палеогеновых алевролитистых глин (д–и).

а – включения фоссилий (1) в копролите (2); б, в, д – внутреннее строение копролитов; г – развитие пирита (1) вдоль границы фоссилии (2) с веществом копролита (3); е – выделение в массе копролитобразующего карбонатапатита (1) новообразованных метакристаллов фторапатита (2); ж – выделение в массе карбонатапатита (1) родохрозита (2); з – микрокристаллы барита (белое) в копролите; и – проявление микровкрапленной пиритизации (белое) карбонатапатитового вещества в копролите. СЭМ-изображения в режимах вторичных (а, б) и обратноотраженных (в–и) электронов.

Fig. 4. Coprolites and fossils from Lower-Triassic aleurosandstones (а–г) and Paleogenic aleuritic clays (д–и).

а – inclusions of fossils (1) in coprolite (2); б, в, д – coprolite internal structure; г – pyrite development (1) along the fossil's border (2) with coprolitic substance (3); е – segregation from coprolite-forming carbonate-apatitic mass (1) of newly formed meta-crystals of fluorapatite (2); ж – segregation from carbonate-apatitic mass (1) of rhodochrosite (2); з – barite microcrystals (white) in coprolite; и – the development of microphenocryst pyritisation (white) in the carbonate-apatitic substance in coprolite. SEM-images in secondary (а, б) and back-scattered (в–и) electron modes.

копролитов анализ изотопного состава углеродного вещества привел к следующим результатам (‰, в скобках среднее ± стандартное отклонение): $\delta^{13}\text{C} = -26.6 \dots -5.6$ (-19.26 ± 6.13), $\delta^{15}\text{N} = -4.9 \dots 0.3$ (-2.6 ± 2.3). В полученных данных удивляет аномально легкий изотопный состав азота, что лучше всего сопоставляется с соответствующими изотопными данными о водных растениях. В целом это свидетельствует о рыбно-растительной диете триасовых амфибий. Известно, что примерно в тех же местах, что и копролиты лабиринтодонтов, был обнаружен обильный костный детрит пресноводных рыб позднедевонского возраста

та – пластинокожих бентосоядных ботриолеписов (*Bothriolepis*) и лопастеперых хищных саркоптеригий (*Sarcopterygii*) с разным изотопным составом органического углерода ($\delta^{13}\text{C}$, ‰) – соответственно $-20.5 \dots -20$ и $-16.5 \dots -7.5$ [Майдль и др., 2016]. С учетом этих данных можно предполагать, что раннетриасовые лабиринтодонты могли действительно употреблять в пищу как растительноядную, так и плотоядную рыбу.

Пирохроматографический анализ выделяющихся из копролитов газов показал следующее (табл. 1). До температуры 400°C состав выделяющихся газов практически полностью (на 98–99%) состоит из во-

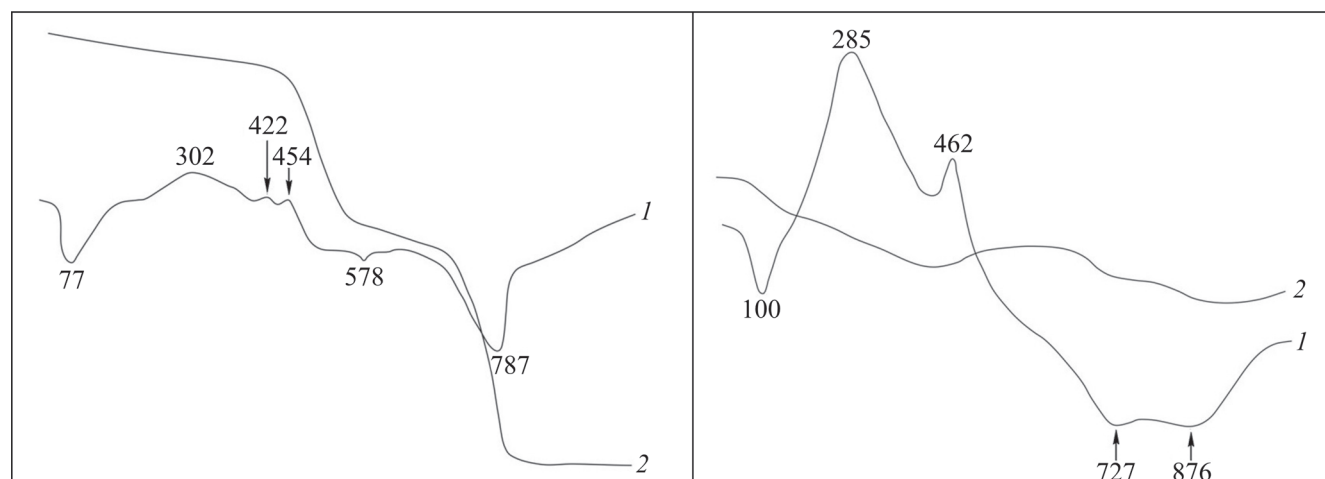


Рис. 5. Типичные результаты термического анализа копролитов из нижнетриасовых алевропесчаников.

Кривые: 1 – нагревания, 2 – потери массы; цифры над кривой нагревания – температуры экстремумов термических превращений, °C.

Fig. 5. Typical results of the thermal analysis of the coprolites from Lower-Triassic aleurosandstones.

Curves: 1 – heating, 2 – weight loss; figures above the heating curve – extremum temperatures of thermal transformations, °C.

Таблица 1. Результаты газохроматографического анализа представительной пробы палеогеновых копролитов, мкг/г

Table 1. The results of gas chromatographic analysis of Paleogene coprolite representative sample, mcg/g

Компоненты газовой фазы	T, °C				Итого
	20–200	200–400	400–600	600–800	
H ₂	He обн.	3.12	46.34	29.79	79.25
N ₂	1.92	He обн.	He обн.	He обн.	1.92
CO	1.17	13.85	110.50	1536	1661.52
CO ₂	612	1223	3960	11036	16831
H ₂ O	71973	70184	19813	8740	170710
H ₂ S	He обн.	0.14	0.72	0.84	1.70
Неорганические газы	72588.09	71423.97	23930.56	21342.63	189285.39
CH ₄	0.01	0.89	29.31	2.10	32.31
C ₂ H ₄	He обн.	0.30	21.93	0.29	22.52
C ₂ H ₆	—”—	0.07	12.64	He обн.	12.71
C ₃ H ₆	—”—	0.48	20.06	0.29	20.83
C ₃ H ₈	—”—	0.26	4.09	He обн.	4.35
C ₄ H ₈	—”—	0.23	3.31	—”—	3.54
i-C ₄ H ₁₀	—”—	0.43	3.66	—”—	4.09
n-C ₄ H ₁₀	—”—	0.23	3.31	—”—	3.54
Органические газы	0.01	2.89	98.31	2.68	103.89
Итого	72588.1	71426.86	24028.87	21345.31	18938.28

ды. В интервале 400–600°C в составе газов скачкообразно возрастает содержание CO₂, CO и углеводородов (до 17.35%), что можно объяснить разложением углеродистого вещества и начавшейся деструкцией карбонатапатита. При дальнейшем нагревании до 800°C доля углеводородов в пиролизате резко сокращается, а доля CO₂ + CO, напротив, возрастает до почти 59%. Последнее, очевидно, отражает усиление термической деструкции карбонатапатита.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ФОСФАТНОГО ВЕЩЕСТВА

Присутствующее в исследуемых породах фосфатное вещество легко диагностируется рентгеноструктурным методом. На полученных для фосфатоносных конгломератов с песчаным цементом рентгеновских дифрактограммах наряду с рефлексами от кварца, кальцита и сравнительно плохо

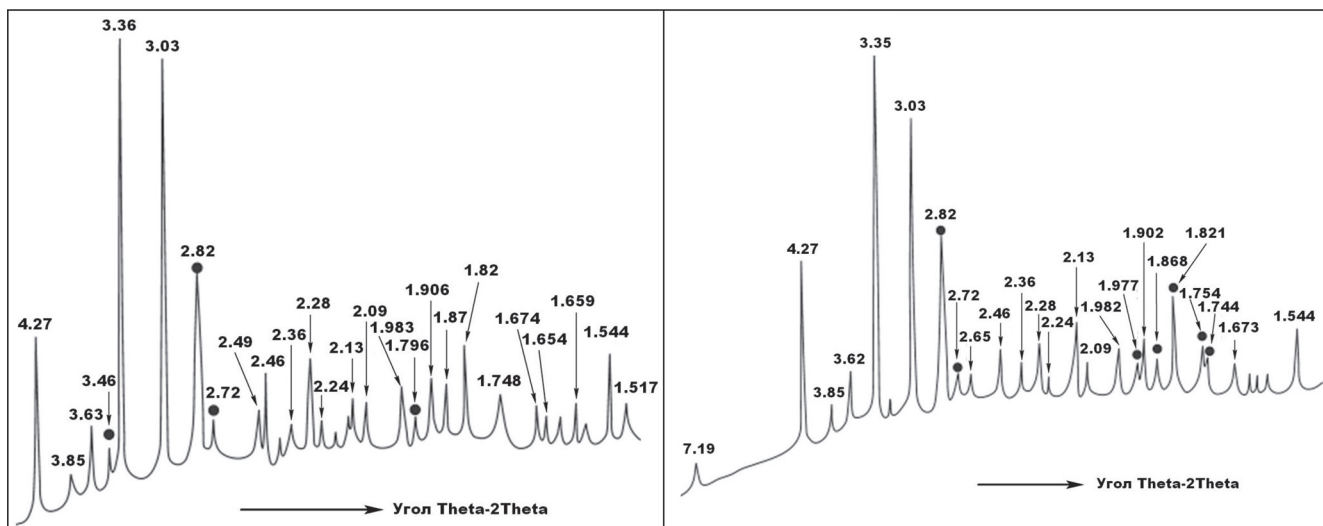


Рис. 6. Типичные рентгеновские дифрактограммы, полученные для песчаного цемента из нижнетриасовых фосфатсодержащих конгломератов.

Черными кружками отмечены линии карбонатапатита.

Fig. 6. Typical X-Ray diffractograms of the sand cement from the Lower-Triassic phosphate-containing conglomerates.

Black circles indicate the carbonate-apatite reflexes.

окристаллизованных оксигидроксидов железа четко регистрируются достаточно сильные отражения, отвечающие карбонатапатиту (рис. 6). Особенно надежным в диагностическом отношении является дублет отражений с $d/n = 2.82$ и 2.72 Å. По интенсивности первого рефлекса в этом дублете можно судить и об относительном содержании карбонатапатита в соответствующей породе, для чего упомянутый рефлекс следует сопоставлять по интенсивности с основными линиями кальцита (3.03 Å) и кварца (3.35 Å).

На рентгенограммах чисто отобранного вещества копролитов присутствуют все важнейшие отражения, характерные для минералов группы апатита (в последовательности уменьшения интенсивностей, Å, в скобках индексы hkl): 2.80 (121) > 2.71 – 2.72 (300) > 3.44 – 3.45 (002) > 1.836 – 1.839 (123) > 2.63 (202) > 1.937 – 1.940 (222) > 1.720 – 1.721 (004) > 2.27 – 2.28 (310) > 1.754 (402) $= 3.07$ – 3.08 (120) $= 1.885$ – 1.886 (312) > 3.16 – 3.17 (102) > 1.798 – 1.810 (321). Судя по полученной последовательности, исследуемый минерал на 55% тождествен гидроксилкарбонатапатиту, на 30% совпадает с фторкарбонатапатитом, а на 15% может быть скоррелирован с апатитом, в котором валентный анион имеет смешанный F-Cl-OH состав.

На рентгенограммах веществ, отобранных в образце палеогенового копролита с участков черного цвета, имеются сильные рефлексы с $d/n = 9.64$ и 4.83 Å (рис. 7), которые мы относим к плохо окристаллизованным слоистым железомарганцевым оксигидроксидам – бузеритам, асболонам. После на-

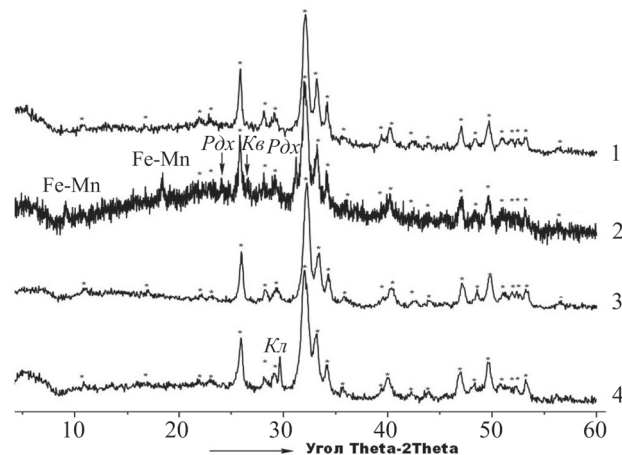


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы, полученные от исходных образцов палеогеновых копролитов (1, 2), отожженного образца палеогеновых копролитов при 600°C в течение 30 мин (3) и отожженного образца триасовых копролитов в тех же условиях (4).

Звездочкой отмечены рефлексы карбонатапатита и других минералов: $K6$ – кварца, Pdx – родохрозита, $K1$ – кальцита, Fe-Mn – железомарганцевых оксигидроксидов.

Fig. 7. X-Ray diffractograms of the initial Paleogene coprolite samples (1, 2); Paleogene coprolite samples after the heat treatment at 600°C during 30 min (3); Triassic coprolite samples after the heat treatment under the same conditions (4).

The asterisks indicate the reflexes of carbonate-apatite and other minerals: $K6$ – quartz, Pdx – rhodochrosite, $K1$ – calcite, Fe-Mn – iron-manganese oxyhydroxides.

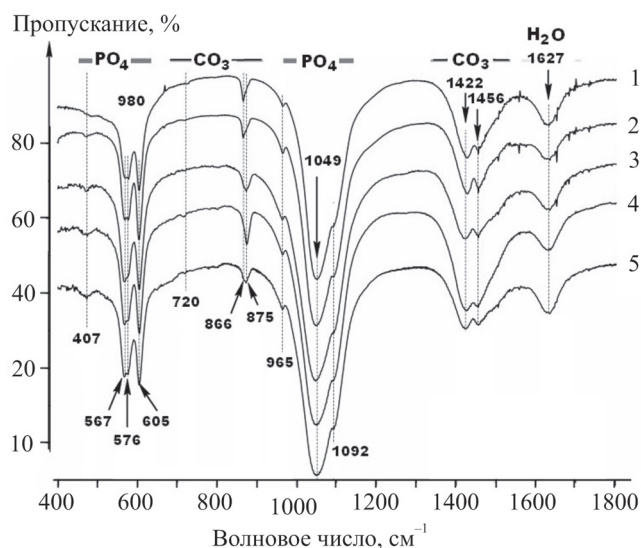


Рис. 8. Типичные спектры ИК-поглощения, полученные для образцов раннетриасовых (1, 2) и палеогеновых (3–5) копролитов.

Fig. 8. Typical IR-absorption spectra of the Early-Triassic (1, 2) and Paleogene (3–5) coprolites.

гревания до 600°C эти рефлексы ожидаемо исчезают. Кроме того, на дифрактограммах вещества с таких участков выделяется достаточно сильный рефлекс с $d/n = 2.87 \text{ \AA}$, который отражает присутствие родохрозита. Данный рефлекс наблюдается и на дифрактограмме вещества со светлого участка палеогенового копролита. На дифрактограмме вещества нижнетриасового копролита, полученной для сравнения, присутствует практически полный набор рефлексов, отвечающих карбонатапатиту, и, кроме того, наблюдается основной для кальцита рефлекс с $d/n = 3.03 \text{ \AA}$. Нагревание этого образца до 600°C не приводит к изменению дифрактограммы.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что в минерально-фазовом отношении исследуемые копролиты в основном сложены карбонатапатитом В-типа [McConnell, 1938, 1977], достаточно распространенным как в горных породах [Силаев, 1996], так и в органо-апатитовых композитах [Росеева и др., 2009а, б]. Это объясняется тем, что в структуре апатита ионы фосфора в PO_4 -тетрадрах смещены относительно центра, создавая благоприятные предпосылки для замещения асимметричных тетраэдров плоскими группами CO_3 [Борнеман-Старынкевич, Белов, 1953; Масленников, Кавицкая, 1956; Васильева, 1968]. Понятно, что такие замещения в анионной подрешетке должны отчетливо сказываться на параметрах элементарной ячейки апатитов. Так, для карбонатапатита в триасовых копролитах эти параметры э. я. составили (нм): $a_0 = 0.938 \pm 0.002$, $c_0 = 0.688 \pm 0.001$, $c_0/a_0 = 0.733 \pm 0.002$; $V_0 = 0.524 \pm 0.002 \text{ нм}^3$. В палеогеновых ко-

пролитах карбонатапатит характеризуется близкими значениями параметров (нм): $a_0 = 0.933\text{--}0.938$, $c_0 = 0.688\text{--}0.689$ [Куликова, Борисов, 1986; Куликова и др., 1991].

Некоторые детали кристаллохимии исследуемых фосфатов в части анионной подрешетки хорошо выявляются с помощью ИК-спектроскопии. Соответствующие спектры ИК-поглощения были получены М.Ф. Самотолковой в диапазоне 400–2000 см^{-1} . При этом использовались таблетки пресованного KBr, разбавляющего анализируемое вещество в пропорции 1000:1. Для изучения палеогенового копролита были приготовлены препараты из вещества светлых и черных участков. Интерпретация полос осуществлялась на основании данных Р. Г. Кнубовец [1976, 1979] и К. Накамото [1991]. Во всех полученных ИК-спектрах (рис. 8) присутствует характерная для карбонатапатита серия полос поглощения с максимумами (см^{-1}): 470 (связи Me–O), 560–610 (полосы ν_4 деформационных колебаний связей в PO_4 -тетрадрах), 700–730 (колебания связей P–O–P в диортогруппах P_2O_7), 966 и 1000–1100 (полосы ν_1 и ν_3 соответственно симметричных и асимметричных валентных колебаний связей в PO_4 -тетрадрах), 700–730 и 800–900 (расщепление полосы ν_2 деформационных колебаний групп CO_3 в карбонатапатите В-типа), 1440–1500 (полоса ν_3 асимметричных валентных тех же групп). Объективных признаков присутствия в исследуемых фосфатах кислых групп HPO_4 , из предположения которых наши предшественники рассчитывали эмпирические формулы карбонатфторапатита из палеогеновых копролитов [Куликова и др., 1991], нами не установлено.

Полученная картина ИК-поглощения фосфатными группировками в веществе триасовых и палеогеновых копролитов (табл. 2) близка к таковой для фторапатита. Однако в нашем случае дополнительно выявляется факт расщепления полосы ν_4 , что свойственно лишь для карбонатапатитов. В принципе карбонатные полосы поглощения в полученных нами ИК-спектрах могут быть обусловлены как изоморфными карбонатными группами в структуре апатита, так и карбонатными гетерофазными примесями. Сочетание этих поглощений приводит к хорошо заметному усложнению формы полосы деформационных колебаний связей в изоморфных группах $[\text{CO}_3]^{2-}$. Например, в ИК-спектрах, полученных от палеогенового копролита, узкая интенсивная полоса с максимумом при 866 см^{-1} оказалась наложенной на более широкий и менее интенсивный компонент с максимумом при 874 см^{-1} . Очевидно, что это обусловлено примесью родохрозита, который и отвечает за узкую интенсивную полосу. Более широкий и менее интенсивный компонент относится к карбонатапатиту. В спектре от триасового копролита, напротив, основной является полоса с максимумом при 872–875 см^{-1} , отвеча-

Таблица 2. Полосы в спектрах ИК-поглощения, полученных для палеогеновых (1, 2) и раннетриасовых (3–5) копролитов

Table 2. The bands in the IR absorption spectra obtained for Paleogene (1, 2) and Early-Triassic (3–5) coprolites

Образцы	[PO ₄] ³⁻				[CO ₃] ²⁻		
	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_2	ν_3	ν_4
1	470	966	1049, 1092	605, 578, 569	866, 874*	1429, 1456, 1500*	720
2	480	966	1050, 1093	605, 578, 570	866, 874*	1428, 1456, 1500*	727
3	470	965	1049, 1093*	605, 575, 567	872, 868*	1423, 1456, 1500*	719
4	470	965	1049, 1092*	604, 576, 567	875, 868*	1426, 1454, 1500*	717
5	470	964	1048, 1093*	604, 576, 567	874, 868*, 878*	1422, 1456, 1500*	
Палеогеновый копролит [Лапо, 1979]	460–470	971	1050	608, 582, 572	872	1440, 1475	726
Фторapatит из щелочных магматитов, Хибинь	467	962	1047, 1094	603, 575	Не обн.	1426, 1453	Не обн.
Кальцит			Не обн.		876	1432	712
Сидерит			—"		869	1433	736
Родохрозит			—"		866	1432	726

*Плечо на фоне основной полосы.

Примечание. 1 и 2 – вещество, соответственно, со светлых (без FeMn-оксигидроксидов) и темных (с FeMn-оксигидроксидами) участков.

* Leverage (shoulder) against the background of the main band.

Note. 1 and 2 – substance, respectively, with light (without FeMn-oxyhydroxides) and dark (with FeMn-oxyhydroxides) sites.

ющая карбонатапатиту. Осложняющие ее компоненты с максимумами при 868 и 878 см⁻¹ можно приписать незначительной гетерофазной примеси соответственно сидерита и кальцита.

Эффективным методом изучения фазового состава копролитов в микро- и нанометровом диапазоне размеров минеральных индивидов является спектроскопия ЭПР [Гилинская, 1979; Силаев, 1996]. Нами соответствующие спектры были получены при комнатной температуре. Основной их особенностью является широкая линия ($\Delta B = 55$ –56 мТ) в области g-фактора 2.00 (рис. 9, 10). В области низких полей регистрируется второй широкий компонент с максимумом при $g = 5.1$. В спектре от исходного образца палеогенового копролита интегральная интенсивность этого сигнала ($\Delta B \cdot I_{\text{гр}}$) вдвое превышает таковую в спектрах, полученных от того же образца, но очищенного от черных омарганцованных примесей, и от образца раннетриасового копролита (табл. 3). Этот сложный сигнал можно интерпретировать как анизотропный спектр магнитного резонанса с $g_{\parallel} = 5.1$ и $g_{\perp} = 2.0$ от примеси железомарганцевых оксигидроксидов в палеогеновых копролитах и от примеси железофосфатов в раннетриасовых копролитах.

После отжига палеогеновых копролитов при 350°C форма и интенсивность спектра ЭПР не изменяются, но после их нагревания до 600°C спектр преобразуется в более широкий (90–100 мТ) и почти симметричный одиночный компонент с меньшим значением g-фактора в пределах 2.12–2.15 (см. рис. 9). Интегральная интенсивность этого компонента возрастает более чем на порядок, что объясняется превращением в ходе отжига железомарганцевых оксигидроксидов в безводные оксиды со шпи-

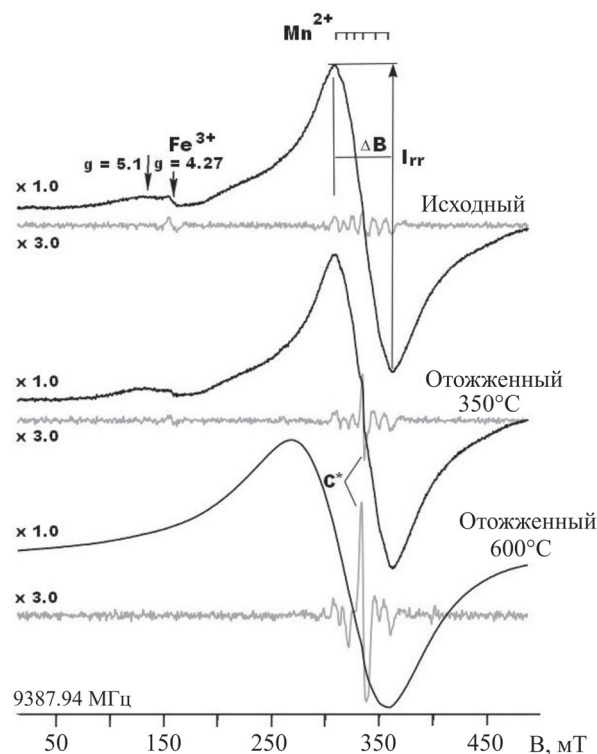


Рис. 9. Спектры ЭПР, полученные от светлых участков в палеогеновых копролитах до и после отжига.

Серой линией показаны отфильтрованные в пострегистрационной процедуре узкие компоненты спектров. Слева приведены коэффициенты усиления.

Fig. 9. ESR spectra of the light areas of Paleogene coprolites before and after the heat treatment.

The grey line indicates the narrow spectrum components filtered during the post-registration procedure. Gain coefficients are given on the left side.

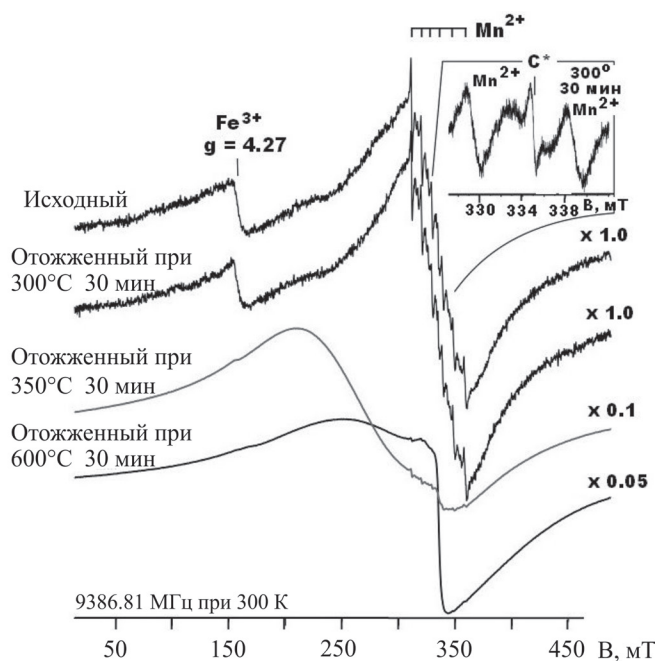


Рис. 10. Спектры ЭПР, полученные от раннетриасовых копролитов до отжига и после него.

Справа приведены коэффициенты усиления, на врезке – часть спектра с линией органических радикалов.

Рис. 10. ESR spectra of Early-Triassic coprolites before and after the heat treatment.

Gain coefficients are given on the right side; the inset represents a spectral part of organic radical band.

нелевой структурой [Силаев и др., 1997]. Устойчивость исходного сигнала $g_{\parallel}=5.1$ и $g_{\perp}=2.0$ к отжигу при 350°C позволяет отнести железомарганцевые оксигидроксиды в палеогеновых копролитах к относительно устойчивым минералам с туннельным типом структуры, например к тодорокиту.

В случае триасовых копролитов спектр ЭПР остается неизменным до температуры отжига 300°C , но при повышении до 350°C он кардинально изменяется (см. рис. 10). Линия с $g = 2.0$ преобразуется в очень широкую полосу ($\Delta B = 135$ мТ) с $g = 2.44$, резко перегибающуюся в точке с $g = 2.00$. Интегральная интенсивность полосы увеличивается при этом вдвое. После отжига образца полоса сужается, в ней нарастает узкий компонент с $g = 2.0$. В итоге интегральная интенсивность полосы возрастает более чем на порядок и спектр в целом приобретает квазиаксиальный вид с $g_{\parallel} = 2.68$ и $g_{\perp} = 1.99$. Можно предположить, что описанное изменение спектра обусловлено окислением на воздухе фосфатов Fe^{2+} с образованием смешанных ферри-феррофосфатов, например $\text{Fe}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}[\text{PO}_4]_2$.

Как известно, в спектрах ЭПР линия с $g = 2.0032$ характерна для растительного, а линия с $g = 2.0028$ – для животного углеродного вещества. Ввиду того что органические радикалы в палеогеновом копролите обнаруживаются только после отжига, можно предполагать, что органическое вещество в них находится на самой начальной стадии метаморфизации. В нижнетриасовых копролитах органическое вещество, похоже, метаморфизовано в большей сте-

Таблица 3. Параметры линий ЭПР исходных и прогретых образцов палеогеновых (1, 2, 5, 6, 8, 9) и раннетриасовых (3, 4, 7, 10) копролитов

Table 3. The parameters of the EPR lines of the initial and heated samples of Paleogene (1, 2, 5, 6, 8, 9) and Early-Triassic (3, 4, 7, 10) coprolites

Образец	Широкий компонент		Узкие компоненты		
	$g, \Delta B$	$I_{\pi} \cdot \Delta B^2, \text{ у. е.}$	$\text{Fe}^{3+}(4.27), I_{\pi} \cdot \Delta B^2, \text{ у. е.}$	$\text{Mn}^{2+}(\text{секстет}), I_{\pi} \cdot \Delta B^2, \text{ у. е.}$	$\text{C}^*, I_{\pi} \cdot \Delta B^2, \text{ у. е.}$
	Исходный				
1	2.00, 55 мТ	600	0.08	0.11	Не обн.
2	2.00, 55 мТ	330	0.04	0.06	—”—
3	2.00, 56 мТ	240	2.6	0.04	0.005
	Отжиг 300°C , 30 мин				
4	2.00, 56 мТ	260	2.3	0.04	0.004
	Отжиг 350°C , 30 мин				
5	2.00, 55 мТ	640	0.07	0.12	0.04
6	2.00, 55 мТ	330	0.03	0.06	0.03
7	2.44, 135 мТ	530	0.29	0.04	0.004
	Отжиг 600°C , 30 мин				
8	2.15, 98 мТ	33 000	Не обн.	0.13	0.95
9	2.12, 90 мТ	7500	—”—	0.15	0.46
10	$g_{\parallel} = 2.68, g_{\perp} = 1.99, 94$ мТ	8700	0.1	0.04	0.002

Примечание. 1, 5, 8 – вещество со светлых участков, 2, 6, 9 – вещество с темных.

Note. 1, 5, 8 – substance from light, 2, 6, 9 – substance from dark areas.

пени. Это следует из того, что органические радикалы в этом образце фиксируются уже в непрогретом образце, а отжиг не приводит к формированию новых порций органических радикалов.

Некоторые кристаллохимические особенности вещества копролитов выявляются и с помощью рентгенолюминесценции. Соответствующий спектр для образца палеогеновых копролитов был получен Т.Н. Бушеновой при комнатной температуре в диапазоне 230–830 нм. В целях стабилизации интенсивности возбужденной люминесценции образец выдерживался под рентгеновским излучением в течение получаса. Зарегистрированный спектр был скорректирован на спектральную чувствительность аппаратуры. В результате было установлено, что исследуемый образец характеризуется слабым рентгеностимулированным свечением, которому в спектре РЛ в области 550–700 нм отвечает широкая полоса сложной формы с высоким уровнем искажений (рис. 11). Максимум свечения приходится на 620 нм. В составе упомянутой полосы можно выделить не менее трех компонент с максимумами при 580, 616 и 655 нм. Первая из этих компонент приписывается излучению на изоморфных ионах Mn^{2+} в решетке карбонатапатита. Две другие компоненты отвечают ионам Mn^{2+} в решетке карбонатов. Соотношение интегральных интенсивностей апатитовой полосы и суммы карбонатных полос составляет $(16 \pm 4) / [(23 \pm 11) + (30 \pm 8)] = 0.3 \pm 1$. Отсюда видно, что основная часть изоморфных ионов Mn^{2+} , ответственных за РЛ, локализована именно в карбонатных фазах.

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ

В исследуемых копролитах выявлены 55 микроэлементов, включая щелочные и щелочноземельные элементы, элементы-гидролизаты, лантаноиды, халькоцидифилы, полуметаллы и неметаллы (табл. 4). Суммарная концентрация этих элементов в нижнетриасовых и палеогеновых копролитах колеблется в следующих соответствующих пределах (г/т, в скобках – среднее): 5860–9147 (8218) и 9331–11691 (10511). Анализ полученных данных по группам элементов приводит к следующим выводам.

В первой группе микроэлементов (рис. 12а, б) щелочноземельные заметно преобладают над щелочными, при этом дифференциация по КК этих элементов в палеогеновых копролитах гораздо контрастнее, чем в нижнетриасовых. По отношению к наземным организмам наблюдается разброс КК в диапазоне 3.0–3.5 порядка, при этом Rb и Be в копролитах находятся в резком дефиците, а остальные элементы – в избытке.

Элементы-гидролизаты в копролитах (рис. 12в, г) в большинстве своем уступают по концентрациям таковым в терригенных осадочных породах, за ис-

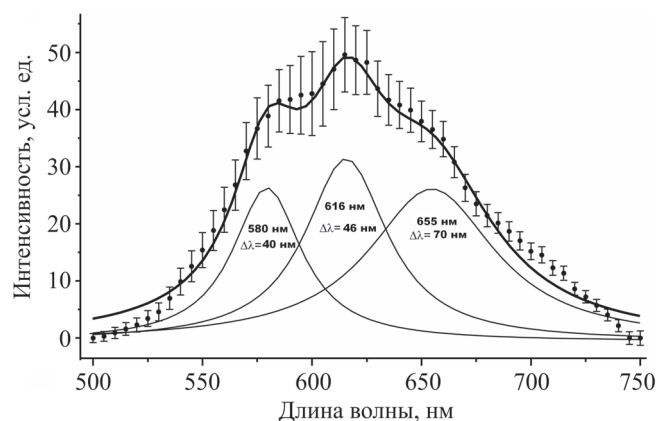


Рис. 11. Аддитивный спектр рентгенолюминесценции палеогенового копролита и результат его разложения на простые компоненты.

Fig. 11. Additive X-Ray luminescence spectrum of Paleogene coprolite and the result of its deconvolution into elementary components.

ключением Y и U, первый из которых избыточно обогащает нижнетриасовые, а второй – палеогеновые копролиты. В сравнении с наземными организмами копролиты обогащены почти всеми рассматриваемыми элементами на 1–5 порядков. К наиболее избыточным относятся Sc, Ti, Nb (в триасовых) и U (в палеогеновых). В целом палеогеновые копролиты элементами-гидролизатами несколько беднее триасовых. Возможно, это объясняется именно различием в их геологическом возрасте.

Лантаноиды сильно обогащают копролиты (рис. 13) вследствие их карбонатапатитового состава. При этом триасовые и палеогеновые копролиты характеризуются разными трендами концентраций – соответственно субгоризонтальным и наклонно-положительным (с подъемом в сторону иттриевых лантаноидов). На кривых КК наблюдаются экстремумы – минимумы для Sm, Lu и максимумы для Eu, Tm.

Концентрации халькофильных и сидерофильных микроэлементов в исследуемых копролитах довольно однообразно дифференцированы в диапазоне трех порядков (рис. 14а, б). К наиболее избыточным элементам относятся Au, Cd, Pb, Mn, а в число наиболее дефицитных входят Cu, Zn, Tl, Sn. В сравнении с наземными организмами исследуемые копролиты сильно (на 2–5 порядков) обогащены почти всеми халькофилами и сидерофилами, особенно Cr, W, Mn, Co.

Полуметаллы и неметаллы по содержаниям в копролитах тоже сильно (на три порядка) дифференцированы (см. рис. 14в, г). Максимально обогащающими, в сравнении с терригенными осадочными породами, являются As, Bi, Se, а относительно дефицитными – B, Sb, S. По сравнению с наземными организмами копролиты сильно обогаще-

Таблица 4. Функциональные группы микроэлементов в исследуемых копролитах

Table 4. Microelement functional groups in the studied coprolites

Элемент	Северное Приуралье, ранний триас				Восточный Казахстан, палеоген	
Элементы эссенциальные						
Cd	0.281	0.257	0.271	0.301	1.457	1.12
Be	0.893	0.734	0.548	2.134	2.152	1.941
Se	1.984	1.352	0.63	1.416	5.318	3.056
Zn	20.962	19.421	18.642	81.951	11.078	10.749
S	39.198	27.513	He обн.	170.138	62.811	60.568
As	10.044	8.006	4.875	29.682	1.907	1.561
Bi	0.065	0.054	0.052	0.05	0.074	0.085
Mo	0.719	0.749	0.622	0.545	1.224	1.5
Pb	9.665	10.614	6.488	19.903	46.251	11.794
Th	4.44	3.209	2.679	0.575	0.15	0.227
Rb	14.424	13.457	14.895	2.766	0.42	0.345
Ag	0.231	0.298	0.344	0.302	0.284	0.17
Cu	6.926	6.27	5.968	34.847	29.761	20.308
Sr	343.52	263.10	206.08	857.36	1901.8	1743.76
Sn	0.47	0.491	0.436	0.348	0.05	0.069
Ni	19.484	16.733	13.086	338.3	8.849	18.416
Hf	1.409	1.006	0.919	1.305	0.354	0.318
Cs	0.744	0.706	0.829	0.174	0.078	0.032
U	2.423	2.106	2.116	10.371	242.656	79.423
Sb	0.293	0.257	0.16	0.764	0.737	0.514
Y	190.42	150.013	106.35	206.45	493.177	450.584
Co	18.665	16.777	11.082	13.163	1.75	2.221
Zr	41.626	28.165	31.408	51.84	18.377	17.704
V	31.525	25.832	27.024	13.098	11.131	11.235
Сумма	760.411	597.12	455.504	1837.783	2841.846	2437.7
Элементы ксенобионтные						
Ba	259.75	220.27	194.19	592.38	163.705	154.91
Cr	27.711	17.698	17.27	17.762	136.223	14.666
Ti	1620.2	923.185	814.39	145.44	15.03	17.918
Li	3.915	2.334	3.757	0.626	0.301	0.308
Mn	5567.9	6541.883	6824.8	2262.4	5490.508	8469.362
Ga	3.786	3.055	3.112	1.427	0.825	0.796
Ge	0.647	0.541	0.485	0.223	0.065	0.036
La	167.62	133.949	97.495	198.22	151.436	132.431
B	0.639	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.	He обн.
Sc	6.659	4.612	3.335	19.212	6.948	6.065
Ce	382.203	304.172	219.886	409.292	246.04	210.257
Pr	37.53	29.471	21.567	40.547	15.333	13.741
Nd	158.769	126.18	91.722	171.143	64.993	56.784
Sm	34.096	27.308	19.779	34.025	12.116	10.768
Eu	8.514	6.79	4.894	8.526	4.306	3.687
Gd	32.313	25.693	20.398	37.726	28.038	24.372
Tb	4.853	3.921	2.905	5.097	4.685	4.164
Dy	27.851	23.466	17.33	31.999	41.432	35.711
Ho	5.643	4.691	3.551	6.611	12.287	10.709
Er	14.873	12.57	9.401	18.298	41.981	38.092
Tm	1.87	1.565	1.202	2.302	5.996	5.436
Yb	10.568	8.928	6.765	13.327	36.964	34.485
Lu	1.42	1.666	0.907	1.888	5.841	5.341
Te	0.009	0.019	0.006	He обн.	0.083	0.034
Ta	0.341	0.237	0.226	0.116	0.118	0.108
W	0.391	0.321	0.323	0.261	0.481	0.509
Nb	3.581	2.326	2.334	0.194	0.209	0.195
Rh	0.014	0.013	0.009	0.049	0.108	0.093
Pd	2.068	1.488	1.318	2.327	2.503	2.288
Au	0.023	0.017	0.022	0.052	0.208	0.034
Tl	0.384	0.302	0.221	0.404	0.015	0.009
Сумма	8386.141	8428.671	8383.6	4021.874	6488.778	9253.309
Итого	9146.552	9025.791	8839.104	5859.657	9330.624	11691.01

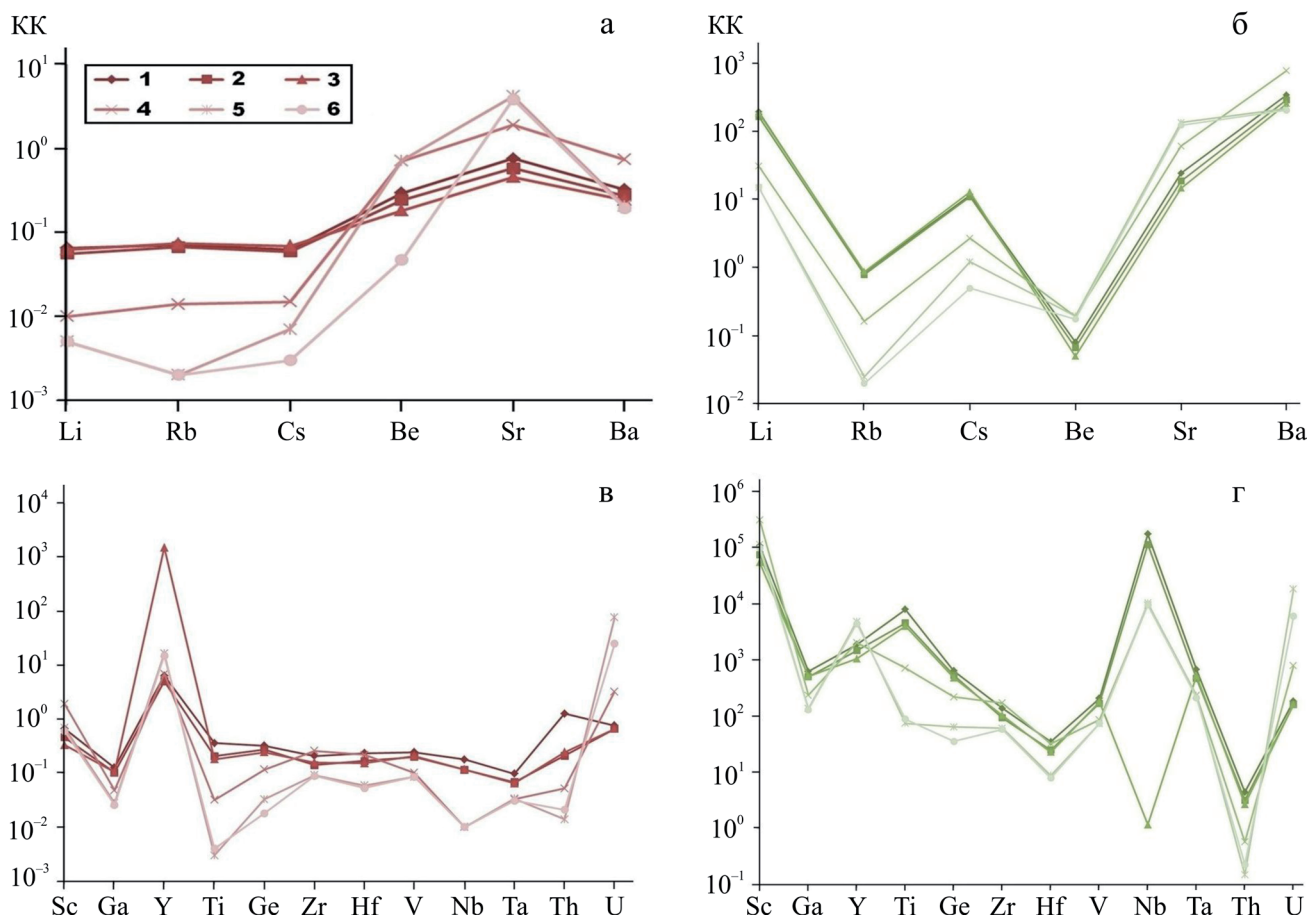


Рис. 12. Кларки концентрации (КК) микроэлементов щелочных и щелочноземельных (вверху), гидролизатов (внизу) в образцах раннетриасовых (1–4) и палеогеновых (5, 6) копролитов.

Концентрации нормированы по кларкам терригенных осадочных пород (а, в) и наземных организмов (б, г).

Fig. 12. Concentration clarkes (KK) of alkali and alkali-earth (above) and hydrolyzate (below) microelements in Early-Triassic (1–4) and Paleogene (5, 6) coprolites.

The concentrations are normalised to the clarkes of terrigenous sedimentary rocks (а, в) and terrestrial organisms (б, г).

ны всеми рассматриваемыми микроэлементами, за исключением В и Se. В целом палеогеновые копролиты по большинству полуметаллов-неметаллов богаче триасовых.

По функциональным свойствам микроэлементы в исследуемых копролитах можно подразделить на 24 эссенциальных (жизненно необходимых) и 31 ксенобиотик (см. табл. 4). Групповое содержание этих элементов колеблется в следующих пределах (г/т, в скобках – среднее): нижнетриасовые копролиты-эссенциалы – 455–1838 (913), ксенобиотики – 4022–8386 (7305); палеогеновые копролиты-эссенциалы – 2438–2842 (2640), ксенобиотики – 6489–9253 (7871). Отношения концентраций элементов эссенциалов и ксенобиотиков в нижнетриасовых и палеогеновых копролитах варьируют в диапазонах (в скобках среднее): 0.05–0.46 (0.17) и 0.26–0.44 (0.35) соответственно. Анализ показал, что в общем балансе ми-

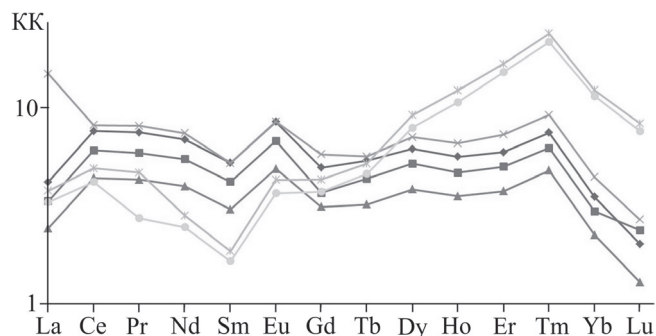


Рис. 13. Кларки концентрации лантаноидов в образцах триасовых и палеогеновых копролитов.

Условные обозначения см. на рис. 12.

Fig. 13. Lanthanide concentration clarkes of Triassic and Paleogene coprolites.

Legend see Fig. 12.

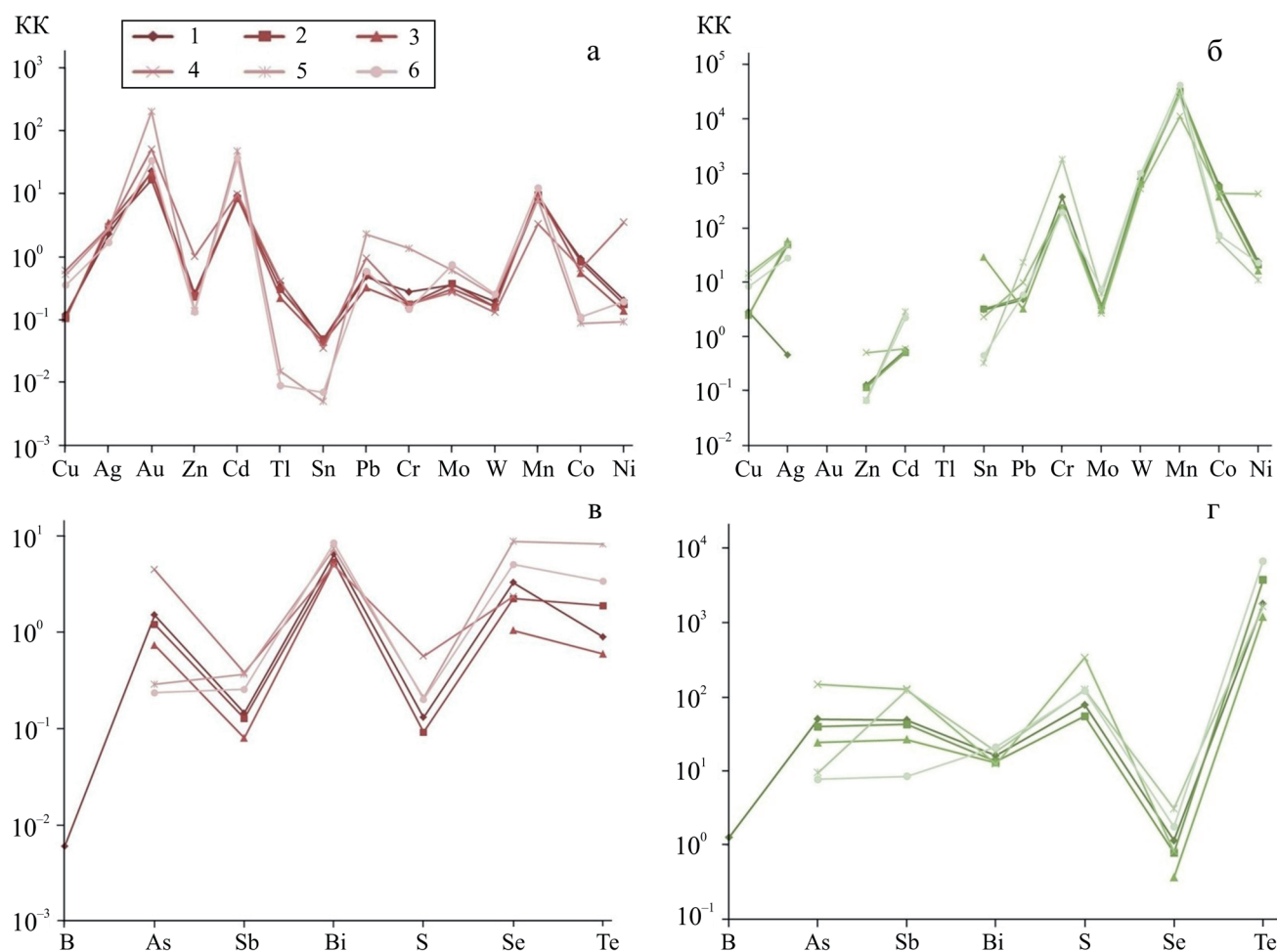


Рис. 14. Кларки концентрации халькостидерофильных микроэлементов (вверху) и полуметаллов-неметаллов (внизу).

Условные обозначения см. на рис. 12.

Fig. 14. The concentration clarkes of chalcosiderophile microelements (above) and semi-metals and nonmetals (below).

Legend see Fig. 12.

кредментов среди дефицитных микроэлементов преобладают эссенциалы, а среди избыточных — ксенобиотики. Очевидно, что такая диспропорция обусловлена фоссилизацией первичного фекального вещества.

Обобщение геохимических данных указывает на следующие различия исследуемых копролитов. Палеогеновые копролиты богаче нижнетриасовых суммой микроэлементов на 20–25%, они характеризуются большей дифференциацией содержания щелочных и щелочноземельных элементов, сильной избыточностью концентрации урана против иттрия в нижнетриасовых копролитах, положительно-наклонным трендом концентраций лантаноидов против горизонтального тренда в нижнетриасовых копролитах, большим содержанием полуметаллов и неметаллов, большим обогаще-

нием эссенциальными микроэлементами. Вся эта картина геохимических различий может быть объяснена не только разным геологическим возрастом копролитов, но и очевидными их тафономическими особенностями.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И ЭМПИРИЧЕСКИЕ ФОРМУЛЫ МИНЕРАЛОВ

Состав карбонатапатита и парагенетичных ему минералов в копролитах определялся рентгено-спектральным микрозондовым методом. Полученные результаты пересчитывались на эмпирические формулы и минеральный состав.

В карбонатапатите фоссилий из триасовых копролитов установлены постоянные примеси Fe_2O_3 , MnO , SO_3 , спорадически (с частотой 15–25%)

Таблица 5. Химический состав фторгидроксилкарбонатапатита в раннетриасовых фоссилиях (1–6), раннетриасовых (7–19) и палеогеновых (20–25) копролитах, мас. %

Table 5. The chemical composition of fluor-hydracyl-carbon-apatite in Early-Triassic fossils (1–6), Early-Triassic (7–19) and Paleogene (20–25) coprolites, wt %

№ п/п, статистические параметры	P ₂ O ₅	SO ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	SrO	Сумма
1	40.76	1.39	He обн.	He обн.	2.71	0.79	52.26	He обн.	97.91
2	38.01	1.80	—”	—”	2.75	0.78	52.01	2.11	97.46
3	28.54	4.16	6.87	3.05	5.22	0.75	48.10	He обн.	96.69
4	36.74	0.76	He обн.	He обн.	2.30	He обн.	53.60	—”	93.40
5	38.98	0.72	—”	—”	2.06	0.79	51.30	—”	93.85
6	35.41	0.83	—”	—”	2.17	1.03	57.71	—”	97.15
Среднее	36.41	1.61	1.15	0.51	2.87	0.69	52.50	0.35	96.08
Среднее квадратичное отклонение	3.90	1.20	2.56	1.14	1.08	0.32	2.87	0.79	1.78
Коэффициент вариации, %	10.71	74.53	222.61	223.53	37.63	46.38	5.47	225.71	1.85
7	33.28	He обн.	1.65	—”	2.04	0.84	49.02	1.88	88.71
8	33.58	—”	2.92	1.13	2.59	0.73	50.07	He обн.	91.02
9	35.13	1.33	He обн.	He обн.	2.72	0.86	48.91	—”	88.95
10	33.32	He обн.	2.94	1.13	2.59	0.73	50.06	—”	90.77
11	35.15	—”	2.21	1.61	2.30	He обн.	46.57	—”	87.84
12	33.04	1.43	2.27	1.25	4.58	1.09	51.44	—”	95.10
13	38.05	1.34	He обн.	0.76	3.95	0.84	48.38	—”	93.32
14	36.34	1.49	1.40	0.63	3.32	0.45	48.88	—”	92.51
15	31.87	1.25	3.43	1.63	3.94	0.77	43.34	—”	86.23
16	37.41	He обн.	He обн.	He обн.	1.75	0.55	48.08	—”	87.79
17	33.72	1.56	—”	—”	2.45	0.53	47.48	—”	85.74
18	35.20	1.26	—”	—”	1.72	—”	47.87	1.75	87.80
19	36.79	1.43	—”	—”	1.73	0.64	47.70	1.72	90.01
Среднее	34.84	0.85	1.29	0.68	2.74	0.67	48.29	0.41	89.68
Среднее квадратичное отклонение	1.82	0.68	1.30	0.63	0.90	0.26	1.88	0.75	2.68
Коэффициент вариации, %	5.22	80	100.77	92.65	32.85	38.81	3.89	182.93	2.99
20	39.27	3.80	He обн.	He обн.	He обн.	0.79	54.88	1.26	100
21	38.09	3.58	—”	—”	0.67	0.78	56.88	He обн.	—”
22	38.10	2.53	—”	—”	0.60	0.93	57.84	—”	—”
23	38.17	2.69	—”	—”	0.70	1.18	55.96	1.36	—”
24	34.82	4.06	—”	—”	3.65	1.64	55.83	He обн.	—”
25	34.08	3.31	1.19	—”	4.23	2.67	53.56	0.96	—”
Среднее	37.09	3.33	0.20	—”	1.64	1.33	55.83	0.60	—”
Среднее квадратичное отклонение	2.10	0.61	0.49	He опр.	1.81	0.73	1.50	0.67	He опр.
Коэффициент вариации, %	5.66	18.32	245.00	—”	110.36	54.88	2.69	111.67	—”

встречаются SiO₂, Al₂O₃, SrO (табл. 5). В карбонатапатите собственно копролитов постоянно встречаются Fe₂O₃, MnO, почти постоянно SO₃ и SiO₂, спорадически SrO. В карбонатапатите из палеогеновых копролитов стабильно встречаются Fe₂O₃, MnO, SO₃, часто обнаруживается SrO, изредка – SiO₂. Таким образом, при всем сходстве составов можно все же отметить, что карбонатапатит в триасовых копролитах, по сравнению таковым в палеогеновых копролитах, больше обогащен примесью SiO₂ и Al₂O₃. Обращает также на себя внимание тот факт, что карбонатапатит в триасовых фоссилиях более устойчив по примеси SO₃, но заметно реже содержит примесь SiO₂, чем карбонатапатит в собственно копролитовом веществе.

По результатам расчета формул и миналов (табл. 6) мы приходим к выводу о том, что в фоссилиях из нижнетриасовых копролитов получил развитие S-содержащий фторапатит и карбонат-фторапатит, характеризующиеся постоянной катионной примесью Mn, реже Mn + Sr. Расчетное содержание структурного углерода в этом минерале в единицах формульного коэффициента составляет 0.23 ± 0.30 (средняя степень изоморфного замещения фосфора серой и углеродом – 3.8 ат. %). В нижнетриасовых копролитах присутствует карбонатапатит, близкий по составу катионных примесей к минералу в фоссилиях, но более сложный в своей анионной части – от S-содержащего до Si + S-... и далее до Si-со-

Таблица 6. Минальный состав (мол. %) и эмпирические формулы фторгидроксилкарбонатапатита в раннетриасовых фоссилиях (1–6), раннетриасовых (7–19) и палеогеновых копролитах (20–25)**Table 6.** Minal composition (mol. %) and empirical formulas of fluorhydroxylcarbon-apatite in Early-Triassic fossils (1–6), Early-Triassic (7–19) and Paleogene coprolites (20–25)

№ обр. и статистические параметры	Карбонат-апатит	Эндокриптная примесь железозофосфата*	Эндокриптная примесь алюмофосфата*	Эмпирическая формула карбонатапатита
1	92.85	7.15	Не обн.	$(\text{Ca}_{9.88}\text{Mn}_{0.12})_{10}[(\text{P}_{5.81}\text{S}_{0.19})_6\text{O}_{24}](\text{F},\text{OH})_{2.19}$
2	92.96	7.04	—	$(\text{Ca}_{9.62}\text{Mn}_{0.12}\text{Sr}_{0.26})_{10}[(\text{P}_{5.76}\text{S}_{0.24})_6\text{O}_{24}](\text{F},\text{OH})_{2.24}$
3	78.60	13.82	7.58	$(\text{Ca}_{9.87}\text{Mn}_{0.13})_{10}[(\text{P}_{5.14}\text{S}_{0.66}\text{C}_{0.20})_6\text{O}_{24}](\text{F},\text{OH})_{2.46}$
4	93.66	6.34	Не обн.	$\text{Ca}_{10}[(\text{P}_{5.16}\text{S}_{0.10}\text{C}_{0.74})_6\text{O}_{24}](\text{F},\text{OH})_{1.36}$
5	98.89	1.11	—	$(\text{Ca}_{9.87}\text{Mn}_{0.03})_{10}[(\text{P}_{5.71}\text{S}_{0.10}\text{C}_{0.19})_6\text{O}_{24}](\text{F},\text{OH})_{1.91}$
6	94.74	5.26	—	$(\text{Ca}_{9.86}\text{Mn}_{0.14})_{10}[(\text{P}_{5.90}\text{S}_{0.10})_6\text{O}_{24}](\text{F},\text{OH})_{2.10}$
Среднее	91.95	6.79	1.26	
Среднее квадрат. отклонение	6.31	3.75	2.82	$(\text{Ca}_{9.62-10}\text{Mn}_{0-0.14}\text{Sr}_{0-0.26})_{10}[(\text{P}_{5.14-5.90}\text{S}_{0.10-0.66}\text{C}_{0-0.74})_6\text{O}_{24}](\text{F},\text{OH})_{2.46}$
Коэффициент вариации, %	6.86	55.23	223.81	
7	94.10	5.90	Не обн.	$(\text{Ca}_{9.63}\text{Mn}_{0.13}\text{Sr}_{0.24})_{10}[(\text{P}_{5.37}\text{Si}_{0.31}\text{C}_{0.32})_6\text{O}_{24}](\text{F},\text{OH})_{1.37}$
8	90.22	6.93	2.85	$(\text{Ca}_{9.88}\text{Mn}_{0.12})_{10}[(\text{P}_{5.47}\text{Si}_{0.53})_6\text{O}_{24}](\text{F},\text{OH})_{1.47}$
9	92.36	7.64	Не обн.	$(\text{Ca}_{9.86}\text{Mn}_{0.14})_{10}[(\text{P}_{5.81}\text{S}_{0.19})_6\text{O}_{24}](\text{F},\text{OH})_{2.19}$
10	91.05	6.77	2.18	$(\text{Ca}_{9.88}\text{Mn}_{0.12})_{10}[(\text{P}_{5.43}\text{Si}_{0.57})_6\text{O}_{24}](\text{F},\text{OH})_{1.48}$
11	88.82	6.76	4.42	$\text{Ca}_{10}[(\text{P}_{5.50}\text{Si}_{0.46}\text{C}_{0.04})_6\text{O}_{24}](\text{F},\text{OH})_{1.50}$
12	85.66	11.57	2.77	$(\text{Ca}_{9.82}\text{Mn}_{0.18})_{10}[(\text{P}_{5.36}\text{Si}_{0.43}\text{S}_{0.21})_6\text{O}_{24}](\text{F},\text{OH})_{1.78}$
13	86.98	11.03	1.99	$(\text{Ca}_{9.86}\text{Mn}_{0.14})_{10}[(\text{P}_{5.60}\text{S}_{0.20}\text{C}_{0.20})_6\text{O}_{24}](\text{F},\text{OH})_{2.40}$
14	89.03	9.30	1.67	$(\text{Ca}_{9.92}\text{Mn}_{0.08})_{10}[(\text{P}_{5.38}\text{Si}_{0.28}\text{S}_{0.22}\text{C}_{0.12})_6\text{O}_{24}](\text{F},\text{OH})_{1.82}$
15	83.90	11.59	4.51	$(\text{Ca}_{9.84}\text{Mn}_{0.16})_{10}[(\text{P}_{4.84}\text{Si}_{0.81}\text{S}_{0.22}\text{C}_{0.13})_6\text{O}_{24}](\text{F},\text{OH})_{1.28}$
16	94.78	5.22	Не обн.	$\text{Ca}_{10}[(\text{P}_{5.89}\text{C}_{0.11})_6\text{O}_{24}](\text{F},\text{OH})_{1.94}$
17	92.88	7.12	—	$(\text{Ca}_{9.91}\text{Mn}_{0.09})_{10}[(\text{P}_{5.76}\text{S}_{0.24})_6\text{O}_{24}](\text{F},\text{OH})_{2.24}$
18	94.97	5.03	—	$(\text{Ca}_{9.77}\text{Sr}_{0.23})_{10}[(\text{P}_{5.81}\text{S}_{0.19})_6\text{O}_{24}](\text{F},\text{OH})_{2.19}$
19	94.90	5.10	—	$(\text{Ca}_{9.67}\text{Mn}_{0.10}\text{Sr}_{0.23})_{10}[(\text{P}_{5.70}\text{S}_{0.30})_6\text{O}_{24}](\text{F},\text{OH})_{2.30}$
Среднее	90.74	7.69	1.57	
Среднее квадрат. отклонение	3.55	2.32	1.65	
Коэффициент вариации, %	3.91	30.17	105.10	$(\text{Ca}_{9.63-10}\text{Mn}_{0-0.18}\text{Sr}_{0-0.24})_{10}[(\text{P}_{4.84-5.81}\text{Si}_{0-0.81}\text{S}_{0-0.30}\text{C}_{0-0.32})_6\text{O}_{24}](\text{F},\text{OH})_{2.30}$
20	100	0	Не обн.	$(\text{Ca}_{9.77}\text{Mn}_{0.11}\text{Sr}_{0.12})_{10}[(\text{P}_{5.51}\text{S}_{0.47}\text{C}_{0.02})_6\text{O}_{24}](\text{F},\text{OH})_{2.45}$
21	98	2	—	$(\text{Ca}_{9.90}\text{Mn}_{0.10})_{10}[(\text{P}_{5.16}\text{S}_{0.44}\text{C}_{0.40})_6\text{O}_{24}](\text{F},\text{OH})_{2.04}$
22	98	2	—	$(\text{Ca}_{9.13}\text{Mn}_{0.87}\text{Sr}_{0.12})_{10}[(\text{P}_{5.07}\text{S}_{0.31}\text{C}_{0.62})_6\text{O}_{24}](\text{F},\text{OH})_{1.69}$
23	98	2	—	$(\text{Ca}_{9.70}\text{Mn}_{0.16}\text{Sr}_{0.14})_{10}[(\text{P}_{5.16}\text{S}_{0.32}\text{C}_{0.52})_6\text{O}_{24}](\text{F},\text{OH})_{1.80}$
24	90	10	—	$(\text{Ca}_{9.70}\text{Mn}_{0.30})_{10}[(\text{P}_{4.57}\text{S}_{0.50}\text{C}_{0.93})_6\text{O}_{24}](\text{F},\text{OH})_{1.57}$
25	89	11	—	$(\text{Ca}_{9.51}\text{Mn}_{0.39}\text{Sr}_{0.10})_{10}[(\text{P}_{4.57}\text{S}_{0.50}\text{Si}_{0.21}\text{C}_{0.72})_6\text{O}_{24}](\text{F},\text{OH})_{1.57}$
Среднее	95.50	4.50		
Среднее квадрат. отклонение	4.72	4.72	Не опр.	$(\text{Ca}_{9.13-9.90}\text{Mn}_{0.10-0.87}\text{Sr}_{0-0.14})_{10}[(\text{P}_{4.57-5.51}\text{S}_{0.31-0.50}\text{Si}_{0-0.21}\text{C}_{0.02-0.93})_6\text{O}_{24}](\text{F},\text{OH})_{1.57}$
Коэффициент вариации, %	4.94	104.89		

*При расчете в качестве железозофосфатного и алюмофосфатного миалов принимались соответственно кальциферрит $\text{Ca}_3\text{Fe}_3[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и крандаллит $\text{CaAl}_3[\text{PO}_4]_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

*Calcium ferrite $\text{Ca}_3\text{Fe}_3[\text{PO}_4]_4(\text{OH})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ and cranondallite $\text{CaAl}_3[\text{PO}_4]_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ were taken as the iron-phosphate and aluminophosphate minals, when calculated.

держашего. Расчетное содержание структурного углерода здесь резко снижается до 0.7 ат. %. В палеогеновых копролитах явно преобладает S-содержащий карбонатапатит с примесью Mn и Sr. Содержание структурного углерода в этом минерале самое высокое – 0.54 ± 0.07 (9 ат. %).

Судя по расчетам, в карбонатапатите нижнетриасовых фоссилий и собственно копролитов присутствует эндокриптная примесь железо- и алюмофосфатов с суммарным содержанием 8–10 мол. %. В карбонатапатите палеогеновых копролитов минальная примесь алюмофосфата не обнаружена, а

Таблица 7. Химический состав (мас. %) и эмпирические формулы карбонатов из палеогеновых копролитов

Table 7. Chemical composition (wt %) and empirical formulas of carbonates of Paleogene coprolites

MnO	MgO	FeO	CaO	Эмпирические формулы	Минералы
47.65	5.85	4.96	1.42	$(\text{Mn}_{0.74}\text{Mg}_{0.16}\text{Fe}_{0.08}\text{Ca}_{0.02})[\text{CO}_3]$	Родохрозит Fe-Mg
52.48	He обн.	0.77	7.70	$(\text{Mn}_{0.83}\text{Fe}_{0.01}\text{Ca}_{0.16})[\text{CO}_3]$	Кальциородохрозит
40.88	—	13.82	6.44	$(\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.22}\text{Ca}_{0.13})[\text{CO}_3]$	Родохрозит Ca-Fe
38.31	—	15.56	7.21	$(\text{Mn}_{0.61}\text{Fe}_{0.24}\text{Ca}_{0.15})[\text{CO}_3]$	То же
39.28	5.28	12.13	3.21	$(\text{Mn}_{0.61}\text{Mg}_{0.14}\text{Fe}_{0.18}\text{Ca}_{0.07})[\text{CO}_3]$	Родохрозит Ca-Mg-Fe
43.30	He обн.	10.56	7.20	$(\text{Mn}_{0.69}\text{Fe}_{0.17}\text{Ca}_{0.14})[\text{CO}_3]$	Родохрозит Ca-Fe
47.15	—	3.71	9.89	$(\text{Mn}_{0.74}\text{Fe}_{0.06}\text{Ca}_{0.20})[\text{CO}_3]$	Кальциородохрозит железосодержащий

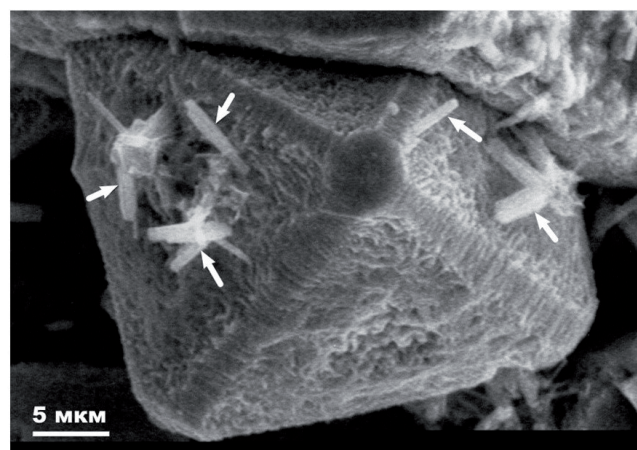
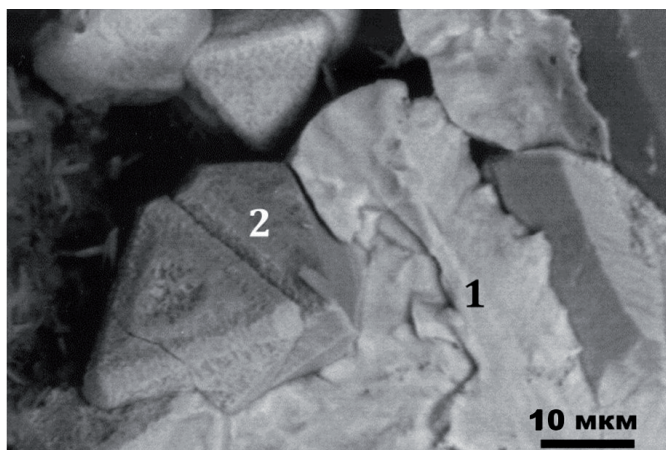


Рис. 15. Морфология и микроскульптура метакристаллов пирита в раннетриасовых копролитах.

1 – микрозернистая пиритовая масса, 2 – метакристаллы. Стрелками отмечены индивиды карбонатапатита, нарастающие на октаэдрические грани индивидов пирита.

Fig. 15. The morphology and microsculpture of the pyrite metacrystals in the Early-Triassic coprolites.

1 – fine-grained pyrite mass, 2 – metacrystals. Arrows indicate the carbonate-apatite individuals overgrowing on the octahedral faces of pyrite individuals.

по содержанию примеси железофосфата они явно уступают карбонатапатиту в копролитах триасового возраста.

Наиболее важной фазовогетерогенной примесью в исследуемых объектах являются карбонаты, которые в нижнетриасовых копролитах представлены в основном кальцитом, изредка сидеритом, а в палеогеновых копролитах – более сложными по составу карбонатами системы MnCO_3 – FeCO_3 – MgCO_3 – CaCO_3 . Последние подразделяются на родохрозит, родохрозит железо-магнезиальный и кальцио-железистый, кальциородохрозит железосодержащий и кальциородохрозит (табл. 7).

Еще одной важной минеральной примесью как в нижнетриасовых, так и в палеогеновых копролитах выступает аутигенный пирит, который наблюдается, во-первых, в виде микрозернистых агрегатов, обрастающих фосиллии и явно замещающих фосфатное вещество копролитов, а во-вторых, в виде относительно крупных метакристаллов, развивающихся в пределах микрозернистой пиритовой массы и имеющих редкий для пирита октаэдрический

габитус (рис. 15), что может быть объяснено кислотными условиями минералообразования. Грани метакристаллов характеризуются необычной микроскульптурой, обусловленной травлением и регенерацией. Характерной особенностью микрозернистого пирита в копролитах является его нестехиометричность, проявляющаяся в сильных отклонениях от нормы пропорции между катионом и серой (табл. 8). Это выражается в колебаниях формульного коэффициента при катионе в пределах от 0.90 до 1.20. Указанный диапазон соответствует 30% катионных позиций в нормальном по стехиометрии пирите. Метакристаллы тоже характеризуются нестехиометричностью, но при этом обнаруживают еще и стабильную примесь Ni в пределах 1–2 мас. %.

Наиболее редкой примесью, установленной только в палеогеновых копролитах, является барит. Этот минерал явно тяготеет к участкам вторичных изменений, образует микрогнездовую вкрапленность, его индивиды проявляют сильный идиоморфизм, ограняясь поверхностями ромбических призм {011}, {210} и {101}. По составу барит стехиоме-

Таблица 8. Химический состав пирита из раннетриасовых (1–19) и палеогеновых (20–22) копролитов, мас. %**Table 8.** Chemical composition of the pyrite from Early-Triassic (1–19) and Paleogene (20–22) coprolites, wt %

№ п/п, статистические параметры	Fe	Ni	S	Эмпирические формулы
1	46.66	Не обн.	53.34	FeS ₂
2	48.04	—	51.96	Fe _{1.06} S ₂
3	50.99	—	49.01	Fe _{1.19} S ₂
4	44.74	—	55.26	Fe _{0.93} S ₂
5	44.74	—	55.26	Fe _{0.93} S ₂
6	45.75	—	54.25	Fe _{0.98} S ₂
7	46.17	—	53.83	Fe _{0.98} S ₂
8	46.69	—	53.31	FeS ₂
9	44.26	1.70	54.04	(Fe _{0.98} Ni _{0.03}) _{1.01} S ₂
10	43.39	0.71	55.90	(Fe _{0.88} Ni _{0.02}) _{0.9} S ₂
11	44.04	Не обн.	55.96	Fe _{0.90} S ₂
12	43.79	2.11	54.10	(Fe _{0.93} Ni _{0.05}) _{0.98} S ₂
13	47.07	2.05	50.88	(Fe _{1.05} Ni _{0.05}) _{1.10} S ₂
14	46.15	1.02	52.83	(Fe _{1.0} Ni _{0.03}) _{1.03} S ₂
15	45.32	1.93	52.75	(Fe _{0.98} Ni _{0.04}) _{1.02} S ₂
16	45.15	Не обн.	54.85	Fe _{0.94} S ₂
17	44.45	0.92	54.63	(Fe _{0.93} Ni _{0.02}) _{0.95} S ₂
18	44.03	Не обн.	55.97	Fe _{0.90} S ₂
19	47.42	—	52.58	Fe _{1.03} S ₂
Среднее	45.73	0.55	53.72	
Стандартное отклонение	1.84	0.81	1.81	(Fe _{0.88–1.19} Ni _{0–0.05}) _{0.90–1.19} S ₂
Коэффициент вариации, %	4.02	147.27	3.37	
20	47.52	Не обн.	52.48	Fe _{1.03} S ₂
21	44.62	—	55.38	Fe _{0.92} S ₂
22	46.62	—	53.38	FeS ₂
Среднее	46.25		53.75	
Стандартное отклонение	1.48	Не опр.	1.48	Fe _{0.92–1.03} S ₂
Коэффициент вариации, %	3.20		2.75	

Примечание. Данные приведены к 100%.

Note. Data are given to 100%.

тричен, иногда обнаруживает примесь SrO в пределах 2–3 мас. %. Средняя эмпирическая формула такого минерала определяется как (Ba_{0.94}Sr_{0.06})[SO₄].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В континентальных нижнетриасовых и палеогеновых терригенных и карбонатно-терригенных осадочных породах на территории гряды Чернышева и Зайсанской синеклизы выявлена значительная концентрация рыбных костей, зубов и чешуи, а также копролитов лабиринтодонтов. Для фоссилий характерно гораздо более плотное слоистопластинчатое строение, вещество копролитов имеет более рыхлую конституцию. По минеральному составу фоссилии и копролиты практически полностью сложены карбонатапатитом В-типа. В нижнетриасовых фоссилиях и копролитах преобладают соответственно S- и Si+S-содержащие карбонатапатиты, в палеогеновых копролитах резко преобладает S-содержащий карбонатапатит с постоянной примесью Mn и Sr. В качестве эндокриптной примеси в карбонатапатитах выявлены железо- и алю-

мофосфаты в суммарном содержании до 10 мол. %. Фазово-гетерогенные примеси в копролитах представлены кальцитом, сидеритом, поликомпонентными карбонатами системы MnCO₃–FeCO₃–MgCO₃–CaCO₃, баритом и пиритом редкого для этого минерала октаэдрического габитуса. Присутствие этих примесей надежно подтверждено результатами термического анализа.

В исследуемых копролитах выявлены 55 микроэлементов, включая щелочные и щелочноземельные элементы, элементы-гидролизаты, лантаноиды, халькосидерофилы, полуметаллы и неметаллы, концентрация которых варьируется в пределах 3–5 порядков. По функциональным свойствам эти микроэлементы подразделяются на 24 эссенциальных (жизненно необходимых) элемента и 31 элемент-ксенобионт (токсин). Отношения концентраций элементов эссенциалов и ксенобионтов в нижнетриасовых и палеогеновых копролитах различаются, составляя в среднем соответственно 0.17 и 0.35. В общем балансе микроэлементов среди дефицитных микроэлементов преобладают эссенциалы, а среди избыточных – ксенобионты, что, очевидно, обуслов-

лено фоссилизацией фосфатно-органического вещества исходных фекалий. Геохимические различия нижнетриасовых и палеогеновых копролитов объясняются их разным геологическим возрастом и очевидными тафономическими особенностями.

Впервые получены данные о содержании в копролитах литогенных газов и изотопном составе примесного углеродного веществ. Исходя из изотопных данных, можно сделать вывод о том, что лабиринтодонты могли употреблять в пищу растения, а также растительноядную и плотоядную рыбу.

Находки копролитов на гряде Чернышева и в Зайсанской синеклизе в широком мезокайнозойском хронологическом диапазоне и в очень разных геологических ситуациях свидетельствуют о вероятности гораздо более распространенного, чем считалось ранее, развития в природе копрогенно-фосфатных осадочных пород. Последние в случае высокой концентрации копролитов могут послужить новым и весьма ценным типом фосфоритового сырья, промышленное освоение которого не потребует никаких предварительных процедур.

Авторы благодарят М.Ф. Самотолкову, Т.Н. Бушеневу, И.В. Смолеву, А.Ф. Хазова, С.Н. Шанину и Н.В. Чередниченко за ценную помощь в исследованиях.

ИСП-МС исследования микроэлементного состава копролитов проведены в Центре коллективного пользования "Геоаналитик" Института геологии и геохимии УрО РАН в рамках госбюджетной темы № 0393-2016-0025 "Спектроскопия, спектрометрия и физика гео-, космо- и биогенных минералов на основе аналитических методик с высоким пространственным разрешением: оксиды, силикаты, фосфаты, карбонаты". Остальные анализы были осуществлены в АЦ "Геонаука" в Институте геологии Коми НЦ УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Блисковский В.З. (1979) Минералогическая природа фосфатов кальция фосфоритов. *Вещественный состав фосфоритов*. Новосибирск: Наука, 16-36.
- Блисковский В.З., Фридман Н.Г., Кузьмина Т.С. (1975) Термографическое исследование фосфатного вещества фосфоритов. *Вещественный состав фосфоритовых руд. Тр. ГИГХС*, **30**, 105-141.
- Борнеман-Старынкевич И.Д., Белов Н.В. (1953) О карбонат-апатитах. *Докл. АН СССР*, **90**(1), 89-92.
- Васильева З.В. (1968) Минералогические особенности и химический состав апатита. *Апатиты*. М.: Наука, 31-56.
- Вялов А.С. (1982) Копролиты из эоплейстоцена Северного Кавказа. *Палеонтолог. сб.*, **19**, 57-60.
- Гилинская Л.Г. (1979) Электронный парамагнитный резонанс в изучении фосфатов кальция. *Исследование фосфатов кальция физическими методами*. Новосибирск: Наука, 39-48.
- Кнубовец Р.Г. (1976) Результаты исследования фосфоритов методом инфракрасной спектроскопии. *Литология фосфоритовых отложений*. М.: Наука, 124-136.
- Кнубовец Р.Г. (1979) Некоторые кристаллохимические особенности реальной структуры фосфатов кальция. *Исследования фосфатов кальция физическими методами*. Новосибирск: Наука, 22-29.
- Кривоконев Г.К. (1964) О карбонатистых фторапатитах из месторождения Аргаыннахайского интрузива. *Рентгенография минерального сырья*. М.: Недра, 64-74.
- Кузьмина Т.С. (1979) Термический анализ фосфатов кальция. *Исследование фосфатов кальция физическими методами*. Новосибирск: Наука, 63-67.
- Куликова Г.В., Борисов Б.А. (1986) О фосфоритизированных копролитах из континентальных палеогеновых отложений Зайсанской впадины (Восточный Казахстан). *Докл. АН СССР*, **289**(2), 443-449.
- Куликова Г.В., Липатова Э.А., Розина Е.Л., Соседко Т.А., Фурмакова Л.Н. (1991) Результаты и методические аспекты диагностики франколитов в фоссилиях и копролитах. *Зап. ВМО*, **3**, 116-133.
- Лапо А.В. (1979) Следы былых биосфер. М.: Знание, 176 с.
- Майдль Т.В., Безносков П.А., Смолева И.В., Силаев В.И. (2016) Результаты минералого-геохимических исследований ихтиофоссилий и необычная микроминерализация из девонских карбонатных отложений на Южном Тимане. *Современные проблемы теоретической, экспериментальной и прикладной минералогии (Юшкинские чтения – 2016)*. Сыктывкар: Геопринт, 152-153.
- Масленников Б.М., Кавицкая Ф.А. (1956) О фосфатном веществе фосфоритов. *Докл. АН СССР*, **109**(5), 190-192.
- Накамото К. (1991) ИК-спектры и спектры КР неорганических координационных соединений. М.: Мир, 536 с.
- Наугольных С.В. (2011) Палеоэкологический палимпсест. *Природа*, **2**, 69-75.
- Новиков М.В. (1994) Биостратиграфия континентального триаса Тимано-Североуральского региона по фауне тетрапод. М.: Наука, 139 с.
- Россеева Е.В., Зимин П., Шварц У., Будер Я., Франк-Каменецкая О.В., Книп Р. (2009а) Апатито-желатиновые наноконплексы – аналоги биологических твердых тканей. 1. Синтез и характеристика композитов. Изоморфные замещения в структуре карбонатсодержащего апатита-(CaF). *Зап. РМО*, **4**, 53-71.
- Россеева Е.В., Франк-Каменецкая О.В., Голованова О.А., Шварц У., Книп Р. (2009б) Изоморфные замещения в структуре карбонатсодержащих фторапатитов, полученных при биомиметическом синтезе. *Вестн. СПбГУ. Сер. 7*, **3**, 35-48.
- Силаев В.И. (1996) Минералогия фосфатоносных кор выветривания. СПб.: Наука, 136 с.
- Силаев В.И., Забоев А.Ф., Иловойский В.И., Хорошлова Л.А. (1977) Фазовые превращения некоторых сульфидов при нагревании. *Эксперимент в минералогии и моделирование минералообразующих процессов*. Сыктывкар: ИГ Коми ФАН СССР. 88-96.
- Силаев В.И., Янулова Л.А., Терентьев А.В. (1997) Тер-

- мические превращения гипергенных манганитов из марганцевой шляпы Парнокского железорудного проявления. *Сыктывкарский минералогический сборник № 26*. Сыктывкар: Геопринт, 131-137.
- Чалышев В.И. (1961) Находка триасовых рыб и стегоцефалов в Северном Приуралье. *Докл. АН СССР*, **136**(4), 904-906.
- Чалышев В.И. (1962) Морской триас в Северном Приуралье. *Докл. АН СССР*, **144**(6), 1340-1343.
- Чалышев В.И. (1964) Фосфоритоносные отложения нижнего триаса в Печорском Приуралье. *Литология и полезн. ископаемые*, **4**, 124-126.
- Чалышев В.И. (1965) О перспективах фосфоритоносности палеозойских и мезозойских отложений Северного Приуралья. *Геология и полезные ископаемые северо-востока европейской части СССР и Севера Урала. Тр. IV геол. конф. Коми АССР*. Сыктывкар, 216-229.
- Юдович Я.Э., Кетрис К.П. (2000) Основы литохимии. СПб., Наука, 479 с.
- Юшкин Н.П., Силаев В.И., Жарков В.А., Филиппов В.Н., Лютоев В.П., Симакова Ю.С. (2013) Мезозойские копролиты: минералого-геохимические свойства и отношение к прогнозу фосфатоносности. *Проблемы минералогии, петрографии и металлогении: Мат-лы научных чтений памяти П.Н. Чирвинского – 2013*. Пермь: Изд-во ПГУ, 26-52.
- Bradley W.H. (1946) Coprolites from formation of Wyoming: their composition and microorganisms. *Amer. J. Sci.*, **244**(3-4), 215-239.
- Edwards P. D., Yatkova D. (1974) Coprolites of the White River (Oligocene) carnivorous mammals: origin, paleoecology and sedimentology significance. *Wyoming Univ. Contribut. Geol.*, **13**(2), 63-73.
- McConnell D. (1938) A Structural investigation of the isomorphism of the apatites group. *Amer. Mineral.*, **11**, 699-707.
- McConnell D. (1977) Apatite, its chemistry, mineralogy, utilization and geologic and biologic occurrences. Wien; N.Y., 111 p.
- Young R.A., Elliott I.C. (1966) Atomic-scale bases for several properties of apatites. *Arch. Oral. Biol.*, **11**, 699-707.
- Chalyshev V.I. (1962) Marine Triassic in the Northern Urals. *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **144**(6), 1340-1343. (In Russian)
- Chalyshev V.I. (1964) Phosphoritic deposits of the Lower Triassic in the Pechora Cis-Urals. *Litol. Polezn. Iskop.*, **4**, 124-126. (In Russian)
- Chalyshev V.I. (1965) About the perspectives of phosphorite-bearingness of Paleozoic and Mesozoic deposits of the Northern Cis-Urals. *Geologiya i poleznye iskopaemye severo-vostoka evropeiskoi chasti SSSR i Severa Urala. Trudy IV geol. konf. Komi ASSR* [Geology and minerals of the northeast of the European part of the USSR and the North of the Urals. Proceedings of the IV geol. confer. Komi ASSR]. Syktyvkar, 216-229. (In Russian)
- Edwards P.D., Yatkova D. (1974) Coprolites of the White River (Oligocene) carnivorous mammals: origin, paleoecology and sedimentology significance. *Wyoming Univ. Contribut. Geol.*, **13**(2), 63-73.
- Gilinskaya L.G. (1979) Electron paramagnetic resonance in calcium phosphate studies. *Issledovanie fosfatov kal'tsiya fizicheskimi metodami* [The studies of calcium phosphates by physical methods]. Novosibirsk: Nauka Publ., 39-48. (In Russian)
- Knubovets R.G. (1976) The results of the phosphorite investigation by infrared spectroscopy method. *Litologiya fosforitonosnykh otlozhenii* [Lithology of phosphorite deposits]. Moscow, Nauka Publ., 124-136. (In Russian)
- Knubovets R.G. (1979) Some crystallochemical features of the real structure of calcium phosphates. *Issledovaniya fosfatov kal'tsiya fizicheskimi metodami* [The studies of calcium phosphates by physical methods]. Novosibirsk, Nauka Publ., 22-29. (In Russian)
- Krivokoneva G.K. (1964) About the carbonate fluorapatite from the Argaynnakhkhay intrusive deposit. *Rentgenografiya mineral'nogo syr'ya* [Radiography of mineral raw materials]. Moscow, Nedra Publ., 64-74. (In Russian)
- Kulikova G.V., Borisov B.A. (1986) About the phosphoritized coprolites from the continental Paleogene deposits of the Zaysanskaya Depression (East Kazakhstan). *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **289**(2), 443-449. (In Russian)
- Kulikova G.V., Lipatova E.A., Rozinova E.L., Sosedko T.A., Furmakova L.N. (1991) The results and methodological aspects of the francolite diagnosis in fossils and coprolites. *Zapiski VMO*, **3**, 116-133. (In Russian)
- Kuz'mina T.S. (1979) Thermal analysis of calcium phosphates. *Issledovanie fosfatov kal'tsiya fizicheskimi metodami* [The studies of calcium phosphates by physical methods]. Novosibirsk, Nauka Publ., 63-67. (In Russian)
- Lapo A.V. (1979) *Sledy bylykh diosfer*. The traces of the former biospheres. Moscow, Znanie Publ., 58-59. (In Russian)
- Maidl' T.V., Beznosov P.A., Smoleva I.V., Silaev V.I. (2016) The results of mineralogical and geochemical studies of ichthyofossils and unusual micromineralization from Devonian carbonate deposits on Southern Timan. *Sovremennye problemy teoreticheskoi, eksperimental'noi i prikladnoi mineralogii (Yushkinskie chteniya – 2016)* [The modern problems of theoretical, experimental and applied mineralogy (Yushkin Readings – 2016)]. Syktyvkar, Geoprint Publ., 152-153. (In Russian)
- Maslennikov B. M., Kavitskaya F. A. (1956) About the phosphate substance of phosphorites. *Doklady Akad. Nauk SSSR*, **109**(5), 190-192. (In Russian)

REFERENCES

- McConnell D. (1938) A Structural investigation of the isomorphism of the apatites group. *Amer. Mineral.*, **11**, 699-707.
- McConnell D. (1977) Apatite, its chemistry, mineralogy, utilization and geologic and biologic occurrences. Wien; N.Y., 111 p.
- Nakamoto K. (1991) IR and Raman spectra of inorganic coordination compounds. Moscow, Mir Publ., 536 p. (In Russian)
- Naugol'nykh S.V. (2011) Paleoeological palimpsest. *Priroda*, **2**, 69-75. (In Russian)
- Novikov M.V. (1994) Biostratigraphy of the continental Triassic of the Timan-Severouralsk region according to the tetrapod fauna. Moscow, Nauka Publ., 139 p. (In Russian)
- Rosseeva E.V., Frank-Kamenetskaya O.V., Golovanova O.A., Shvarts U., Knip R. (2009) Isomorphic substitutions in the structure of carbonate-containing fluorapatites obtained by biomimetic synthesis. *Vestn. St.Petersb. St/Univ. Ser. 7*, **3**, 35-48. (In Russian)
- Rosseeva E.V., Zimon P., Shvarts U., Buder Ya., Frank-Kamenetskaya O.V., Knip R. (2009) Apatite-gelatin nanocomplexes – the analogs of biological solid tissues. 1. Synthesis and characterization of composites. Isomorphic substitutions in the structure of carbonate-bearing apatite-(CaF). *Zapiski RMO*, **4**, 53-71. (In Russian)
- Silaev V.I. (1996) Mineralogy of phosphate-bearing weathering crusts. St.-Petersburg, Nauka Publ., 136 p. (In Russian)
- Silaev V.I., Ponomarev D.V., Simakova Yu.S., Shaniina S.N., Smoleva S.V., Tropnikov E.M., Khazov A.F. (2016) Contemporary studies of fossil bone detritus: paleontology, mineralogy, geochemistry. *Vestn. Instituta geologii Komi NTs UrO RAN*, **5**, 19-31. (In Russian)
- Silaev V.I., Yanulova L.A., Terent'ev A.V. (1997) Thermal transformations of hypergenic manganites from the manganese hat of the Parnok ferromanganese manifestation. *Sykt'yvskii mineralogicheskii sbornik No. 26*. Sykt'yvkar, Geoprint Publ., 131-137. (In Russian)
- Silaev V.I., Zaboiev A.F., Ilovaiskii V.I., Khoroshilova L.A. (1977) Phase transformations of some sulfides during heating. *Eksperiment v mineralogii i modelirovanie mineraloobrazuyushchikh protsessov* [Experiment in mineralogy and modeling of mineral-forming processes]. Sykt'yvkar, IG Komi Filial Akad. Nauk SSSR 88-96. (In Russian)
- Vasil'eva Z.V. (1968) Mineralogical features and chemical composition of apatite. *Apatity* [Apatites]. Moscow, Nauka Publ., 31-56. (In Russian)
- Vyalov A.S. (1982) Late Pleistocene coprolites from the North Caucasus. *Paleontologicheskii sbornik* [Paleontological collection of works], **19**, 57-60. (In Russian)
- Young R.A., Elliott I.C. (1966) Atomic-scale bases for several properties of apatites. *Arch. Oral. Biol.*, **11**, 699-707.
- Yudovich Ya.E., Ketris K.P. (2000) Fundamentals of lithochemistry. St.-Petersburg, Nauka Publ., 479 p. (In Russian)
- Yushkin N.P., Silaev V.I., Zharkov V.A., Filippov V.N., Lyutoev V.P., Simakova Yu.S. (2013) Mesozoic coprolites: mineralogical-geochemical properties and attitude towards the phosphate-bearing prognosis. *Problemy mineralogii, petrografii i metallogenii: Materialy nauchnykh chtenii pamyati P.N. Chirvinskogo – 2013* [The issues of mineralogy, petrography and metallogeny: the materials of scientific readings in memory of P.N. Chirvinsky – 2013]. Perm, Perm St. Univ. Publ., 26-52. (In Russian)