

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»  
(СПбГУ)

Институт наук о Земле  
Кафедра региональной геологии

*На правах рукописи*



Михайлова Ксения Юрьевна

**Мезозойские глендониты баренцевоморского региона: состав,  
изотопно-геохимические характеристики и генезис**

Специальность 1.6.5 – Литология  
**ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание ученой степени  
кандидата геолого-минералогических наук

Научный руководитель:  
д.г-м.н. В.Б.Ершова

Санкт-Петербург  
2025

## Оглавление

Введение.....	3
Глава 1. Общие сведения о геологическом строении региона.....	7
Глава 2. Современные представления об условиях формирования икаита и глендонитов ..	18
Глава 3. Материалы и методы исследования.....	31
Глава 4. Общая характеристика разрезов и стратиграфическое положение глендонитов....	35
Глава 5. Результаты исследований .....	46
5.1. Вмещающие породы и морфология глендонитов .....	46
5.2 Петрографические и катодолюминесцентные исследования.....	51
5.3 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и микрозондовый анализ .....	70
5.4 Распределение стабильных изотопов кислорода и углерода .....	80
5.5 Изотопный состав стронция .....	85
5.6 Геохимическая характеристика глендонитов .....	90
5.7 Редкоземельные элементы.....	95
Глава 6. Модель формирования глендонитов.....	100
Глава 7. Глендониты как индикаторы палеоклиматических обстановок .....	108
Выводы .....	115
Список литературы .....	119
Приложения .....	143
Таблица 1. Минеральный состав глендонитов .....	143
Таблица 2. Соотношения стабильных изотопов углерода и кислорода .....	145
Таблица 3. Изотопный состав стронция .....	147
Таблица 4. Содержание главных и рассеянных элементов .....	148
Таблица 5. Содержания редкоземельных элементов .....	150

## **Введение**

### **Актуальность исследования**

История Земли включает многочисленные палеогеографические события, существенно изменившие облик планеты (Hoffman et al., 1998; Taylor et al., 2009; Meert, 2012; Lyons et al., 2014; Andersen et al., 2015; Torsvik T.H., Cocks L.R.M., 2017). Представления о характере этих событий — их пространственном распределении, продолжительности и параметрах среды — формируются на основе литологических, палеонтологических, биогеохимических и изотопно-геохимических данных, отражающих масштабы преобразований геосфер (Zachos et al., 2008; Korte et al., 2009; Boucot et al., 2013). Точность палеогеографических реконструкций во многом определяется однозначностью условий формирования изучаемых объектов, таких как температура, глубина, давление и состав водной среды. В последние годы в качестве индикатора палеогеографических условий все чаще рассматриваются глендониты, которые, согласно современным представлениям, представляют собой карбонатные псевдоморфозы по икаиту. Икаит — шестиводный карбонат кальция ( $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), который образуется при низких температурах воды (от -2 до +7°C) (Dieckmann et al., 2008; Huggett et al., 2005; Suess et al., 1982). Самые ранние пока неуточненные псевдоморфозы известны с раннего протерозоя (Olcott et al., 2005; James et al., 2005; Halverson, 2011; Fairchild et al., 2016; Wang et al., 2020), в фанерозое они известны из отложений всех систем, кроме силура, девона и триаса, однако наибольшее их распространение отмечено в юрско-меловых отложениях Арктического региона (Frakes et al., 1992, Rogov et al., 2021). Однако несмотря на относительно широкое распространение, глендониты остаются недостаточно изученными. В настоящее время лишь накапливаются аналитические данные о их морфологии, типах вмещающих пород, а также минералогическом, изотопном и геохимическом составе псевдоморфоз, которые в дальнейшем позволят оценить потенциал использования глендонитов для палеогеографических реконструкций.

### **Цель и задачи**

Целью данной работы является реконструкция условий формирования среднеюрско-нижнемеловых глендонитов баренцевоморского региона на основе минералогических, петрографических и изотопно-геохимических данных, а также установление их связи с палеогеографическими обстановками.

Для достижения цели были поставлены следующие задачи:

1. Сбор образцов глендонитов из разрезов среднеюрских – нижнемеловых

- отложений архипелага Шпицбергена и скважин, пробуренных в Баренцевом море
2. Установить связь между морфологическими особенностями глендонитов и составом вмещающих пород.
  3. Провести детальное минералого-петрографические исследования глендонитов. Определить морфологию кристаллов кальцита, характер их взаимоотношений, катодолюминесцентное свечение, количество типов кальцита в составе глендонитов, последовательность образования псевдоморфоз.
  4. Установить особенности минералогического, геохимического, в том числе изотопного состава псевдоморфоз, и предположить, в каких обстановках были сформированы глендониты.
  5. Обобщить данные об изменении палеогеографических условий Баренцевоморского региона в средней юре — раннем мелу и уточнить их особенности, совпадающие по времени с формированием псевдоморфоз.

### **Научная новизна**

Получены новые данные о минералогическом и изотопном составе барремских глендонитов и геохимическом и изотопном составе верхнебайосских-нижнебатских, келловейских, нижнекиммериджских, средневолжских, средне-верхнеаптских и нижнеальбских глендонитов из юрско-меловых отложений Шпицбергена и Баренцева моря. Дополнены данные о минералогическом составе псевдоморфоз. Уточнены палеогеографические обстановки формирования глендонитов и предложена новая модель образования для зональных псевдоморфоз. В результате проведенных работ были дополнены имеющиеся данные о глендонитах, детализированы обстановки формирования псевдоморфоз, предложена новая модель их образования, уточнены палеогеографические обстановки средней юры-раннего мела.

### **Теоретическое и практическое значение**

Глендониты представляют собой уникальные геологические образования, которые неравномерно распределены в осадочной летописи и характеризуют специфические условия среды, ограниченные узким интервалом палеогеографических и геохимических параметров. Детализация условий формирования и последующего дигенетического преобразования псевдоморфоз, позволила оценить их потенциал как палеогеографического индикатора среды. Данные, представленные в работе, не только дополняют знания о составе и условиях образования глендонитов, но и содержат в себе новые сведения о псевдоморфозах.

### **Основные защищаемые положения:**

1. В баренцевоморском регионе установлено присутствие байос-батских, келловейских, кимериджских, волжских, валанжинских, готеривских, аптских и альбских карбонатных образований, которые по морфологии и минералогическому составу могут быть отнесены к глендонитам. Впервые в Баренцевоморском регионе глендониты установлены в барремских отложениях.

2. Образование глендонитов происходит при разложении (дегидратации) первичного икаита с формированием нескольких генераций аутигенных карбонатов. Наиболее ранняя генерация кальцита первого типа формируется из вещества икаита и характеризуется составом, близким к стехиометрическому кальциту. Последующие генерации карбонатов, заполняющие основной объем псевдоморфоз, отражают состав поровых вод и характеризуются повышенным содержанием элементов-примесей.

3. Формирование зональных глендонитов обусловлено прерывистым (периодическим) осаждением икаита из поровых или морских вод, колонизацией поверхности его кристаллов бактериальными сообществами с образованием биопленки и последующей ее кальцификации, которая препятствует разрушению кристаллов при повышении температуры. С понижением температуры начинается рост новой фазы икаита поверх существующей пленки. Центральная зона агрегатов постепенно превращается в моногидрокальцит, а затем в кальцит.

### **Фактический материал и личный вклад**

Автор участвовал в полевых работах 2019 г. на арх. Шпицберген, в ходе которых были описаны разрезы и отобраны юрско-меловые глендониты, проводил изучение юрско-меловых отложений и отбор образцов из керна скважин пробуренных на арх. Шпицберген и в Баренцевом море. Была изучена коллекция глендонитов из юрско-меловых отложений арх. Шпицбергена, переданная д.г.-м.н. Роговым М.А. Автором лично было проведена пробоподготовка, описание и фотографирование шлифов, изучение на сканирующем электронном микроскопе, обработка полученных полевых и аналитических данных.

### **Публикация и апробация работы**

По теме исследования было опубликовано 10 работ, в том числе 5 статей в журналах, входящих в перечень ВАК и индексируемых в Web of Science, и 5 сообщений в сборниках материалов и тезисов всероссийских и международных конференций.

### **Структура и объем работы**

Работа объемом 151 страница печатного текста включает введение, 8 глав, заключение, список литературы и 5 таблиц приложения, содержит 5 внутритекстовых

таблиц и 80 рисунков. Список литературы состоит из 283 названий (из них 48 на русском, 235 – на английском языке).

### **Благодарности**

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю, доценту кафедры Института наук о Земле д.г.-м.н. Ершовой Виктории Бартовне за всестороннюю поддержку и конструктивную критику в процессе работы над диссертацией, организацию полевых и лабораторных работ. Особую благодарность автор выражает доценту кафедры Института наук о Земле к.г.-м.н. Васильевой Ксении Юрьевне за помошь в работе с КЛ-микроскопом.

Особую благодарность автор выражает д.г.-м.н., главному научному сотруднику, заведующему лаборатории стратиграфии фанерозоя ГИН РАН Рогову Михаилу Алексеевичу за помошь в сборе материала, определение возраста псевдоморфоз, подготовке глав по стратиграфии, палеогеографии и обзорной части по мезозойским глендонитам.

## Глава 1. Общие сведения о геологическом строении региона

Баренцевоморский регион расположен на северо-западной окраине Евразийской плиты и является крупным осадочным бассейном, перекрывающим гетерогенный фундамент (Рис. 1.1). (Harland et al., 1997, Fookes, 2008, Olaussen et al., 2023). После завершения каледонской орогении в конце силура – начале девона исследуемый регион испытывал устойчивое пригибание с формированием мощной осадочной толщи верхнего палеозоя – кайнозоя. Осадочная последовательность баренцевоморского региона содержит практически полную запись палеогеографических и климатических событий региона в позднем палеозое-мезозое. Вследствие тектонической активизации региона в позднем мезозое и кайнозое на дневную поверхность были выведены фрагменты осадочного чехла бассейна, доступные для изучения на арх. Шпицберген и Земле Франца-Иосифа (Harland et al., 1997, Fookes, 2008, Olaussen et al., 2023).

Архипелаг Шпицберген расположен в Северном Ледовитом океане, между 76°-80° северной широты и 10°-32° восточной долготы. В его состав входят три крупных острова – Западный Шпицберген, Северо-Восточная Земля и остров Эдж, и семь мелких островов – остров Баренца, Белый, Земля Принца Карла, Конгсейя, Медвежий, Свенскойя, Вильгельма, и большое количество более мелких островов и шхер (Harland, 1997; Dallmann, 2015). Рельеф архипелага горный, больше половины территории покрыто ледником, береговая линия изрезана фьордами. Климат арктический, при этом берега омываются теплым течением Гольфстрим, смягчающим суровый климат: средняя температура воздуха в январе колеблется от -10 до -14°C, в июле от +4 до +6°C (Dallmann, 2015). Местоположение опробованных разрезов на арх. Шпицбергене показано на рис. 1.1.

Баренцево море – окраинное море Северного Ледовитого океана, омывающее восточные берега Шпицбергена и северо-западные берега Евразии. Рельеф дна сильно расчленен, в то время как его южная часть характеризуется выровненным рельефом; максимальная глубина моря достигает 600 м в районе острова Медвежий. На климат Баренцева моря также влияет теплое течение Гольфстрим: средняя температура в январе

варьируется от -25°C до -4°C, в июле от +10°C до 0°C.

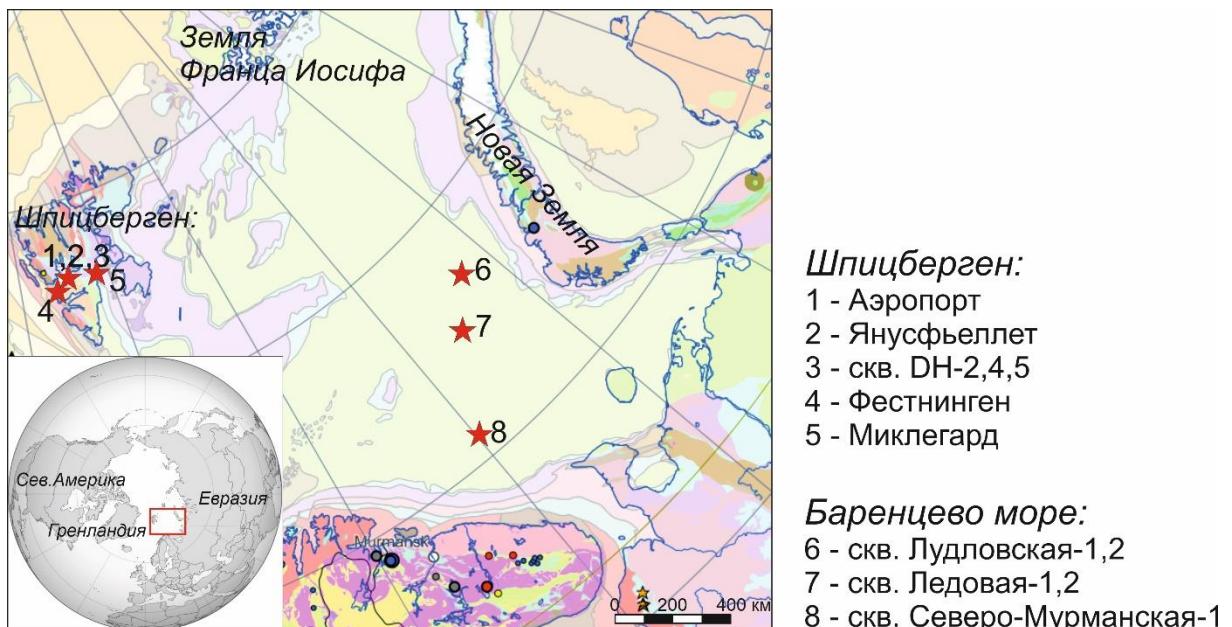


Рис. 1.1. Геологическая карта Баренцевоморского региона с указанием местоположения опробованных разрезов и скважин (Geological map of Arctic, Harrison et al., 2008)

#### *Стратиграфия юрско-меловых отложений острова Западный Шпицберген*

Стратиграфическая последовательность Баренцевоморского региона изучена с различной степенью детальности. Наиболее полные сведения получены по островам и прибрежным районам, обрамляющим бассейн, а также из геофизических материалов и скважин, которые лишь частично вскрывают осадочные толщи. Стратиграфия мезозоя архипелага Шпицберген исследована значительно лучше, поскольку здесь мезозойские отложения широко обнажены. Помимо естественных выходов пород, на островах пробурено несколько скважин, вскрывших триас–меловую последовательность.

*Юрская система.* Юрские отложения разделены на две группы: нижне-среднеюрские – группа Капп-Тосканы, подгруппа Вильгельмойя, и средне-верхнеюрские – группа Адвентдален, подгруппа Янусфьелл (Абакумов и др., 1990; Harland et al., 1997; Dallmann, 1999) (рис. 1.2).

*Нижняя-средняя юра (группа Капп-Тосканы, подгруппа Вильгельмойя).* Нижнеюрские отложения несогласно залегают на верхнетриасовых.

Плинсбахский ярус представлен свитой Смалэгга, в составе которой выделяется пачка Матиасбрин (Mathiasbreen) на юге Шпицбергена, и свитой Кноррингфьелл, в

составе которой выделяется пачка Тейстбергет, в Центральной Западной и Восточной частях Шпицбергена.

Свита Смалэгга сложена биотурбированными кварцевыми песчаниками с фосфоритовыми конгломератами, в верхней части встречаются прослои аргиллитов и сидеритовых конкреций. Мощность свиты 24-45 м (Абакумов и др., 1990; Harland et al., 1997; Dallmann, 1999).

Свита Кноррингфьелет сложена аргиллитами, песчаниками и карбонатами, с тонкими прослойками фосфоритовых конгломератов; верхняя часть свиты – преимущественно песчаниками. Отложения маломощны – от 3-15 м в западной части архипелага, до 75 м в Центральной и Восточной частях. В самой свите выделяется несколько перерывов (верхний норий – плинсбах и тоар – нижний (?) бат) (Абакумов и др., 1990; Harland et al., 1997; Dallmann, 1999).

*Рэт-нижнетоарские* отложения сохранились в Центральной Восточной частях Шпицбергена и представлены свитой Свенской. Свита сложена зеленоватыми мелко-среднезернистыми песчаниками в нижней части, выше по разрезу переходящими в мелко-тонкозернистые песчаники с глинистыми прослойками. В верхней части разреза свита сложена желтыми и белыми мелко-тонкозернистыми песчаниками, местами сцементированными карбонатным цементом, включающими в себя редкие глинистые прослои, прослои конгломератов и сидеритовых конкреций. Мощность свиты достоверно не установлена и по разным оценкам достигает 190 м (Абакумов и др., 1990; Harland et al., 1997; Dallmann, 1999).

*Батские* отложения представлены пачкой Брентскардауген («слой Брентскардауген»), являющейся верхней частью свиты Конгсойя. Слой состоит из конгломератов, полимиктовых галек, фосфоритовых конкреций с заключенными в них фоссилиями, и включениями анкерита/сидерита. Мощность свиты 0,7-4,7 м. Свита с размывом и стратиграфическим несогласием залегает на верхнетриасовых-нижнеюрских отложениях (Абакумов и др., 1990; Harland et al., 1997; Dallmann, 1999).

*Средняя-верхняя юра* (*группа Адвентдален, подгруппа Янусфьеллет*). На конгломератах слоя Брентскардауген с несогласием залегает свита Агардфьеллет, возраст определяется как нижнебатско-верхневолжский (нижнерязанский?) (Абакумов и др., 1990; Harland et al., 1997; Dallmann, 1999, 2015; Rogov et al., 2023).

В составе свиты Агардфьеллет в Центральной Восточной и Западной частях выделяются четыре пачки (снизу-вверх): Оппдален, Лардифьеллет, Оппдалссата, Слоттсмоя.

*Бат(?)-келловей.* Пачка Оппдален сложена оолитовым слоем с тонко-мелкозернистым плохосортированным глинистым песчаником и алевролитом с прослойми сидерита. Мощность – 10-60 м (Dallmann, 1999).

Возраст пачек Лардифьеллет, Оппдалссата, Слоттсмоя определяется как верхнеюрский.

*Верхняя юра.* Пачка Лардифьеллет сложена темно-серыми, почти черными, сланцами, насыщенными органическим веществом и включающими прослои доломитовых конкреций. Мощность – 35-80 м (Dallmann, 1999).

Пачка Оппдалссата сложена перемежающимися биотурбированными прослойми алевролита и песчаника, содержащими в себе большое количество двустворок, аммонитов и белемнитов. Мощность – 10-40 м (Dallmann, 1999).

Верхняя часть свиты представлена пачкой Слоттсмоя, сложенной темными, насыщенными органикой сланцами, содержащими сидеритовые конкреции и прослои доломита; верхняя часть свиты сложена (снизу вверх) глинистыми сланцами, алевролитами и песчаниками, включающими в себя раковины аммонитов, двустворок, белемнитов и кости плезиозавров. Мощность свиты – 100 м. (Абакумов и др., 1990; Harland et al., 1997; Dallmann, 1999).

На юге Шпицбергена в составе свиты Агардфьеллет выделяются снизу вверх пачка Ингебригтсунбукта и Тироларпассет.

*Келовей-киммеридж.* Пачка Ингебригтсунбукта сложена темноцветными битуминозными глинистыми сланцами с прослойми глинисто-железистых пород и сидерита. В верхней части разреза количество железистых вкраплений и линз увеличивается. Мощность пачки – 110-150 м (Абакумов и др., 1990; Harland et al., 1997; Dallmann, 1999).

Средне-верхнеюрские отложения согласно перекрываются нижнемеловыми.

*Меловая система.* На Шпицбергене меловые отложения представлены только нижним отделом, входящим в группу Адвентдален. Общая мощность нижнемеловых отложений составляет более 1500 м (Абакумов и др., 1990; Harland et al., 1997; Dallmann, 2015). Верхнемеловые отложения полностью размыты (рис. 1.2).

*Нижний отдел. Рязанско-готеривские отложения* представлены свитой Рюрикфьеллет, общей мощностью до 400 м. Свита Рюрикфьеллет согласно залегает на свите Агардфьеллет (Абакумов и др., 1990; Harland et al., 1997; Dallmann, 1999). В основании свиты залегает пачка Миклегардфьеллет, сложенная пластичными глинами от красновато-желтого до зеленого цвета, иногда с прослойми доломитовых конкреций

и пирита в верхней части разреза. Слой слабо выдержан по латерали, однако является маркирующим при выделении границы между отложениями средней-верхней юры и нижнего мела (свиты Рюрикфьеллет). Возраст слоя – рязанский. Мощность слоя – 0.5-11 м (Абакумов и др., 1990; Harland et al., 1997; Dallmann, 1999).

В Центральной Западной и Центральной Восточной частях Шпицбергена слой Миклегардфьеллет перекрывается последовательно пачками Кикутодден и Виманфьеллет, на юге – пачкой Тироларпассет.

Пачка Тироларпассет имеет волжско-валанжинский возраст, сложена черными битуминозными аргиллитами с прослойями доломитов и сидеритовыми конкрециями. Мощность пачки 28-60 м (Абакумов и др., 1990; Harland et al., 1997; Dallmann, 1999).

Пачка Виманфьеллет имеет рязанско-валанжинский возраст, сложена серыми аргиллитами, частично алевритистыми со следами биотурбации и сидеритовыми конкрециями. В верхней части разреза встречаются крупные конкреции типа «cannon-ball». Мощность пачки варьируется, в среднем – 180 м (Абакумов и др., 1990; Harland et al., 1997; Dallmann et al., 1999).

Пачка Кикутодден имеет готеривский возраст, сложена песчаниками с пластами алевролитов; мощность пачки 110-400 м (Абакумов и др., 1990; Harland et al., 1997; Dallmann et al., 1999).

*Рязанско-готеривские отложения (свита Рюрикфьеллет)* несогласно перекрываются баррем-нижнеаптскими (свитой Гельвецияфьеллет).

*Баррем-нижнеаптские отложения* представлены свитой Гельвецияфьеллет, представленной пачкой Фестнинген – в Центральной Западной части Шпицбергена, и пачкой Глитрефьеллет - в Центральной Восточной части. Общая мощность свиты 40-155 м (Абакумов и др., 1990; Harland et al., 1997; Dallmann, 1999).

Пачка Фестнинген сложена массивными кварцевыми песчаниками с частыми прослойями и линзами конгломератов. Мощность пачки 4-30 м (Абакумов и др., 1990; Harland et al., 1997; Dallmann, 1999).

Пачка Глитрефьеллет согласно залегает на отложениях пачки Фестнинген и в свою очередь согласно перекрыта отложениями пачки Далхъегла. Пачка сложена песчаниками с прослойями углистых аргиллитов и углей. Мощность пачки 69 м (Абакумов и др., 1990; Harland et al., 1997; Dallmann, 2015).

*Баррем-нижнеаптские отложения (свита Гельвецияфьеллет)* согласно перекрываются апт-альбской последовательностью (свита Каролинефьеллет).

*Апт-альбские отложения* представлены свитой Каролинефьеллет, общая мощность свиты достигает 1200 м (Абакумов и др., 1990; Harland et al., 1997; Dallmann,

2015). В Центральной Западной части в составе свиты выделяются снизу вверх пачки Далхъегла и Иннхъегла.

*Апт.* Пачка Далхъегла согласно залегает на отложениях свиты Гельвецияфьеллет и согласно перекрывается пачкой Иннхъегла. Пачка сложена мелко-среднезернистыми зеленовато-серыми тонкослоистыми песчаниками, среди них встречается небольшое количество маломощных прослоев гравелитов и конгломератов, а также неравномерно распределенные терригенно-карбонатные конкреции. Мощность пачки – до 180 м (Абакумов и др., 1990; Harland et al., 1997; Dallmann, 2015).

*Апт-альб.* Пачка Иннхъегла представлена мощной толщей аргиллитов с прослойями алевролитов и песчаников. Отложения в большом количестве содержат карбонатные конкреции (сидеритовые и/или доломитовые) и конкреции типа «cannon-ball» (сферические или почти сферические минеральные агрегаты, названные по схожести с пушечными ядрами, сложенные карбонатами, но могут включать и другие минералы). Мощность пачки – до 800 м (Абакумов и др., 1990; Harland et al., 1997; Dallmann, 2015). Верхи пачки в окрестностях Лонгйира датируются низами альба (Михайлова и др., 2021).

*Альбские* отложения обнажаются на юге и в Центральной Западной части Шпицбергена в составе пачек Лангстаккен и Циллербергет; в Центральной Восточной части дополнительно выделена пачка Шенрокфьеллет.

Пачка Лангстаккен согласно залегает на отложениях пачки Иннхъегла. Пачка сложена переслаивающимися песчаниками, алевролитами и аргиллитами; мощность – 40-208 м (Абакумов и др., 1990; Harland et al., 1997; Dallmann, 1999).

Пачка Циллербергет согласно залегает на пачке Лангстаккен, сложена аргиллитами и алевролитами с прослойями песчаников и линзами глинистых железняков. Мощность пачки – 28-334 м (Абакумов и др., 1990; Harland et al., 1997; Dallmann, 1999).

Пачка Шенрокфьеллет согласно залегает на отложениях пачки Циллербергет и несогласно перекрывается палеогеновыми отложениями. Пачка сложена песчаниками, аргиллитами и алевролитами. Мощность пачки – до 83 м (Абакумов и др., 1990; Harland et al., 1997; Dallmann, 2015). Апт-альбские отложения несогласно перекрываются палеогеновыми.

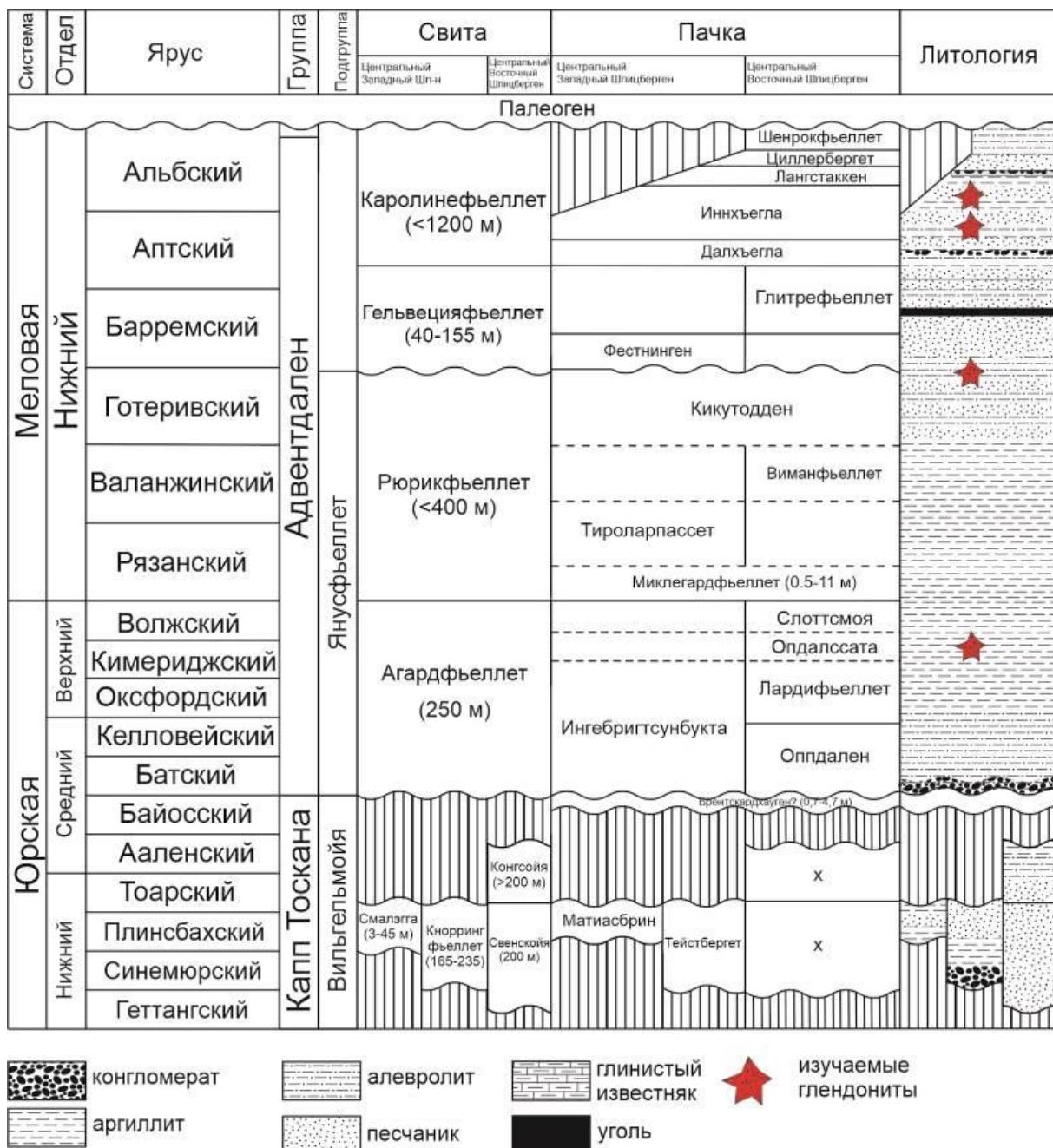


Рис. 1.2. Stratigraphic subdivision of the Jurassic-Cretaceous sediments of the arch. Spitsbergen (according to Dallmann, 1999, 2015 with changes) To make a red star another inscription - levels of finds of the studied glendonites.

## *Стратиграфия восточной части Баренцева моря*

Мезозойские отложения Баренцева моря российской части вскрыты скважинами в самой акватории и в пределах Тимано-Печорского бассейна. Разрез вскрывается неполно, литологический состав и возраст остаются дискуссионными (Суслова и др., 2021) (рис. 1.3).

*Юрские отложения* вскрыты скважинами Штокмановская, Арктическая, Лудловская, Ледовая, Куренцовская, Мурманская, Северо-Мурманская, Ферсмановская, Северо-Кильдинская. Характер взаимоотношений с нижележащими триасовыми толщами достоверно неизвестен, залегание, вероятно, несогласное, так же как на Шпицбергене, Земле Франца Иосифа и Новой Земле (Крымгольц, 1972). Детальное расчленение юрских толщи затруднено, отложения обеднены фауной, а известные находки характеризуются плохой сохранностью (Чирва и др., 1990; Репин и др., 2007).

*Нижнеюрские отложения* представлены толщей светло-серых песчаников с редкими прослойми темно-серых аргиллитов и алевролитов, местами встречаются прослои конгломератов, часто обнаруживаются рассеянные гальки, гравий кварца и кремнистых пород, обломки древесины, углефицированная растительная органика, линзочки углей. Мощность нижнеюрской толщи составляет 338 м, в скв. Ледовая – 306 м, Лудловская – 464 м, Арктическая – 482 м, Ферсмановская – 124 м. В скв. Мурманская возраст толщи определяется как ранний тоар-ранний аален (по фораминиферам), поздний плинсбах – поздний тоар (по остракодам) (Басов и др., 2009).

*Средний отдел* включает в себя глинисто-песчаные отложения аалена-байоса и глинистые и песчанисто-глинистые отложения бата-келловея.

*Аален-байосские (?)* отложения сложены переслаивающимися светло-серыми, серыми кварцевыми песчаниками, темно-серыми алевролитами и аргиллитами с преобладанием песчаников. Песчаники часто содержат гальки и гравий, иногда линзы конгломератов, линзочки угля. Возраст устанавливается по находкам фораминифер и остракод. Мощность толщи 150-230 м (Басов и др., 2009).

*Бат-келловейские* отложения характеризуются чередованием песчаников и алевритово-аргиллитовых пород мощностью в среднем 30-50 м, иногда до 120 м. Возраст устанавливается по находкам фораминифер, остракод (Басов и др., 2009) и аммонитам (байос-бат в скв. Лудловская-2 и келловей в скв. Ледовая-1) (Mikhailova et al., 2021).

*Верхний отдел* юры представлен песчаниковой толщей оксфорда (?), аргиллитовой толщей кимериджа (?) и битуминозными аргиллитами кимериджского и

волжского ярусов; границы между толщами установлены условно по смене характеристик ГИС.

*Оксфордские* отложения в нижней части сложены темными, серо-зелеными кварцевыми и кварцево-глауконитовыми алевролитами с редкими тонкими прослойками зеленовато-серых аргиллитов; в верхней части – серо-зелеными кварц-глауконитовыми алевролитами, сменяющимися темно-серыми, почти черными глинами. Мощность толщи более 15 м. Возраст отложений установлен по комплексу аммонитов (Басов и др., 1995).

*Кимериджские* отложения сложены в основном черными и темно-коричневыми глинами, в верхней части пиритизированными. Возраст отложений был определен по комплексу диноцист и аммонитов (Шурекова и др., 2023). Мощность кимериджских отложений – 19-28 м (Суслова, 2021).

*Волжско-нижнерязанские* отложения представлены черными глинами, которые в верхней части сменяются темно-серыми аргиллитами, содержащими обломки раковин аммонитов, ростры белемнитов, обломки раковин иноцерамов, остатки костей и зубов рыб, червей, онихиты и пиритизированные водоросли. Возраст отложений был определен по комплексу диноцист и аммонитов (Шурекова и др., 2023). Мощность волжских отложений составляет 29-34 м.

*Меловая система.* В акватории Баренцева моря меловые отложения представлены преимущественно нижним отделом, верхний отдел встречается только на юго-востоке территории. Нижнемеловые отложения с несогласием залегают на верхнеюрских и несогласно перекрываются палеогеновыми толщами (Рис. 1.3).

*Нижний отдел.* *Валанжин-готеривские* отложения представлены монотонной толщей глин с кальцитовыми, сидеритовыми конкрециями и углефицированными растительными остатками; также встречаются фосфатные и сидерит-фосфатные конкреции и зерна глауконита. Возраст отложений установлен по находкам моллюсков и микрофауны (Басов и др., 1995; Рогов, Игольников, 2009). Мощность отложений около 400 м.

*Баррем-среднеантские* отложения представлены глинами с прослойками алевролитов, реже песчаников (в барремской части), и песчаниками, переслаивающимися с алевролитами и глинами (в нижне-среднеантской части). В барремской части разреза глины алевритистые, тонкоотмученные; песчаные прослои горизонтально слоистые, волнистые, иногда мульдообразные, на поверхности наблюдаются следы течений. Присутствуют конкреции пиритового и кальцитового

состава, углефицированные растительные остатки, фитопланктон в виде мелких «сгустков» сидерита, спикулы губок, фораминиферы и единичные зерна глауконита. Нижне-среднеаптская часть толщи характеризуется маломощными прослойями и линзами углей и углистых пород; в отложениях также присутствует пирит, редкие кремнисто-кальцитовые конкреции, водоросли и фораминиферы. Мощность баррем-среднеаптских отложений – от 67-150 до 1500-1700 м (Mikhailova et al., 2021).

*Верхнеаптские-альбские* отложения представлены в нижней части неравномерным чередованием песчаников, алевролитов и глин, включающих редкие маломощные прослои углей и углистых пород (верхний апт-нижний альб); выше по разрезу – неравномерно чередующимися глинами, алевролитами и песчаниками (нижний альб); глинами с редкими прослойями алевролитов и песчаников (средний-верхний альб). Возраст толщи определяется по находкам аммонитов (Михайлова и др., 2021). Мощность верхнеаптских-нижнеальбских отложений может достигать 560-750 м; средне-верхнеальбской толщи – до 320 м.

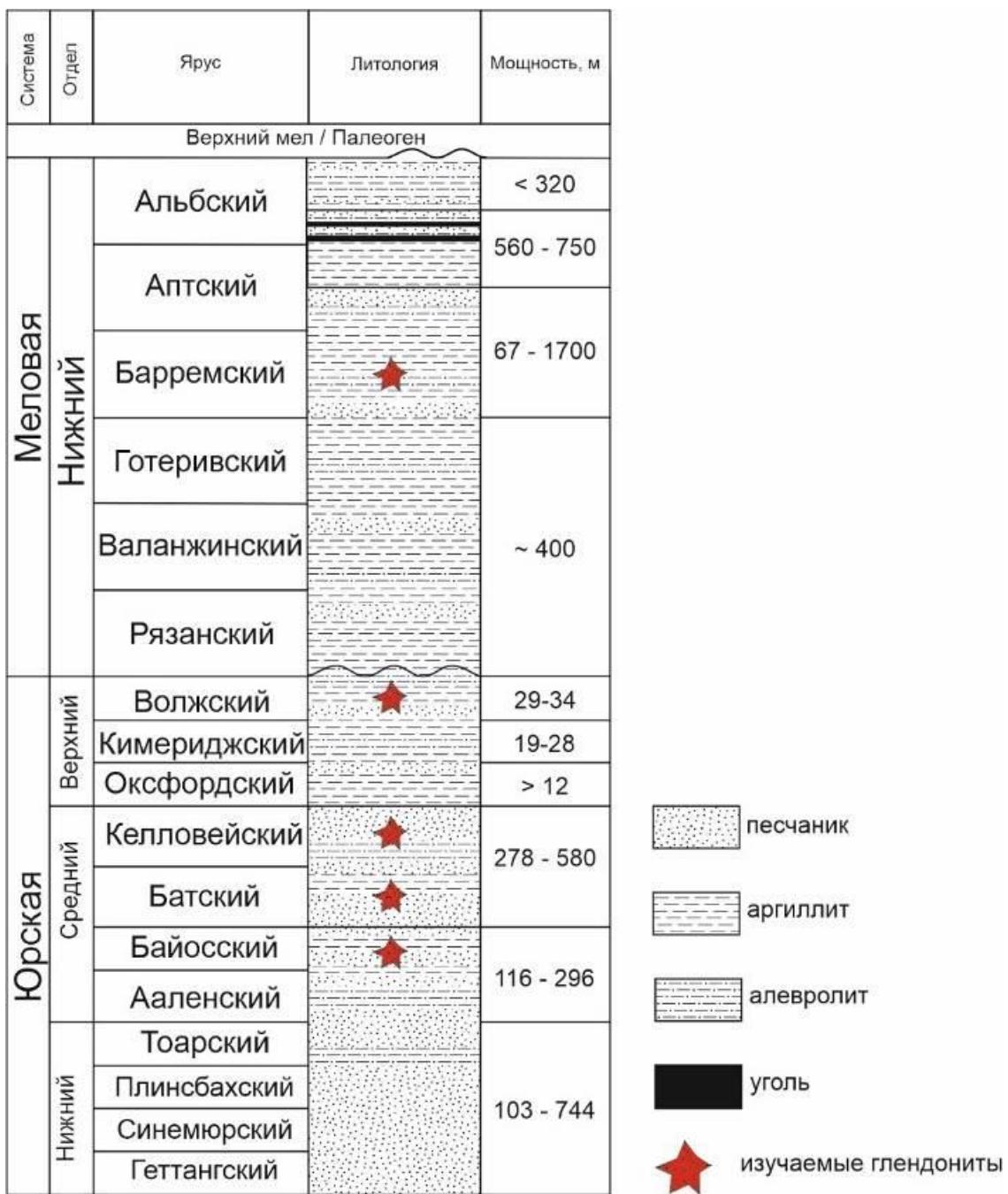


Рис. 1.3. Стратиграфическая колонка юрско-меловых отложений восточной части Баренцева моря.

Для красной звезды сделать другую подпись – уровни находок изучаемых глендонитов

## Глава 2. Современные представления об условиях формирования икаита и глендонитов

Глендониты – кальцитовые псевдоморфозы, сформированные, как считается, по икаиту (Stein, Smith, 1986; Ito, 1996; Zabel, Schulz, 2001; Dahl, Buchardt, 2006; Lu et al., 2012; Last and Last, 2012; Крылов и др., 2015). В разных работах глендониты могут упоминаться под следующими названиями: антраконит (Hausmann, 1806; Berg-Madsen, 1989), тинолит (King, 1878), яровит (Browell, 1863), псевдогейлюссит (van Calker, 1897), геннойши (Ко, 1896), беломорские рогульки (Соколов, 1825), fundylite (Steacy, Grant, 1974), polar euhedrons (Kemper, Schmitz, 1975), hedgehogs (Fricker, 1963).

Икаит – шестиводный карбонат кальция  $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . К сожалению, химический состав природного икаита изучен лишь в немногих работах (например, Suess et al., 1982; Pauly, 1963, Busenberg and Plummer, 1985; Böke et al., 1999; Malaga-Starzec et al., 2004; Vavouraki et al., 2008; Fernández-Díaz et al., 2010).). Хотя содержание  $\text{MgO}$  в икаите может достигать примерно 0,5 мас.%, в природных образцах не обнаружено сульфат- или фосфат-ионов (Pauly, 1963; Schubert et al., 1997; Vickers et al., 2022). Согласно данным Vickers и соавт. (2022), наибольшие значения отношения  $\text{Mg}/\text{Ca}$  зафиксированы в наиболее неустойчивых образцах икаита, что указывает на дестабилизирующую роль магния в его кристаллической структуре.

Икаит характеризуется пирамидальными или копьевидными кристаллами (например, Dieckmann et al., 2008; Tang et al., 2009; Rysgaard et al., 2014), а также их звездообразными агрегатами (например, Selleck et al., 2007; Garvie, 2022), имеющими квадратно-призматическое сечение (например, Swainson и Hammond, 2001). В некоторых случаях морфология кристаллов икаита может сохраняться в виде псевдоморфоз после его разложения (например, Kaplan, 1978; Shearman и Smith, 1985; Kemper, 1987). Размер кристаллов варьируется от 5 мкм (Dieckmann et al., 2008) до  $\approx 15$  см (Zabel, Schultz, 2001).

Икаит формируется преимущественно в морских обстановках, вплоть до глубоководных (Kodina et al., 2001; Galimov et al., 2006, Krylov et al., 2015, 2019; Vickers et al., 2022, Krylov et al., 2015), конусов выноса (Zabel and Schulz, 2001; Gussone et al., 2011, Stein and Smith, 1986, Fink et al., 2014, Hackworth, 2005, Vickers et al., 2022), озерах (Pueyo et al., 2011, Oehlerich et al., 2015, Last et al., 2010), льдах (Ito, 1996; Omelon et al., 2001), пещерах (Žák et al., 2010; Persoiu and Onac, 2019; Bazarova et al., 2014, 2018; Stepanov et al., 2013), в виде туфовых пирамид (Pauly, 1963). Икаит кристаллизуется как на поверхности морского дна, так и на глубине 20 м и ниже морского дна (Last et al.,

2013; Zabel and Schulz, 2001; Lu et al., 2012; Galimov et al., 2006; Kodina et al., 2001; Greinert and Derkachev, 2004; Derkachev et al., 2007).

Большинство находок икаита приурочено к глинистым осадкам (Kodina et al., 2001; Galimov et al., 2006; Ludwig et al., 2006; Martín-Puertas et al., 2007; Nielsen et al., 2014; Bauch et al., 1999), диатомитам (Domack et al., 2007), ледниковым отложениям (Lu et al., 2012) и холодным источникам (Stepanov et al., 2013; Ito, 1996). В древних отложениях находки икаита неизвестны.

Уникальной особенностью икаита по сравнению с другими карбонатными минералами является его кристаллизация в естественной среде в условиях околонулевых температур от -2 до +7° С (Dieckmann et al., 2008; Huggett et al., 2005; Suess et al., 1982). Если температура превышает указанные значения, икаит распадается на либо (1) смесь из безводного карбоната кальция (кальцит/арagonит/ватерит/аморфный карбонат кальция) + вода (Shaikh, 1990; Ito, 1996; Ito et al., 1999; Stein, Smith, 1986; Council, Bennett, 1993; Pauly, 1963; Bischoff et al., 1993), либо (2) моногидрокальцит (Pauly, 1963; Bischoff et al., 1993; Garvie, 2022). При этом не до конца ясно, как именно происходит трансформация икаита в кальцит. В настоящий момент есть два наблюдения: (1) икаит постепенно теряет воду и претерпевает ряд растворений-переосаждений (Schultz et al., 2023); (2) икаит превращается в кальцит в квазивердом состоянии, разрушаясь с внешних краев кристалла, с незначительным растворением – перекристаллизацией (Vickers et al., 2022). При повышении температуры воды выше +6°С в заливе Икка-Фьорд икаит замещается на моногидрокальцит с арагонитом/кальцитом: одна из колонн полностью сложена моногидрокальцитом, тогда как другие колонны содержат корки икаита и ядра моногидрокальциита ± арагонита и кальциита (Stockmann et al., 2022).

Кроме температуры на кристаллизацию икаита влияет геохимический состав исходного раствора (Kodina et al., 2003; Suess et al., 1982; Stein, Smith, 1986; Jansen et al., 1987; Bischoff et al., 1993; Buchardt et al., 1997; Greinert, Derkachev, 2004; Dahl, Buchardt, 2006; Hansen et al., 2011; Oehlerich et al., 2013; Zhou et al., 2015). Эксперименты показывают, что икаит может кристаллизоваться из раствора, не содержащего сульфат-иона (Tollefsen et al., 2018). Ионы фосфата ингибируют рост кальцита и арагонита (Burton and Walter, 1990; Lin and Singer, 2005; Tadier et al., 2017) и провоцируют рост икаита (Bischoff et al., 1993; Buchardt et al., 2001). Это подтверждается находками икаита вблизи поровых вод, обогащенных фосфором (Zhou et al., 2015; Greinert and Derkachev, 2004; Kodina et al., 2003). С другой стороны, экспериментальные данные (Hu et al., 2014; Stockmann et al., 2018) и некоторые находки (Ito, 1996) утверждают, что для осаждения икаита фосфор необязателен. В отличие от фосфора, ион магния необходим для

криSTALLизации иКАита в лабораторных условиях (Tollefsen et al., 2018; Chaka et al., 2019), в природе же он способствует кристаллизации безводных фаз (Nishiyama et al., 2013; Blue et al., 2017). Высокая щелочность ( $\text{pH} > 8$ ) является обязательным компонентом для формирования иКАита, как в лаборатории, так и в природе (Boch et al., 2015; Tollefsen et al., 2018, 2019, 2020).

Распределение стабильных изотопов углерода  $\delta^{13}\text{C}$  иКАита варьируется от  $-42.7\text{‰}$  до  $+8.3\text{‰}$  PDB, кислорода  $\delta^{18}\text{O}$  от  $-17\text{‰}$  до  $+3.60\text{‰}$  PDB (Dahl, Burchardt, 2006; Чайковский, Кадебская, 2014; Kodina et al., 2003; Крылов и др., 2015; Last et al., 2013; Lu et al., 2012, Stein, Smidt, 1985; Zabel, Schultz, 2001) (Рисунок). Кроме того, отмечается разница в изотопном составе кислорода и углерода иКАита: от центра к краям кристалла величины  $\delta^{13}\text{C}$  уменьшаются, а величины  $\delta^{18}\text{O}$  возрастают (Whiticar et al., 2022).

Значения изотопного отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  для иКАита были установлены единожды, в заливе Икка-Фьорд, и оказались незначительно меньше  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  морской воды ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  иКАита= $0.70916$ ) (Buchardt et al., 2001).

Глендонит — это псевдоморфоза кальцита по минералу, скорее всего, являющегося иКАитом (Stein, Smith, 1986; Ito, 1996; Zabel, Schulz, 2001; Dahl, Buchardt, 2006; Lu et al., 2012; Last and Last, 2012; Крылов и др., 2015). Псевдоморфозы сохраняют форму минерала-предшественника: звездчатые сростки пирамидальных и бипирамидальных кристаллов, розетки, вытянутые кристалльные образования (Рис. 2.1). Размеры псевдоморфоз глендонитов сопоставимы с размерами современных кристаллов иКАита, однако существуют некоторые исключения. Например, пермские глендониты из Австралии и Тасмании, юрские глендониты из Сибири и кайнозойские глендониты с Камчатки значительно превышают размеры кристаллов современных иКАитов — длина достигает нескольких десятков сантиметров, а звездчатые сростки имеют поперечник свыше 30 см (Каплан, 1978; Краевая и др., 1987; Frank et al., 2008; Schultz et al., 2020). Самым крупным из известных глендонитов на данный момент считается образец из свиты Фур (Fur Formation, возраст) (.Страна местонахождения или бассейн). Его диаметр составляет 1,65 метра, а сам кристалл представляет собой сросток из 16 отдельных кристаллов, крупнейший из которых достигает размеров  $80 \times 15 \times 6$  см (Schultz et al., 2020).

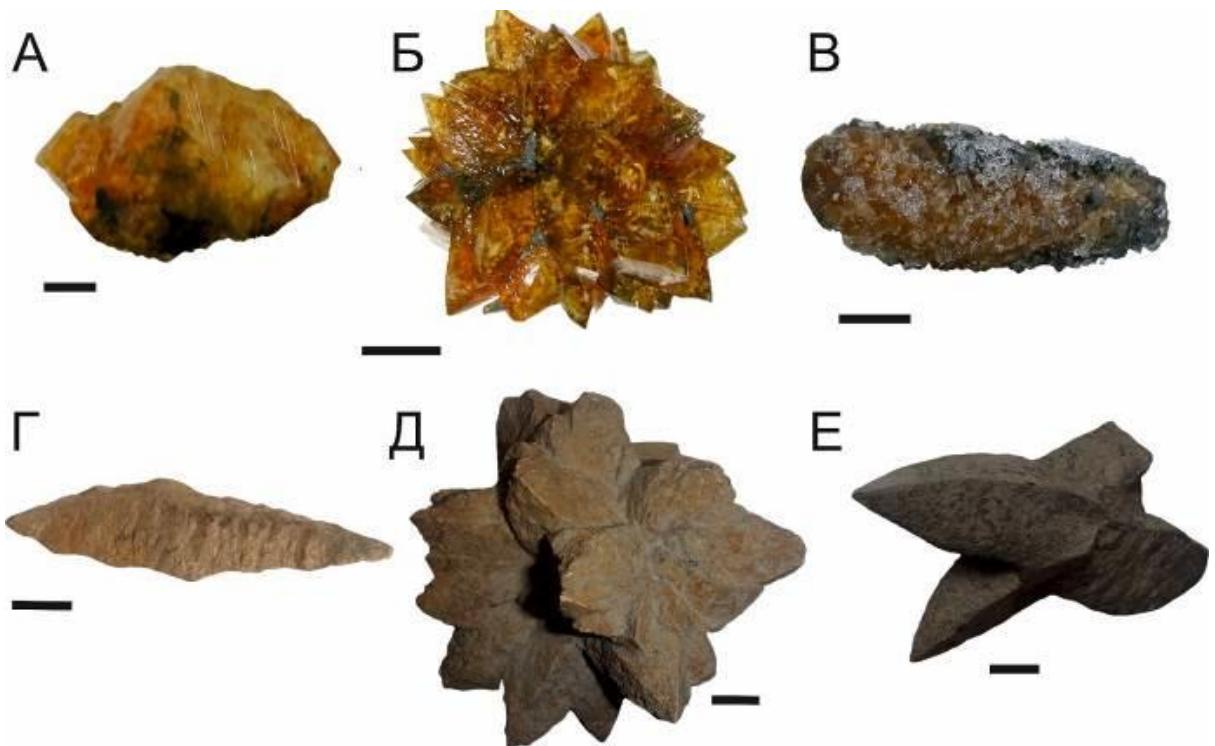


Рис. 2.1. Сравнение кристаллов икаита (А-В) и глендонита (Г-Е): А, Г – вытянутый бипирамидальный кристалл; Б, Д - звездообразный сросток; В, Е – вытянутый пирамидальный кристалл (Rogov et al., 2021). Масштабная линейка – 1 см.

В отличие от икаита глендониты могут иметь зональное внутреннее строение (Рисунок). Среди находок икаита наиболее близкое к зональному строению имеют агрегаты из залива Икка-Фьорд (Trampe et al., 2016) (рис.2.2).

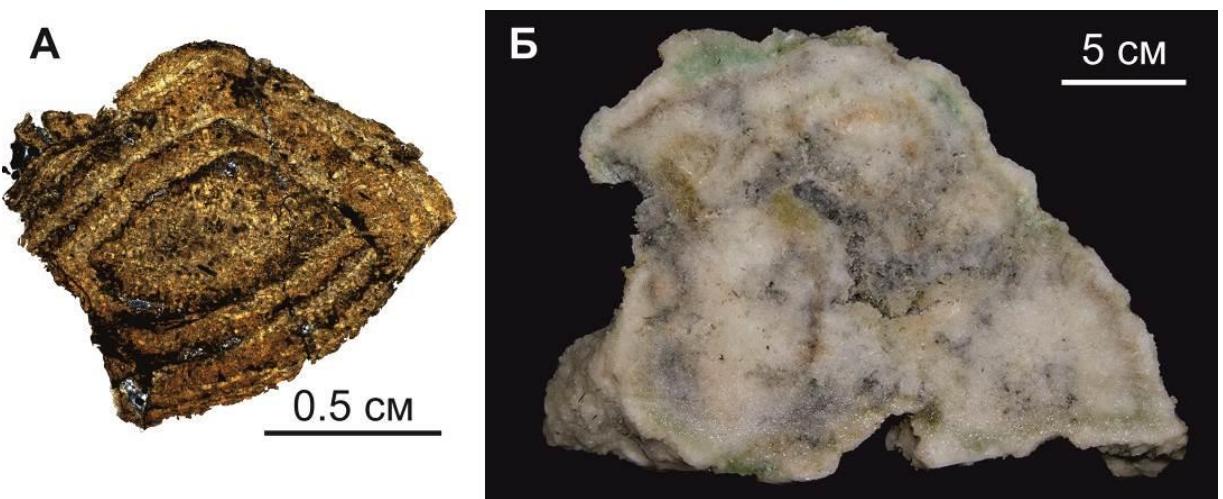


Рис.2.2. А – глендонит с зональным строением (обр. Led-1-2, скв. Ледовая-1, Баренцево море); Б – сросшиеся колонны икаита со слабо выраженной зональностью в виде чередования желтых и зеленых полос (Trampe et al., 2016)

Существует три предположения о том, как формировались зональные глендониты. Первое: зональность глендонитов обусловлена примесями органического вещества и/или глинистых минералов, либо неоднородным ростом кристаллов (Huggett et al., 2005). Второе: глендониты формировались в температурных и геохимических условиях, близкие к устойчивости икаита. Внешняя оболочка кристалла оказывается менее устойчивой, подвергаясь постепенному разрушению, в то время как внутренняя часть сохраняет стабильность. Этот процесс напоминает механизм разрушения икаита изнутри к внешнему краю, однако протекает значительно медленнее, чем формирование незональных глендонитов (Vickers et al., 2018). Третье: кристаллы могли расти «послойно», последовательно образуя зоны, начиная от центра и заканчивая внешним краем, с одновременным образованием вторичного кальцита второго типа поверх вновь формируемого кальцита первого типа. Интенсивность и повторяемость изменений температурных и химических условий определяют конечный вид кристалла: возникновение выраженных зон (низкая скорость преобразований и колебания условий); наличие четко различимых ядер и краев (промежуточные условия); либо полное отсутствие макроскопической зональности (быстрая полная трансформация) (Vickers et al., 2018).

Оптические и минералогические исследования глендонитов показывают, что замещение икаита кальцитом происходит в несколько этапов, поэтому в составе псевдоморфоз, как правило, выделяется от 2 до 4 генераций кальцита; на поздних стадиях диагенеза кальцит может быть замещен доломитом, гипсом, пиритом, кремнистыми минералами (Rogala et al., 2007; Wang et al., 2017; Mikhailova et al., 2019). В качестве включений в псевдоморфозах могут встречаться обломки кварца, полевых шпатов, вулканического стекла, оливина, пироксена, амфибола, магнетита, гематита, слюды и частицы органического вещества (Каплан, 1979; Гептнер и др., 1994; Астахова, Сорочинская, 1999).

Кристаллы кальцита первого типа имеют идиоморфную, треугольную, бипирамидальную или неправильную форму, цвет – от прозрачных до непрозрачных кристаллов иногда с зональным строением; размер кристаллов <3 мм. По химическому составу первый тип кальцита представляет собой стехеомитрический кальцит ( $\text{CaCO}_3$ ), который занимает около 30% от общего объема псевдоморфоз. Кроме того, он схож с икаитом по содержанию химических элементов: преимущественно чистый, обедненный примесями. На основании этого делается вывод о том, что кальцит первого типа представляет собой кальцит сформировавшийся при дегидратации икаита (ikaite-derived calcite) (Larsen, 1994; Greinert, Derkachev, 2004; Huggett et al., 2005; Teichert, Lupold, 2013;

Nening, 2017; Vickers et al., 2018). КЛ-свечение (катодолюминесцентное) отсутствует (Larsen, 1994; Morales et al., 2017).

Второй тип кальцита может быть представлен сферолитовыми, игольчатыми, спаритовыми кристаллами (Boggs, 1972; Каплан, 1978; Greinert, Derkachev, 2004; Teichert, Luppold, 2013; Qu et al., 2017; Vasileva et al., 2019, 2021). В отличии от кальцита первого типа, второй обогащен магнием и железом ( $\text{Ca}_{0.645-0.999}\text{Mg}_{0.002-0.322}\text{Fe}_{0.001-0.08}(\text{CO}_3)$  (McLachlan et al., 2001; Vasileva et al., 2021) // <6 mol.%  $\text{MgCO}_3$  (Teichert, Luppold, 2013; Qu et al., 2017); фосфором  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0.28-0.56 % (Huggett et al., 2005) до 3 масс.% (Vasileva et al., 2021); барием  $\text{BaO} = 0.03$  mol.% (Nenning et al., 2017); стронцием  $\text{SrCO}_3$  – 0.13-0.2 mol.% (Huggett et al., 2005; Teichert, Luppold, 2013; Nenning, 2017) // 0.04-0.30 масс.% (Vasileva et al., 2021); марганцем  $\text{MnCO}_3$  – 0.02-3.18 масс.% (McLachlan et al., 2001; Vasileva et al., 2021) // 0-1.35 mol.% (Huggett et al., 2005; Teichert, Luppold, 2013; Nenning, 2017);  $\text{SiO}_2$  – 0.02-0.07 масс.% (McLachlan et al., 2001),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0.01-0.02 масс.% (McLachlan et al., 2001). В некоторых случаях кальцит второго типа обрастает высокомагнезиальным кальцитом (Teichert, Luppold, 2013; Nenning, 2017), сидеритом (Teichert, Luppold, 2013) или доломитом (Vasileva et al., 2021). Тип КЛ-свечения однородный и/или зональный, как правило, ярко-оранжевый (Frank et al., 2008; Teichert, Luppold, 2013).

Третий тип кальцита образуется на самых поздних этапах формирования глендонита и заполняет оставшиеся поры. По составу третий тип кальцита близок ко второму, однако все же несколько обеднен Mg, Fe, Mn:  $\text{MgCO}_3$  – 0.36-2.99 mol.% (Huggett et al., 2005; Teichert, Luppold, 2013; Nenning, 2017);  $\text{FeCO}_3$  – 0.6-4 mol.% (Huggett et al., 2005; Teichert, Luppold, 2013; Nenning, 2017);  $\text{MnCO}_3$  – 0.5-1.98 mol.% (Huggett et al., 2005; Teichert, Luppold, 2013; Nenning, 2017). КЛ-свечение от оранжевого до темно-красного (Teichert, Luppold, 2013).

Валовый изотопный состав кислорода в кальците глендонитов варьируется  $\delta^{18}\text{O}$  от  $-16.6\text{\textperthousand}$  до  $+4.8\text{\textperthousand}$  PDB; для углерода  $\delta^{13}\text{C}$  от  $-52.4\text{\textperthousand}$  до  $+0.6\text{\textperthousand}$  PDB соответственно (De Lurio, Frakes, 1999; Greinert, Derkachev, 2004; Teichert, Luppold, 2013; Geptner et al., 2014; Morales et al., 2017; Qu et al., 2017; Rogov et al., 2017, 2021; Vickers et al., 2018, 2020; Mikhailova et al., 2019; Vasileva et al., 2019). Соотношение изотопного состава кислорода и углерода для палеозойских-кайнозойских глендонитов представлено на рис. 2.3. Для подавляющей части глендонитов углерод поступал из органического вещества, перерабатываемого сульфатредуцирующими бактериями (Suess et al., 1982). Для части мезозойских глендонитов углерод поступал при анаэробном окислении метана

сульфатредуцирующими бактериями (Schubert et al., 1997; Greinert, Derkachev, 2004; Rickaby et al., 2006; Teichert, Luppold, 2013; Morales et al., 2017).

Достоверно установить источник кислорода в глендонитах затруднительно. Обеднение  $^{16}\text{O}$  глендонитов может быть обусловлено различиями фракционирования изотопов кислорода в кальците и икаите, разницей в изотопном составе флюидов, из которого кристаллизовался кальцит и икаит, соотношением во внутренней структуре глендонитов кальцита первого и последующих типов, наложенными постседиментационными процессами.

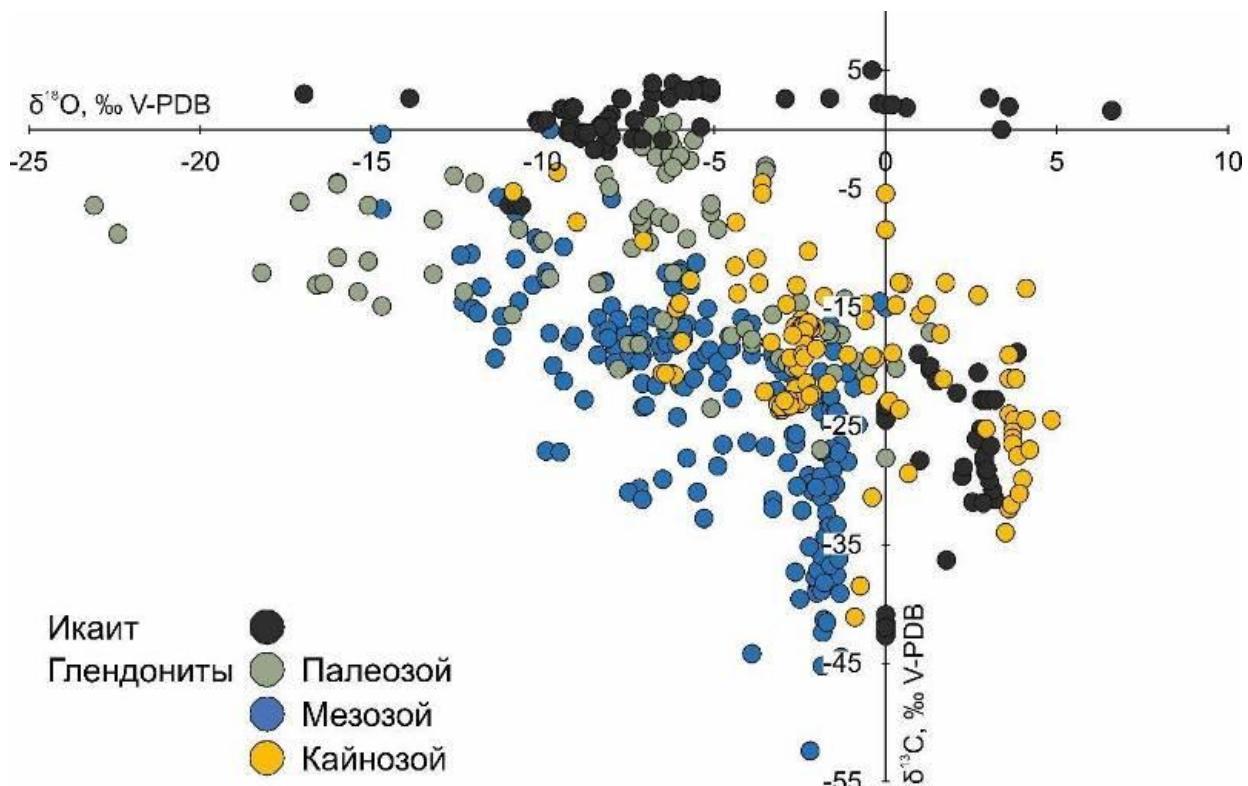


Рис. 2.3. Изотопный состав кислорода и углерода икаита и глендонитов (Rogov et al., 2021, 2023).

Кроме того, глендониты наследуют от икаита разницу в распределении изотопного состава кислорода и углерода: аналогично икаиту от центра к краям величины  $\delta^{13}\text{C}$  уменьшаются, а величины  $\delta^{18}\text{O}$  возрастают по сравнению с внешней частью (Whiticar et al., 2022). Изменения  $\delta^{13}\text{C}$  в глендонитах, вероятно, отражают диагенетические изменения  $\delta^{13}\text{C}$  растворенного неорганического углерода (DIC) в ходе роста первоначального икаита. Изменения величин  $\delta^{18}\text{O}$  в глендонитах возможны из-за кинетических изотопных эффектов, возникающих в процессе перекристаллизации икаита в кальцит.

В нескольких работах был изучен изотопный состав стронция в кальците глендонитов. Часть образцов унаследовали  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  морской воды, остальные образцы характеризуются  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ниже или выше стронциевой изотопной кривой. Причина разброса  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в одновозрастных глендонитах, предположительно, связана с особенностями фракционирования изотопов стронция (Nenning, 2017; Рогов и др., 2018; Vasileva et al., 2021).

Глендониты встречаются в отложениях практически всех систем фанерозоя: от кембрия до голоцен, за исключением силура, девона и триаса (Rogov et al., 2021, 2023); известны в эдиакарских отложениях (James et al., 2005; Wang et al., 2020), а единичные более древние находки – вплоть до нижнего протерозоя (Aspler, Chiarenzelli, 1997; Aspler et al., 2001).

### *Распространение мезозойских глендонитов*

Несмотря на то что мезозойский климат был самым теплым в истории Земли (Frakes et al., 1992), мезозойские псевдоморфозы являются самыми распространенными среди всех находок. Теплым климатом объясняется отсутствие глендонитов в триасе и верхнем мелу. Юрские находки ограничены высокими палеоширотами северного полушария, в то время как нижнемеловые глендониты демонстрируют биполярное распределение (рис. 2.4).

*Триас.* Глендониты достоверно неизвестны. Мелкие образования (до 2 мм), похожие на псевдоморфозы, были найдены в нижнетриасовых карбонатных отложениях на Аравийском полуострове (Al-Sarmi, Wood, 2025).

*Юра. Нижний отдел.* Самые ранние находки глендонитов относятся к позднему плинсбаху. Наиболее часто эти образования встречаются в Восточной Сибири, несколько образцов были найдены в Германии (Teichert, Luppold, 2013; Merkel, Munnecke, 2023). В разрезах северо-восточной Сибири (Вилюйский бассейн) мелкие глендониты в нижней части сменяются более крупными образцами в верхней части. В разрезах Анабарского залива и реки Молодо глендониты встречаются только в виде звездчатых сростков. Глендониты из Германии представлены крупными бипирамидальными кристаллами. Глендониты с побережья моря Лаптевых и в нижнем течении р.Лены представлены звездчатыми сростками (rosette type) (Teichert, Luppold, 2013; Merkel, Munnecke, 2023; Rogov et al., 2023).

В нижнем тоаре глендониты исчезают, но появляются снова в позднем тоаре, что связывается с похолоданием в Арктике (Korte et al., 2015). Глендониты этого возраста

известны только из Сибири, представляют собой вытянутые агрегаты: самые крупные образцы шириной до 10 см и длиной более 40 см были недавно обнаружены в бассейне реки Вилюй (Rogov et al., 2023).

*Среднеюрские* глендониты самые распространенные среди всех известных находок, наибольшее их количество встречается в байосских отложениях. Размер вытянутых агрегатов достигает 80 см, диаметр звездчатых составляет 25-30 см. Псевдоморфозы были найдены по всей Сибири, на северо-востоке России, Дальнем Востоке, Арктической Канаде (Moore, 1981), шельфе Баренцева моря (Mikhailova et al., 2021), Японии (Fukada, 2000, Rogov et al., 2023).

*Верхний отдел.* Верхнеюрские глендониты менее распространены и мельче по размеру. Наиболее часто встречаются звездчатые образования, за исключением средневолжских глендонитов шельфа Баренцева моря (Mikhailova et al., 2021) и кимериджских глендонитов Шпицбергена, которые представлены мелкими вытянутыми образованиями (Rogov et al., 2021).

*Мел. Нижний отдел.* Нижнемеловые глендониты были найдены в северной Сибири, Австралии (Tanh, 1988), на Канадском архипелаге (Kemper and Schmitz, 1975, 1981; Herrle et al., 2015; Grasby et al., 2017b), Шпицбергене (Price and Nunn, 2010; Vickers et al., 2018, 2019; Rogov et al., 2021; Mikhailova et al., 2021a), шельфе Баренцева моря (Mikhailova et al., 2021b). Это единственный период времени, когда глендониты образовались в том числе и в южном полушарии, для которого не доказано оледенение (Rogov et al., 2023). Все находки приурочены к палеобассейнам, расположенным в высоких северных и южных широтах. Основными вмещающими породами являются черные сланцы, алевролиты, песчаники, реже – конгломераты и туфы; единично – метановые сипы. Наиболее распространенная морфология меловых глендонитов – звездчатые сростки.

*Нижняя рязань.* Самые древние меловые глендониты были найдены на севере Сибири (Rogov et al., 2017), на стыке Западной Сибири и Енисей-Хатангского регионального прогиба (Рогов и др., 2024) и представляют собой мелкие (несколько см) бипирамидальные образования и звездчатые сростки.

*Валанжинские* глендониты обнаружены в Арктической Канаде (Kemper and Schmitz, 1975; Kemper, 1987), Сибири (Kaplan, 1978; Rogov et al., 2017), на Шпицбергене (Rogov et al., 2021) и в Австралии (Tanh, 1988).

*Готеривские* глендониты найдены на Шпицбергене и Аляске (Vickers et al., 2018; Rogov et al., 2023). На Шпицбергене глендониты представлены в виде звездчатых и

пирамидальных сростков, часто зонального строения на Аляске – слабо изучены (Vickers et al., 2018).

*Барремские-нижнеантские* глендониты найдены в шельфовых отложениях Баренцева моря (Mikhailova et al., 2021b) и на северо-востоке России (Rogov et al., 2023).

*Поздний апт–ранний альб* отмечен частыми находками глендонитов в северной Гренландии, Шпицбергене, арктической Канаде, северо-востоке России (Rogov et al., 2017) и Австралии (DeLurio, Frakes, 1999). Глендониты имеют небольшие или средние размеры, обычно менее 10 см в длину для вытянутых единичных кристаллов и менее 10 см в поперечнике для сростков.

*Верхний отдел.* Глендониты этого возраста в настоящее время неизвестны.



Рис. 2.4. Находки мезозойских глендонитов (Rogov et al., 2021, 2023)

#### *Обзор представлений о генетической связи икаита и глендонитов*

До настоящего времени существуют многочисленные научные дискуссии: является ли икаит минералом-предшественником глендонитов. Пока не удалось воспроизвести полный процесс замещения икаита кальцитом ни в лабораторных экспериментах, ни зафиксировать такие процессы в природе. Следовательно, отсутствуют четкие диагностические признаки, позволяющие однозначно утверждать, что обнаруженное минеральное образование (глендонит) представляет собой псевдоморфозы по икаиту. Одним из важнейших доказательств связи глендонита с икаитом служит одновременное нахождение в одном месте звездчатых сростков (друз), сложенных кальцитом и икаитом (комм. А.Крылова). В работе Schultz, Huggett, 2025

авторы приводят несколько доказательств, подтверждающих, что глендонит является псевдоморфозой по икаиту.

Типичные морфологические характеристики глендонита включают следующие особенности: (1) характерный изгиб кристалла в одном направлении, (2) одинаковое количество выпуклых и вогнутых граней: выпуклые грани формируют «лесенку», вогнутые – в виде «наконечников стрел», (3) ромбовидное сечение (Schultz et al., 2025) (рис.2.5). Исходя из указанных признаков, авторы выделяют три категории глендонитов:

*Первая категория* включает идеально сохранившиеся экземпляры «лесенкой» и «наконечниками» с вогнутыми или выпуклыми изгибами;

*Вторая категория* представлена менее совершенными формами, которые сохраняют лишь часть признаков первой категории, но не обладают ими в полном объеме;

*Третья* объединяет простейшие морфологические типы — одиночные образования, отдельные пластинки либо ребристые элементы, имеющие также специфичную ромбовидную форму в поперечнике.



Рис.2.5. Выпуклые и вогнутые кристаллы глендонитов: желтой стрелкой показаны «наконечники», белой – «лесенка», сам кристалл вогнут (Schultz et al., 2025).

Кроме специфических морфологических черт важным признаком считается присутствие так называемой «каплевидной структуры» (guttulatic petrology). Структура состоит из кальцитового ядра, имеющего псевдогексагональную или сферическую форму диаметром около 10–100 мкм. Ядро окружено гексагональными и

эллипсоидальными зонами синтаксического роста, поверх которых располагается последовательный слой цемента, связанный с процессом преобразования икаита сначала в ватерит, а затем в кальцит (Scheller et al., 2021) (рис.2.6).

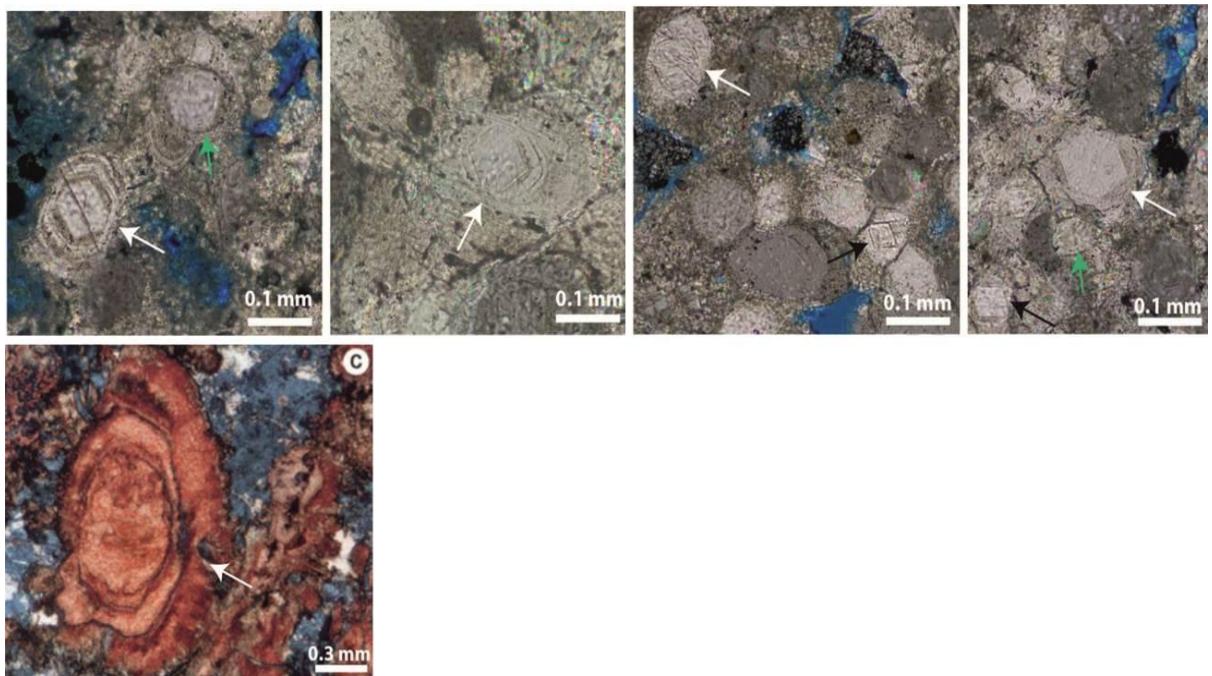


Рис.2.6. Каплевидная структура в глендонитах, вероятно, возникла в результате поэтапной трансформации икаита сначала в ватерит, а затем в кальцит (Scheller et al., 2021).

С другой стороны, в колоннах Икка-Фьорда зафиксировано превращение икаита в моногидрокальцит с образованием зональных кристаллов последнего. Предполагается, что подобная структура обусловлена *in situ* замещением икаита моногидрокальцитом, приводящим к появлению зональных кристаллов. Этот процесс связан с растворением и повторным осаждением икаита, при небольшом соотношении вода/осадок (воды мало, осадка много) на микроуровне (например, кристаллов). Образующаяся структура отражает дегидратацию и уменьшение объема, сопровождавшие пекристаллизацию икаита, и является типичным признаком глендонита (рис.2.7) (Dahl, Buchardt, 2006).

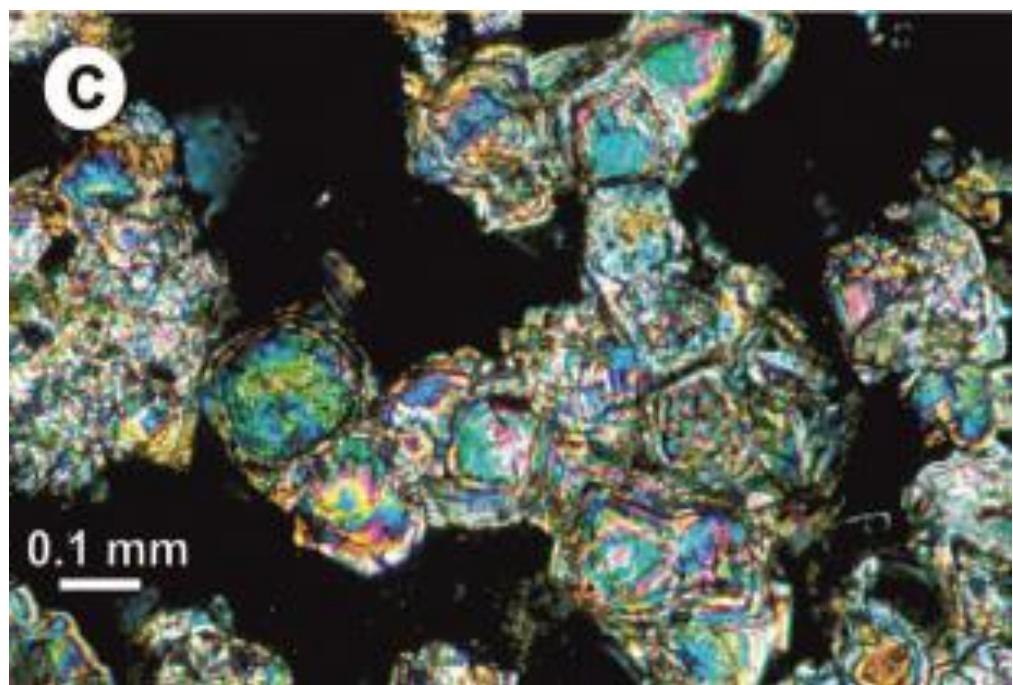


Рис.2.7. Зональный кристалл моногидрокальцита из икаитовых колонн Икка-Фьорда считается результатом трансформации икаита в моногидрокальцит (Scheller et al., 2021)

## Глава 3. Материалы и методы исследования

### Материалы

Материалом исследования послужили 110 образцов, отобранных из среднеюрских-нижнемеловых отложений Баренцевоморского региона, из них: 1 – позднебайосского и 3 – ранне-верхнебайосского (скв. Лудловская-1,2); 2 – келловейского (скв. Лудловская-2); 5 – позднебайосского-раннебатского (скв. Ледовая-1); 8 – раннекимериджского (г. Миклегард); 11 – средневолжского (скв. Северо-Мурманская-1); 50 – позднеготеривского (скв. Dh-4, скв. Dh-2, м. Фестнинген, г. Янусфьеллете); 2 – позднебарремского-раннеаптского (скв. Ледовая-2); 35 – средне-позднеаптского (скв. Dh-5, разрез Дорога в Аэропорт); 3 – альбского возраста (разрез Дорога в Аэропорт, Шпицберген).

Образцы были отобраны автором в ходе полевых работ на арх. Шпицберген, о-в Западный Шпицберген в 2019 году, собраны при изучении кернового материала скважин Баренцевоморского региона (ФГБУ ВНИИОкеангеология), а также переданы Роговым М.А. (ГИН РАН). Стратиграфическое положение глендонитов и литологический состав опробованных уровней на разрезах/колонках керна представлены в Приложениях 1-3.

### Методы исследования

1) *Катодолюминесцентная микроскопия.* Для проведения настоящего исследования было изготовлено 110 прозрачно-полированных непокрытых шлифов на эпоксидной смоле. Петрографическое описание шлифов проводилось на оптическом микроскопе Olympus BX-53 с катодолюминесцентной приставкой Mk5-2 (на базе кафедры региональной геологии Санкт-Петербургского государственного университета); рабочие параметры приставки: вакуум – 0,003 мбар, напряжение – 324 кВ, сила тока – 6-13 мА.

Петрографические исследования позволяют установить минералогический состав, габитус кристаллов, наличие минеральных примесей и включений в изученных породах.

Катодолюминесцентные исследования позволяют определить стадийность образования карбонатных минералов и условия их образования. Катодолюминесцентное (КЛ) свечение возникает преимущественно за счет воздействия потока электронов на

поверхность образца и зависит в большей степени от химического состава минералов, в меньшей – от особенностей кристаллической структуры.

Свечение карбонатных минералов определяются, в первую очередь, присутствием в структуре минералов ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  и редкоземельных элементов (РЗЭ): ионы  $Mn^{2+}$  и РЗЭ являются ионами-активаторами КЛ-свечения, в то время как  $Fe^{2+}$  ингибируют его; о влиянии свинца на свечение карбонатов в настоящее время известно мало (Boggs, Krinsley, 2006). Карбонатные минералы характеризуются как однородным (желто-оранжевым, красным, бледно-голубым, зеленоватым) (подробнее см. Boggs, Krinsley, 2006) свечением, так и неоднородным, в том числе зональным, типами свечения. Зональный тип свечения, в свою очередь, подразделяется на концентрическое и секториальное. Считается, что концентрическая зональность отражает изменения в составе флюида (химический состав, температура, давление, и, возможно, редокс-условия), в то время как секториальная зональность связана с неравнозначностью различных кристаллографических направлений при кристаллизации (Boggs, Krinsley, 2006).

Дефекты кристаллической решетки также могут привести к возникновению свечения. Более подробно о типах и цветах свечения карбонатных минералов см. Boggs, Krinsley, 2006.

2) *Сканирующая электронная микроскопия.* Изучение химического состава и микроморфологии глендонитовых псевдоморфов проведено на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N, оборудованном приставкой для рентгеновского энерго-дисперсионного микроанализа AzTec Energy X-Max 20 (рабочие параметры микроскопа: ускоряющее напряжение 20 кВ, сила тока пучка 2 нА, время сбора данных 30 с). Исследования проведены на базе Ресурсного Центра СПбГУ «Геомодель». Точность определения содержания главных элементов находится в пределах  $\approx 3\%$ , для рассеянных – около 10%. Концентрации элементов даны в коэффициентах (к.ф.) на стандартную кристаллохимическую формулу ( $Ca$ ,  $Mg$ ,  $Mn$ ,  $Fe$ ) $CO_3$ . Всего было изучено 17 проб, и сделано 629 измерений.

3) *Рентгенофазовый анализ.* Рентгенофазовый анализ глендонитов выполнялся в Ресурсном Центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» на дифрактометре Rigaku Miniflex II (Cu-ка излучение), интервал съемки  $(2\theta)$  5-80°, скорость съемки 2°/мин, шаг 0.02°. Полученные рентгенограммы обрабатывали в программном пакете PDXL II. Для идентификации была использована база данных ICDD. Рентгенофазовый анализ был выполнен для 39 образцов.

4) *Стабильные изотопы углерода и кислорода.* Определение изотопного состава кислорода и углерода кальцита глендонитов проводилось в ГИН РАН с использованием масс-спектрометра Delta V Advanced и установки Gas-Bench-I. Значения  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  даны относительно стандарта PDB. Точность (воспроизводимость) определений  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  находится в пределах  $2,0\pm\%$  и  $1,0\pm\%$  соответственно. Соотношение стабильных изотопов кислорода и углерода определено в 74 образцах глендонитов.

Перед определением изотопного состава стронция, концентрация главных, рассеянных и редкоземельных элементов навески проб массой 0.1-1.5 г отбирали в полипропиленовые колбы на 15 мл и промывали в 0.01М HCl. Затем пробу сушили в сушильном шкафу при температуре 90°C. Взвешивали сухой остаток и добавляли к нему 2.5 мл 0.1 HCl и 3.5 мл 1М HCl, оставляли на несколько суток, периодически перемешивая. Пробу центрифугировали, раствор над осадком сливали в отдельный бюкс. Затем его выпаривали до сухого остатка, после чего растворяли в 3 % HNO<sub>3</sub>. Измерения проводили из раствора объемом 50 мл. При определении концентрации Ca, раствор разбавляли в 40 раз.

5) *Изотопы стронция.* Определение изотопного состава стронция и концентрации Mn и Sr были выполнены в ЦКП Геоаналитик ИГГ УрО РАН, Екатеринбург, методом ICP-MS, на масс-спектрометре Neptune Plus (Thermo Fisher Scientific), оснащенный системой ввода проб Teledyne CETAC, Omaha, NE, USA. Полученные значения нормированы на стандарт SRM – 987 = 0.710245. Точность определения  $\pm 0.003\%$ .

6) *Главные и рассеянные элементы.* Определение концентраций Ca, Fe и Mg были выполнены в ЦКП Геоаналитик ИГГ УрО РАН, Екатеринбург методом ICP-AES на спектрометре Optima 8000 DV (Perkin Elmer) (стандарты HTB-1, GRI-1, MGR-N). Операционные параметры спектрометра: высокочастотная мощность – 1500 Вт; пробоподающий поток аргона – 0.7 л/мин; вспомогательный поток аргона – 0.2 л/мин; плазмообразующий поток аргона – 10.0 л/мин; способ наблюдения плазмы – аксиальный; скорость подачи раствора – 1.5 мл/мин; время распыления образца – 40 с. Аналитические спектральные линии: Ca I 227.546, Ca II 317.933, Mg II 279.077, Mg I 285.213, Fe II 259.939, Fe II 234.830, Mn II 257.610, Mn II 293.305 нм.

7) *Редкоземельные элементы (РЗЭ).* Редкоземельные элементы определялись методом ICP-MS были выполнены в ЦКП Геоаналитик ИГГ УрО РАН, Екатеринбург, на квадрупольном масс-спектрометре NexION 300S (PerkinElmer) (стандарт Multi-element standard solutions (Inorganic Ventures)). Операционные параметры спектрометра: высокочастотная мощность – 1500 Вт; пробоподающий поток аргона – 0.7 л/мин;

вспомогательный поток аргона – 0.2 л/мин; плазмообразующий поток аргона – 10.0 л/мин; способ наблюдения плазмы – аксиальный; скорость подачи раствора – 1.5 мл/мин; время распыления образца – 40 с. Геохимический состав был определен для 40 образцов. Определяемые элементы:  $^{86}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Y}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{141}\text{Pr}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{153}\text{Eu}$ ,  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{163}\text{Dy}$ ,  $^{165}\text{Ho}$ ,  $^{167}\text{Er}$ ,  $^{169}\text{Tm}$ ,  $^{172}\text{Yb}$ ,  $^{175}\text{Lu}$ . Ошибка определения (1SD) не превышала 5%.

## Глава 4. Общая характеристика разрезов и стратиграфическое положение глендонитов

На Шпицбергене глендониты были отобраны из обнажений Дорога в Аэропорт (Airport Road), Янусфьелет, Миклегард и Фестнинген, и скважин Dh-2, Dh-4 и Dh-5. В Баренцевом море были опробованы скважины Северо-Мурманская-1, Ледовая-1, Ледовая-2, Лудловская-1 и Лудловская-2 (рис. 1.1).

### *Обнажения острова Западный Шпицберген*

1. Глендониты из отложений разреза Дорога в Аэропорт (Airport Road) были описаны в работе М. Викерс (Vickers et al., 2018). Здесь на протяжении нескольких километров вдоль дороги вскрываются песчаники, аргиллиты и алевролиты свиты Каролинефьелет суммарной мощностью около 170 м. Слои залегают субгоризонтально, на некоторых участках слабо дислоцированы, в разрезе видны как разрывные нарушения, смещающие слои на несколько метров по вертикали, так и небольшие складки.

В изученном разрезе выделяются две пачки (снизу вверх) Далхьегла и Иннхьегла (апт и апт-альб соответственно), сложенные аргиллитами и алевролитами с неравномерно распределенными прослойками песчаников, конгломератов и карбонатных конкреций. Прослои имеют линзовидное строение, особенно в пачке Далхьегла; реже встречаются в пачке Иннхьегла. В верхней части пачки Иннхьегла песчаные прослои заменяются линзовидными прослойками карбонатных конкреций, так называемых «cannon-ball», реже эти конкреции встречаются в пачке Далхьегла. В этом разрезе были обнаружены целые глендониты и их отпечатки с выщелоченным карбонатным веществом. Распределение глендонитов по разрезу неравномерное, они приурочены к песчаным и алевролитовым слоям разреза, всего было опробовано 11 уровней с глендонитами (рис. 4.1). Наблюдаются два вида взаимоотношений псевдоморфоз с вмещающими породами: (1) деформированный, при котором сначала происходило отложение осадка, а затем формировались глендониты; (2) осадок не нарушен, рост происходил одновременно. Отобранные глендониты представляют собой преимущественно звездчатые сростки размером 1-4 см, в меньшей степени – пирамидальные кристаллы длиной 1-3 см (Рис. 4.2).

Аэропорт  
(Airport Road)

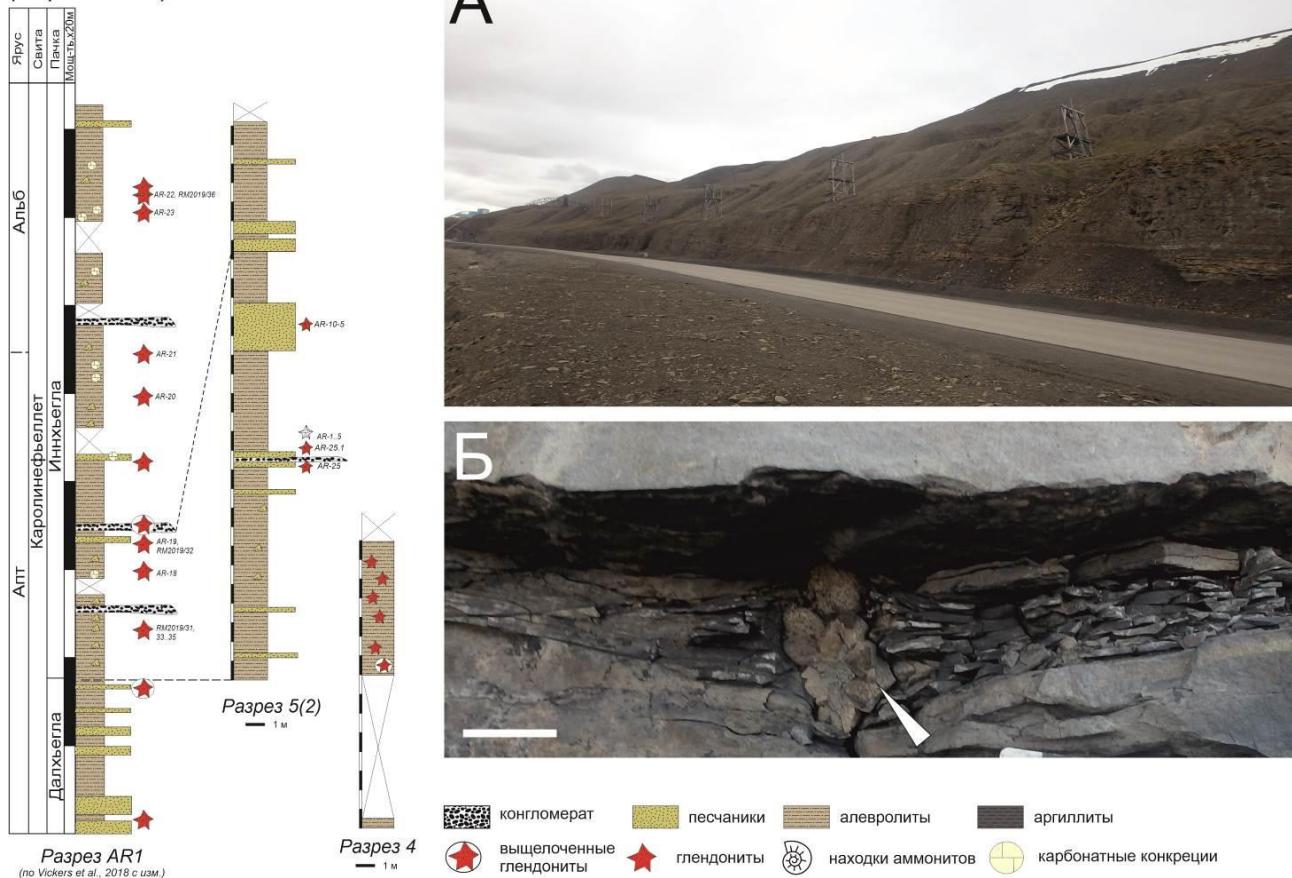


Рис. 4.1. Литологическая колонка разреза Дорога в Аэропорт. А – фрагмент разреза Дорога в Аэропорт, Б – деформированный характер взаимоотношений глендонита с вмещающей породой (белая стрелка указывает на глендонит) (Михайлова и др., 2021) (фото: М.Рогов).

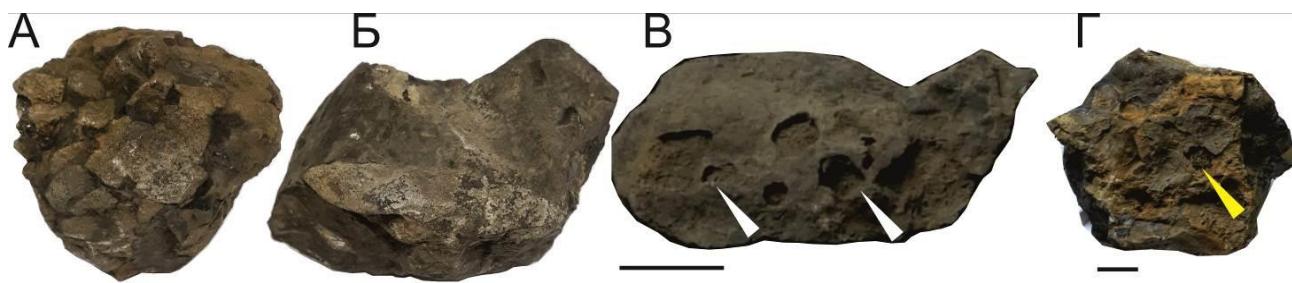


Рис. 4.2. Характерные морфотипы глендонитов: А – звездчатый сросток; Б – вытянутый кристалл; В – выщелоченные отпечатки; Г – не полностью растворенный глендонит (все фото: М.Рогов).

2. Разрез Фестнинген – непрерывный разрез, охватывающий отложения от нижнего карбона и до палеогена, протяженностью около 7 км (рис. 4.3). Слои залегают субвертикально, на некоторых участках наблюдаются складки. Ранее глендониты из

этого разреза были изучены Викерс М., Прайс Г. и Нанн Е. (Vickers et al., 2018, 2019; Price, Nunn, 2010).

Опробованная часть разреза относится к части свиты Рюрикфьеллет (пачка Кикутодден, верхний готерив). Изученный разрез представлен монотонной алевролитовой толщой с редкими песчаными прослойками и сидеритовыми конкрециями. Всего было установлено 9 уровней с глендонитами. Вмещающие породы незначительно деформированы и облекают псевдоморфозу, что указывает на то, что их рост происходил после отложения в неконсолидированном осадке. Глендониты представляют собой звездчатые сростки диаметром 2-2.5 см с зональным строением и пирамидальные псевдоморфозы длиной 1.5-4 см с зональным строением (рис. 4.3).

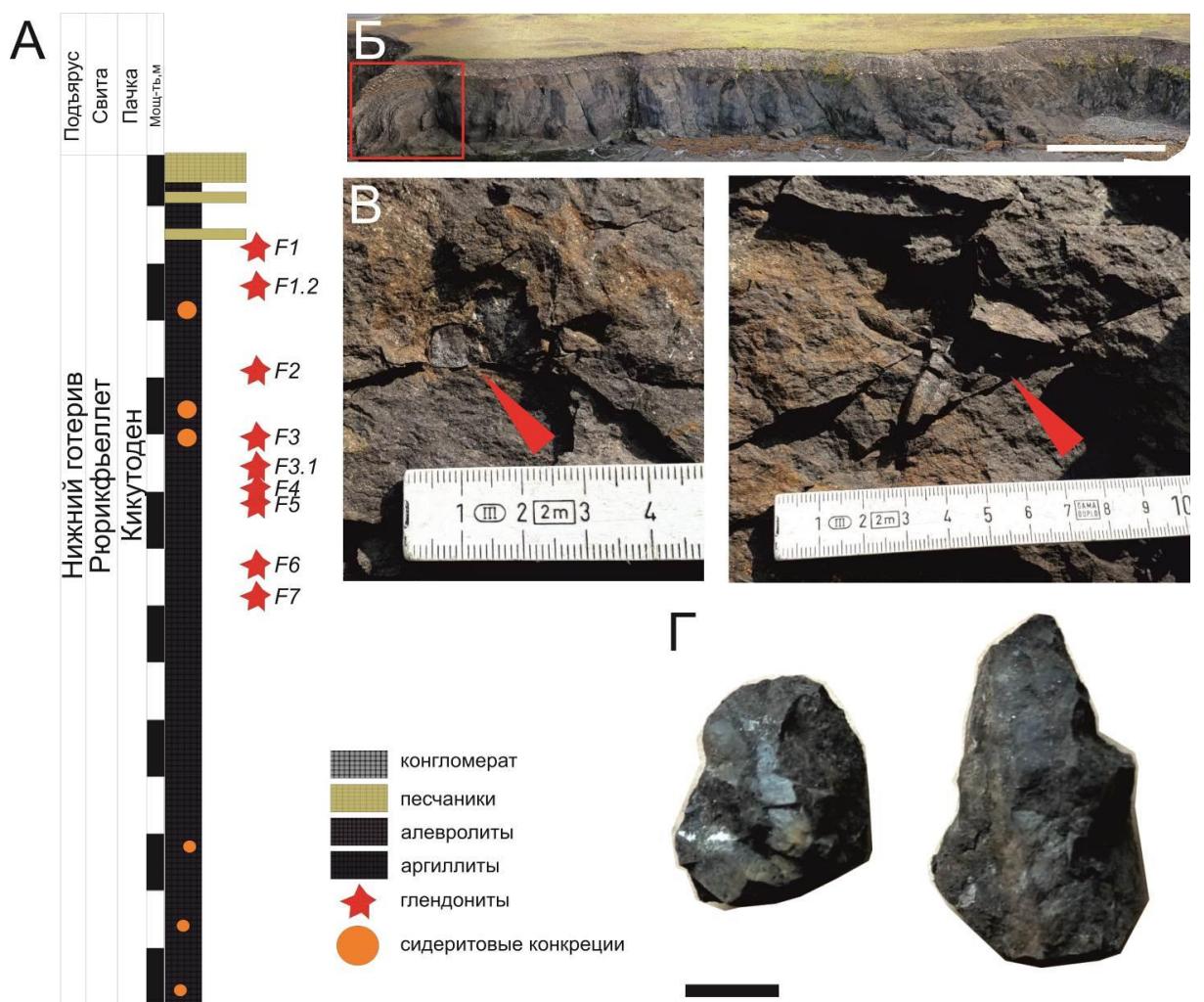


Рис. 4.3. А – литологическая колонка; Б – обнажение меловых пород разреза Фестнинген, масштаб  $\approx 10$  м (Svalbox, Senger et al., 2021); В – залегание глендонита в отложениях; В – глендониты в отложениях разреза; Г – типичные глендониты Фестнингена, масштаб – 1 см

3. Глендониты из разреза Янусфьеллет были описаны в работе Прайс Г. и Нунн Е., их возраст был определен авторами как верхневаланжинский (Price, Nunn, 2010). Изученный разрез представлен мощной толщей аргиллитов с редкими прослойями песчаника. В этом промежутке было установлено три глендонитовых уровня. Глендониты представляют собой звездчатые сростки размером  $\approx 2\text{--}3$  см в диаметре, реже – кристаллы длиной до 4 см. В средней части разрез нарушается разломом и скрыт осипью. В верхней части разреза на поверхность выходят песчанистые алевролиты с прослойями песчаника, включающие сидеритовые конкреции, здесь было установлено 4 глендонитовых уровня, сконцентрированные преимущественно в средней части разреза. Найдены псевдоморфозы приурочены к аргиллитам и представляют собой звездчатые сростки 1-3 см в диаметре, вытянутые агрегаты длиной 2-3 см длиной. Возраст глендонитов был определен как верхнеготеривский (Vasileva et al., 2024) (рис. 4.4).

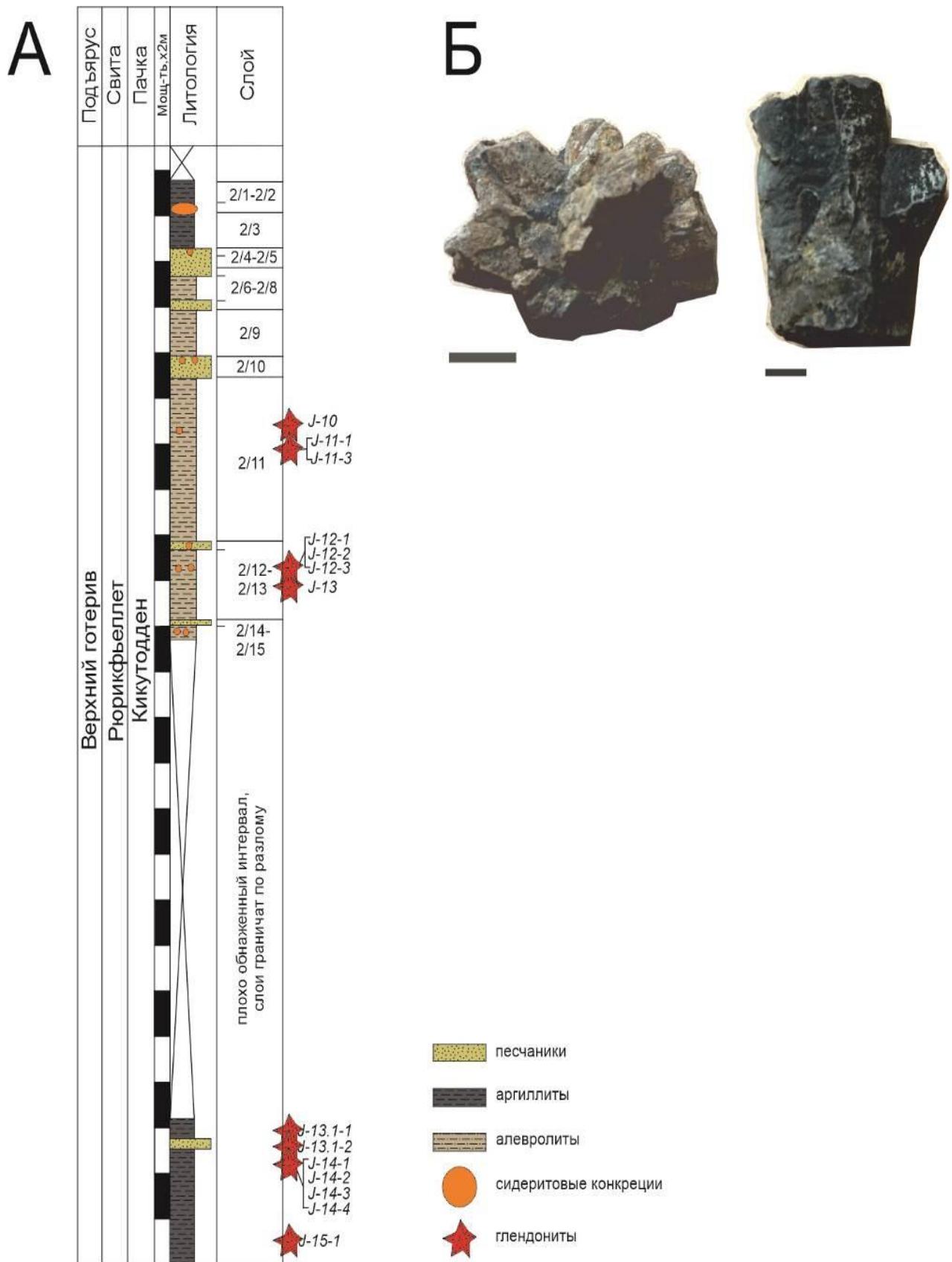


Рис. 4.4. А – литологическая колонка разреза Янусфьелл; Б – отобранные глендониты, масштаб – 1 см.

4. Разрез Миклегардфьеллет был опробован Роговым М. в 2018 году. До

этого находки глендонитов из отложений Миклегардфьеллете известны не были. В разрезе обнажаются аргиллиты с прослойми алевролитов, песчаными линзовидными прослойми и сидеритовыми конкрециями. В этом разрезе найденные глендониты расположены только на одном участке, в пачке Лардифьеллете. Возраст отложений определен как нижнекиммериджский (Rogov, 2010, 2014). Глендониты представляют собой мелкие кристаллы размером 0.2-2.3 см (рис. 4.5).

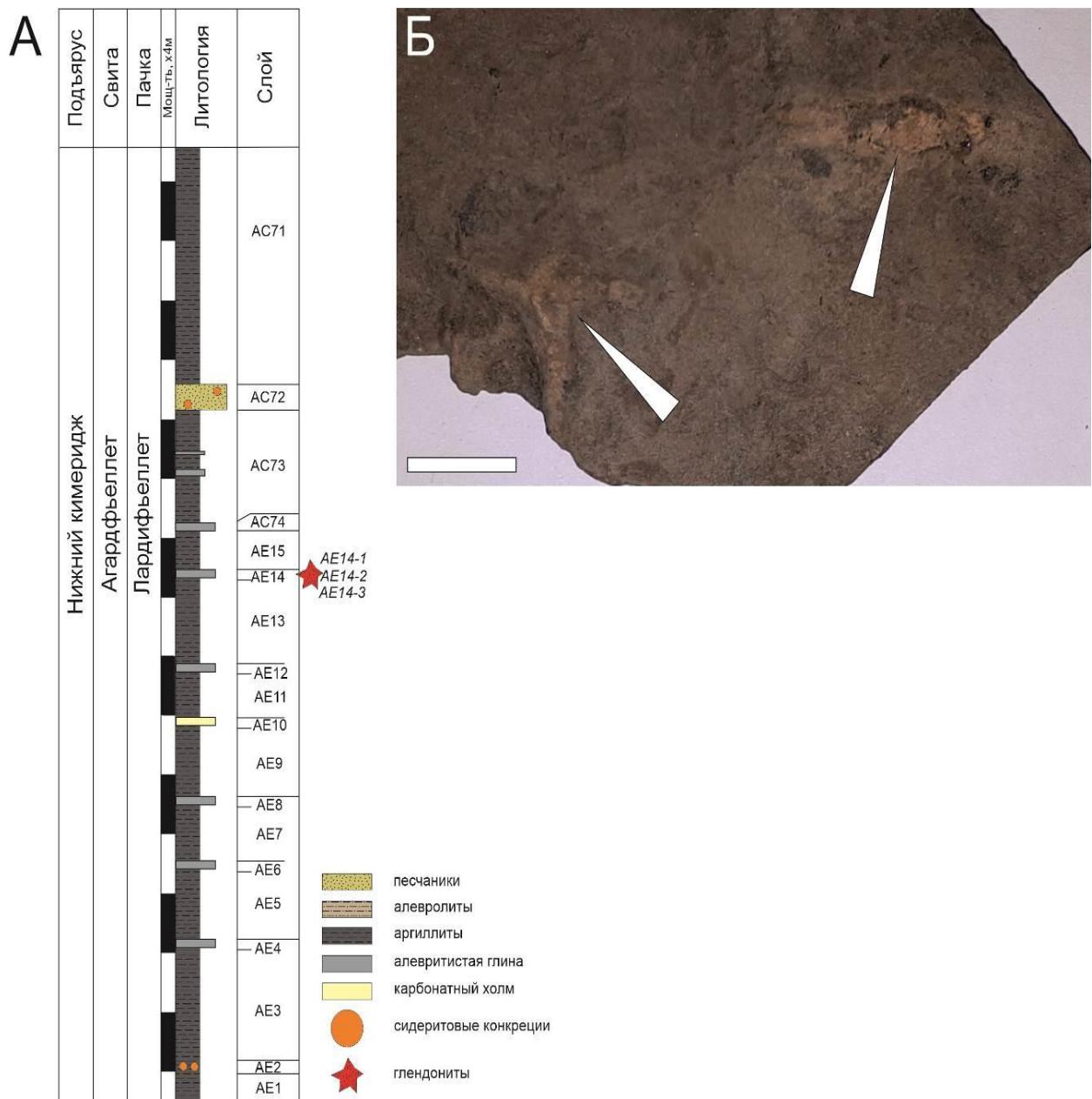


Рис. 4.5. А – литологическая колонка разреза Миклегардфьеллете (Rogov 2010, 2014; Vasileva et al., 2024); Б – скол породы, вмещающей глендониты, масштаб – 1 см.

*Скважины арх. Шпицберген*

Скважины Dh-2 – Dh-5 на Шпицбергене были пробурены вблизи г. Лонгйир.

Бурение этих скважин является частью проекта для связывания CO<sub>2</sub> (Braathen et al., 2010). Найдены глендониты были отмечены на колонках в статье Грундваг и др., 2019 (Grundvåg et al., 2019), но изучены не были.

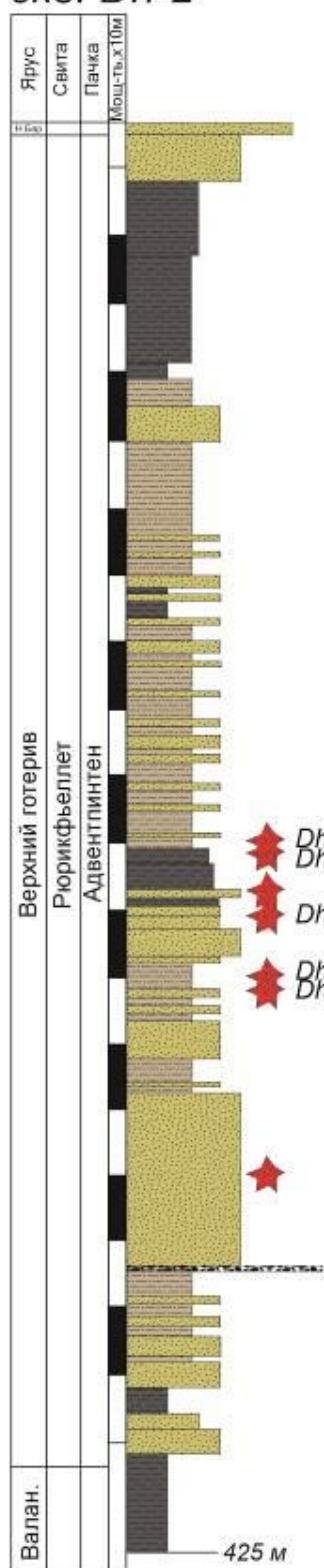
1. Скважина Dh-2 пробурена вблизи разреза Дорога в Аэропорт. Здесь вскрыты валанжин-аптские отложения мощностью ≈420 м, представленные переслаивающимися аргиллитами, алевролитами и песчаниками с прослойми конгломератов. Всего были установлены пять глендонитовых уровней на глубинах 321.95, 322.9, 332.7, 342.95 и 344.7 метров. Псевдоморфозы представляют собой звездчатые сростки ≈2.5 см в диаметре (Рис. 4.6), возраст – верхнеготеривский. Глендониты приурочены к аргиллитам и алевролитам, реже тонкозернистым песчаникам, для песчаников характерна линзовидная косая слоистость.

Скважины Dh-4 и Dh-5 расположены в 5 км от населенного пункта Лонгхир, в долине реки Адвентдален и вскрывают нижнемеловые валанжин-аптские отложения, мощностью ≈330 и ≈360 м, соответственно. Возраст отложений определен по диноцистам (Grundvag et al., 2019) и аммонитам (Rogov et al., 2023c; Vasileva et al., 2024) (рис. 4.6).

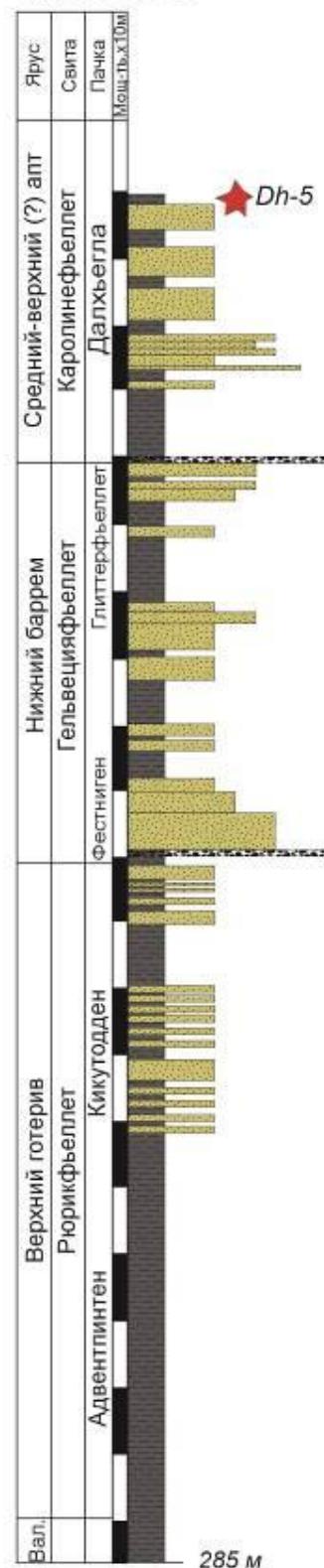
2. В скважине Dh-4 опробованный участок керна сложен тонкозернистыми песчаниками, алевролитами и аргиллитами, включающие сидеритовые конкреции и прослои грубозернистого песчаника; отложения умеренно биотурбированы, для песчаников характерны волнистая слоистость и линзовидная косая слоистость. Всего было установлено два глендонитовых уровня на глубинах 218 и 227.45 м. Найдены глендониты приурочены к отдельным аргиллитовым и алевролитовым прослойям. Глендониты представляют собой мелкие звездчатые сростки размером 1-3 см в диаметре. Возраст отложений – верхний готерив, определен по диноцистам (Grundvag et al., 2019) и аммонитам (Vasileva et al., 2024) (рис. 4.6).

3. Разрез скважины Dh-5 представлен в нижней части преимущественно слоистыми аргиллитами с прослойми алевролитов, в середине разреза наблюдается мощный песчаный прослой с конгломератами в основании; в верхней части разреза наблюдаются многочисленные песчаные прослои, перекрыты аргиллитами. Часто встречаются сидеритовые конкреции и горизонты. Характерны линзовидная, косоволнистая слоистость. Встречаются обломки раковин, иглокожие, белемниты и аммониты (Grundvag et al., 2019). Глендонит был найден на уровне 80 м, возраст вмещающих отложений средний-верхний(?) апт. Глендонит представляет собой зональный пирамидальный кристалл длиной 1.5 см (рис. 4.6).

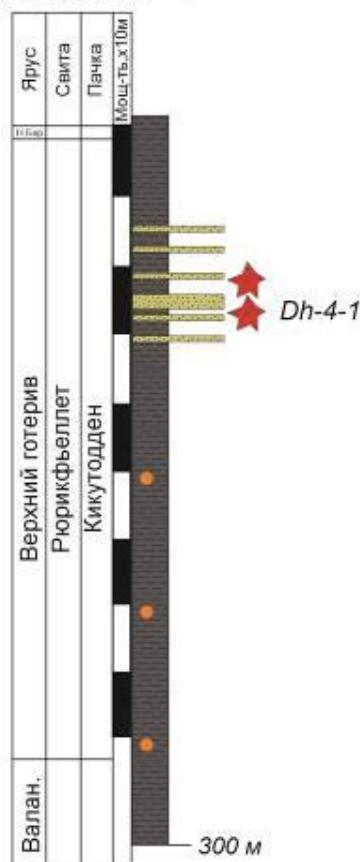
скв. Dh-2



скв. Dh-5



скв. Dh-4



конгломерат    песчаники    алевролиты    аргиллиты    глендониты    сидеритовые конкреции

Рис. 4.6. Литологические колонки скважин Dh-2, Dh-4, Dh-5 (Grundvag et al., 2019)

Скважины российской части баренцевоморского региона

Скважины Лудловская-1,2, Северо-Мурманская и Ледовая-1,2 пробурены в российском секторе шельфа Баренцева моря и вскрывают среднеюрские – нижнемеловые отложения. Выход керна небольшой, поэтому характеристика разрезов фрагментарная. Возраст отложений основан на находках фораминифер, диноцист и моллюсков (Mikhailova et al., 2021). Находки глендонитов приурочены к алевролитам, реже к черным сланцам и песчаникам.

1. Среднеюрские отложения представлены песчаниками, алевролитами и аргиллитами. Общая мощность среднеюрских отложений  $\approx$ 45-580 м. Возраст определен по микрофоссилиям и аммонитам (Mikhailova et al., 2021). Среднеюрские глендониты обнаружены на глубинах: 1592-1598 м в скважине Лудловская-1 (верхний бат), 1442-1443 м (келловей) и 1654 м (верхний байос-нижний бат) в скважине Лудловская-2, 1824-1830 и 1847-1851 м в скважине Ледовая-1 (верхний байос-нижний бат) (рис. 4.7). Глендониты представляют собой пирамидальные кристаллы длиной 0.9-2.5 см и звездчатыми сростками 0.9-2 см в диаметре (рис. 4.8).

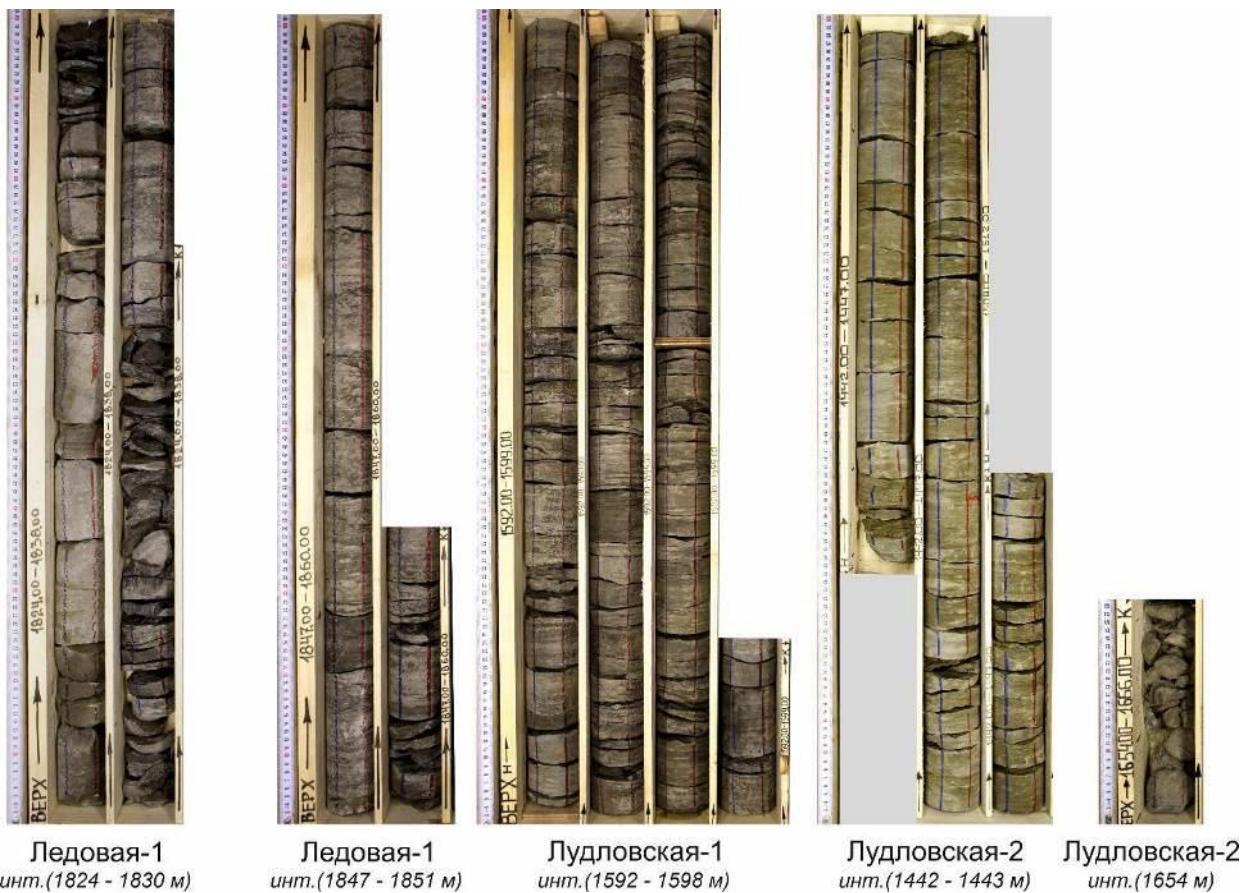


Рис. 4.7. Фото керна среднеюрских отложений (фото взято с сайта <https://kern.vnigni.ru>).

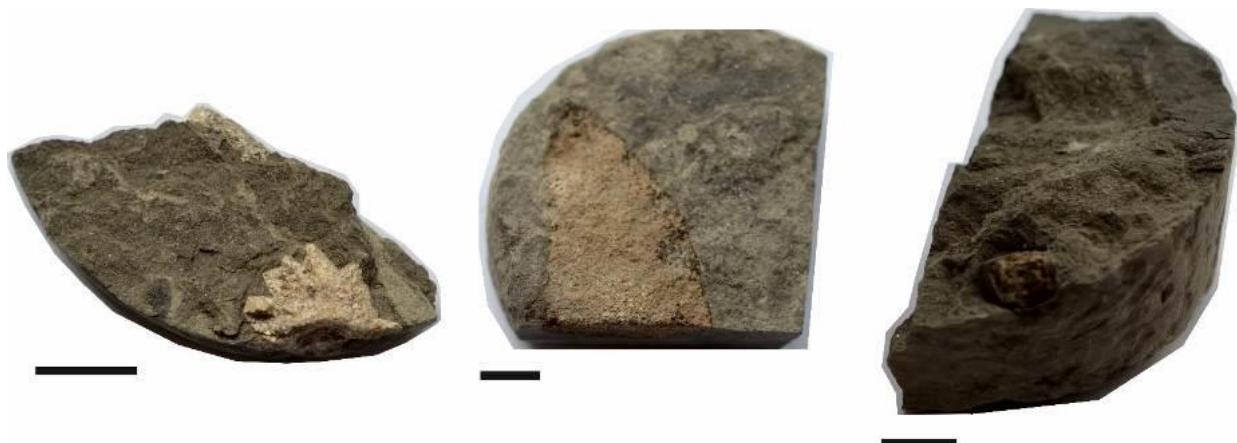
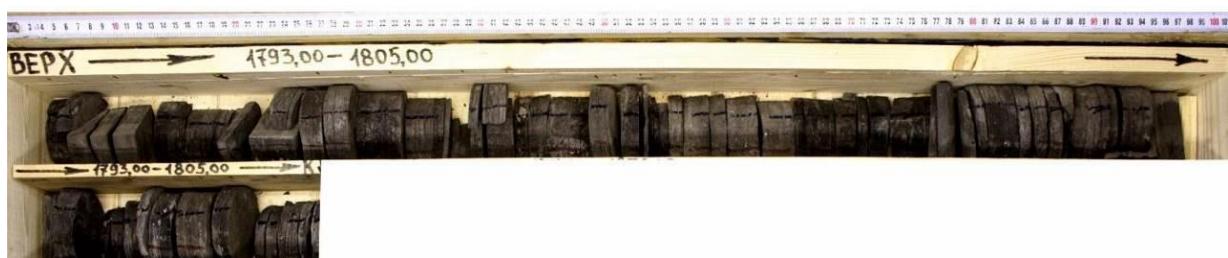


Рис. 4.8. Глендониты из скважин Лудловская-1, 2 и Ледовая-1, масштаб – 1 см.

2. Верхнеюрские отложения представлены оксфордскими песчаниками, алевролитами и черными сланцами, кимериджскими-волжскими черными сланцами общей мощностью 17-185 м. Верхнеюрские глендониты найдены в скважине Северо-Мурманская-1 на глубине 1793-1803 м, возраст псевдоморфоз – средне-верхневолжский (рис.4.9). Все глендониты представлены пирамидальными кристаллами 0.3-2.5 см в длину (рис. 4.10).



Северо-Мурманская-1  
инт.(1703 - 1803 м)

Рис. 4.9. Фото керна верхнеюрских отложений (фото взято с сайта <https://kern.vnigni.ru>).



Рис. 4.10. Глендониты из скв. Северо-Мурманская-1, масштаб – 1 см.

3. Нижнемеловые отложения представлены аргиллитами (рязань, валанжин,

готерив) с прослойками алевролитов и песчаников. Мощность отложений 35-1000 м. Глендониты обнаружены на глубине 1237-1242 м в скважине Ледовая-2, возраст вмещающих отложений - верхний баррем-нижний апт (рис.4.11). Всего здесь было обнаружено два образца: пирамидальный кристалл длиной 1.1 см и звездчатый сросток диаметром 1.3 см.



**Ледовая-2**  
инт.(1237 - 1242 м)

Рис. 4.11. Фото керна нижнемеловых отложений (фото взято с сайта <https://kern.vnigni.ru>).

## Глава 5. Результаты исследований

### 5.1. Вмещающие породы и морфология глендонитов

Найдены изученных глендонитов приурочены преимущественно к тонкозернистым породам: юрские глендониты чаще встречаются в аргиллитах (18 из 24 штук), реже в алевролитах (6 из 24 штук), в то время как меловые глендониты обнаружены в алевролитах (79 из 155 штук), чуть реже в песчаниках (27 из 155 штук) и аргиллитах (34 из 155 штук) (рис. 5.1.1). Полученные нами данные о приуроченности находок глендонитов к отложениям с различным литологическим составом согласуются с опубликованными на данный момент сведениями о глендонитах по миру. Из этих данных следует, что и юрские, и меловые глендониты приурочены к песчаникам, алевролитам и аргиллитам (Rogov et al., 2023).

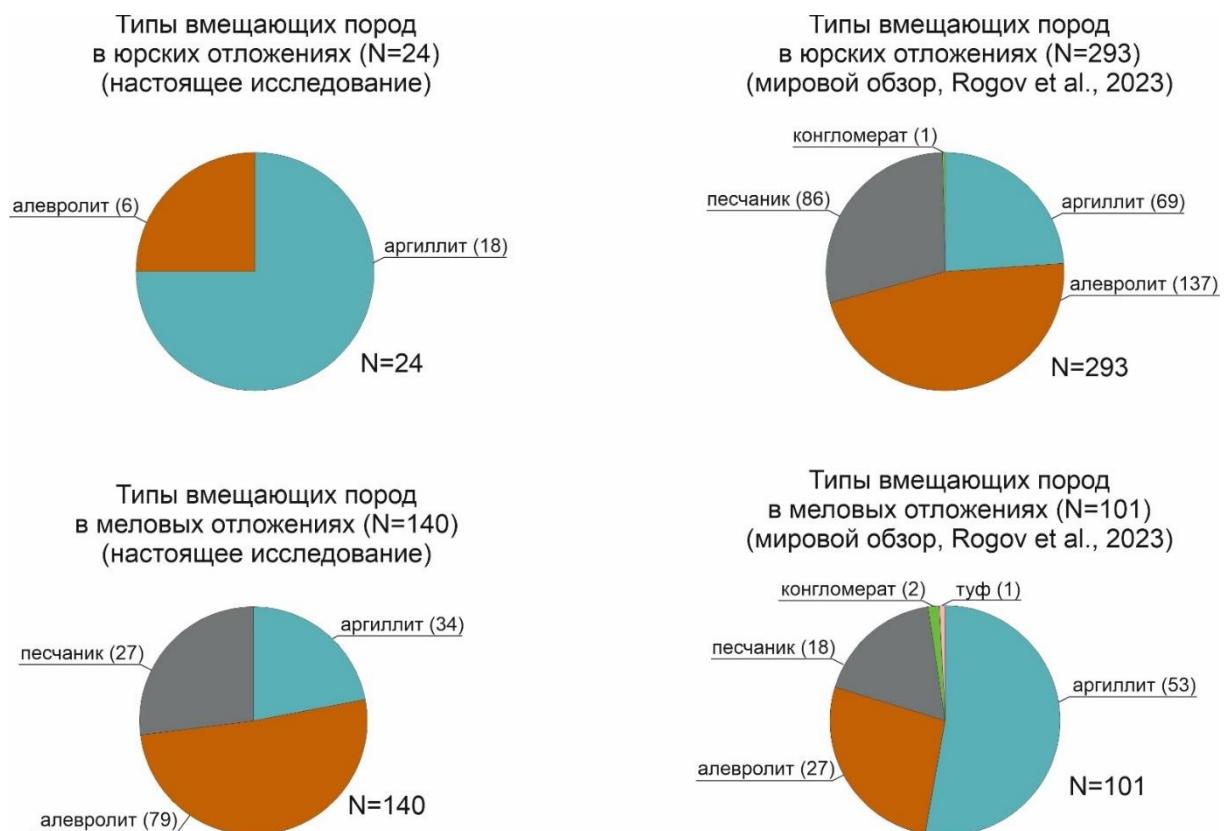


Рис. 5.1.1. Распределение среднеюрских-нижнемеловых глендонитов по вмещающим породам.

В литературе различают следующие морфологические типы глендонитов: вытянутые агрегаты (single blades), звездчатые (stellate clusters), состоящие из 2-20 кристаллических сростков, сферические розетки (nearly spherical rosettes), которые состоят из >20 сростков, и «ананасоподобный» сросток (pineapple-like), у которого кристаллы растут в одном направлении (Grasby et al., 2017) (рис. 5.1.5.2).

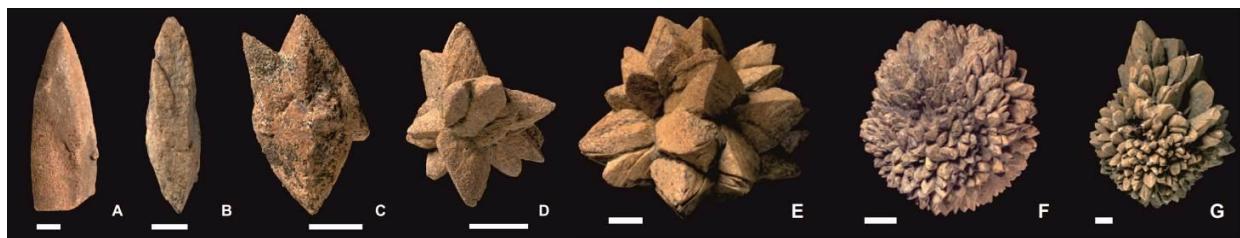


Рис. 5.1.2. Морфологические типы глендонитов (по Grasby et al., 2017): А – В: пирамидальные (single blades); С – Е: звездчатые сростки (stellate clusters); F – сферические розетки (nearly spherical rosettes); G - «ананасоподобный» сросток (pineapple-like). Масштаб – 1 см.

Изученные глендониты представляют собой вытянутые агрегаты и звездчатые агрегаты, до 3 см в длину и 4 см в диаметре, бело-желтоватого, коричневого цветов. Внешняя поверхность глендонитов преимущественно пористая, в то время как внутри они довольно плотные. Глендониты зачастую встречаются группами в узких стратиграфических интервалах: один уровень на разрезе – один морфотип, но встречаются и исключения, когда на одном уровне встречаются и пирамидальные кристаллы, и звездчатые конкреции. В разрезе Дорога в Аэропорт (Шпицберген) породы вымываются талыми водами, поэтому вместо псевдоморфоз обнаруживаются их отпечатки, иногда с частично сохранившимся карбонатным веществом. Основные морфологические типы изученных глендонитов представлены на рис. 5.1.3.

По особенностям внутренней структуры глендониты могут быть подразделены на однородные и макрозональные (т.е. зональность различается глазом): у глендонитов с однородной структурой ядро и внешние оторочки не различаются, в то время как у зональных наблюдаются отчетливые одно – два ядра и одна – четыре чередующиеся светло-желтые и янтарные внешние оторочки (рис. 5.1.4). Вмещающие породы примыкают к лучам кристалла, либо «смяты» при облегании псевдоморфоз.

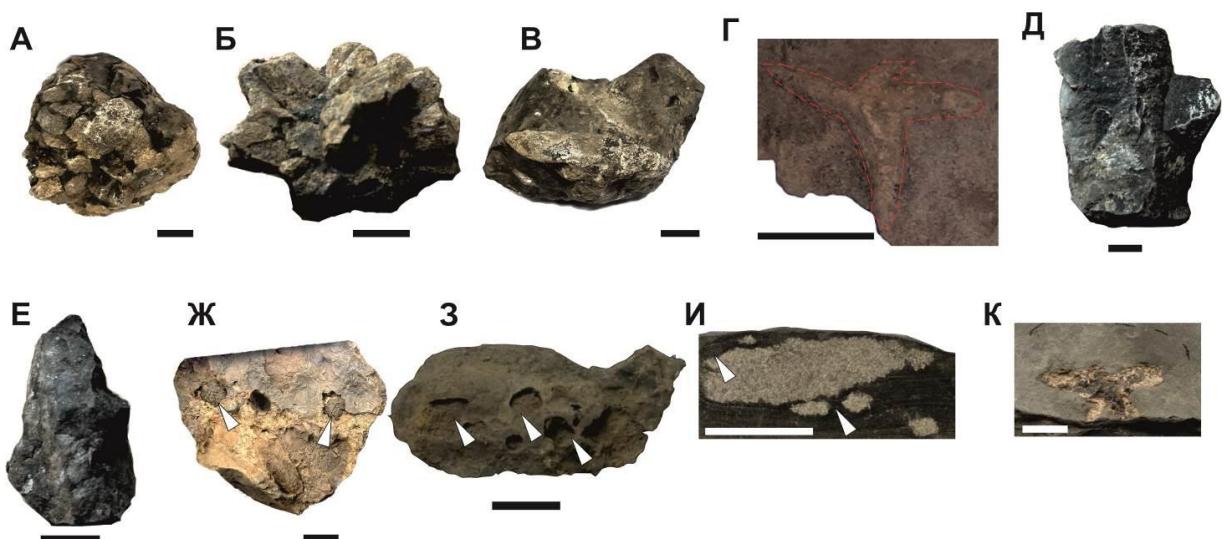


Рис. 5.1.3. Морфологические типы изученных глендонитов (масштабная линейка 1 см): А – звездчатый сросток, образец AR-1 (апт, о-в Западный Шпицберген, разрез Дорога в Аэропорт); Б – звездчатый сросток, образец Я-14 (верхний готерив, о-в Западный Шпицберген, разрез Янусфьеллет); В – звездообразный сросток, образец AR-4 (апт, Шпицберген, разрез Аэропорт); Г – звездчатый сросток (обведен красным пунктиром), образец Ae-14 (нижний кимеридж, о-в Западный Шпицберген, разрез Миклегардфьеллет); Д – звездчатый агрегат, образец Я-12 (верхний готерив, о-в Западный Шпицберген, разрез Янусфьеллет); Е – вытянутый агрегат (или обломок крупного звездчатого сростка?), образец F-3 (верхний готерив, о-в Западный Шпицберген, разрез Фестнинген); Ж – выщелоченные псевдоморфозы с частично сохранившимся веществом во вмещающей породе (показаны стрелками), образец AR-7 (апт, о-в Западный Шпицберген, разрез Аэропорт); З – отпечатки полностью растворенных глендонитов (показаны стрелками) образец AR-7 (апт, о-в Западный Шпицберген, разрез Аэропорт); И – вытянутый агрегат, образец См-1-8, вмещающая порода вокруг глендонита «смята» (показано белыми стрелками) (средняя волга, Баренцево море, скв. Северо-Мурманская-1); К – звездчатый сросток с отчетливым плотным янтарным ядром и пористой внешней оторочкой, образец Л-1-2 (верхний бат, Баренцево море, скв. Лудловская-1).

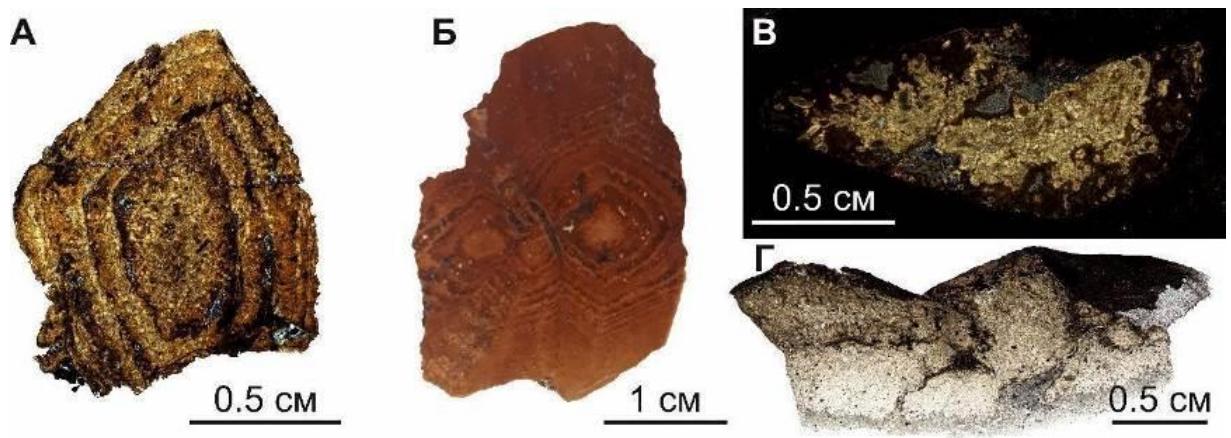


Рис. 5.1.4. Внутреннее строение глендонитов: А – макрозональный глендонит с отчетливым ядром и миллиметровыми оторочками, образец Лед-2-1 (верхний баррем-нижний апт, Баренцево море, скв. Ледовая-2); Б – макрозональный глендонит с отчетливыми ядрами и миллиметровыми оторочками, образец Я-12-3 (верхний готерив, о-в Западный Шпицберген, разрез Янусфьеллет); В – вытянутый кристалл, в котором наблюдаются взаимоотношения плотного ядра и пористой оторочки, образец Л-1-2 (верхний бат, Баренцево море, скв. Лудловская-1); Г – однородный незональный глендонит, образец Dh-4-1 (верхний готерив, о-в Западный Шпицберген, скв. Dh-4).

Морфологические типы изученных глендонитов неоднородно распределены в геологической летописи. Вытянутые агрегаты чаще всего наблюдались в юрских отложениях, нежели в меловых (20 и 54 штуки соответственно). Звездчатые сростки, наоборот, преобладают в мелевых отложениях, чем в юрских (101 и 4 штуки соответственно) (Рис. 5.1.5).



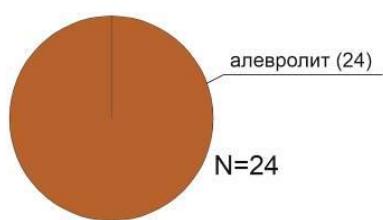
Рис. 5.1.5. Распределение морфологических типов глендонитов во времени (данные приведены для настоящего исследования).

Среди изученных глендонитов не устанавливается отчетливой связи между морфологическим типом и вмещающей породой: большая часть вытянутых агрегатов и

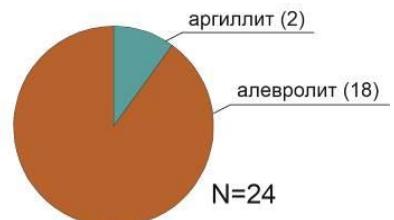
звездчатых сростков были обнаружены в алевролитах. Среди изученных разрезов меловые отложения имеют более разнообразный литологический состав, чем юрские, в меловых толщах кроме алевролитов звездчатые сростки были найдены примерно в равном количестве в аргиллитах и песчаниках (рис. 5.1.6).

Морфология глендонитов считается одним из диагностических признаков псевдоморфоз (Schultz et al., 2025). Хотя характерные узоры (лестничная структура / наконечники) на гранях утрачены, рассматриваемые карбонатные образования имеют ромбовидное сечение и сходство искривлений кристаллов, что дает основание отнести их к глендонитам.

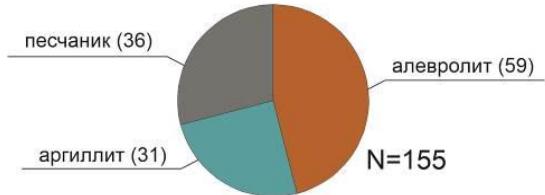
Звездчатые сростки в юрских отложениях



Вытянутые агрегаты в юрских отложениях



Звездчатые сростки в меловых отложениях



Вытянутые агрегаты в меловых отложениях

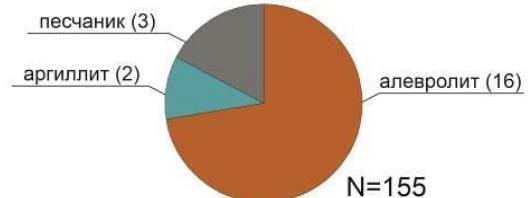


Рис. 5.1.6. Распределение морфологических типов глендонитов по вмещающим породам (данные приведены для настоящего исследования).

## 5.2 Петрографические и катодолюминесцентные исследования

Верхний байос-нижний бат (скв. Ледовая-1 и Лудловская-2, Баренцево море, обр. L-2-3)

Этот стратиграфический интервал охарактеризован глендонитами из скважин Ледовая-1 и Лудловская-2. Валовый минералогический анализ показал, что образцы сложены кальцитом с примесями кварца, слюды (мусковит?) и каолинита (для образков скв. Ледовая-1). В катодолюминесценции по типу свечения выделяются два типа кальцита (рис. 5.2.1.). Первый тип кальцита (Cal1), 15-20%, сконцентрирован, в основном, в центральной части звездчатой псевдоморфозы, реже в лучах. Кристаллы беловато-желтого, желтого цвета, со слабо выраженной зональностью, неправильной формы, размером до 0.2 мм; КЛ-свечение неоднородное темно-буровое с темно-оранжевым формирует слабо выраженную зональность, внешние границы кристаллов корродированы. Второй тип кальцита (Cal2) занимает от 80 до 90% от общего объема псевдоморфозы, кристаллы блочны, светло-желтого цвета, размером 0.05-0.2 мм; КЛ-свечение оранжевое. Кальцит второго типа «запечатывает» кристаллы первого типа.

Глендониты из скв. Ледовая-1 плотные, поры заполнены блочным кальцитом (Cal3), размером  $\approx 0.02$  мм, КЛ-свечение буровато-оранжевое; на долю этой генерации приходится  $\approx 3-5\%$  объема глендонитов.

Глендониты из скв. Лудловская-2 пористые, поры незаполненные. На одном участке можно наблюдать взаимоотношения глендонита и вмещающей породы: осадок незначительно деформирован, что указывает на рост псевдоморфозы в нелитифицированном осадке.

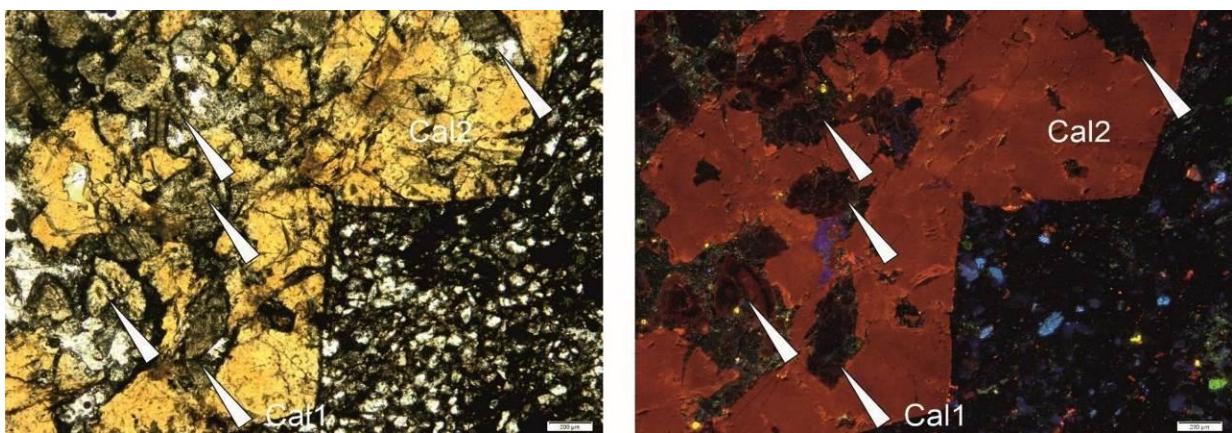


Рис. 5.2.1. Фотография шлифа L-2-3 (скв. Лудловская-2, верхний байос-нижний бат) в проходящем свете (слева) и в КЛ-свечении (справа). На фотографиях изображены два типа кальцита: Cal1 – кальцит первого типа, КЛ-свечение зональное темно-буровое с темно-оранжевым; Cal2 – кальцит второго типа, КЛ-свечение оранжевое. Масштаб 0.2 мм.

Глендониты из скважины Ледовая-1 характеризуются зональной внутренней структурой (рис. 5.2.2- рис. 5.2.4). Количество генераций кальцита, их габитус, размер, КЛ-свечение такое же, как и в незональных глендонитах, отличается распределение типов кальцита первого и второго типов по псевдоморфозе. В центре звездчатого сростка наблюдается кальцит первого типа, границы ядра корродированы. Далее от центра к краю идут ритмично чередующиеся каемки, сложенные кальцитом второго типа.

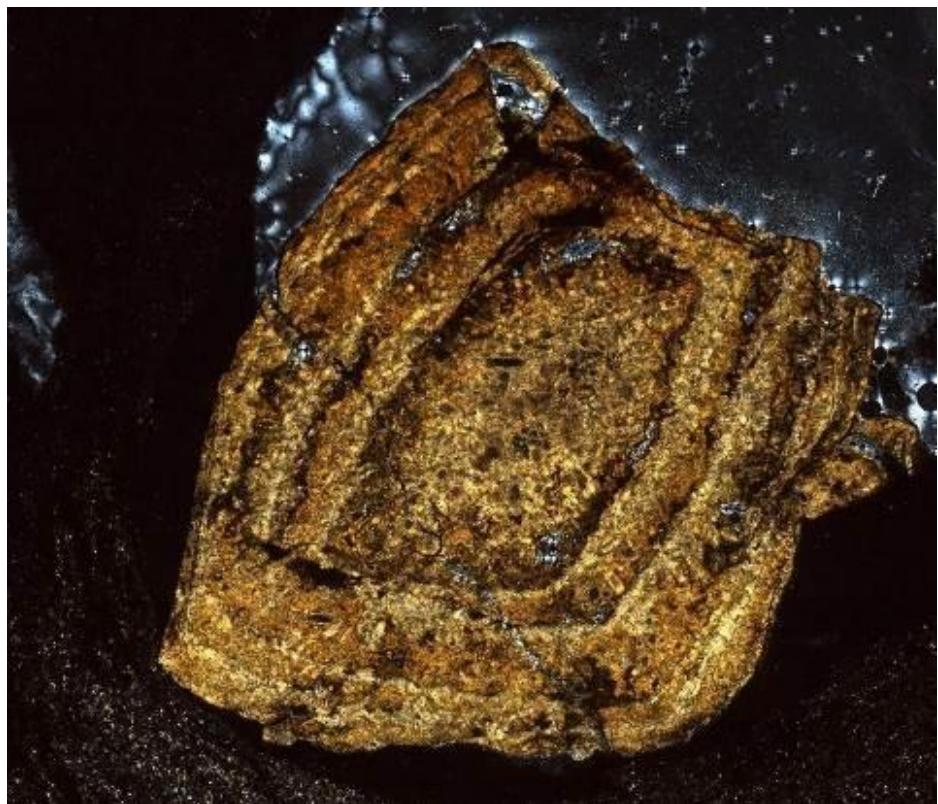


Рис. 5.2.2. Общий вид обр. Лед-1-2 (скв.Ледовая-1, верхний байос-нижний бат) в скрещенных николях. Глендонит характеризуется зональной внутренней структурой, масштабная линейка – 5 мм.

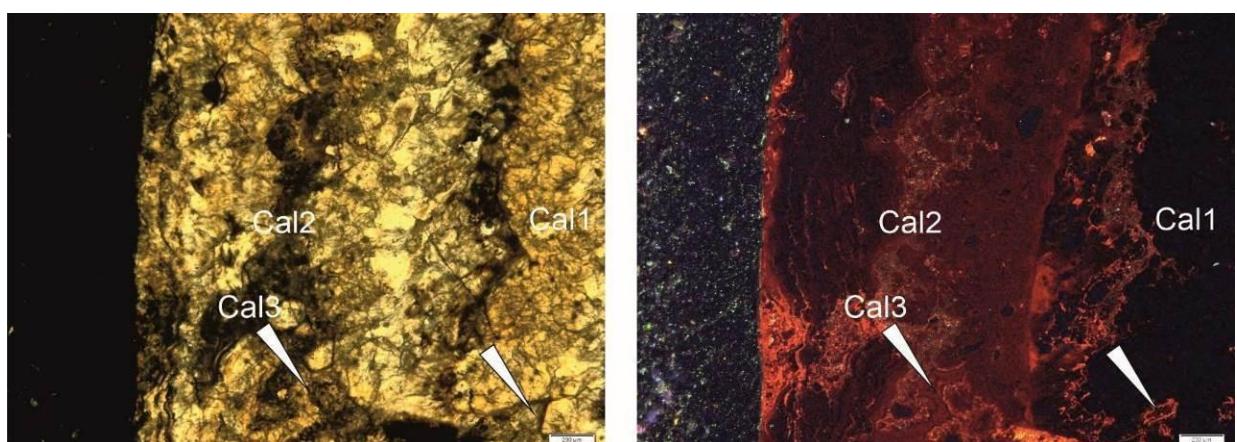


Рис. 5.2.3. Фотография шлифа Led-1-2 (скв.Ледовая-1, верхний байос-нижний бат) в проходящем свете (слева) и в КЛ-свечении (справа). Зональный глендонит: Cal1 –

кальцит первого типа, КЛ-свечение темно-бурое, почти черное; Cal2 – кальцит второго типа, КЛ-свечение бурое; Cal3 – кальцит третьего типа, КЛ-свечение буровато-оранжевое. Масштаб 0.2 мм.

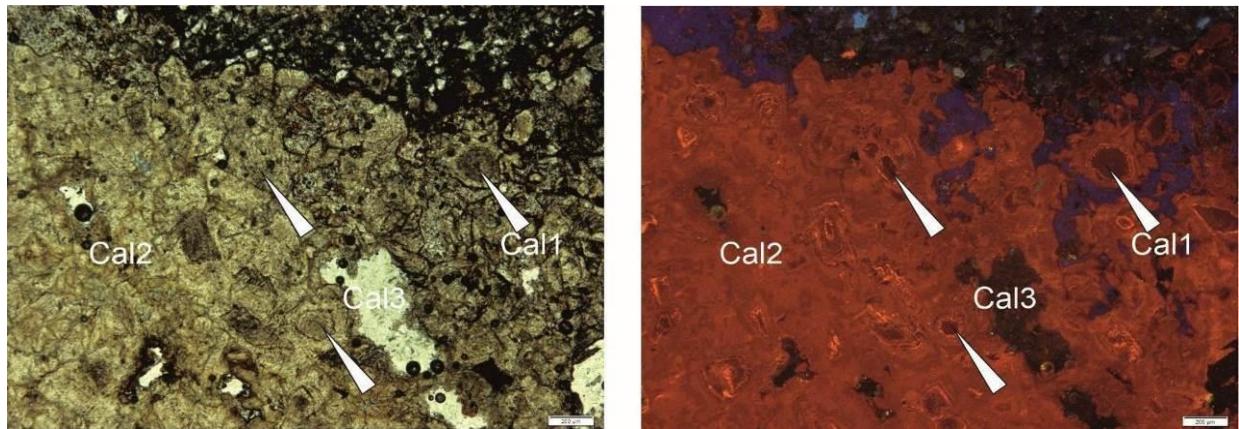


Рис. 5.2.4. Фотография шлифа Led-1-3 (скв. Ледовая-1, верхний байос-нижний бат) в проходящем свете (слева) и в КЛ-свечении (справа). Незональные глендониты: Cal1 – кальцит первого типа, зональный, изометричный, КЛ-свечение буровато-оранжевое; Cal2 – кальцит второго типа, КЛ-свечение оранжевое; Cal3 – кальцит третьего типа, КЛ-свечение буровато-оранжевое. Масштаб 0.2 мм.

#### *Верхний бат (скв. Лудловская-1, Баренцево море)*

Батские глендониты обнаружены в отложениях скважины Лудловская-1, Баренцево море, всего было отобрано 3 образца (рис. 5.2.5).

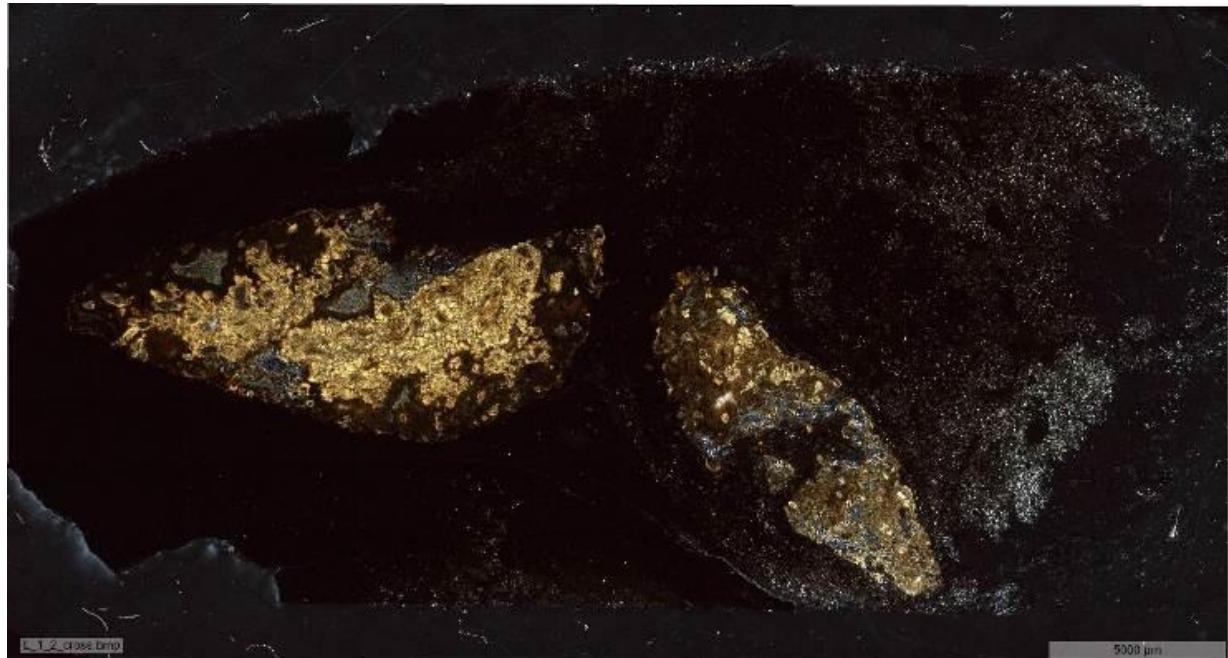


Рис. 5.2.5. Общий вид обр. Л-1-2 (скв. Лудловская-1, верхний бат) в скрещенных николях. Масштабная линейка – 5 мм.

Минералогический анализ показал, что глендониты сложены кальцитом с примесями кварца и каолинита. В КЛ микроскопе различается два типа кальцита. Первый тип кальцита (Cal1), 5-25%, желтоватого цвета с отчетливым ядром сероватого или коричневого цвета. Кристаллы удлиненные, таблитчатые, размером до 0.6 мм, хаотично распределены по псевдоморфозе; КЛ-свечение не наблюдается. Второй тип кальцита (Cal2), до 75%, бело-желтоватого, коричневого цвета. Кристаллы игольчатые, встречается чередование игольчатых и таблитчатых кристаллов (игольчатые наблюдаются вдоль кристаллов кальцита первого типа, таблитчатые – ближе к пустотам), размер кристаллов до 0.2 мм, КЛ-свечение зональное, оранжевое, ярко-оранжевое, темно-оранжевое. Глендонит пористый, в порах наблюдается Al-Si вещество, КЛ-свечение ярко-синее (р. 5.2.6- рис. 5.2.8).

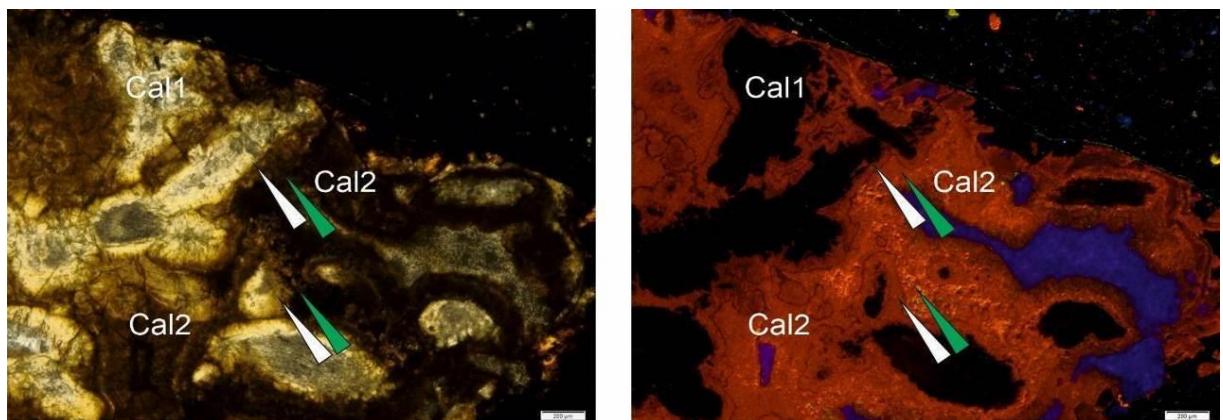


Рис. 5.2.6. Фотография шлифа L-1-2 (скв.Лудловская-1, верхний бат) в проходящем свете (слева) и в КЛ-свечении (справа). На фотографиях показаны два типа кальцита: Cal1 – первый тип кальцита, КЛ-свечение не наблюдается, Cal2 – зональный кальцит, тип свечения от оранжевого до ярко-оранжевого: игольчатый кальцит (белые стрелки). Масштаб 0.2 мм.

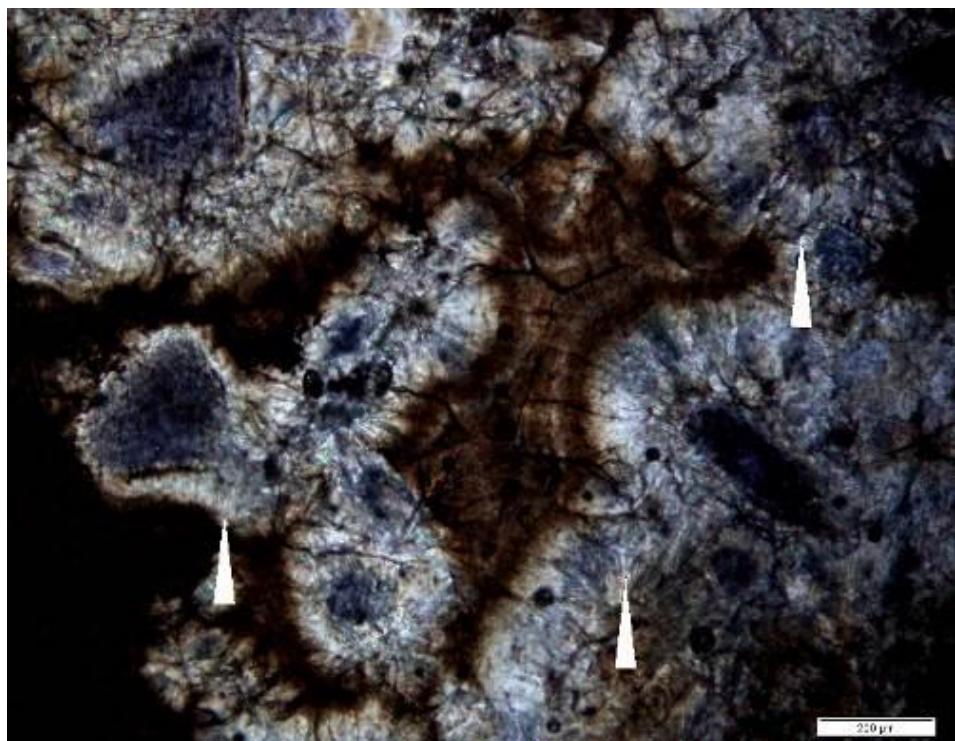


Рис. 5.2.7. Фотография шлифа L-1-2 (скв.Лудловская-1, верхний бат) в проходящем свете, белыми стрелками показаны игольчатые кристаллы. Масштаб 0.2 мм.

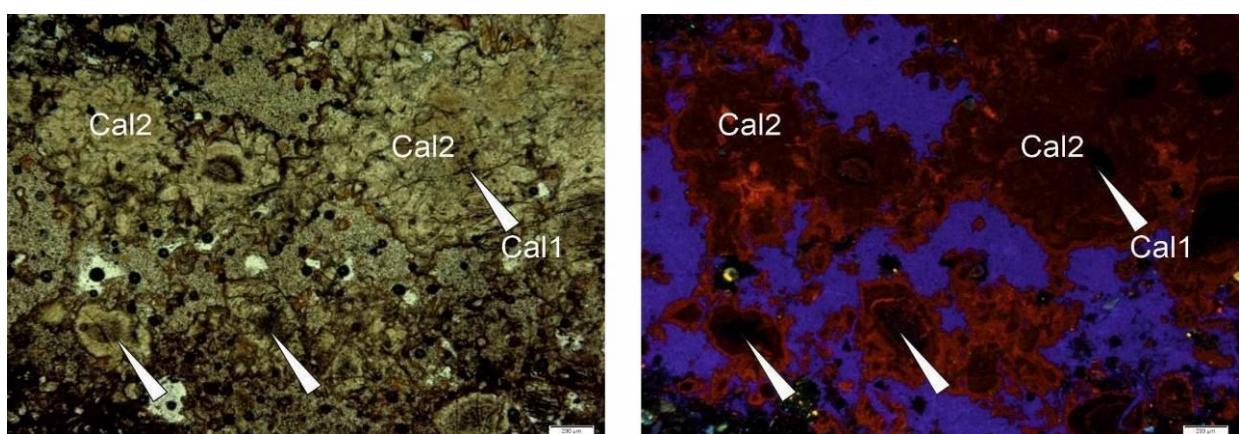


Рис. 5.2.8. Фотография шлифа L-1-3 (скв.Лудловская-1, верхний бат) в проходящем свете (слева) и в КЛ-свечении (справа). На фотографиях показаны два типа кальцита: Cal1 – первый тип кальцита, зональный, с отчетливым темно-коричневым ядром, КЛ-свечения нет; Cal2 – зональный кальцит, тип свечения от темно-оранжевого до ярко-оранжевого. Масштаб 0.2 мм.

### Келловей (скв. Лудловская-2, Баренцево море)

Келловейские глендониты были обнаружены в скважине Лудловская-2, Баренцево море. Всего было изучено 2 образца.

Минералогический анализ показал, что глендониты состоят из кальцита с примесями кварца; в образце Л-2-2 присутствует пирит, слюда (мусковит?), плагиоклаз, каолинит. Первый тип кальцита (Cal1), занимает ~10% объема псевдоморфозы, представляет собой изометричные, таблитчатые, удлиненные кристаллы зональные, с янтарным ядром и желтоватой оторочкой, размером до 0.05-0.1 мм, КЛ-свечение темно-буровое, почти черное. Границы ровные, кристаллы будто «плавают» в кальците второго типа. Второй тип кальцита (Cal2) занимает ~80% внутренней структуры, кристаллы радиально-лучистые, таблитчатые, размером 0.1 мм, КЛ-свечение неоднородное, зональное от темно-коричневого до оранжевого. Третий тип кальцита (Cal3), занимает ~5% глендонита и заполняет поры, кристаллы блочные белого цвета, КЛ-свечение оранжевато-буровое (рис. 5.2.9).

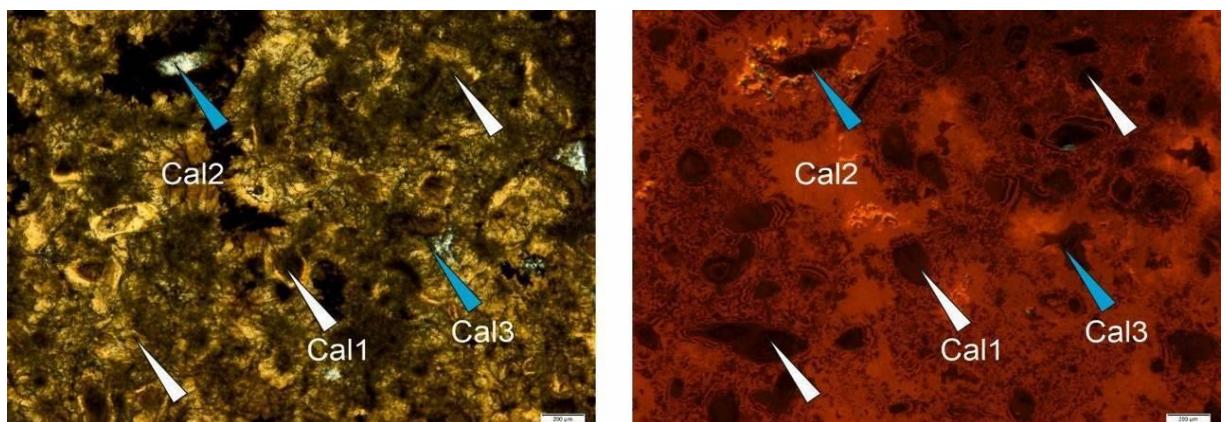


Рис. 5.2.9. Фотография шлифа L-2-1 (скв.Лудловская-2, келловей) в проходящем свете (слева) и в КЛ-свечении (справа). На фотографии изображены три типа кальцита: Cal1 – КЛ-свечение темно-буровое, почти черное; Cal2 – второй тип кальцита, КЛ-свечение неоднородное, зональное от темно-коричневого до оранжевого; Cal3 – третий тип кальцита, КЛ-свечение оранжевато-буровое. Масштаб 0.2 мм.

### Нижний кимеридж (р-з Миклегардфьеллет, о-в Западный Шпицберген)

Глендониты сложены доломитом и кварцем, образующим мозаичную структуру. Кристаллы доломита янтарного цвета, неправильной формы, размером 0.2 мм, КЛ-свечение отсутствует. Зерна кварца размером до 0.6 мм, характеризуется едва заметным синим КЛ-свечением (рис. 5.2.10).

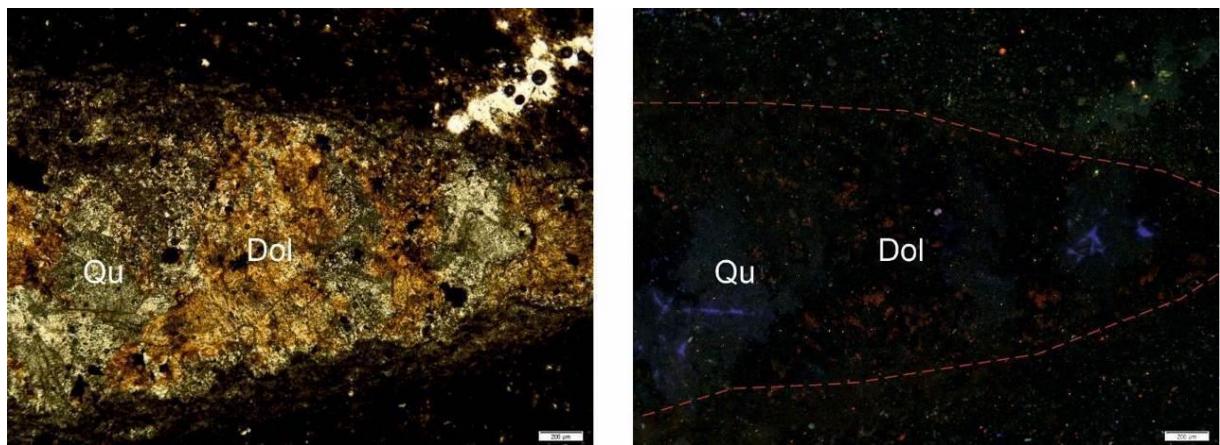


Рис. 5.2.10. Фотография шлифа Ae-14-2 (разрез Миклегардфьеллет, нижний кимеридж) в проходящем свете (слева) и в КЛ-свечении (справа). Dol – доломит, КЛ-свечение преимущественно отсутствует, Qu – кварц, КЛ-свечение едва различимое, синее; красный пунктир – границы кристалла псевдоморфозы. Масштаб 0.2 мм.

*Средняя волга (скв. Северо-Мурманская-1, Баренцево море)*

Средневолжские глендониты были отобраны в скважине Северо-Мурманская-1, Баренцево море (Рис. 5.2.11). Минералогический анализ показал, что глендониты сложены кальцитом, с примесями кварца, доломита, сидерита, пирита, марказита, слюды, плагиоклаза, каолинита и гипса. В КЛ выделяются два типа кальцита. Первый тип кальцита (Cal1) занимает ~55% псевдоморфозы, кристаллы удлиненные, таблитчатые, игольчатые желтоватого, темно-желтого, коричневого цветов, иногда зональные, размером до 1 мм; КЛ-свечение отсутствует. Границы ровные, между ними кальцит второго типа. Второй тип кальцита (Cal2) занимает ~23% внутреннего объема глендонитов, представлен кристаллами неправильной формы белого цвета размером около 0,025 мм, КЛ-свечение оранжевое (рис. 5.2.12- рис. 5.2.13).



Рис. 5.2.11. Фотография Sm-1-4 (скв. Северо-Мурманская-1, средняя волга) в

скрещенных николях. Масштаб – 5 мм.

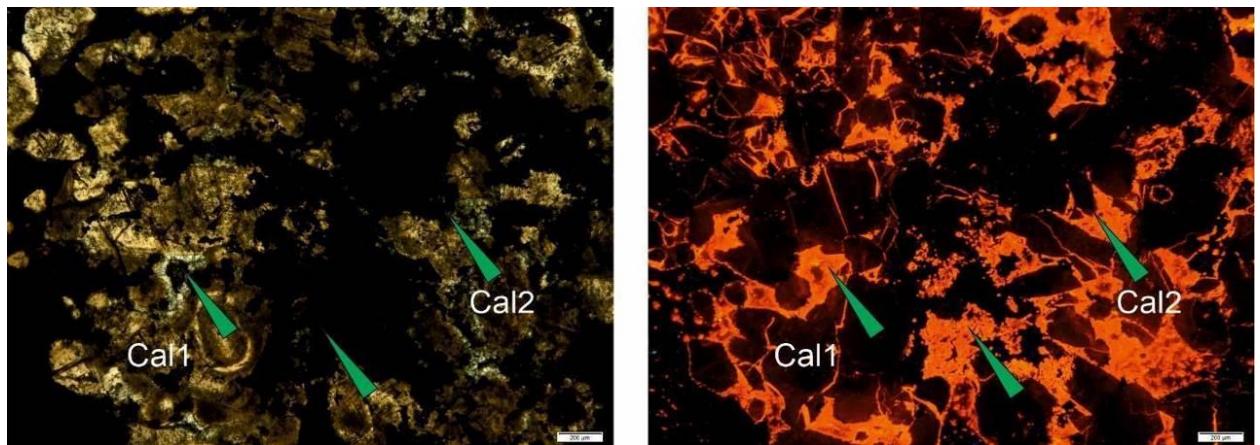


Рис. 5.2.12. Фотография шлифа Sm-1-1 (скв. Северо-Мурманская-1, средняя волга) в проходящем свете (слева) и в КЛ-свечении (справа). На фотографиях показаны два типа кальцита: Cal1 – кальцит первого типа, КЛ-свечение отсутствует; Cal2 – кальцит второго типа, КЛ-свечение оранжевое. Масштаб 0.2 мм.

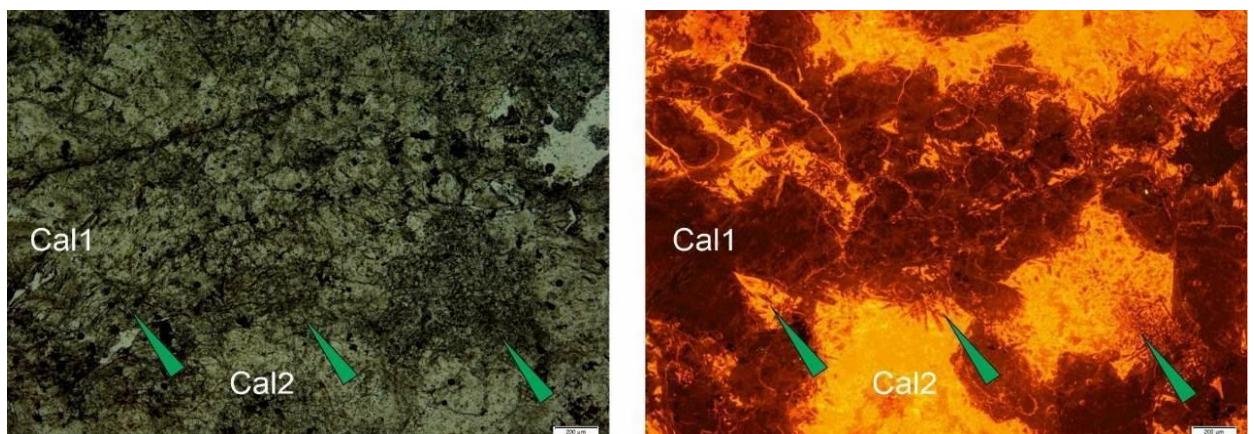


Рис. 5.2.13. Фотография шлифа Sm-1-4 (скв. Северо-Мурманская-1, средняя волга) в проходящем свете (слева) и в КЛ-свечении (справа). На фотографиях показаны два типа кальцита: Cal1 – кальцит первого типа, КЛ-свечение отсутствует; Cal2 – кальцит второго типа, зелеными стрелками показан игольчатый кальцит, КЛ-свечение оранжевое. Масштаб 0.2 мм.

*Верхний готерив (разрезы Фестнинген, Янусфельлет, скважины Dh-2, Dh-4, о-в Западный Шпицберген)*

Верхнеготеривские глендониты были найдены в разрезах Фестнинген и Янусфельлет, скважинах Dh-2 и Dh-4, о-в Западный Шпицберген, всего – 42 образца (18, 17, 5 и 2, соответственно). Глендониты из разреза Янусфельлет и по одному образцу из разреза Фестнинген и скв. Dh-2 характеризуются макрозональным строением. При этом в некоторых образцах (Я-12-1, Я-12-3) в центральной части псевдоморфозы наблюдается два ядра, глендониты из скважин Dh-2 и Dh-4 – незональные.

Минералогические исследования показали, что все образцы сложены кальцитом и отличаются только примесями. В глендонитах из разреза Янусфельлет встречаются примеси кварца, пирита, плагиоклаза, каолинита, гипса и апатита; из разреза Фестнинген – кварц, слюда, плагиоклаз, каолинит, гипс, апатит; в скважине Dh-2 – кварц, слюда и каолинит; в Dh-4 – кварц и пирит. В КЛ различают три типа кальцита. Первый тип кальцита (Cal1), занимает ~25% псевдоморфозы, представлен таблитчатыми, удлиненными, неправильной формы кристаллами коричневатого цвета размером до 0.2 мм; КЛ-свечение темно-бурое, почти черное. В образцах из скважин КЛ-свечение зональное темно-бурое с ярко-оранжевым. Границы кристаллов зубчатые, неровные; сами кристаллы запечатаны кальцитом второго типа и хаотично распределены внутри глендонита. Кальцит второго типа (Cal2) занимает ~70% глендонита, радиально-лучистый, желтоватого цвета, размером около 0.2 мм; КЛ-свечение неоднородное зональное от темно-оранжевого до оранжевого. Третий тип кальцита (Cal3), занимает ~5% объема псевдоморфозы, представлен белыми, блочными кристаллами, заполняющими поровое пространство; КЛ-свечение бурое. Кроме кальцита в псевдоморфозах наблюдаются обломочные зерна кварца, неокатанные, размером 0.05 мм, КЛ-свечение синее (р+ис. 5.2.14 - рис. 5.2.17).

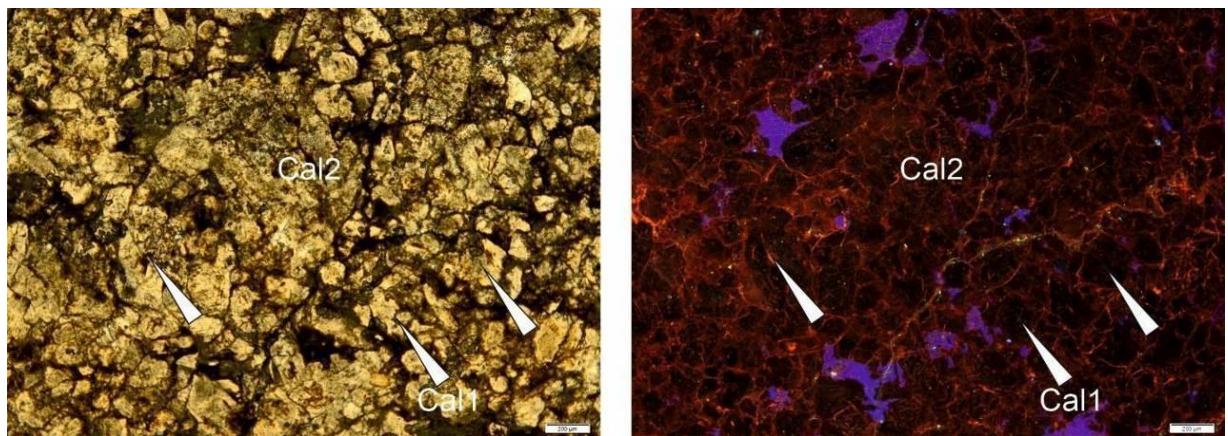


Рис. 5.2.14. Фотография шлифа J-15-2 (разрез Янусфьеллет, верхний готерив) в проходящем свете (слева) и в КЛ-свечении (справа). На фотографиях изображены два типа кальцита: Cal1 – кальцит первого типа, КЛ-свечение темно-буровое, почти черное; Cal2 – кальцит второго типа, КЛ-свечение темно-оранжевое. Масштаб 0.2 мм.

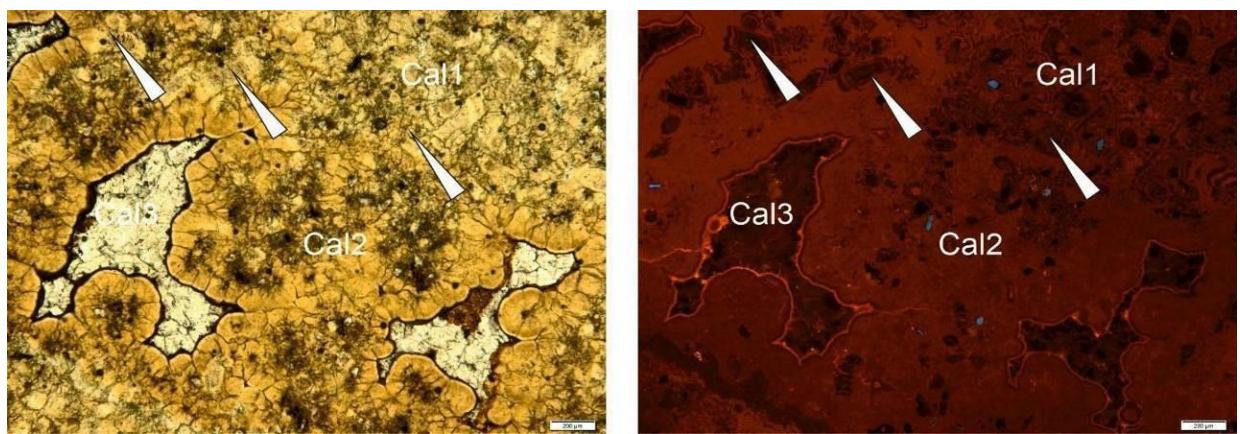


Рис. 5.2.15. Фотография шлифа J-13-1-2 (разрез Янусфьеллет, верхний готерив) в проходящем свете (слева) и в КЛ-свечении (справа). Глендонит сложен тремя типами кальцита: Cal1 – кальцит первого типа, КЛ-свечение темно-буровое, почти черное; Cal2 – кальцит второго типа, КЛ-свечение зональное оранжевое и ярко-оранжевое свечение; Cal3 – кальцит третьего типа заполняет поры, КЛ-свечение бурое. Масштаб 0.2 мм.

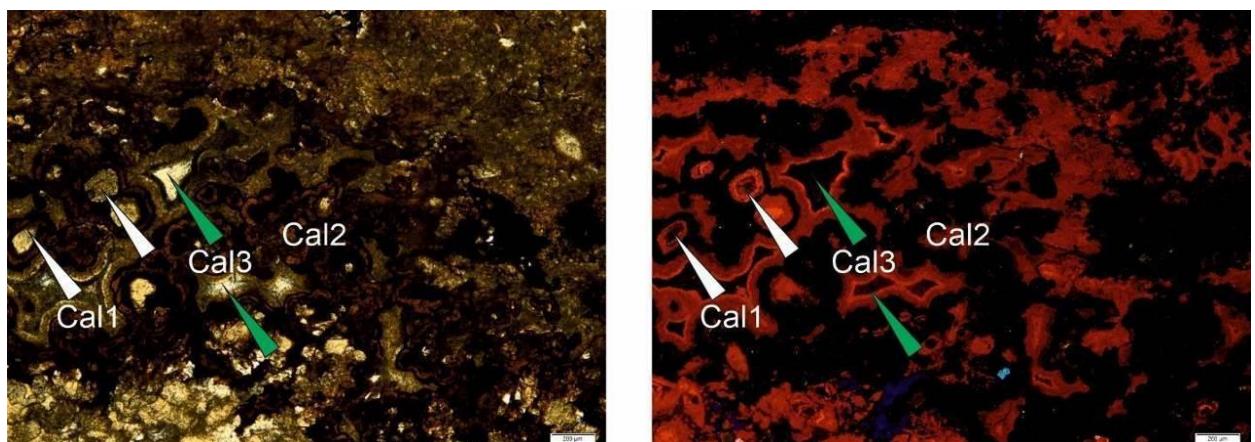


Рис. 5.2.16. Фотография шлифа Dh-2-4 (скв. Dh-2, верхний готерив) в проходящем свете

(слева) и в КЛ-свечении (справа). Глендонит состоит из трех типов кальцита: Cal1 – кальцит первого типа, зональное темно-буровое с ярко-оранжевым; Cal2 – кальцит второго типа, КЛ-свечение оранжевое; Cal3 – кальцит третьего типа заполняет поры, КЛ-свечение бурое. Масштаб 0.2 мм.

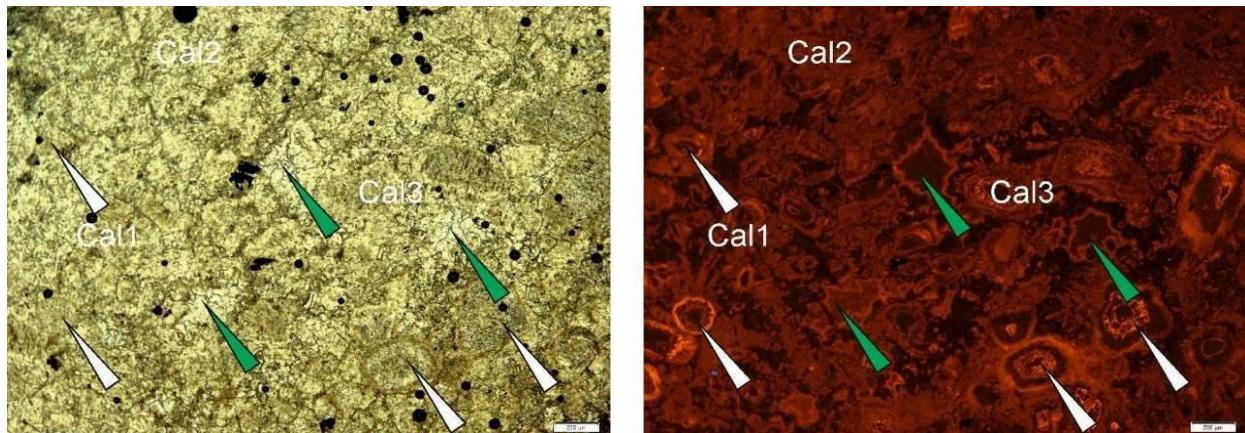


Рис. 5.2.17. Фотография шлифа Dh-4-1 (скв. Dh-4, верхний готерив) в проходящем свете (слева) и в КЛ-свечении (справа). На фотографиях изображены три типа кальцита: Cal1 – кальцит первого типа, зональное темно-буровое с ярко-оранжевым; Cal2 – кальцит второго типа, КЛ-свечение оранжевое; Cal3 – кальцит третьего типа заполняет поры, КЛ-свечение бурое. Масштаб 0.2 мм.

В КЛ видно, что зональность образована чередованием кальцита первого и второго типов (рис. 5.2.18) или только кальцитом второго типа с различным КЛ-свечением (рис. 5.2.19). Кальцит первого типа имеет светло-желтый цвет, кристаллы выстраиваются таким образом, что образуется ясно выраженная микрослоистость. Кальцит второго типа окрашен в коричневый цвет, КЛ-свечение ярко-оранжевое.

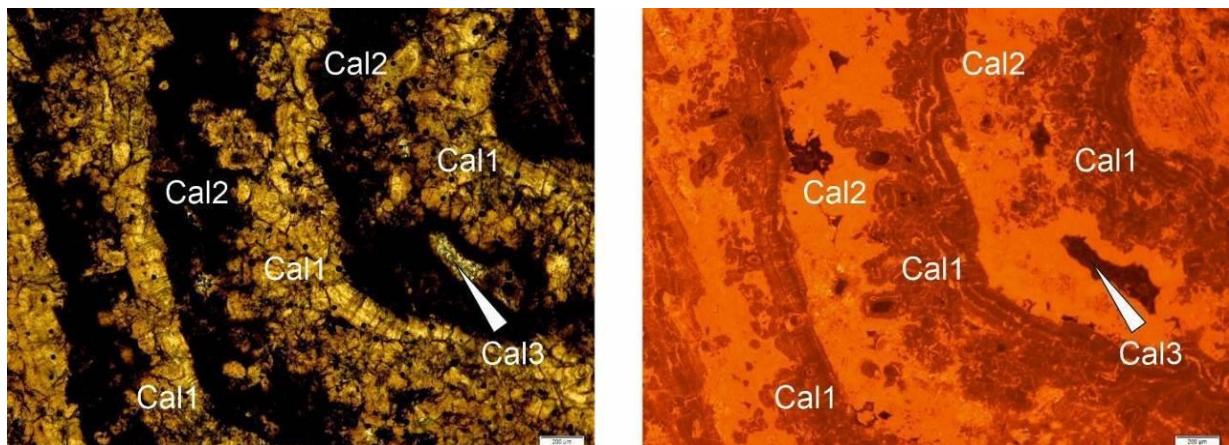


Рис. 5.2.18. Фотография шлифа F-3-1-1 (разрез Фестнинген, верхний готерив) в проходящем свете (слева) и в КЛ-свечении (справа). Макрозональный глендонит, зональность выражена чередованием кальцита первого (Cal1) и второго (Cal2) типов, в

порах Cal3 – кальцит третьего типа. Масштаб 0.2 мм.

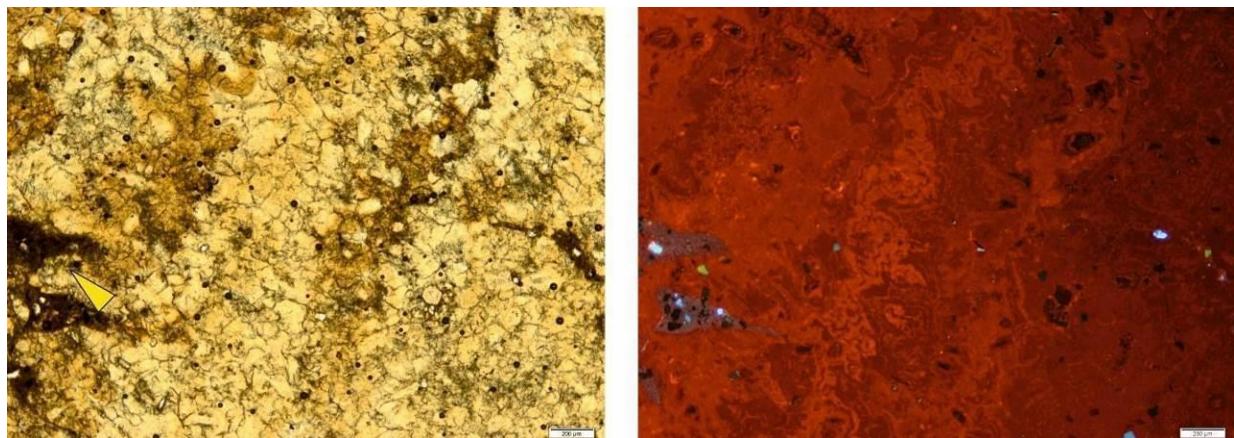


Рис. 5.2.19. Фотография шлифа J-13-1-2 (разрез Янусфьеллет, верхний готерив) в проходящем свете (слева) и в КЛ-свечении (справа). На фотографии изображен глендонит с зональной структурой, сложенный кальцитом второго типа, КЛ-свечение неоднородное зональное, от ярко-оранжевого до оранжевого. Масштаб 0.2 мм.

*Верхний баррем – нижний апт (скв. Ледовая-2, Баренцево море)*

Верхебарремские-нижнеаптские глендониты были обнаружены в скважине Ледовая-2, Баренцево море; всего 2 образца. Минералогический анализ показал, что глендониты сложены кальцитом, с включениями кварца и каолинита. В КЛ различается два типа кальцита. Кальцит первого типа (Cal1), занимает ~15% объема глендонита, представляет собой кристаллы неправильной формы белого цвета, КЛ-свечение отсутствует. Границы ровные, примыкают к кальциту второго типа, сами кристаллы окружены глинистым веществом, КЛ-свечение синее. Второй тип кальцит (Cal2) представлен блочными кристаллами темно-янтарного цвета, занимает ~75% внутреннего объема псевдоморфозы. На Al-Si вещество приходится ~10% псевдоморфозы, встречается в центральной части, КЛ-свечение синее (рис. 5.2.20).

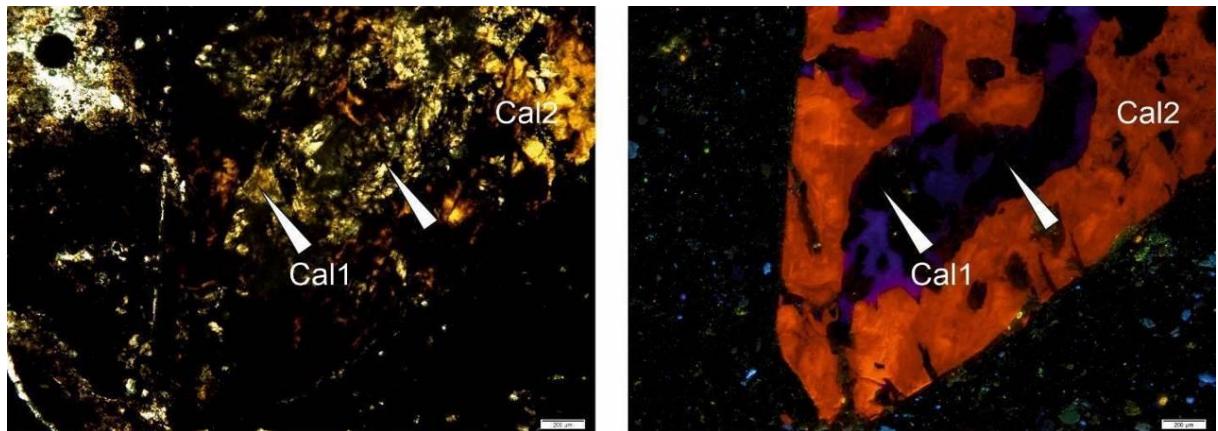


Рис. 5.2.20. Фотография шлифа Led-2-1 (скв.Ледовая-2, верхний баррем-нижний апт) в проходящем свете (слева) и в КЛ-свечении (справа). Глендониты сложены двумя типами

кальцита: Cal1- кальцит первого типа, Cal2 – кальцит второго типа, во внутренней части псевдоморфозы – Al-Si вещество (синее свечение). Масштаб 0.2 мм.

*Средний – верхний (?) апт (скв. Dh-5, о-в Западный Шпицберген)*

Средне-верхнеаптские (?) глендониты были отобраны в скважине Dh-5 и в отложениях разреза Дорога в Аэропорт, о-в Западный Шпицберген. Минералогический анализ показал, что глендониты сложены кальцитом с незначительными примесями каолинита, сидерита, пирита, гипса, апатита, плагиоклаза.

Глендониты из скв. Dh-5 сложены двумя типами кальцита. Первый тип (Cal1) занимает 5% объема псевдоморфозы, представлен удлиненными, неправильной формы кристаллами кальцита беловато-серого цвета, КЛ-свечение не наблюдается. Второй тип кальцита (Cal2) занимает 95% псевдоморфозы, это блочные кристаллы желтоватого цвета, КЛ-свечение темно-оранжевое. Кроме кальцита устанавливаются кристаллы пирита (КЛ-свечение отсутствует) и обломочные неокатанные зерна кварца размером 0.025 мм, КЛ-свечение синее (рис. 5.2.21 - рис. 5.2.22).

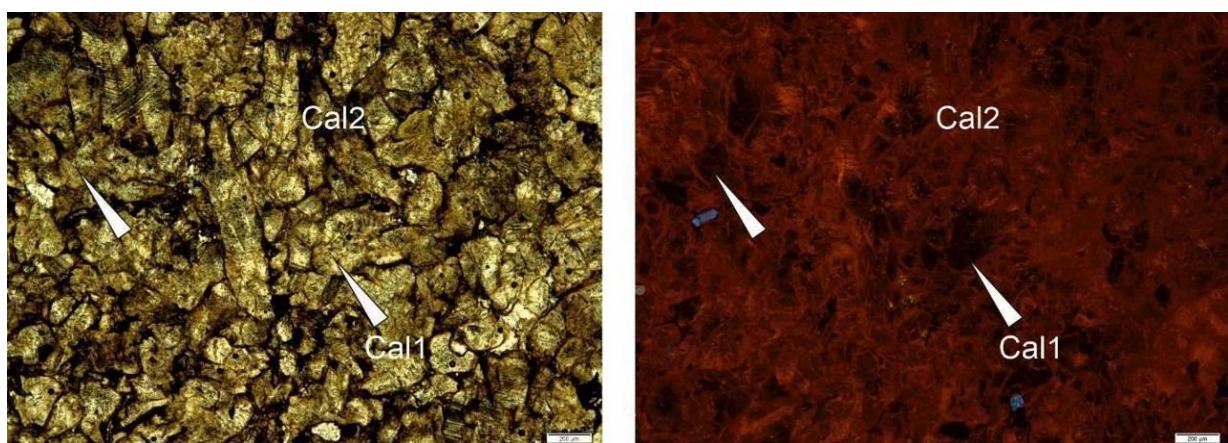


Рис. 5.2.21. Фотография шлифа Dh-5 (скв. Dh-5, средний-верхний(?) апт) в проходящем свете (слева) и в КЛ-свечении (справа). Глендониты сложены двумя типами кальцита: Cal1- кальцит первого типа, Cal2 – кальцит второго типа. Масштаб 0.2 мм.

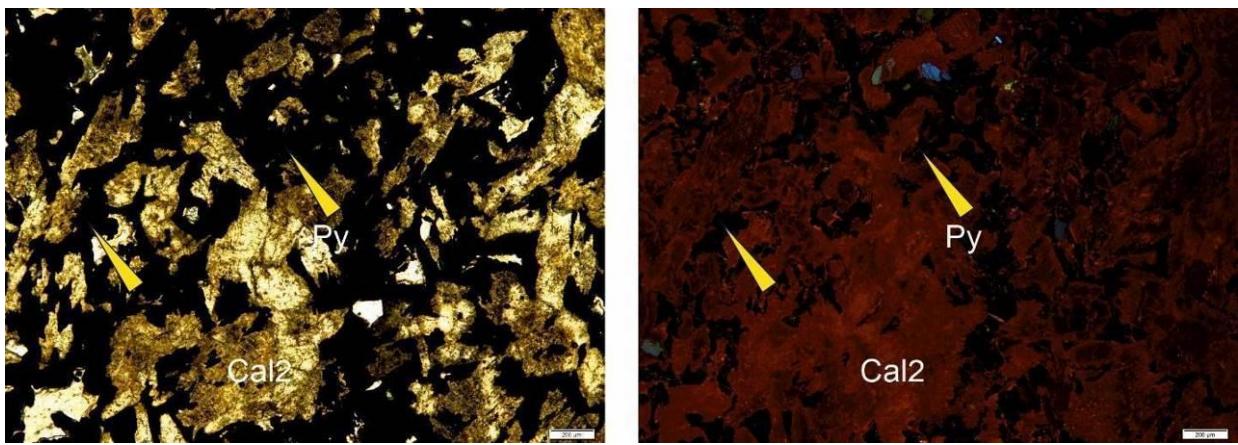


Рис. 5.2.22. Фотография шлифа Dh-5 (скв. Dh-5, средний-верхний(?) апт) в проходящем свете (слева) и в КЛ-свечении (справа). Глендониты сложены двумя типами кальцита: Cal2 – кальцит второго типа, Py - пирит. Масштаб 0.2 мм.

Глендониты из отложений разреза Дорога в Аэропорт сложены тремя типами кальцита. Первый тип (Cal1) занимает ~15%, представлен желтовато-белыми, темно-коричневыми изометричными кристаллами, размером 0.05-0.2 мм, КЛ-свечение зональное темно-буровое с ярко-оранжевым. Границы кристаллов неровные, зубчатые, изрезанные. Кальцит второго типа (Cal2), ~80%, представляет собой блочныекристаллы коричневатого цвета, размером 0.2 мм, КЛ-свечение темно-оранжевое. Кальцит второго типа цементирует кальцит первого типа. Оставшиеся пустоты заполнены кальцитом третьего типа (Cal3), занимающим около 5% объема псевдоморфозы. Кристаллы блочныек, белого цвета, размером 0.05 мм, КЛ-свечение бурое. Кроме кальцита в псевдоморфозах наблюдаются обломочные зерна кварца размером 0.05 мм, КЛ-свечение синее (рис. 5.2.23 - рис. 5.2.24).

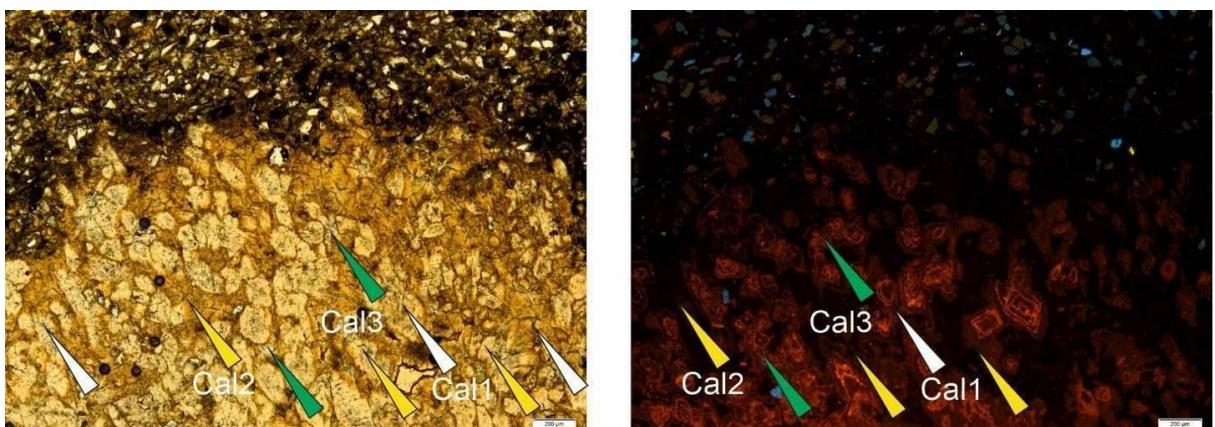


Рис. 5.2.23. Фотография шлифа AR-7 (разрез Дорога в Аэропорт, апт) в проходящем свете (слева) и в КЛ-свечении (справа). На фотографиях изображены три типа кальцита: Cal1 – кальцит первого типа, зональное темно-буровое с ярко-оранжевым; Cal2 – кальцит второго типа, КЛ-свечение темно-оранжевое; Cal3 – кальцит третьего типа

заполняет поры, КЛ-свечение бурое. Масштаб 0.2 мм.

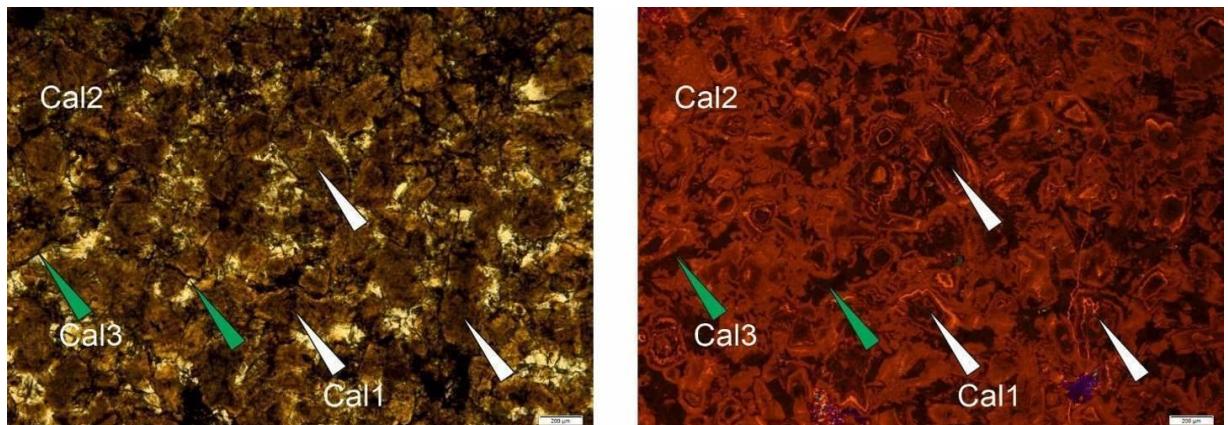


Рис. 5.2.24. Фотография шлифа AR-21 (разрез Дорога в Аэропорт, апт) в проходящем свете (слева) и в КЛ-свечении (справа). Глендониты сложены тремя типами кальцита: Cal1 – кальцит первого типа, зональное темно-бурое с ярко-оранжевым; Cal2 – кальцит второго типа, КЛ-свечение темно-оранжевое; Cal3 – кальцит третьего типа заполняет поры, КЛ-свечение бурое. Масштаб 0.2 мм.

#### *Альб (разрез Дорога в аэропорт, о-в Западный Шпицберген)*

Нижнеальбские глендониты (3 образца) были отобраны в разрезе Дорога в Аэропорт. Минералогический анализ показал, что глендониты сложены кальцитом с примесями кварца и каолинита. В КЛ различается два типа кальцита. Первый тип (Cal1) занимает ~10-15% псевдоморфозы. Кристаллы неправильной формы желтовато-белого цвета размером 0.05-0.2 мм, КЛ-свечение зональное темно-бурое с ярко-оранжевым. Границы кристаллов неровные, зубчатые, корродированы, запечатываются кальцитом второго типа (Cal2). Кристаллы кальцита первого типа хаотично распределены в кальцитовом цементе (Cal2), наблюдаются как в лучевых отростках, так и в центральных частях звездчатого сростка. Кальцит второго типа (Cal2) представлен блочными кристаллами коричневатого, янтарного цвета, размером ~0.2 мм, занимающими ~80% псевдоморфозы; КЛ-свечение оранжевое, темно-оранжевое. Глендониты плотные, пор не наблюдается (рис. 5.2.25 - рис. 5.2.26).

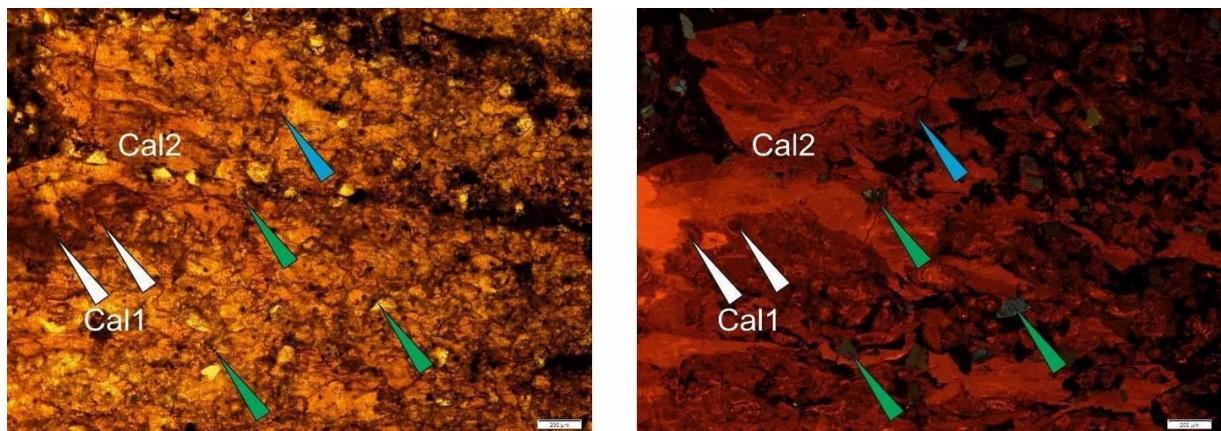


Рис. 5.2.25. Фотография шлифа AR-22 (разрез Дорога в Аэропорт, нижний альб) в проходящем свете (слева) и в КЛ-свечении (справа). Глендониты сложены двумя типами кальцита: Cal1 – кальцит первого типа, зональное темно-бурое с ярко-оранжевым; Cal2 – кальцит второго типа, КЛ-свечение темно-оранжевое. Масштаб 0.2 мм.

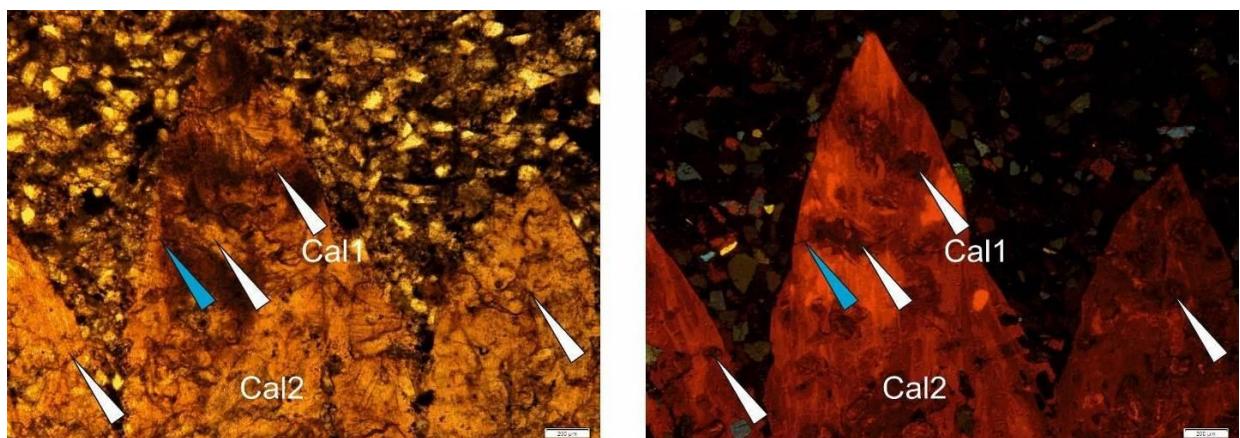


Рис. 5.2.26. Фотография шлифа AR-22 в проходящем свете (слева) и в КЛ-свечении (справа). Глендониты сложены двумя типами кальцита: Cal1 – кальцит первого типа, зональное темно-бурое с ярко-оранжевым; Cal2 – кальцит второго типа, КЛ-свечение темно-оранжевое. Масштаб 0.2 мм.

Петрографическое изучение юрско-меловых глендонитов показало, что они сложены кальцитами трех типов и только в разрезе Миклегардфьеллет доломитом (нижний кимеридж). Это согласуется с опубликованными данными, согласно которым глендониты состоят из как минимум трех типов кальцита (Boggs, 1972; Larsen, 1994; McLachlan et al., 2001; Huggett et al., 2005; Teichert, Luppold, 2013).

Кальцит первого типа в изученных образцах представлен кристаллами неправильной формы или изометричными, беловато-желтого, желтого, желтоватого, коричневого, размером 0.02-1 мм, занимает до 30% псевдоморфозы; КЛ-свечение темно-бурое с темно-оранжевым со слабо выраженной зональностью, темно-бурое, почти черное (не наблюдается) указывает на то, что в составе кальцита нет элементов –

активаторов свечения (марганца). Кристаллы хаотично расположены по псевдоморфозе, за исключением макрозональных глендонитов, в которых первый тип кальцита слагает ядро. Пространственные взаимоотношения границ кристаллов кальцита первого и второго типа показывают, что кальцит первого типа был сформирован раньше остальных. Как считается, кальцит первого типа сохранился при удалении воды из икаита (Larsen, 1994; Greinert, Derkachev, 2004; Huggett et al., 2005; Teichert, Luppold, 2013; Vickers et al., 2018). Для кальцита первого типа также характерна так называемая «каплевидная» структура. «Каплевидная» структура, во-первых, считается диагностическим признаком глендонитов, во-вторых, указывает на поэтапную трансформацию икаита в кальцит через фазу ватерита (Scheller et al., 2021). С другой стороны, это может быть свидетельством трансформации икаита в моногидрокальцит, а потом в кальцит. Считается, что данная структура образуется в результате замещения икаита моногидрокальцитом *in situ*, что приводит к формированию зональных кристаллов. Процесс включает растворение и последующее переосаждение икаита. Появление подобной структуры свидетельствует о дегидратации и уменьшении объема, происходящих после рекристаллизации икаита (Dahl, Buchardt, 2001). В КЛ микроскопе данная структура демонстрирует отчетливое зональное свечение. Поэтому, во-первых, изученные карбонатные образования могут считаться глендонитами (согласно текущим представлениям), во-вторых, кальцит первого типа образовался через фазу ватерита или моногидрокальцита. Распределение кальцита первого типа во внутреннем строении псевдоморфоз – хаотичное, кристаллы обнаруживаются, как в центре, так и по краям псевдоморфоз. Вероятно, что процесс разрушения икаита не имеет пространственной привязки и может происходить в любой части агрегата. Это не соответствует представлениям М. Викерс (Vicker et al., 2018), что глендониты формируются от периферии к центру, остатки икаита в виде кальцита первого типа наблюдаются в изученных глендонитах повсюду в псевдоморфозах, при этом разрушение самих кристаллов икаита, скорее всего, действительно начинается с краев и продвигается в центр.

Кальцит второго типа представлен блочными, сферолитовыми или игольчатыми кристаллами, светло-желтого, темно-янтарного цвета, размером 0.05-0.2 мм; КЛ-свечение оранжевое; зональное, оранжевое, ярко-оранжевое, темно-оранжевое, неоднородное, зональное от темно-коричневого до оранжевого предполагает присутствие марганца и РЗЭ в составе кальцита. Во внутренней структуре второй тип кальцита занимает 5-90% пространства. Плотное примыкание кальцита второго типа к первому предполагает их одновременное образование. Подобный тип цемента также был

описан в ранних работах (Larsen, 1994; Greinert, Derkachev, 2004; Huggett et al., 2005; Teichert, Luppold, 2013; Vickers et al., 2018). Предполагается, что цемент отображает изменения химического состава раствора, проявляющиеся в изменении КЛ-свечения (от яркой до темной). Повышение содержания железа, отмечаемое по направлению к внешним краям, и четкое выделение границ с кальцитом третьего типа свидетельствуют о постепенном изменении состава раствора. Эти изменения привели к увеличению кислотности среды, что вызвало процесс растворения кальцита вместо его дальнейшей кристаллизации (Vickers et al., 2018).

Кальцит третьего типа представлен блочными кристаллами, размером 0.02-0.05 мм, белого цвета занимает от 3 до 10% внутреннего пространства глендонитов, и он заполняет поры. КЛ-свечение оранжевато-бурое предполагает присутствие железа в кальците. Считается, что этот тип кальцита кристаллизовался на заключительной стадии диагенетического образования псевдоморфоз, так как он заполняет оставшиеся пустоты (Kaplan, 1979; Huggett et al., 2005). Кальцит зачастую обогащен железом и магнием (Huggett et al., 2005; Frank et al., 2008; Teichert, Luppold, 2013; Vickers et al., 2018), иногда переходя в доломит (Huggett et al., 2005).

Зональные глендониты сложены чередующимися слойками, сложенными кальцитом первого и второго типа. Во всех слойках наблюдались кристаллы с зональной структурой, которая считается характерным признаком глендонитов (Scheller et al., 2021). Предположительно, рост зональных глендонитов осуществлялся постепенно, слой за слоем, начиная от центральной части и продвигаясь к периферии, при котором каждый следующий слой нарастал поверх предыдущего. Однако это предположение противоречит имеющимся данным. Считается, что разрушение икаита происходило от периферии к центру, с синтрансформационным образованием кальцита второго типа (Vickers et al., 2018). Данная модель основывается на наблюдениях Б.М.А. Тейчерта и Ф.В. Люпольда (Teichert, Luppold, 2013), зафиксировавших кальцит без примесей, именно в центральных частях псевдоморфозы при помощи сканирующего электронного микроскопа.

Формирование доломитовых псевдоморфоз, вероятно, связано с замещением икаита кальцитом, а затем - доломитом (вторичная доломитизация). Подобная вторичная доломитизация была уже отмечена ранее в нижнеордовикских конкрециях Балтийского региона (Mikhailova et al., 2019).

Результаты рентгенофазового анализа представлены в Таблице 1. Валовый минералогический анализ показал, что изученные глендониты сложены преимущественно кальцитом, кроме нижнекимериджских глендонитов (образцы Ае-10-

1, Ae-10-3, Ae-14-1), в которых преобладает доломит. Практически во всех образцах дополнительной минералогический фазой является кварц, его содержание варьируется от 2 до более 10%. В образце F-1-2 (верхний готерив, разрез Фестнинген, о-в. Западный Шпицберген) также присутствует сидерит, содержание которого составляет более 10%. Остальные некарбонатные минералы: пирит, марказит, слюда (мусковит?), плагиоклаз, каолинит, гипс, апатит обычно составляют менее 10%.

### 5.3 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и микрозондовый анализ

*Верхний байос – нижний бат (скв. Ледовая-1, Баренцево море)*

По химическому составу различается четыре карбонатных минерала. Первый – кальцит без примесей, с составом, отвечающим идеальной формуле ( $\text{CaCO}_3$ ), размером до 0.5 мм. Кальцит этого типа преимущественно наблюдается в центральных частях псевдоморфоз и обрастаает кристаллами кальцита второго типа. Второй тип кальцита представлен игольчатым низкомагнезиальным кальцитом ( $(\text{Ca}_{0.72-0.99}\text{Mg}_{0.01-0.06}\text{Fe}_{0-0.24})(\text{CO}_3)$ ), обогащенным фосфором (до 3.83 мас.%). Третий тип карбонатов – анкерит ( $(\text{Ca}_{0.45}\text{Mg}_{0.06}\text{Fe}_{0.48})(\text{CO}_3)$ ) и сидерит ( $(\text{Fe}_{0.71-0.73}\text{Ca}_{0.19-0.22}\text{Mg}_{0.07-0.09})(\text{CO}_3)$ ), который устанавливается только в результате микрозондового анализа. Пустоты заполнены карбонатом четвертого – блочным, низкомагнезиальным кальцитом, близким по составу ко второй генерации ( $(\text{Ca}_{0.88-0.98}\text{Mg}_{0.02-0.06}\text{Fe}_{0.02-0.06})(\text{CO}_3)$ ), но без примеси фосфора (рис. 5.3.1 - рис. 5.3.2.).

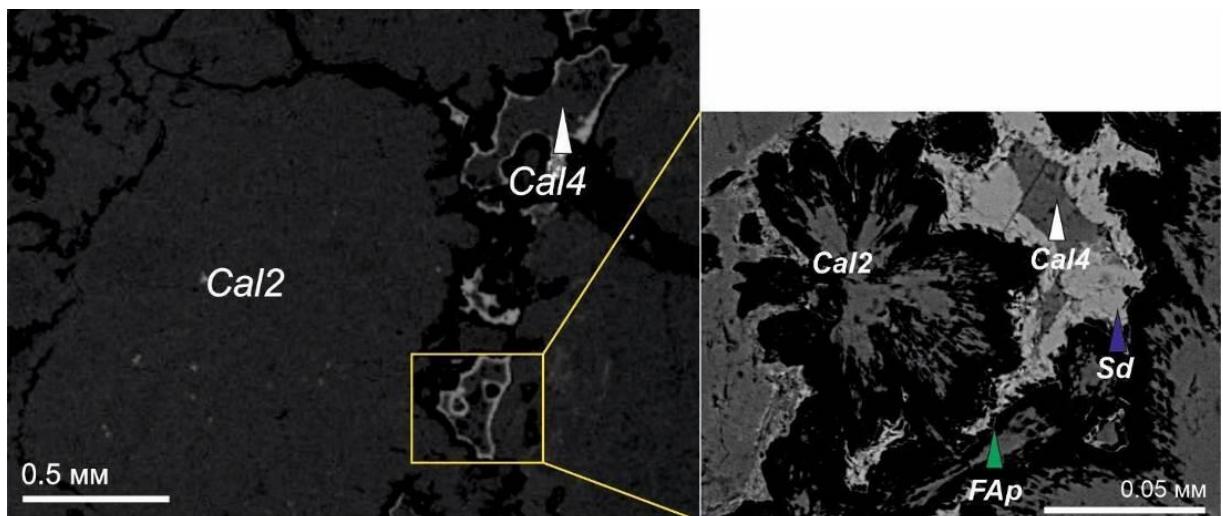


Рис. 5.3.1. Фотография образца Led-1-2 (скв.Ледовая-1, верхний байос-нижний бат) в обратно-отраженных электронах: Cal2 – низкомагнезиальный кальцит, обогащенный фосфором ( $\text{Ca}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{CO}_3$ ), Sd – сидерит ( $\text{Fe}_{0.72}\text{Ca}_{0.20}\text{Mg}_{0.08}\text{CO}_3$ ); Cal4 – «чистый» низкомагнезиальный кальцит  $\text{Ca}_{0.88}\text{Mg}_{0.06}\text{Fe}_{0.05}\text{CO}_3$ ; FAp – фторапатит.

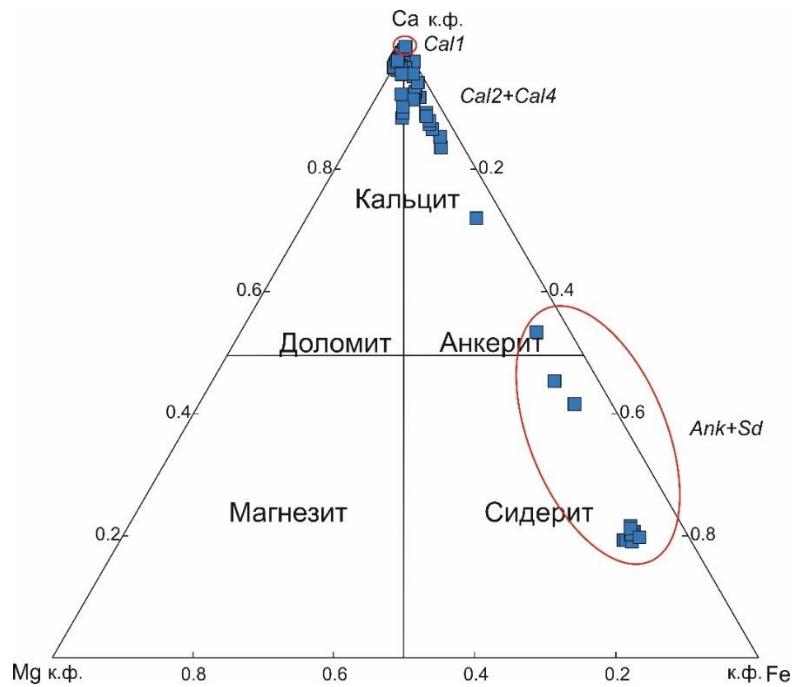


Рис. 5.3.2. Тройная диаграмма Ca-Mg-Fe, отражающая минеральный состав верхнебайосских – нижнебатских гленонитов (скв. Ледовая – 1, Баренцево море).

*Нижний кимеридж (р-з Миклегард, о-в. Западный Шпицберген)*

Нижнекимериджские гленониты характеризуются однородным доломитовым составом  $((\text{Ca}_{0.49-0.58}\text{Mg}_{0.22-0.40}\text{Fe}_{0.05-0.20})(\text{CO}_3)_2$ ; кроме доломита были установлены барит и пирит (<0.03 мм) (рис. 5.3.3).

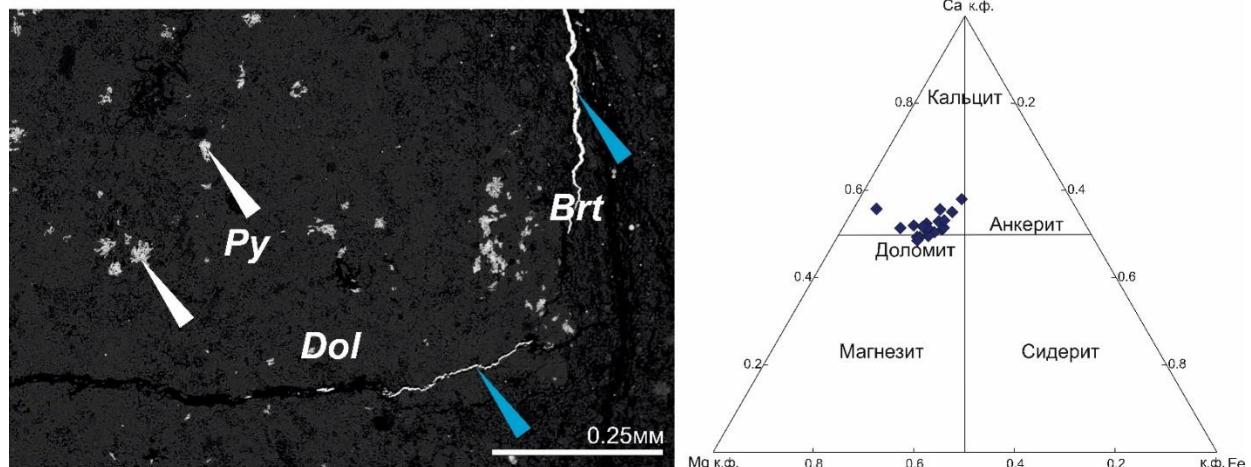


Рис.5.3.3. Фотография образца Ae-14-1 (разрез Миклегардфьеллет, нижний кимеридж) в обратно-отраженных электронах (слева). Гленониты сложены доломитом (Dol:  $\text{Ca}_{0.51}\text{Mg}_{0.29}\text{Fe}_{0.20}\text{CO}_3$ ), Py – пирит (показан белыми стрелками), Brt – барит; справа - тройная диаграмма Ca-Mg-Fe.

*Средняя волга (скв. Северо-Мурманская-1, Баренцево море)*

Средневолжские глендониты, отобранные из скважины Северо-Мурманская-1, имеют зональное строение. В центральной части наблюдается кальцит без примесей, с составом, отвечающим идеальной формуле  $\text{CaCO}_3$  (Cal1), который обрастает низкомагнезиальным кальцитом  $\text{Ca}_{0.97-0.99}\text{Mg}_{0.01-0.03}\text{Fe}_0\text{CO}_3$  с примесью серы (до 0.59 масс.%) (Cal2)). Пространство между кристаллами заполнено высокомагнезиальным кальцитом, близким по составу к доломиту ( $\text{Ca}_{0.56-0.59}\text{Mg}_{0.41-0.44}\text{Fe}_0\text{CO}_3$ ), и фрамбоидальным пиритом (рис. 5.3.4).

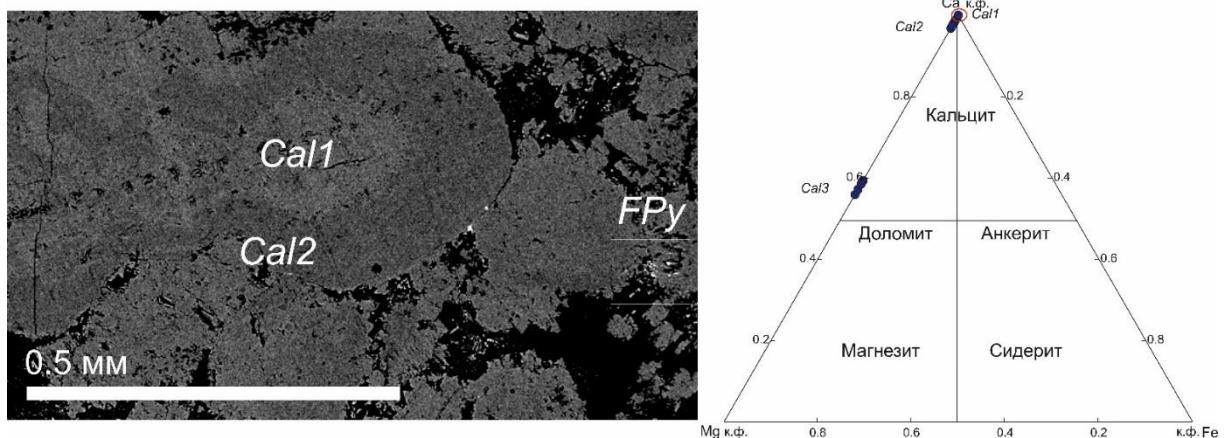


Рис. 5.3.4. Фотография образца Sm-1-8 (скв. Северо-Мурманская-1, средняя волга) в обратно-отраженных электронах (слева). Глендониты имеют зональное строение, сложены чистым кальцитом Cal1:  $\text{CaCO}_3$ ) и низкомагнезиальным кальцитом (Cal2:  $\text{Ca}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{CO}_3$ ), FPy – фрамбоидальный пирит; справа - тройная диаграмма Ca-Mg-Fe.

*Верхний готерив (разрезы Фестнинген и Янусфьеллет, скв. Dh-2, Западный Штицберген)*

Глендониты из разреза Фестнинген сложены тремя типами карбонатных минералов. Первый тип – кальцит без примесей, с составом, отвечающим идеальной формуле ( $\text{CaCO}_3$ ) (Cal1). Второй тип – Cal2 – низкомагнезиальный кальцит ( $\text{Ca}_{0.56-0.99}\text{Mg}_{0-0.15}\text{Fe}_{0-0.28}\text{CO}_3$ ), замещает первый тип кальцита. В кальците устанавливается примесь стронция (до 0.69 масс.%). Пустоты заполнены доломитом ( $\text{Ca}_{0.56-0.60}\text{Mg}_{0.35-0.41}\text{Fe}_{0.03-0.06}\text{CO}_3$ ) В карбонатных минералах часто встречаются включения фторапатита и фрамбоидального пирита (размер до 0.0015 мм) (рис. 5.3.5).

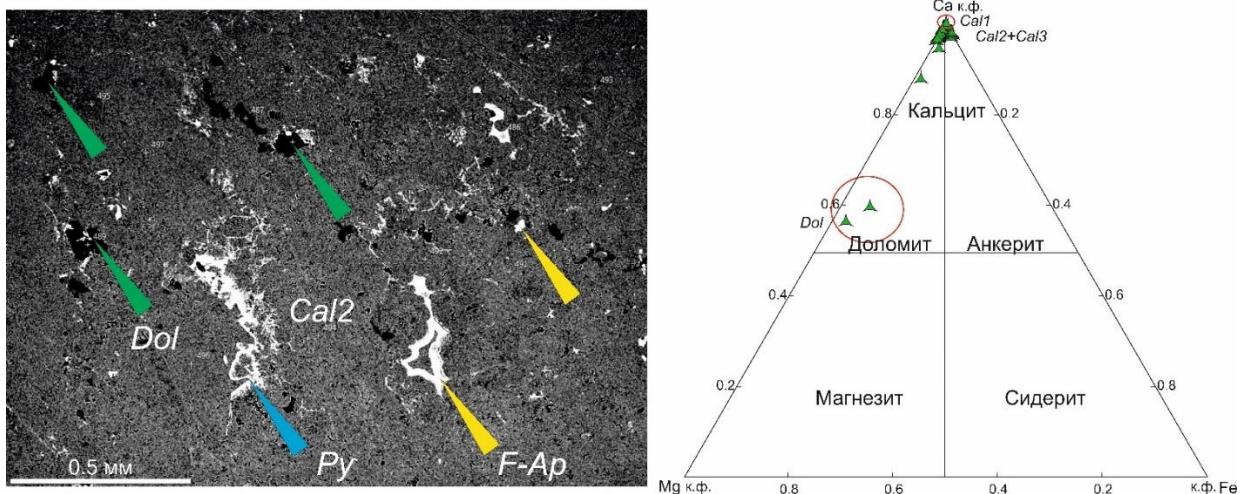


Рис. 5.3.5. Фотография образца F3-1-1 (разрез Фестнинген, верхний готерив) в обратно-отраженных электронах (слева). На фотографии изображен участок низкомагнезиального кальцита (Cal2:  $\text{Ca}_{0.98}\text{Fe}_{0.02}\text{CO}_3$ ); Dol - доломит ( $\text{Ca}_{0.56-0.60}\text{Mg}_{0.35-0.41}\text{Fe}_{0.03-0.06}\text{CO}_3$ ), Py – фрамбоиды пирита, F-Ap – фторапатит; справа - тройная диаграмма Ca-Mg-Fe.

В составе глендонитов из разреза Янусфьеллет и скв. Dh-2 различается четыре карбонатных минерала. Кальцит первого типа (Cal 1) представляет собой кальцит без примесей, с составом, отвечающим идеальной формуле ( $\text{CaCO}_3$ ), беспорядочно распределенные в псевдоморфозе. Кальцит второго типа (Cal 2) – низкомагнезиальный кальцит ( $\text{Ca}_{0.61-0.99}\text{Mg}_{0.01-0.03}\text{Fe}_{0-0.37}\text{CO}_3$ ) с примесями стронция (до 0.68 масс. %) и фосфора (до 0.84 масс. %) и скоплениями сидерита ( $\text{Fe}_{0.81-0.88}\text{Ca}_{0.08-0.12}\text{Mg}_{0.02-0.07})(\text{CO}_3)$ , образованные после кальцита второго типа. Третий тип карбонатных минералов – анкерит ( $((\text{Ca}_{0.57-0.67}\text{Mg}_{0.02}\text{Fe}_{0.3-0.41})(\text{CO}_3)_2$ ), формирующий каемку вокруг низкомагнезиального кальцита второго типа. Вдоль границ кристаллов третьего типа наблюдается пленочка фторапатита. Пустотное пространство заполнено низкомагнезиальным кальцитом ( $\text{Ca}_{0.94-0.96}\text{Mg}_{0.01-0.03}\text{Fe}_{0.3}\text{CO}_3$ ), который содержит в себе примесь фосфора. По краям кристаллов кальцита второго типа установлены скопления пирита. По всей псевдоморфозе беспорядочно распределены обломочные зерна кварца (рис.5.3.6 - рис. 5.3.7).

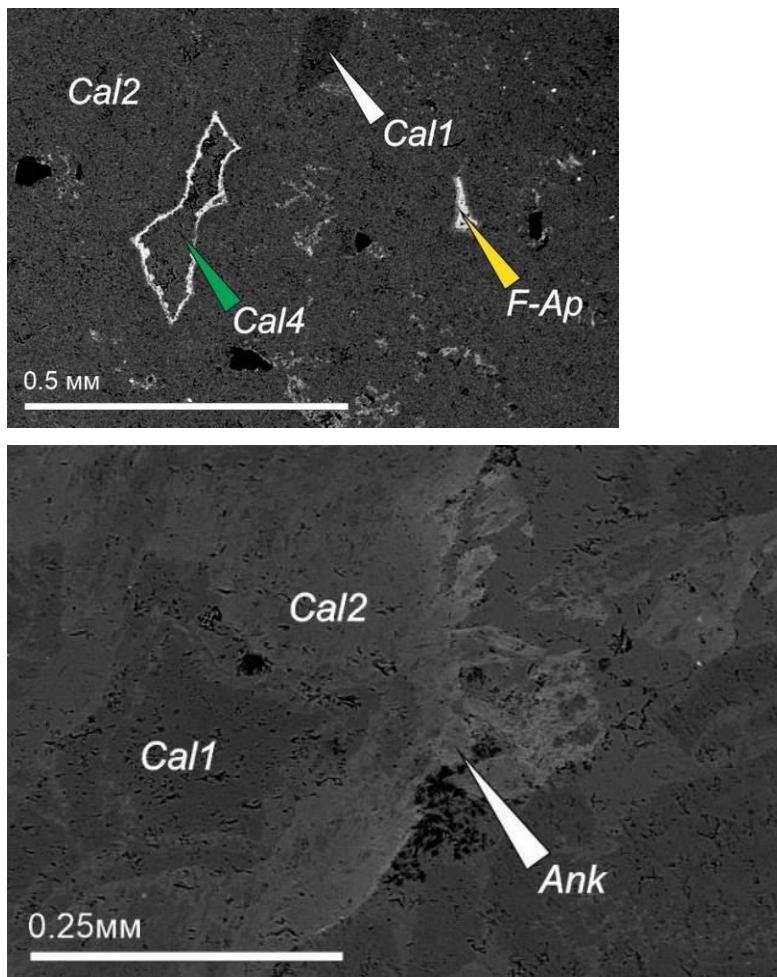


Рис. 5.3.6. Фотография образца J-13-1-2 (слева) и J-9 (справа) (разрез Янусфьеллет, верхний готерив) в обратно-отраженных электронах. Глендониты сложены кальцитом трех типов: Cal1 – первый тип кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ), Cal2 – низкомагнезиальный кальцит ( $\text{Ca}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{CO}_3$ ) с включениями фосфора и стронция, Ank – анкерит ( $(\text{Ca}_{0.67}\text{Mg}_{0.02}\text{Fe}_{0.3})(\text{CO}_3)_2$ ), Cal4 – низкомагнезиальный кальцит  $\text{Ca}_{0.94}\text{Mg}_{0.03}\text{Fe}_{0.03}\text{CO}_3$ , F-Ap – фторапатит.

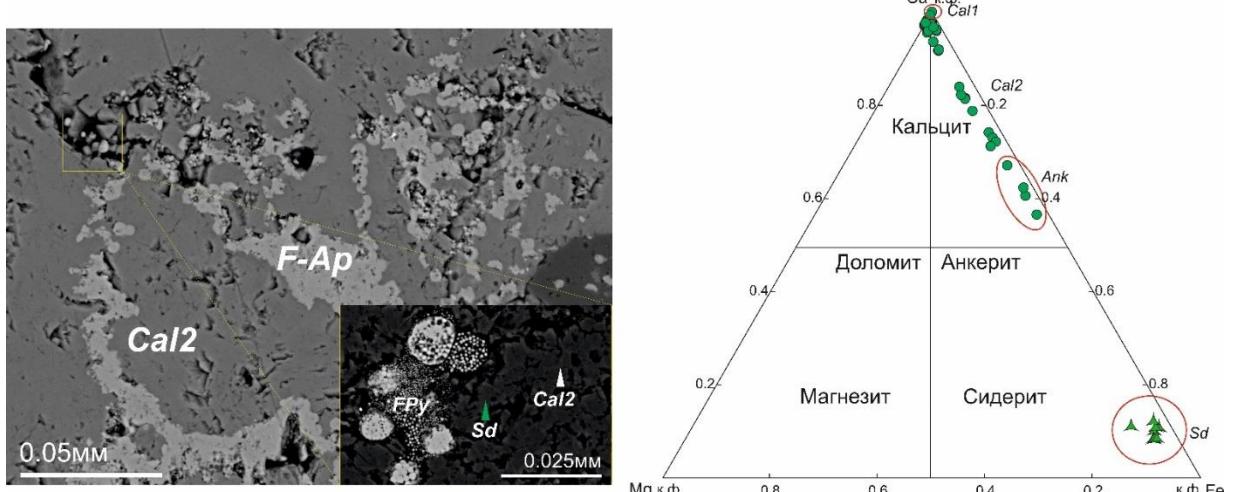


Рис. 5.3.7. Фотография образца Dh-2-2 (слева) (скв. Dh-2, верхний готерив) в обратно-

отраженных электронах. Глендониты сложены кальцитом трех типов: Cal2 – низкомагнезиальный кальцит ( $\text{Ca}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{CO}_3$ ) с включениями фосфора и стронция, Sd – сидерит ( $\text{Fe}_{0.81-0.88}\text{Ca}_{0.08-0.12}\text{Mg}_{0.02-0.07})(\text{CO}_3)$ , FPy – фрамбоидальный пирит. Справа – тройная диаграмма Ca-Mg-Fe, отражающая минеральный состав верхнеготеривских глендонитов.

*Верхний баррем - нижний апт (скв. Ледовая-2, Баренцево море)*

Глендониты верхнего баррема-нижнего бата сложены двумя типами кальцита. Кальцит первого типа (Cal1) – без примесей с составом, отвечающим идеальной формуле ( $\text{CaCO}_3$ ), сконцентрирован в центральной части (Cal1). Кальцит второго типа (Cal2) – блочный низкомагнезиальный кальцит ( $\text{Ca}_{0.80-0.99}\text{Mg}_{0.01-0.08}\text{Fe}_{0.01-0.17}\text{CO}_3$ ) с примесью стронция (до 1.44 масс.-%). Между кристаллами низкомагнезиального кальцита наблюдаются как крупные кристаллы пирита, так и фрамбоиды пирита (размером до 0.002 мм). Пустотное пространство не заполнено (рис. 5.3.8 – рис. 5.3.9).

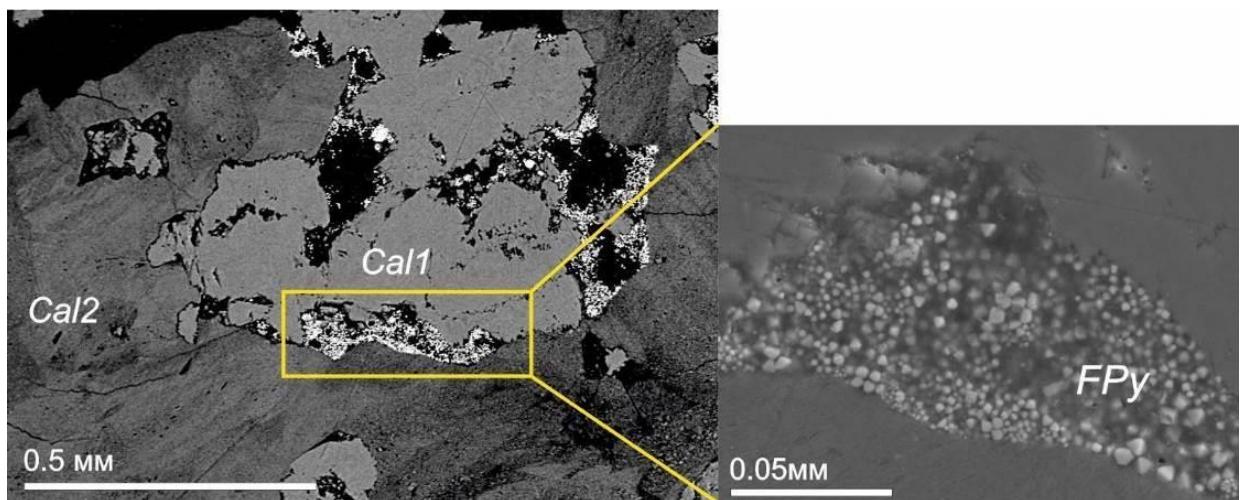


Рис. 5.3.8. Фотография образца Лед-2-1 (скв.Ледовая-2, верхний баррем-нижний апт) в обратно-отраженных электронах. Глендониты сложены тремя типами кальцита: Cal1 – первый тип ( $\text{CaCO}_3$ ), Cal2 – второй тип кальцита, низкомагнезиальный ( $\text{Ca}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{CO}_3$ ) с примесями стронция). Между кристаллами кальцита отмечаются фрамбоиды пирита (FPy).

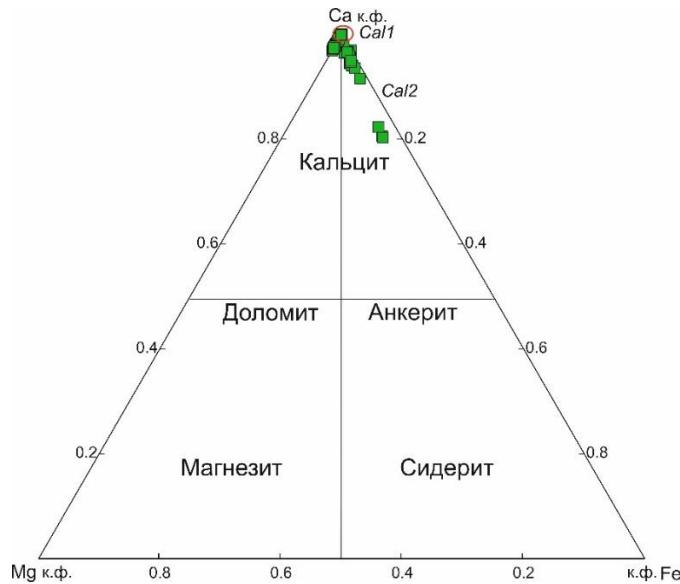


Рис. 5.3.9. Тройная диаграмма Ca-Mg-Fe, отображающая минеральный состав верхнебарремских- нижнеаптских гленонитов.

*Средний – верхний (?) апт (скв. Dh-5, разрез Дорога в Аэропорт о-в Западный Штицберген)*

В средне-верхнеаптских гленонитах различается четыре типа карбонатных минералов. Кальцит первого типа (Cal1) – без примесей, с составом, отвечающим идеальной формуле ( $\text{CaCO}_3$ ). В образцах скв. Dh-5 кристаллы первого типа кальцита хаотично расположены по псевдоморфозе, в то время как в образцах из скв. Ледовая-2 они сконцентрированы в центральной части гленонита. В обоих случаях кальцит первого типа замещается низкомагнезиальным кальцитом ( $\text{Ca}_{0.80-0.99}\text{Mg}_{0.01-0.08}\text{Fe}_{0.01-0.17}\text{CO}_3$ ) с примесью стронция (до 1.44 масс.%). Однако в отличие от образцов из скв. Dh-5, в образцах из скв. Ледовая-2 присутствует фосфор (до 0.7 масс.%). Кальцит второго типа обрастает тонкой каймой сидерита ( $\text{Fe}_{0.71-0.82}\text{Ca}_{0.04-0.13}\text{Mg}_{0.14-0.16})(\text{CO}_3)$ , однако сидерит отмечен только в образцах скв. Dh-5. По краям кристаллов кальцита второго типа наблюдаются крупные кристаллы пирита. Пустотное пространство в гленонитах из скв. Ледовая-2 не заполнено; в гленонитах из скв. Dh-5 заполнено низкомагнезиальным кальцитом без примесей ( $\text{Ca}_{0.90-0.99}\text{Mg}_{0.01-0.08}\text{Fe}_{0.01-0.07}\text{CO}_3$ ), с включениями фрамбоидов пирита (размером до 0.002 мм) (рис. 5.3.10).

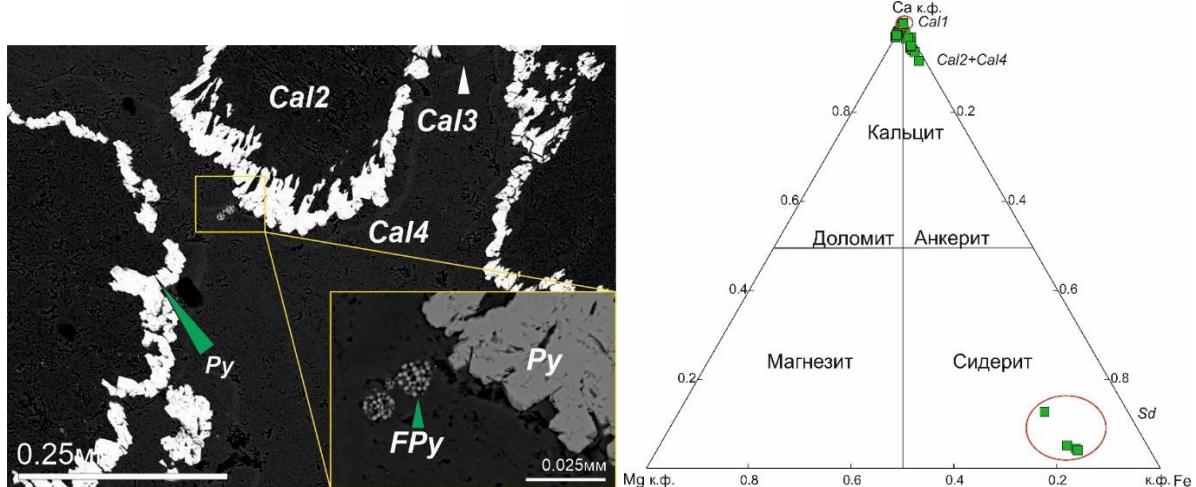


Рис. 5.3.10. Фотография образца Dh-5 (скв. Dh-5, средний-верхний апт, о-в Западный Шпицберген) в обратно-отраженных электронах (слева). На фотографии изображены низкомагнезиальный кальцит (Ca12:  $\text{Ca}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{CO}_3$ ) с примесью стронция, между кристаллами кальцита наблюдаются крупные кристаллы пирита (Py) и фрамбоидальный пирит (FPy); Sd – сидерит,  $(\text{Fe}_{0.71-0.82}\text{Ca}_{0.04-0.13}\text{Mg}_{0.14-0.16})(\text{CO}_3)$ ; Ca14 - низкомагнезиальный кальцит без примесей ( $\text{Ca}_{0.90-0.99}\text{Mg}_{0.01-0.08}\text{Fe}_{0.01-0.07}\text{CO}_3$ ) ( $\text{Ca}_{0.95}\text{Mg}_{0.01}\text{Fe}_{0.04}\text{CO}_3$ ). Справа - тройная диаграмма Ca-Mg-Fe.

Глендониты, чаще всего, сложены от двух до четырех типов кальцита, которые различаются химическим составом (David et al., 1905; Boggs, 1972; Каплан, 1979; Larsen, 1994; McLachlan et al., 2001; Greinert, Derkachev, 2004; Huggett et al., 2005; Selleck et al., 2007; Vickers et al., 2020).

По результатам исследований было установлено, что среднеюрские-нижнемеловые глендониты состоят из шести карбонатных и трех некарбонатных минералов. Кальцит первого типа отвечает идеальной формуле ( $\text{CaCO}_3$ ). Кальцит второго типа – низкомагнезиальный ( $\text{Ca}_{0.56-0.99}\text{Mg}_{0.01-0.15}\text{Fe}_{0-0.37}\text{CO}_3$ ) с примесями фосфора, стронция, серы, марганца является основной минеральной фазой, слагающая глендонит; третий тип карбонатов – анкерит ( $(\text{Ca}_{0.57-0.67}\text{Mg}_{0.02}\text{Fe}_{0.3-0.41})(\text{CO}_3)_2$ ); четвертый – сидерит ( $(\text{Fe}_{0.71-0.73}\text{Ca}_{0.04-0.67}\text{Mg}_{0.07-0.09})(\text{CO}_3)$ ), наблюдается в виде пленочек или скоплений; пятый – низкомагнезиальный кальцит ( $\text{Ca}_{0.88-0.99}\text{Mg}_{0.01-0.08}\text{Fe}_{0.01-0.3}\text{CO}_3$ ) без примесей, заполняющий поры; шестой – доломит ( $(\text{Ca}_{0.49-0.58}\text{Mg}_{0.22-0.40}\text{Fe}_{0.05-0.20})(\text{CO}_3)_2$ ). Кроме карбонатов в глендонитах были установлены пирит (как в виде крупных кристаллов, так и в виде фрамбиодов), барит, фторапатит. Сложная последовательность карбонатных минералов и пиритизация свидетельствуют о формировании псевдоморфоз

при прохождении зоны сульфат-редукции, сама зона сульфат-редукции находилась довольно близко к поверхности вода-осадок (Krajewski, 2003).

Наиболее ранний кальцит без примесей ( $\text{CaCO}_3$ ), формируется при распаде икаита (ikaite-derived calcite) (Greinert, Derkachev, 2004; Huggett et al., 2005; Qu et al., 2017). Он не содержит и/или содержит незначительное количество магния ( $\text{Mg} \sim 0.054$  масс.%,  $\text{Fe} \sim 0.004$  масс.%  $\text{Al} \sim 0.002$  масс.%), при этом не содержит  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Sr}$  (Stein, Smith, 1985; Spielhagen, Tripathi, 2009; Vickers et al., 2020). В изученных образцах кальциту, который сформировался при распаде икаита, соответствует первый тип кальцита ( $\text{CaCO}_3$ ) без примесей. Состав также влияет на КЛ-свечение, у этого типа кальцита КЛ-свечение отсутствует. Скорее всего, кальцит первого типа сформировался в самой верхней части зоны сульфат-редукции, когда осадок начал погружаться, температура повысилась и икаит стал дегидратироваться .

Следующий тип кальцита (тип Cal2) обогащен  $\text{Mg}$  (до 5-7 wt. %  $\text{MgO}$ ),  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$  и  $\text{Sr}$  (McLachlan et al., 2001; Teichert, Luppold, 2013; Qu et al., 2017; Mikhailova et al., 2021b), с включениями пирита (идиоморфные и фрамбоидальные кристаллы) (Greinert, Derkachev, 2004; Vasilieva et al., 2021). В изученных псевдоморфозах этому типу соответствует кальцит с примесями фосфора, стронция, серы, марганца (Cal2). Образуется, предположительно, одновременно с распадом икаита, из поровых вод, насыщенных фосфором, стронцием, серой, марганцем (Greinert, Derkachev, 2004; Huggett et al., 2005; Qu et al., 2017). Цементация псевдоморфоз и выпадение пирита происходило в более глубоких частях зоны сульфат-редукции при снижающейся бактериальной активности (Krajewski, 2003).

В верхнебайосских-нижнебатских (скв.Ледовая-1), верхнеготеривских (разрез Янусфельет, скв. Dh-2), средне-верхнеаптских (скв. Dh-5) глендонитах была установлена дополнительная карбонатная фаза в виде сидерита. В верхнебайосских-нижнебатских (скв.Ледовая-1), верхнеготеривских (разрез Янусфельет, скв. Dh-2) в виде отдельной фазы был выявлен анкерит. Анкерит и сидерит образуются в том случае, когда анаэробные бактерии разлагают органическое вещество, а в поровых водах присутствует железо, ниже зоны сульфат-редукции (метаногенез?) (Curtis, 1980, 1995; Krajewski, Luks, 2003).

Самые поздние карбонатные фазы кристаллизуются из обедненных магнием поровых вод и запечатывают поры (Teichert, Luppold, 2013). В изученных глендонитах поры заполнены низкомагнезиальным кальцитом (Cal5) без примесей, кроме образцов из верхнего готерива, в которых поры заполнены доломитом. Доломит в порах может указывать на то, что глендониты находились в зоне, где анаэробные бактерии

перерабатывали органическое вещество и образовывали метан и бикарбонат; в окружающем растворе также были растворены Fe, Mg и/или Mn, поэтому осаждение доломита стало возможным (Curtis, 1980, 1995). Также можно допустить, что доломит мог заместить кальцит на поздних стадиях диагенеза.

Пирит был обнаружен между границами кристаллов первого и второго, второго и последующих типов кальцита. Сульфид железа представлен как в виде кристаллов, так и виде фрамбоидов (размер  $<3$  мкм). Пирит образуется в более глубоких частях зоны сульфат-редукции при снижающей микробиальной активности (Krajewski, 2003). Развитие этой зоны вблизи границы раздела вода/осадок довольно типично для морских осадков, богатых органическим веществом (Berner, 1985).

В нижнекимериджских глендонитах был установлен барит, который может быть свидетельством локального окисления метана бактериями (Derkachev et al., 2000).

Фторапатит наблюдается в виде тонких пленочек, обрастающих кристаллы кальцита второго типа, однако, процесс, ответственный за его осаждение остается неясным.

В верхнебатских, средневолжских, верхнеготеривских и верхнебарремских-нижнеаптских глендонитах в центральной части псевдоморфоз на КЛ микроскопе были установлены некарбонатные фазы с синим свечением. В сканирующем микроскопе их состав соответствует Al-Si фазе, возможно, каолинит, который устанавливается по рентгенофазовому анализу. Каолинитовый цемент был обнаружен в фосфоритовых (юра, слой Брентскардхауген) и карбонатных конкрециях (мел, готерив, апт) и, считается, образовался вследствие диагенетических процессов, происходивших во время постстратиграфического поднятия Шпицбергена (Krajewski 2000a, b; Krajewski, 2003).

Распределение примесей в кальците глендонитов подтверждает ранние наблюдения: разрушение кристаллов икаита начинается с внешних краев и постепенно продвигается к центру, где кристаллизовался кальцит, непосредственно при дегидратации икаита. Последовательные стадии формирования карбонатных и некарбонатных фаз связаны с продвижением глендонитов вглубь зоны сульфат-редукции (Teichert, Luppold, 2013) и, вероятно, ниже, в зону метаногенеза (Krajewski, 2003).

## 5.4 Распределение стабильных изотопов кислорода и углерода

Изотопный состав кислорода в среднеюрских-нижнемеловых глендонитах варьируется в вернебайосских-нижнебатских  $\delta^{18}\text{O}$  от -1.71 до -3.84‰ V-PDB; в верхнебатских  $\delta^{18}\text{O}$  от -2.77 до -5.39‰ V-PDB; в келловейских  $\delta^{18}\text{O}$  от -3.94 до -4.52‰ V-PDB; в нижнекимериджских  $\delta^{18}\text{O}$  от -12.67 до -14.7‰ V-PDB; в средневолжских  $\delta^{18}\text{O}$  от -1.42 до -4.33‰ V-PDB; в верхнеготеривских  $\delta^{18}\text{O}$  от -1.42 до -14.8‰ V-PDB; в верхнебарремских-нижнеаптских  $\delta^{18}\text{O}$  от -3.36 до -3.55‰ V-PDB; в средне-верхнеаптских (?)  $\delta^{18}\text{O}$  = -6.27‰ V-PDB; в аптских  $\delta^{18}\text{O}$  от -3.94 до -8.11‰ V-PDB; в альбских  $\delta^{18}\text{O}$  = -4.91‰ V-PDB.

Изотопный состав углерода в среднеюрских-нижнемеловых глендонитах варьируется: в вернебайосских-нижнебатских  $\delta^{13}\text{C}$  от -25.4 до -33.3‰ V-PDB; в нижне-верхнебатских  $\delta^{13}\text{C}$  от -22.6 до -24.2‰ V-PDB; в келловейских  $\delta^{13}\text{C}$  от -25.6 до -26.1‰ V-PDB; в нижнекимериджских  $\delta^{13}\text{C}$  от -14.7 до -15.9‰ V-PDB; в средне-верхневолжских  $\delta^{13}\text{C}$  от -18.4 до -25.1‰ V-PDB; в нижнеготеривских  $\delta^{13}\text{C}$  от -7 до -23.7‰ V-PDB; в верхнебарремских-нижнеаптских  $\delta^{13}\text{C}$  от -29.7 до -30.1‰ V-PDB; в средне-верхне (?) аптских  $\delta^{13}\text{C}$  = -20.1‰ V-PDB; в аптских  $\delta^{13}\text{C}$  от -18.1 до -28‰ V-PDB; в альбских  $\delta^{13}\text{C}$  = -19‰ V-PDB. Результаты исследований представлены в Таблице 2. На рис. 5.4 представлены соотношения кислорода и углерода в глендонитах Баренцевоморского региона.

Изотопный состав кислорода карбонатных пород определяется физико-химическими параметрами раствора, географическим положением бассейна, геологическими и экологическими условиями среды (Sharp, 2017, Маслов и др., 2018).

Полученные значения  $\delta^{18}\text{O}$  и  $\delta^{13}\text{C}$  демонстрируют среднюю отрицательную корреляцию ( $r = -0.62$ ), которую не связать с постседиментационными преобразованиями, в ходе которых карбонаты обедняются как  $^{13}\text{C}$ , так и  $^{18}\text{O}$  (Покровский и др., 2020). Таким образом, изотопный состав кислорода и углерода сохраняются со стадий осадконакопления.

По изотопному составу кислорода и углерода изученные глендониты можно объединить в две группы: первая группа характеризуется сравнительно высокими  $\delta^{18}\text{O}$  и низкими  $\delta^{13}\text{C}$  (зона сульфат-редукции, SR-зона) (I на рис. 5.4.1), для второй группы характерны низкие  $\delta^{18}\text{O}$  и повышенные  $\delta^{13}\text{C}$  (зона метаногенеза, Ме-зона?) (II на рис. 5.4.1).

Кислород глендонитов первой группы поступал, вероятно, из поровых вод, источником углерода послужило разрушающееся органическое вещество. Учитывая

колебания значений  $\delta^{18}\text{O}=2\text{-}3\text{‰}$  V-PDB для морской воды (Kuleshov, 2001),  $\delta^{18}\text{O}$  части глендонитов близки по составу к юрской морской воде. Данные петрографии и сканирующей электронной микроскопии указывают на то, что формирование глендонитов происходило в зоне сульфат-редукции, которая, согласно данным  $\delta^{18}\text{O}$ , существовала, по-видимому, в приповерхностных условиях, где был возможен обмен с морской водой. Схожее распределение изотопного состава кислорода и углерода приводится для карбонатных конкреций и рассекающих их кальцитовых трещин из пачки Иннхъегла свиты Каролинефьеллет (нижний мел, апт-альб): обеденный  $^{18}\text{O}$ , считается, входил в кристаллическую решетку кальцита из сульфат-иона и органического вещества, ( $\delta^{18}\text{O}$  = от  $-3.1$  до  $-6.5\text{‰}$  V-PDB), углерод поступал из окисляющегося органического вещества ( $\delta^{13}\text{C}$  = от  $-19.7$  до  $-23.4\text{‰}$  V-PDB) (Krajewski, 2003).

Ко второй группе относятся нижнекиммериджские и верхнеготеривские глендониты, для которых характерна цементация доломитом и/или анкеритом и/или сидеритом. Подобные минеральные фазы были обнаружены также в позднедиагенетических цементах карбонатных конкреций из свит Агардфьеллет (средняя юра) (Krajewski et al., 2001; Scotchman, 1991), Рюрикфьеллет (нижний мел, рязанский-готерийский этапы) (Krajewski et al., 2001) и Каролинефьеллет (нижний мел, апт-альбские отложения) (Krajewski, 2003). Предполагается, что образование этих фаз связано с закрытием диагенетической системы, уменьшением активности сульфат-редуцирующих бактерий и возможным переходом в условия метаногенеза, при котором углерод выделяется вследствие термального разложения органического вещества.

Изотопный состав кислорода и углерода изученных глендонитов согласуется с изотопным составом кислорода и углерода мезозойских глендонитов из Австралии, Сибири и Шпицбергена (DeLurio, Frakes, 1999; Frank et al., 2008; Teichert, Luppold, 2013; Grasby, 2017; Morales et al., 2017; Vickers et al., 2018). Источником кислорода считается смешанный источник, морская вода (Teichert and Luppold, 2013, Vickers et al., 2018) и/или постседиментационные флюиды (Morales et al., 2017; Vickers et al., 2018). Значения  $\delta^{13}\text{C}$  мезозойских глендонитов указывают на то, что углерод образуется в результате анаэробного окисления метана (Teichert и Luppold, 2013; Morales и др., 2017), разлагающегося органического вещества (Vickers и др., 2018; Williscroft и др., 2017; Grasby и др., 2017a) и смеси этих источников.

Анализ изотопного состава кислорода широко применяется для определения палеотемператур. Используя значения изотопного состава кислорода кальцита глендонитов, Де Лурио Дж. и Фрейкс Л. (De Lurio, Frakes, 1999) были получены

температуры кристаллизации кальцита от +12 до +18°C, что выше, чем температура кристаллизации икаита, и интерпретируется как температура среды, в которой происходило замещение икаита кальцитом.

Метод сопряженных изотопов (clumped isotopes  $\Delta 47$ ) для двух нижнемеловых глендонитов из отложений разреза Фестнинген выявил чрезвычайно высокие температуры, более +60°C, что, скорее всего, отражает температуру нагревания осадка, произошедшее в диа- катагенезе (Vickers, 2017).

Для изученных нами нижнемеловых глендонитов также были проведены расчеты палеотемператур на основе изотопного состава кислорода кальцита. Для этого было использовано следующее уравнение:  $T(^{\circ}\text{C}) = 15.7 - 4.36(\delta_{\text{c}} - \delta_{\text{w}}) + 0.12(\delta_{\text{c}} - \delta_{\text{w}})^2$ , где  $\delta_{\text{c}}$  -  $\delta^{18}\text{O}$  (PDB) кальцита,  $\delta_{\text{w}}$  -  $\delta^{18}\text{O}$  (SMOW) морской воды (PDB). Рассчитанные температуры превысили показатели, указанные Де Лурио и Фрейкс (De Lurio, Frakes, 1999), и составили интервал от +29 до +38°C (Михайлова и др., 2021), что также может отражать температуру среды во время диагенеза.

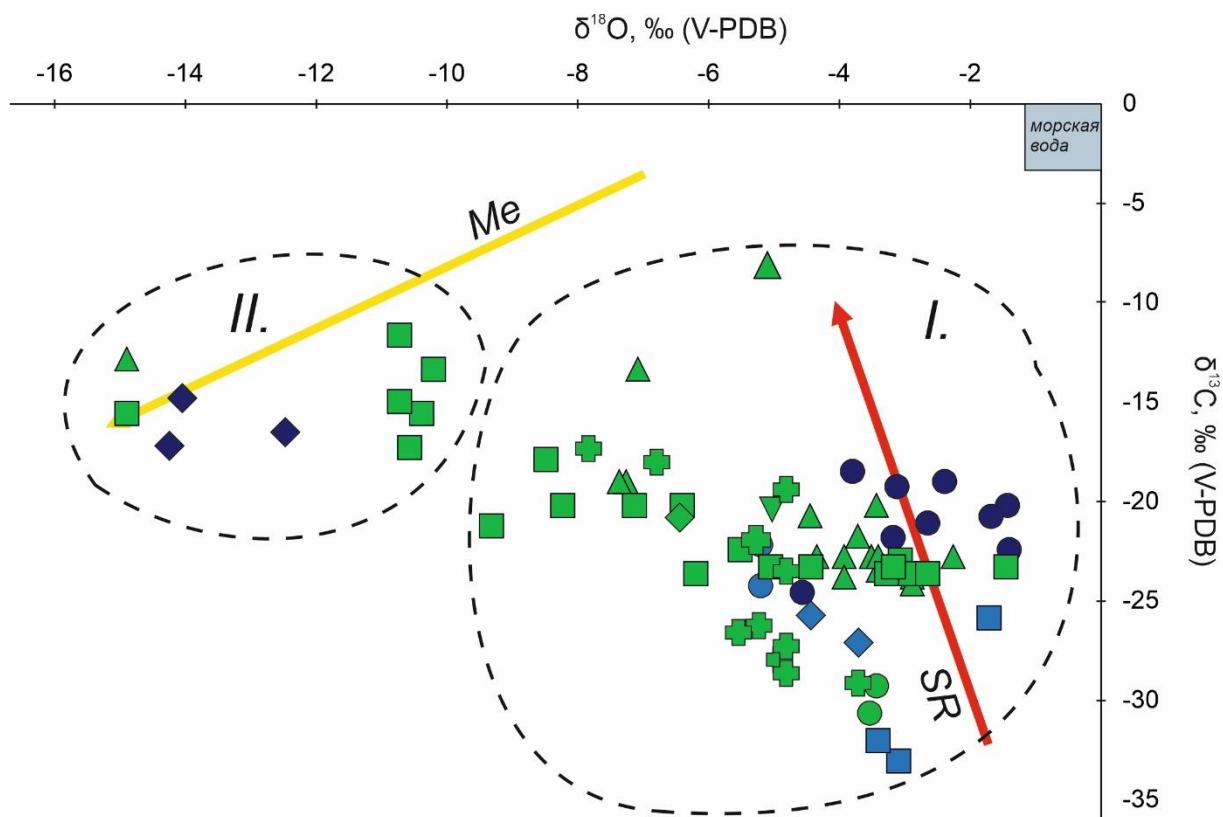
Для отложений Шпицбергена были проведены расчеты температур на основании изотопного состава кислорода карбонатных цементов, слагающих конкреции, и вмещающих пород из свит Агардфьеллет (средняя-верхняя юра) (Krajewski et al., 2001; Scotchman, 1991), Рюрикфьеллет (нижний мел, рязань-готерив) (Krajewski et al., 2001) и Каролинефьеллет (нижний мел, апт-альб) (Krajewski, 2003). Для раннедиагенетического сидерита из среднеюрских конкреций были получены температуры от +15 до +25°C, нижний предел близок к температурам, рассчитанным по раковинам двустворчатых моллюсков (от +6,5 до +10,1°C; Ditchfield, Harland, 1997) (Krajewski, 2003), но выше температуры образования икаита. Однако полученные температуры согласуются с петрографическими наблюдениями, предполагающими раннее осаждение сидерита в богатых органикой осадках в приповерхностной зоне восстановления железа (Krajewski, 2001).

Для кальцита из диагенетических конкреций из свиты Каролинефьеллет были получены уже более высокие температуры от +35 до +40°C. Подобная аномалия наблюдается во многих карбонатных конкрециях, образовавшихся в богатых органическими веществом глинистых породах. Высокие температуры, предположительно, являются следствием разложения органического вещества, который создает локальный геохимический градиент (Krajewski, 2003).

Для более поздних анкерита и доломита конкреций из свит Агардфьеллет (средняя-верхняя юра) и Рюрикфьеллет (нижний мел, рязань-готерив) были получены еще более высокие температуры (Krajewski et al., 2001; Scotchman, 1991). Для анкерита:

$t^{\circ}\text{C} = +70\ldots+100^{\circ}\text{C}$ , для доломита:  $t^{\circ}\text{C} = +70\ldots+90^{\circ}\text{C}$ . Рассчитанная температура образования анкерита соответствует условиям, при которых анионы карбоновых кислот, выделяющиеся вследствие термального разложения керогена, начинают играть значительную роль в составе поровых растворов (поздний диагенез-ранний катагенез) (Lewan, Fisher, 1994). Однако глубины захоронения значительно превышают те, которые достигались во время или непосредственно после формирования свиты Агардфьелет. Возможно, что магматическое событие на границе юры-мела повлияло на локальные термические изменения керогена в свите Агардфьелет (Krajewski, 2001).

Изученные глендониты были обнаружены на аналогичных стратиграфических уровнях, что и ранее исследованные Краевски К. (Krajewski, 2001; 2003) карбонатные конкреции. Вероятно, что высокие температуры, которые были получены при расчетах нами (см. уравнение выше), также могут свидетельствовать о геохимическом градиенте, возникшем при трансформации органического вещества. Поздние карбонатные фазы в нижнемеловых глендонитах Шпицбергена указывают на температуру диагенетических преобразований ( $+70\ldots+100^{\circ}\text{C}$ ), при которых происходило заполнение пор и пустот в глендонитах.



Средняя юра:

- верхний байос - нижний бат (Ледовая-1, Лудловская-2)
- верхний бат (Лудловская-1)
- ◆ келловей (Лудловская-2)

Верхняя юра:

- ◆ нижний кимеридж (Миклегардфьеллем)
- средняя волга (Северо-Мурманская-1)

Нижний мел:

- ▲ верхний готерив (Фестнинген)
- верхний готерив (Янусфьеллем)
- верхний баррем-нижний апт (Ледовая-2)
- ◆ средний-верхний(?) апт (Dh-5)
- ✚ апт (Дорога в Аэропорт)
- ▼ альб (Дорога в Аэропорт)

SR - зона сульфат-редукция

Me - зона метаногенез (Krajewski, 2003)

Рис. 5.4.1. Распределение стабильных изотопов кислорода и углерода в глендонитах.

## 5.5 Изотопный состав стронция

Изотопный состав стронция изученных глендонитов составляет 0.707020-0.707132 в верхнебайосских-нижнебатских, 0.708261 в верхнебатских, 0.707243 в келловейских, 0.711894 в нижнекимериджских, 0.707165-0.710991 в средневолжских, 0.707131-0.713818 в верхнеготеривских, 0.707484 в верхнебарремских-нижеаптских и 0.707216 средне-верхне(?)аптских. В Таблице 3 представлены соотношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в среднеурских – нижнемеловых глендонитах Баренцевоморского региона.

Способность карбонатных пород сохранять Sr-изотопные характеристики окружающей среды позволяет коррелировать географически удаленные друг от друга осадочные толщи, плохо охарактеризованные палеонтологически (Кузнецов и др., 2012а). Отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в водах Мирового океана и в морских осадках являются результатом смешения двух глобальных различных потоков Sr, поступающих в конечные бассейны стока. Первый поток – континентальный, возникающий в результате денудации земной коры поверхностными, речными и подземными водами и отличающийся сравнительно высокими значениями отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . Эти значения варьируют в широких пределах и определяются типом дренируемых пород, зрелостью коры выветривания и климатом (Кузнецов и др., 2012а). Второй поток – мантийный гидротермальный поток, который образуется при взаимодействии морских вод с океаническими базальтами в гидротермальных ячейках срединно-океанических хребтов и при эрозии вулканических островов. Отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в этом потоке значительно ниже, чем в континентальном стоке (Кузнецов и др., 2012а).

Считается, что глендониты могут сохранить первичный изотопный сигнал среды и могут рассматриваться в качестве объектов для применения метода стронциевой изотопной стратиграфии.

Исследования изотопного состава стронция в глендонитах до сих пор весьма ограничены. Отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  уже были получены для среднеурских глендонитов Северной Сибири (Анабарская губа и м. Кыстатым) (Рогов и др., 2018), эоценовых глендонитов Датского бассейна (Danish Basin) (Nenning, 2017), палеоген-неогеновых глендонитов Сахалина (Vasileva et al., 2021), голоценовых глендонитов Белого моря (Рогов и др., 2018; Vasileva et al., 2021).

В верхнебайосских глендонитах из отложений на м.Кыстатым (Северная Сибирь) значения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  составляют 0.70687-0.70930, что ниже значений морской воды для этого временного уровня. Возможными причинами для таких значений авторы предполагают следующие: (1) диагенетические изменения вмещающих пород, (2)

привнос малорадиогенного Sr вместе с термогенным метаном губинного происхождения во время трансформации икайта в глендонит, (3) поступление в систему «молодой» морской воды при трансформации икайт-кальцит. Верхнебайосские-батские глендониты из Анабарской губы, наоборот, были в меньшей степени затронуты постседиментационными изменениями и поэтому  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  аналогичны морской воде (Рогов и др., 2018).

В эоценовых глендонитах Датского бассейна (Danish Basin)  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  измерялись для разных генераций кальцита (Nenning, 2017). Для первой генерации кальцита  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  соотношение варьирует от 0.70773-0.70774, для второй генерации  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70773$ -0.70775, для третьей генерации  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.70773$ -0.70782. Полученные значения изотопного состава стронция ниже морской воды раннего эоцена, причем в некоторых образцах третья генерация кальцита совпадает со стронциевой изотопной кривой морской воды, а в некоторых показывает высокие  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ . В данной работе авторы предполагают, что солевые растворы повлияли на изотопный состав стронция в кальците псевдоморфоз; исключив это влияние,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , в целом, совпадает с  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  морской воды; повышение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в поздних генерациях кальцита объясняется привносом поровых вод, обогащенных стронцием (Nenning, 2017).

Для палеоген-неогеновых глендонитов острова Сахалин  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.707086$ -0.708811, что в значительной степени ниже, чем у одновозрастных карбонатов. Предполагается, что привнос реками обломочных и вулканогенных пород привел к низким  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в глендонитах (Vasileva et al., 2021).

Изотопные отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в голоценовых глендонитах Белого моря варьируются в пределах 0.70913-0.70930, близкие к Sr-отношениям в Мировом океане (Рогов и др., 2018; Vasileva et al., 2021).

Сохранность изотопного состава карбонатных пород зависит от концентрации стронция. При содержании  $\text{Sr} > 300$  мкг/г отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  могут отличаться на 0.0001, при  $\text{Sr} = 130$ -300 мкг/г – на 0.00015, что считается существенным для хемостратиграфии. Карбонатные породы, содержащие  $\text{Sr} < 130$  мкг/г характеризуются большим разбросом величин  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  (Покровский и др., 2020). В изученных нами глендонитах содержат  $\text{Sr}=300$ -3100 мкг/г, что позволяет считать их пригодными для хемостратиграфии.

Отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  изученных глендонитов колеблется в диапазоне 0.707132-0.713818. 7 из 17 изученных образцов имеют повышенные  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , чем у морской воды в средней юре-раннем мелу (рис.5.5.1).

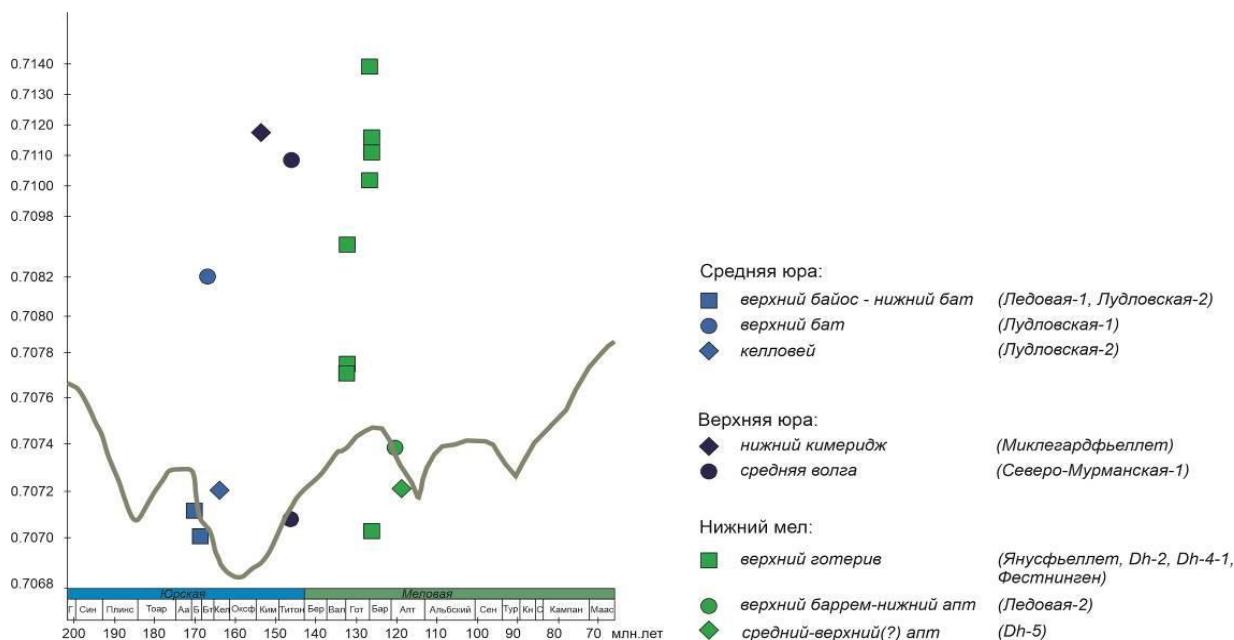


Рис. 5.5.1 Отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  изученных глендонитов Баренцевоморского региона (Wierzbowski et al., 2017).

Причина повышенных  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  пока не ясна. Во-первых, слабая положительная корреляция отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  с долей нерастворимого осадка ( $r=0.6$ ), может свидетельствовать о том, что кальцит изученных глендонитов мог заимствовать радиогенный  $^{87}\text{Sr}$  из глинистых минералов. Однако это процесс противоречит высоким концентрациям Sr, свойственным для морской воды (Рис.5.5.2). Во-вторых, псевдоморфозы сложены в различных соотношениях кальцитом и/или доломитом, анкеритом, сидеритом, что могло стать причиной высоких  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .

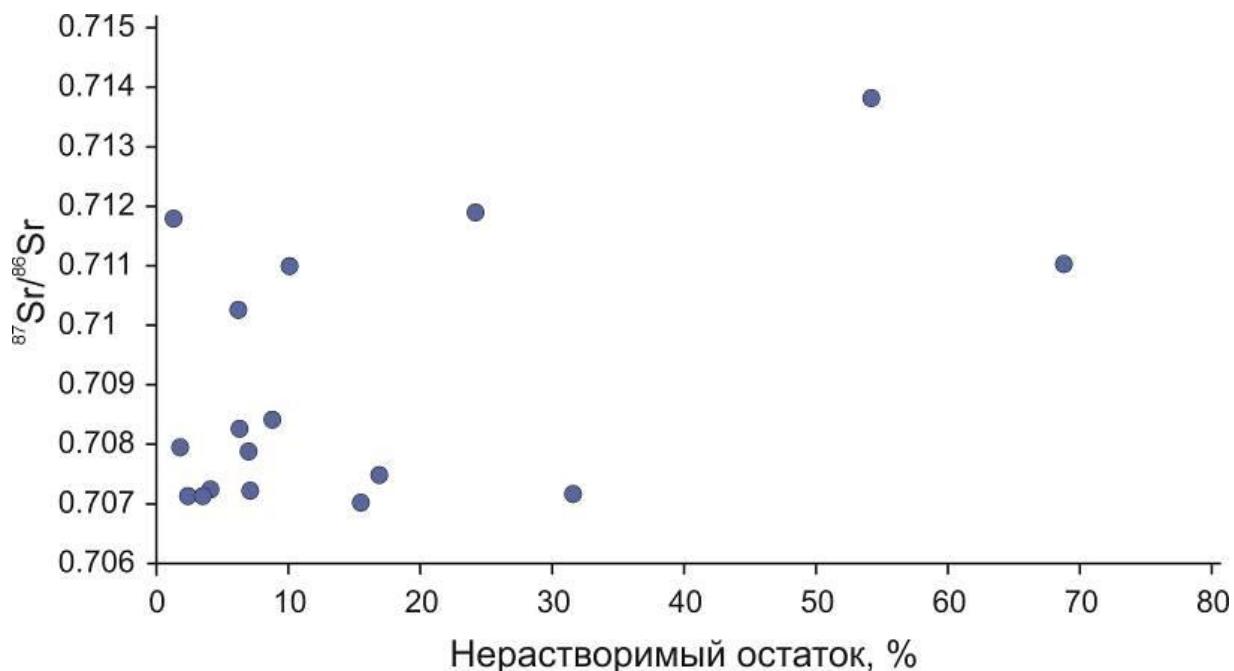


Рис.5.5.2. Зависимость отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  от доли нерастворимого остатка.

По соотношениям распределений  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  с  $\delta^{13}\text{C}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  (рис.5.5.3) изученные глендониты объединяются в две группы: I – с низкими  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и высокими  $\delta^{18}\text{O}$ , II – с высокими  $\delta^{13}\text{C}$  и  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и варьирующими  $\delta^{18}\text{O}$ . Между значениями  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и  $\delta^{13}\text{C}$  установлена слабая положительная корреляция ( $r=0.46$ ),  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  – слабая отрицательная корреляция ( $r= -0.41$ ). Предположительно изучаемые глендониты были сформированы в различных геохимических обстановках, что отразилось на изотопном составе стронция. В первую группу входят верхнебайосские-нижнебатские, келловейские, средневолжские (1 обр.), верхнебарремские-нижнеаптские, средне-верхнеаптские глендониты, которые образовались в осадке, насыщенным органическим веществом и взаимодействующим с морской водой. Ко второй группе глендонитов относятся нижнекимериджские, средневолжские (1 обр.) и верхнеготеривские агрегаты, формирование которых происходило без влияния морской воды, в более глубоких слоях осадка с участием поровых вод, обогащенных радиогенным стронцием.

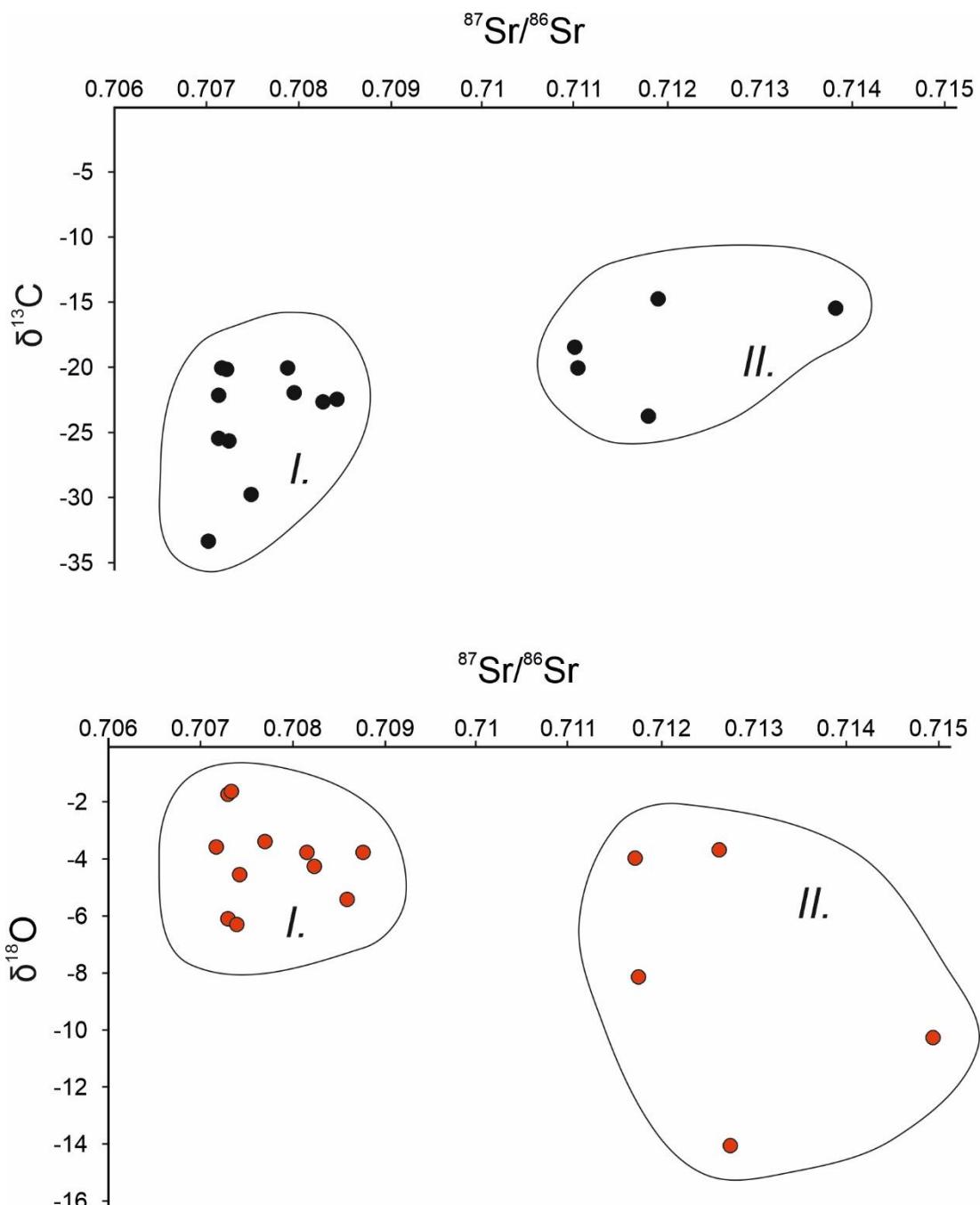


Рис. 5.5.3. Ковариации (а) отношений  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и  $\delta^{13}\text{C}$  и (б) отношений  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и  $\delta^{18}\text{O}$ .

## 5.6 Геохимическая характеристика глендонитов

В среднеюрских-нижнемеловых глендонитах были определены концентрации Ca, Mg, Mn, Fe и Sr (Таблица 4). Содержания элементов в изученных образцах составляют: Mg в среднеюрских: 2734-6993 мкг/г; в верхнеюрских: 3088-25457 мкг/г; в нижнемеловых: 1195-10722 мкг/г; Fe в среднеюрских: 1492-14991 мкг/г; в верхнеюрских: 357-67933 мкг/г; в нижнемеловых: 1462-250269 мкг/г; Mn в среднеюрских: 100-2215 мкг/г; в верхнеюрских: 36-763 мкг/г; в нижнемеловых: 250-2305 мкг/г; Sr в среднеюрских: 300-2400 мкг/г; в верхнеюрских: 1100-1400 мкг/г; в нижнемеловых: 900-3600 мкг/г. Корреляции между содержанием нерастворимого осадка и Fe и Mn установлено не было ( $r=0.05$  и  $r=0.08$ , соответственно), но для Sr ( $r= -0.5$ ) характерна слабая отрицательная корреляция (рис.5.6.1). Природа высоких концентраций Fe и Mg была установлена с помощью сканирующего электронного микроскопа (подробное описание см. главу 5.3): Fe встречается в тех псевдоморфозах, которые включают в себя анкерит, сидерит, доломит или пирит, Mg также ассоциирует с доломитом.

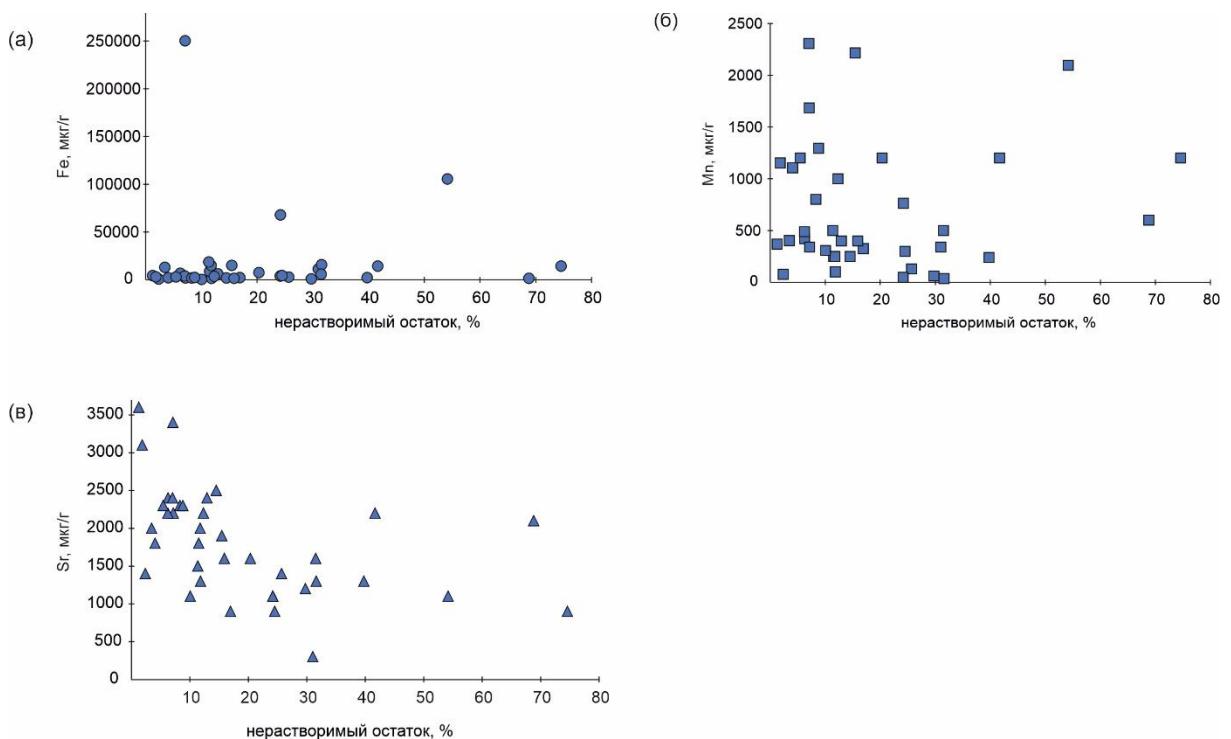


Рис.5.6.1. Соотношение нерастворимого остатка и содержаний рассеянных элементов в среднеюрских-нижнемеловых глендонитах: (а) Fe, (б) Mn, (в) Sr.

Для того чтобы установить, участвовали ли эпигенетические растворы в образовании псевдоморфоз, были рассчитаны коэффициенты Mg/Ca, Mn/Sr и Fe/Sr (Veizer et al., 1983; Derry et al., 1992; Горохов и др., 1995). Для пород, которые в меньшей степени / не взаимодействовали с эпигенетическими растворами, принимаются

следующие пороговые значения: Mg/Ca <0.024, Mn/Sr <0.2, Fe/Sr <5.0 (Brand, Veizer, 1980; Кузнецов и др., 2012). Для изученных глендонитов были получены значения, характеризующиеся сильным разбросом. Кроме того, только у 10 образцов все рассчитанные коэффициента продемонстрировали значения, которые принимаются типичными для пород, в образовании которых не участвовали эпигенетические флюиды (Таблица 4):

Mg/Ca в среднеюрских: 0.01-0.03; в верхнеюрских: 0.01-0.24; в нижнемеловых: 0.01-0.13;

Mn/Sr в среднеюрских: 0.08-1.17; в верхнеюрских: 0.03-0.69; в нижнемеловых: 0.1-1.9;

Fe/Sr в среднеюрских: 1.1-37.15; в верхнеюрских: 0.32-61.76; в нижнемеловых: 0.7-95.86.

Рядом авторов отмечается неоднозначность этих критериев для установления роли диагенеза в формировании пород. Превышение пороговых значений Mg/Ca, Mn/Sr, Fe/Sr не всегда является следствием диагенетических преобразований и может быть связано с условиями среды осадконакопления, когда Mn и Fe входят в кристаллическую решетку на стадии седиментации (см. Покровский и др., 2020). Разброс значений коэффициентов Mg/Ca, Mn/Sr, Fe/Sr в изученных глендонитах, вероятно, обусловлен неоднородным минеральным составом глендонитов (кальцит, анкерит, сидерит, доломит) (см. главу 5.3). Корреляций между отношениями элементов и значением  $\delta^{18}\text{O}$  от Fe/Sr и Mn/Sr,  $\delta^{13}\text{C}$  от Fe/Sr, Mn/Sr и Sr для изученных образцов не наблюдается (рис.5.6.2).

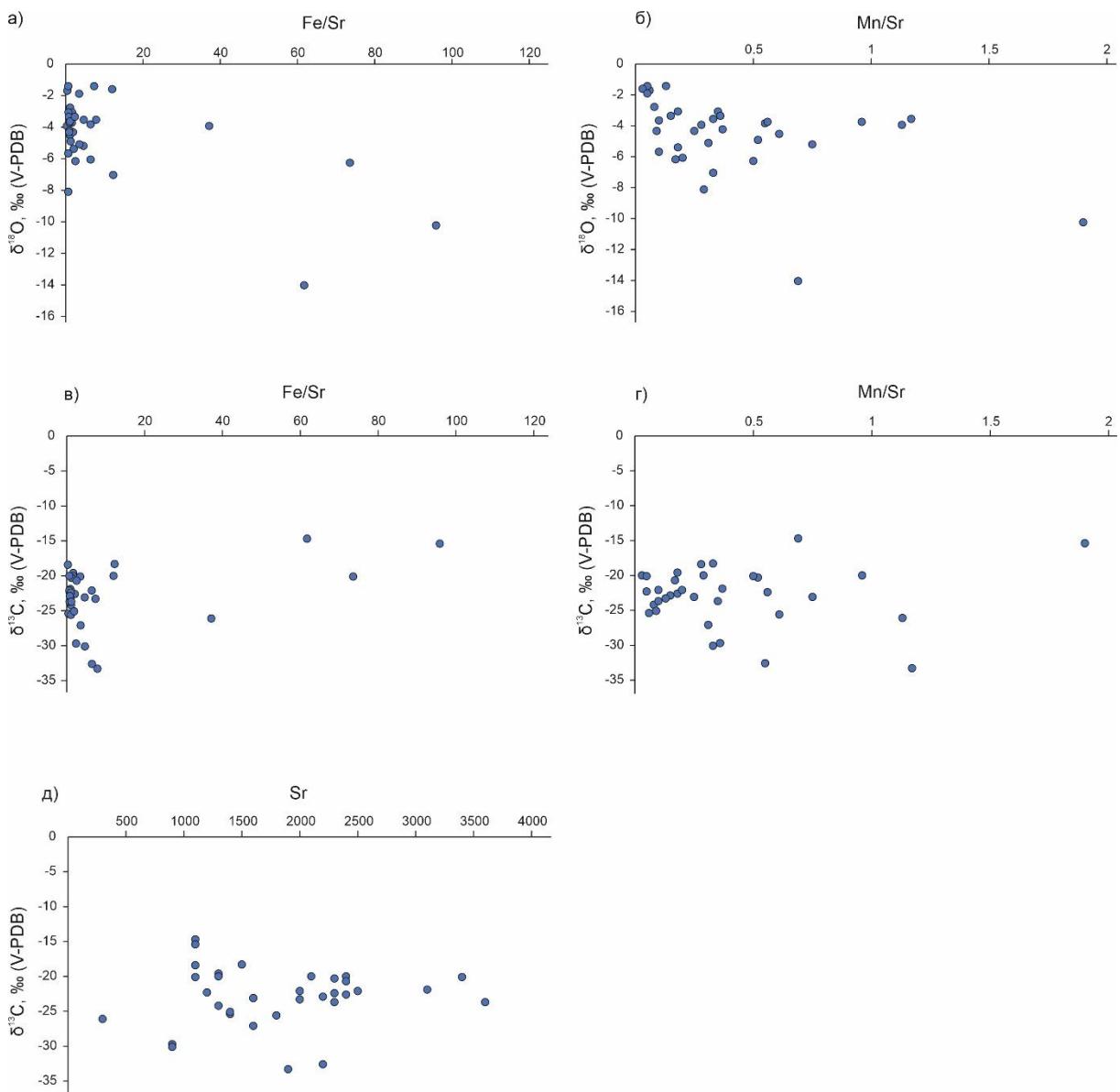


Рис.5.6.2. Корреляция отношений Mn/Sr и Fe/Sr, и содержания Sr от значений  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  в глендонитах.

Формирование большинства видов карбонатных конкреций происходит в нелитифицированном осадке на стадиях раннего диагенеза (Lash, Blood, 2004; Кузнецов и др., 2012). Раннедиагенетические преобразования среды происходят в определенных интервалах температур и давлений, при изменении физико-химических параметров (pH-Eh). В осадке, обогащенном органическим веществом, раннедиагенетические процессы контролируются жизнедеятельностью бактерий, которые способны удалять растворенный кислород и разлагать органическое вещество, попутно образуя углекислый газ, метан, сероводород и водород (Кузнецов и др., 2012). Исследование вариаций химического состава поровых вод позволили выделить несколько геохимических (биогеохимических) зон формирования карбонатов: (1) аэробного

окисления, (2) переходная (субоксидная) / зона восстановления Mn, (3) зона восстановления Fe, (4) сульфат-редукции и (5) метаногенеза (Curtis, 1980, 1995):

(1) *Зона аэробного окисления* расположена ближе всего к поверхности вода-осадок, ее мощность составляет от нескольких миллиметров до первых сантиметров. Зона насыщена свободным растворенным кислородом, главным процессом является микробиальное окисление органического вещества с образованием бикарбонат-иона.

(2) *Переходная (субоксидная) зона / зона восстановления Mn* расположена на протяжении двух-трех десятков сантиметров от границы вода-осадок. Здесь присутствует трехвалентное Fe и Mn, поэтому кальцит, сформированный в этой части осадка, обогащен Mn и обеднен Fe.

(3) В зоне восстановления Fe трехвалентное Fe восстанавливается до двухвалентного и отсутствует сероводород, поэтому кальцит, сформированный в этой части осадка, обогащен Mn и Fe.

(4) *Зона сульфат-редукции* характеризуется активизацией анаэробных бактерий. Здесь отсутствует растворенный кислород, вместо него разложению подвергается сульфат-ион, в результате чего поровые воды обогащаются ионами бикарбоната, водорода и сероводорода. Если в осадке присутствует железо, оно осаждается в виде метастабильного гидротроилита, а затем превращается в пирит или марказит. Бикарбонат-ион взаимодействует с раствором с ионами Ca, Mn, Mg, образуя низкожелезистый кальцит. Глубина этой зоны колеблется от 1 до 10 м.

(5) В зоне метаногенеза анаэробные бактерии разлагают органическое вещество с образованием бикарбонат-иона и метана. Если в осадке присутствует железо, то оно вступает в реакцию с бикарбонат-ионом, в результате чего образуются сидерит или анкерит. Глубина этой зоны ограничивается количеством органического вещества, доступного для бактериального разложения (Curtis, 1980; Кузнецов и др., 2012; Smrzka et al., 2020).

Данная геохимическая последовательность может быть использована для описания процессов, в результате которых были сформированы глендониты. Можно полагать, что Fe, Mn, Sr, Mg вошли в кристаллическую решетку глендонитов на стадии их образования. Большая часть псевдоморф сформировалась в зоне восстановления Fe-сульфат-редукции, о чем свидетельствуют примеси железа в кальците и пирите. В то же время у осадка, вероятно, существовал обмен с придонной водой, о чем свидетельствует цементация низкомагнезиальным кальцитом и повышенные концентрации Sr. В верхнебайосских-нижнебатских, средневолжских(?), верхнеготеривских, средневерхнеаптских глендонитах цементация закончилась в зоне метаногенеза, поскольку

здесь обнаруживаются анкерит, сидерит и доломит. Таким образом, глендониты образовались в условиях, похожих на диагенетические, а не близ поверхности, а затем претерпели наложенные изменения.

## 5.7 Редкоземельные элементы

Группа редкоземельных элементов (РЗЭ) состоит из легких (ЛРЗЭ), средних (СРЗЭ) и тяжелых (ТРЗЭ). К ЛРЗЭ относят элементы от La до Nd, СРЗЭ – от Sm до Dy, ТРЗЭ – от Ho до Lu. К этим элементам также добавляется Y, занимающий позицию между Dy и Ho. Полученные концентрации РЗЭ были нормированы на PAAS (постархейские австралийские сланцы /Post-Archean Australian Shale) (Taylor, McLennan, 1985). Результаты представлены в Таблице 5. Спектры распределения концентраций РЗЭ были вынесены на график и приведены на рис. 5.7.1 для средне- и верхнеюрских и на рис. 5.6.2 для нижнемеловых. Суммарные концентрации РЗЭ в глендонитах составляют 1.43-21.53 ppm для среднеюрских, 3.35-7.46 ppm для верхнеюрских, 0.2-34.55 ppm для нижнемеловых.

Для определения обеднения или обогащения карбонатов легкими, средними и тяжелыми РЗЭ были использованы формулы (Gu et al., 2019):

$$\text{ЛРЗЭ/ТРЗЭ} = \text{Pr}_N/\text{Yb}_N,$$

$$\text{ЛРЗЭ/СРЗЭ} = \text{Pr}_N/\text{Tb}_N$$

$$\text{СРЗЭ/ТРЗЭ} = \text{Tb}_N/\text{Yb}_N$$

Средне-верхнеюрские глендониты обеднены ЛРЗЭ относительно СРЗЭ и ТРЗЭ (0.36-0.77 и 0.40-0.80 соответственно), в то время как нижнемеловые обогащены ЛРЗЭ относительно ТРЗЭ (0.43-1.53 и 0.39-1.02 соответственно). Все образцы – среднеюрские, верхнеюрские и нижнемеловые – обогащены СРЗЭ относительно ТРЗЭ (1.09-1.46, 0.68-1.09 и 0.99-2.91 соответственно).

Се- и Eu-аномалия рассчитаны по формулам (Tostvein et al., 2016):

$$\text{Ces}_N/\text{Ce}^*_N = \text{Ces}_N / \text{Pr}_{SN}^2/\text{Nd}_{SN}$$

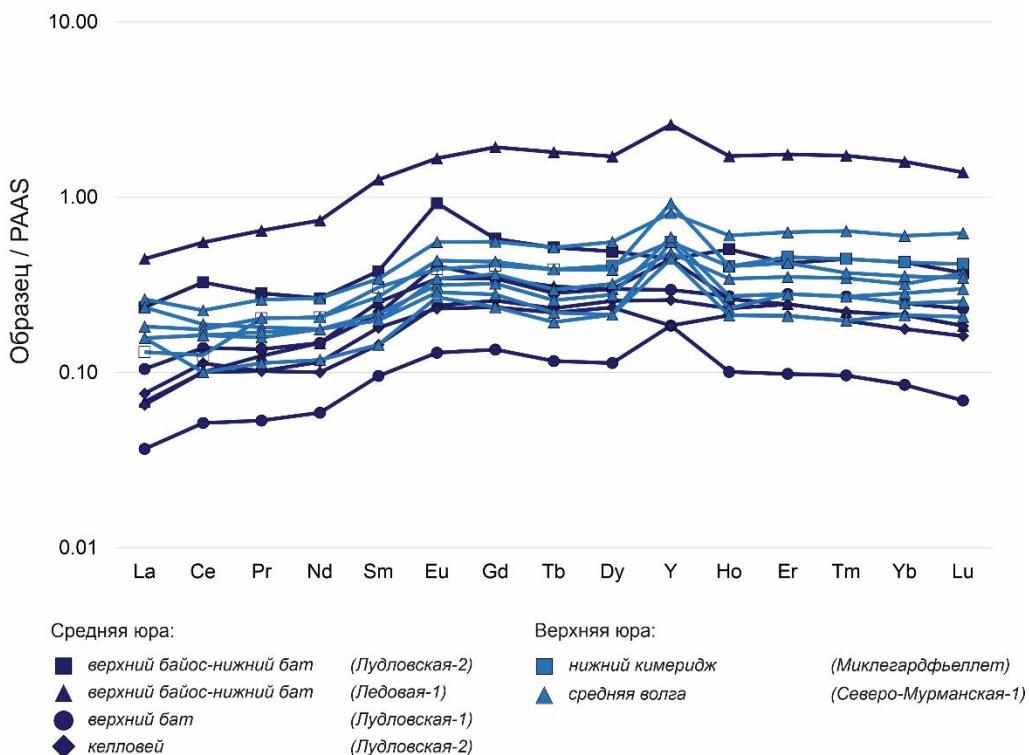
$$\text{Eus}_N/\text{Eu}^*_N = 2*\text{Eus}_N / \text{Sm}_{SN} + \text{Gd}_{SN}$$

Значения равные единице (=1) определяются как отсутствие аномалий, больше единицы ( $>1$ ) – положительная, меньше единицы ( $<1$ ) – отрицательная. Для всех глендонитов характерна положительная Eu-аномалия (1.02-2.69, среднее 1.27), чуть более выраженная у нижнемеловых (1.02-2.69), и отсутствует или слабо выражена положительная Се-аномалия (0.62-1.64, среднее 1.05). Отрицательная Се-аномалия установлена в нижнекиммериджских образцах (0.62) и не наблюдается в волжских (0.87-

1.15). В нижнемеловых глендонитах Ce-аномалия отсутствует, либо слабо выражена (0.84-1.64).

Отношения Y/Ho в глендонитах в среднеюрских 23.81-50 (среднее 35), в верхнеюрских 36.67-65.22 (среднее 51), в нижнемеловых 23.53-59.26 (среднее 37).

а)



б)

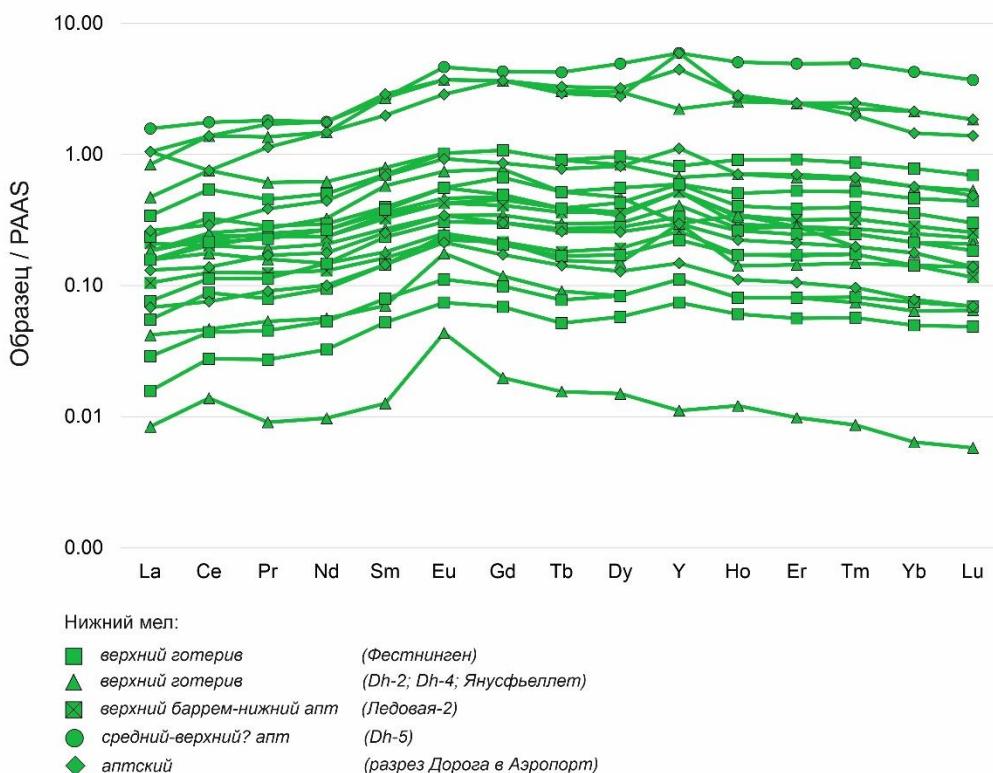


Рис. 5.7.1. Распределение и содержание редкоземельных элементов: а) в юрских глендонитах, б) в меловых глендонитах. Значения нормированы на PAAS - Post-Archean Australian Shale.

Распределение редкоземельных элементов используется для реконструкции физико-географических и геохимических обстановок седиментогенеза (относительная глубина бассейна, окислительно-восстановительные условия и т.д.) (Trotter et al. 2016; Allwood et al. 2010, 2018; Zhao et al., 2021). Редкоземельные элементы имеют схожие радиусы с радиусом кальция и замещают его в кристаллической решетке карбонатных минералов. Концентрации РЗЭ не поддаются влиянию диагенетических флюидов, в том числе при растворении-переосаждении более стабильных минеральных форм и доломитизации (Banner et al., 1988; Webb et al., 2009, Tostvein et al., 2016).

Характер спектра распределения РЗЭ в карбонатах, возникающих из поровых растворов, зависит от интенсивности процессов разложения органического вещества, восстановления ионов марганца ( $Mn^{2+}$ ) и железа ( $Fe^{2+}$ ), а также растворения и переотложения глинистых частиц на ранних этапах диагенеза (Pattan et al., 2005; Zhao et al., 2021). Данные процессы способны повышать концентрацию РЗЭ в поровых растворах путем обогащения тяжелыми РЗЭ и средними РЗЭ (Zhao et al., 2021).

Пологие спектры РЗЭ обычно свидетельствуют об условиях ниже границы раздела вода-осадок на начальных этапах диагенеза. Органическое вещество играет роль основного источника РЗЭ в условиях низкого содержания кислорода или его полного отсутствия (Sholkovitz et al., 1992; Arraes-Mescoff et al., 2001; Zhao et al., 2021). Процессы разрушения органического вещества приводят к поэтапному освобождению легких РЗЭ, затем средних РЗЭ и тяжелых РЗЭ. Это компенсирует обогащение морской воды тяжелыми РЗЭ, создавая плоские профили РЗЭ + Y без выраженной цериевой аномалии (Chen et al., 2015; Zhao et al., 2021).

В условиях, промежуточных между окислительными и восстановительными, карбонаты отличаются повышенным содержанием средних РЗЭ по отношению к легким и тяжелым элементам («MREE-bulge»). Возможные причины этого явления включают:

1. Приток морской воды, содержащей средние РЗЭ (Lécuyer et al., 2004; Zhang et al., 2016);
2. Адсорбцию средних РЗЭ оксидами железа и марганца (Haley et al., 2004; Kim et al., 2012);
3. Иадсорбцию легких РЗЭ оксидами марганца и тяжелых РЗЭ оксидами железа, оставляющую поровые воды обогащенными средними РЗЭ (Haley et al., 2004);
4. Разрушение фосфатных минералов, содержащих средние РЗЭ (Hannigan et al., 2001);

5. Кристаллизацию новых минеральных фаз, вовлекающую средние РЗЭ (Zhao et al., 2021).

В бескислородных средах (зоны сульфат-редукции и метаногнеза) преобладает обогащение тяжелыми РЗЭ, происходящее в результате деградации силикатных минералов и почти полного разложения органического вещества (Wallmann et al., 2008; Schacht et al., 2010; Scholz et al., 2013; Soyol-Erdene and Huh, 2013).

Распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) в изученных глендонитах характеризуется незначительным превышением средних РЗЭ (СРЗЭ) над легкими (ЛРЗЭ) и тяжелыми (ТРЗЭ), а также проявлением небольшого «MREE-bulge» (локальное повышение уровня СРЗЭ) (Haley et al., 2004; Kim et al., 2012). Это указывает на формирование псевдоморфоз в субоксидных условиях, сопровождавшихся разложением органического вещества (Zhao et al., 2021). Четко выраженная иттриевая аномалия (Y), вероятнее всего, возникает вследствие проникновения морской воды в область формирования глендонитов. Соотношение Y/Но в изученных образцах в целом ниже, чем в неизмененных морских карбонатах, что подтверждает диагенетическое происхождение псевдоморфоз. Небольшая положительная европиевая (Eu) аномалия, возможно, возникла из-за растворения полевых шпатов, слагающих вмещающие породы (Tostvein et al., 2016; Gong et al., 2017; Zhao et al., 2021). Полученные результаты подтверждают ранее сделанные выводы: псевдоморфозы образовались в зоне сульфат-редукции, близко к границе раздела вода-осадок, куда могла проникнуть придонная вода.

## Глава 6. Модель формирования глендонитов

Проведенные исследования позволили детализировать механизм образования среднеюрских-нижнемеловых псевдоморфоз в Баренцевоморском регионе. Анализ изотопно-геохимического состава глендонитов позволил установить условия формирования псевдоморфоз, а применение методов катодолюминесценции и сканирующей электронной микроскопии дало возможность определить последовательность и стадийность их образования.

### *Незональные глендониты*

Согласно данным, полученным по катодолюминесцентной и сканирующей электронной микроскопии, образование верхнебайосских-нижнебатских (кроме скв.Ледовая-1), верхнебатских, келловейских, нижнекиммериджских, верхнебарремских-нижнеаптских глендонитов произошло в три этапа (рис.6.1), в то время как верхнебайоские-нижнебатские, верхнеготеривские, средне-верхнеаптские глендониты сформировались в четыре этапа (рис.6.2).

На первоначальном этапе изменения физико-химических параметров среды способствовали дегидратации икаита. Поскольку изученные глендониты демонстрируют характерную каплевидную (guttulatic petrology) структуру, можно предположить, что икаит первоначально трансформировался во ватерит и/или моногидрокальцит, а затем — в кальцит. Такая последовательность превращений отражает процессы дегидратации икаита и сопровождающее их уменьшение объема кристаллов вследствие потери воды. Кальцит первого типа (Cal1) может рассматриваться как первая фаза, образовавшаяся после удаления структурной воды из икаита.

Можно предположить, что одновременно с дегидратацией икаита началась цементация псевдоморф низкомагнезиальным кальцитом (Cal2), что способствовало сохранению характерной исходной морфологии. Ярко-оранжевое и оранжевое катодолюминесцентное свечение, наличие кристаллов пирита (в том числе фрамбоидального) между кристаллами кальцита первого и второго типов и/или исключительно между кристаллами второго типа, а также присутствие примесей Mg, Fe, Sr и P в кальците второго типа указывают на то, что глендониты могли формироваться в зоне сульфат-редукции.

Предполагается, что зона сульфат-редукции располагалась вблизи границы вода–осадок. Это заключение основано на двух наблюдениях: во-первых, кальцит второго типа обогащен магнием, который, вероятно, поступал из придонных вод; во-вторых, между кристаллами кальцита первого и второго типов выявлены включения пирита, что характерно для осадков, обогащенных органическим веществом (Berner, 1985; Krajewski, 2003).

Последние этапы цементации верхнебайосских-нижнебатских (кроме скв. Ледовая-1), верхнебатских, келловейских, нижнекиммериджских, верхнебарремских-нижнеаптских глендонитов происходили в нижних частях зоны сульфат-редукции при снижающейся микробиальной активности. На это указывают, во-первых, присутствие кристаллов пирита между кристаллами кальцита второго и третьего типа, во-вторых, низкие содержания железа и магния в кальците третьего типа (Cal3).

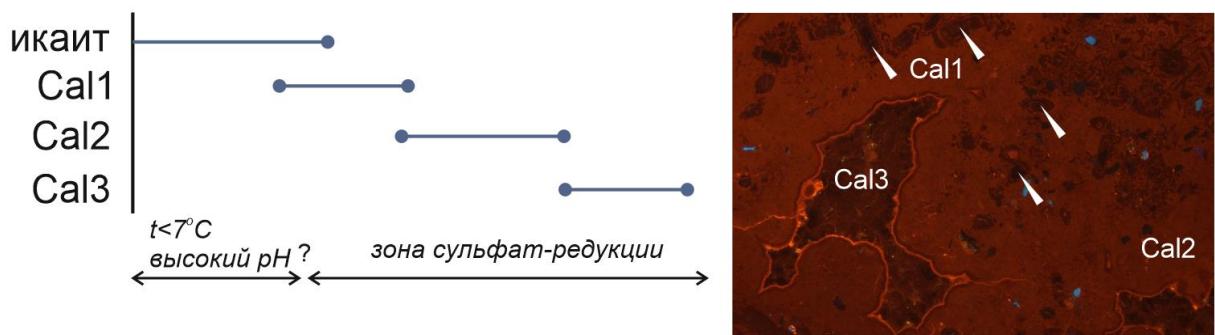


Рис.6.1. Стадийность и условия образования незональных верхнебайосских-нижнебатских (кроме скв. Ледовая-1), верхнебатских, келловейских, нижнекиммериджских, верхнебарремских-нижнеаптских глендонитов.

Для верхнебайосских-нижнебатских, верхнеготеривские и средне-верхнеаптские глендониты цементация порового пространства проходило несколько ниже зоны сульфат-редукции или в самых верхних частях метаногенеза, либо пройдя стадию, на которой часть органики расщеплялась до бикарбоната и метана. Этот вывод подтверждают обнаружение среди кристаллов кальцита второго типа и вокруг них дополнительных карбонатных минералов – анкерита и сидерита, характерных именно для условий метаногенеза (Curtis, 1980, 1995; Krajewski, Luks, 2003).

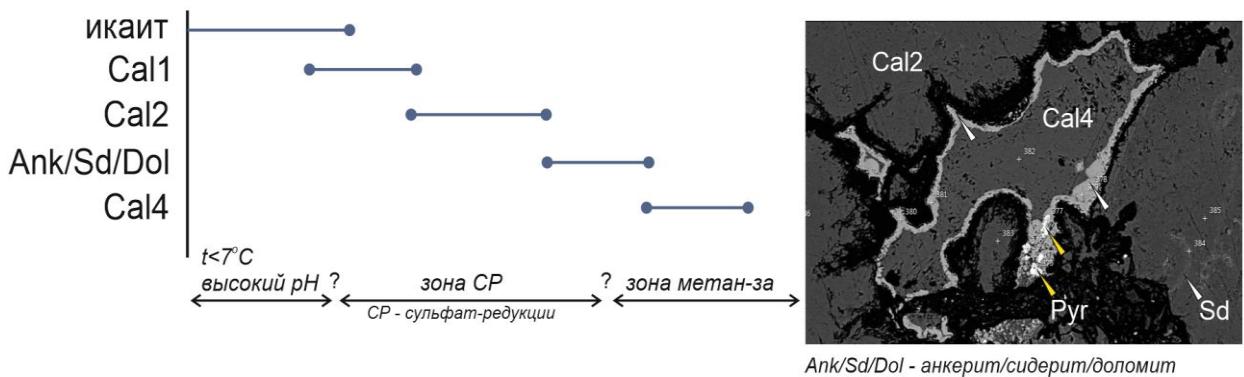


Рис.6.2. Стадийность и условия образования незональных верхнебайосских-нижнебатских, верхнеготеривских, средне-верхнеаптских глендонитов.

Пустоты, сохранившиеся в верхнебатских, средневолжских, верхнеготеривских и верхнебарремско-нижнеаптских глендонитах, вероятно, были заполнены каолинитом позже, во время позднемелового подъема территории Шпицбергена.

### Зональные глендониты

Помимо обычных, внутренне однородных глендонитов, в исследуемом регионе также выявлены макрозональные псевдоморфозы. Их характеристики, включая особенности катодолюминесцентного свечения и геохимический состав, в целом сходны с образцами, имеющими незональное строение. Основное различие заключается в распределении кальцита первого и второго типов внутри псевдоморфоз.

Кальцит первого типа концентрируется в центральной части псевдоморфозы и «запечатан» низкомагнезиальным кальцитом второго типа, содержащим примеси фосфора, стронция, серы и марганца. В направлении к периферийным частям псевдоморфозы кальцит первого и второго типов продолжают ритмично чередоваться, при этом небольшие пустоты и поры полностью заполнены низкомагнезиальным кальцитом третьего типа (Cal3).

Механизм образования зональных глендонитов пока окончательно не выяснен; существует три гипотезы объясняющие зональное строение псевдоморфоз:

- 1) зональность глендонитов объясняется присутствием примесей органического материала и глинистых минералов, а также неравномерностью процесса кристаллического роста (Huggett et al., 2005);

- 2) образование глендонитов проходило в температурных и геохимических условиях, схожих с условиями стабилизации икаита. Поверхностные слои кристалла подвергаются постепенной деградации, будучи менее устойчивыми, в то время как ядро сохраняется неизменным (Vickers et al., 2018);
- 3) рост кристаллов происходил послойно, последовательно создавая зоны от центральной части к периферии. При этом одновременно формировался вторичный кальцит второго типа над свежими слоями кальцита первого типа. Частота и амплитуда колебаний температуры и химического состава среды определяли итоговую структуру кристалла: четкое выделение зон свидетельствует о низкой скорости преобразования и умеренном колебании условий; отчетливое разделение ядра и края наблюдается при промежуточных изменениях; полное отсутствие макрозональности возникает вследствие быстрой полной трансформации. (Vickers et al., 2018).

Вероятно, что зональная структура глендонитов наследуется от икаита, у которого подобная структура формируется благодаря активности микроорганизмов.

Наилучшим примером могут служить икаитовые колонны в заливе Икка-Фьорд (Гренландия). Наблюдения показывают, что икаитовые колонны обладают отчетливой зональностью, схожей с таковой у древних глендонитов (Hansen et al., 2011; Trampe et al., 2016) (рис.6.2). Колоннообразные структуры возникают вследствие взаимодействия морской воды с высокощелочными источниками. Центральная часть колонн сложена моногидрокальцитом с небольшой долей кальцита и арагонита, тогда как внешние слои состоят преимущественно из икаита. Новый слой икаита в настоящее время формируется прямо поверх моногидрокальцита (Stockmann et al., 2022) (рис.6.3).

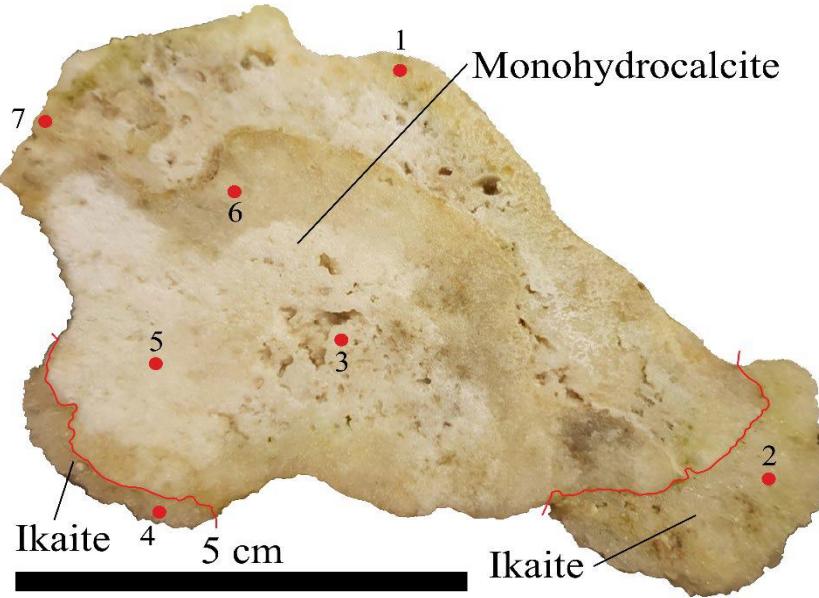


Рис.6.3. Разрез колонны икаита из залива Икка-Фьорд: ikaite - икаит, monohydrocalcite - моногоидрокальцит (Stockmann et al., 2022).

Хотя в настоящее время наблюдается тенденция повышения температуры, икаитовые колонны сохраняют свою целостность. Предполагается, что ключевую роль в защите колонн от разрушительного воздействия волн и колебаний температуры играет специфическое сообщество фотосинтезирующих организмов — цианобактерий (*Synechococcales*, *Chroococcales*, *Nostocales*, *Oscillatoriales*, *Pseudanabaenales*) и диатомовых водорослей (*Cryptophyta*, *Haptophyceae*, *Stramenopiles*), выявленное как внутри самих колонн, так и в кристаллах икаита (Hansen et al., 2011; Trampe et al., 2016) (рис.6.4-6.5). Микроскопическое исследование образцов икаита, а также макроскопическое наблюдение поперечных срезов колонн показало, что кристаллы икаита покрыты биопленкой (рис.6.4). Биопленки представляют собой многослойные комплексы микроорганизмов, покрытые слизистым слоем экзополимеров. Экзополимеры являются комплексными полимерными веществами, выделяемыми микроорганизмами в окружающую среду, которые обеспечивают выживание и адаптацию в сурьных условиях окружающей среды (Trampe et al., 2016). Не исключено, что биопленки, обволакивающие кристаллы икаита, защищают колонны в Икка-Фьорде от разрушения при увеличении температуры (Hansen et al., 2011; Trampe et al., 2016). Кроме того, на поверхности колонн в Икка-Фьорде наблюдаются корки кальцифицирующих водорослей, которые, как считается, также способствуют предотвращению разрушения колонн (Dahl, Buchardt, 2001).

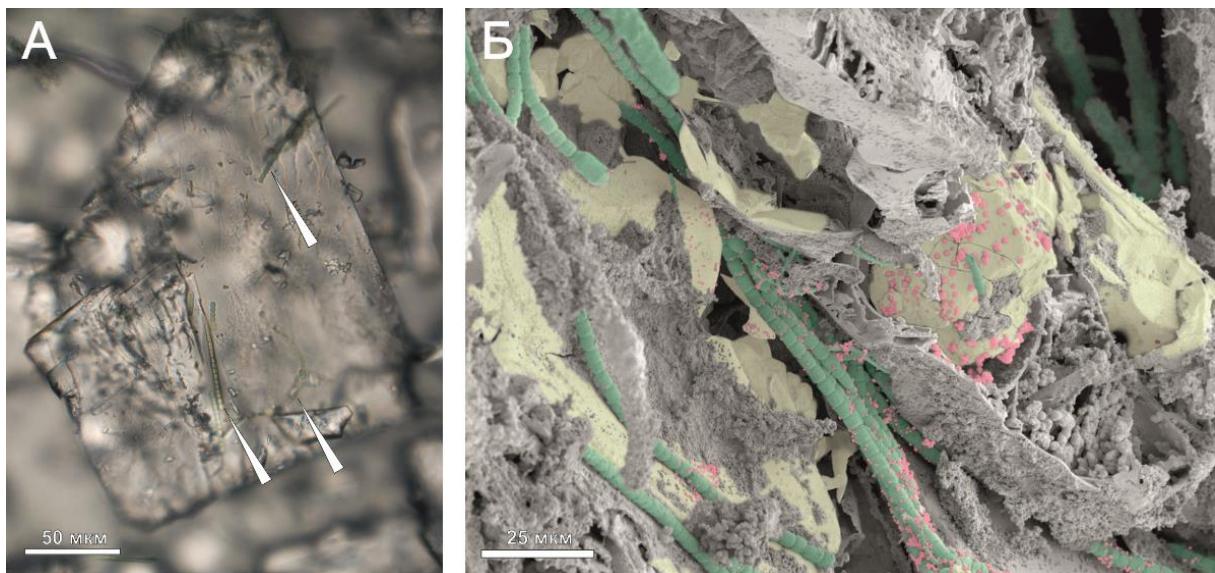


Рис.6.4. Фотография кристалла икаита (А), включающего нитчатые цианобактерии (Trampe et al., 2016) и изображение кристаллов икаита в сканирующей электронной микроскопии (Б), поверхность кристаллов (желтый цвет) покрыта цианобактериями (зеленый цвет), клетками бактерий (розовый цвет) и биопленкой/экзополимерами (серый цвет) (Trampe et al., 2017).

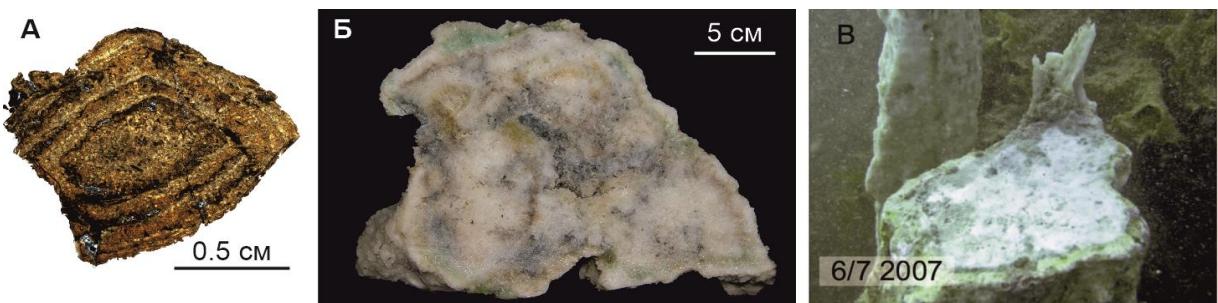


Рис. 6.5. Сопоставление зональных глендонитов из скв.Ледовая-1 (верхний байос-нижний бат) (А) и икаитовых колонн из залива Икка-Фьорд (Б) (Trampe et al., 2016) и (В) икаитовых колонн из залива Икка-Фьорд в 2007 г. (Hansen et al., 2011).

В целом, в изученных макрозональные глендониты имеют сходное строение икаитовыми колоннами с отчетливой зональностью в Икка-Фьорде.

Таким образом, можно предположить сходный механизм формирования изученных макрозональных глендонитов. Низкие температуры и соответствующая геохимическая обстановка создавали благоприятные условия для кристаллизации икаита. В дальнейшем температура, вероятно, колебалась около +6 °С или немного выше, что могло привести к частичному разрушению кристаллов икаита. Однако окружающая геохимическая среда способствовала активному развитию бактериального

сообщества, сформировавшего прочную и относительно плотную биопленку вокруг кристаллов. Эта пленка препятствовала их разрушению и позволила икаиту сохранить стабильность в условиях кратковременного потепления.

При понижении температуры ниже  $\sim +6$  °С новый икаит кристаллизовался поверх сформированной биопленки. Центральная часть агрегатов со временем претерпела превращение в моногидрокальцит, а затем — в кальцит. По мере стабилизации температуры либо постепенного погружения осадка биопленка подверглась кальцификации, замещаясь сначала низкомагнезиальным кальцитом, не связанным с первичным икаитом (например, осажденным из раствора), а затем — низкомагнезиальным кальцитом (Cal2). В результате сам икаит был полностью преобразован в кальцит (рис. 6.6).

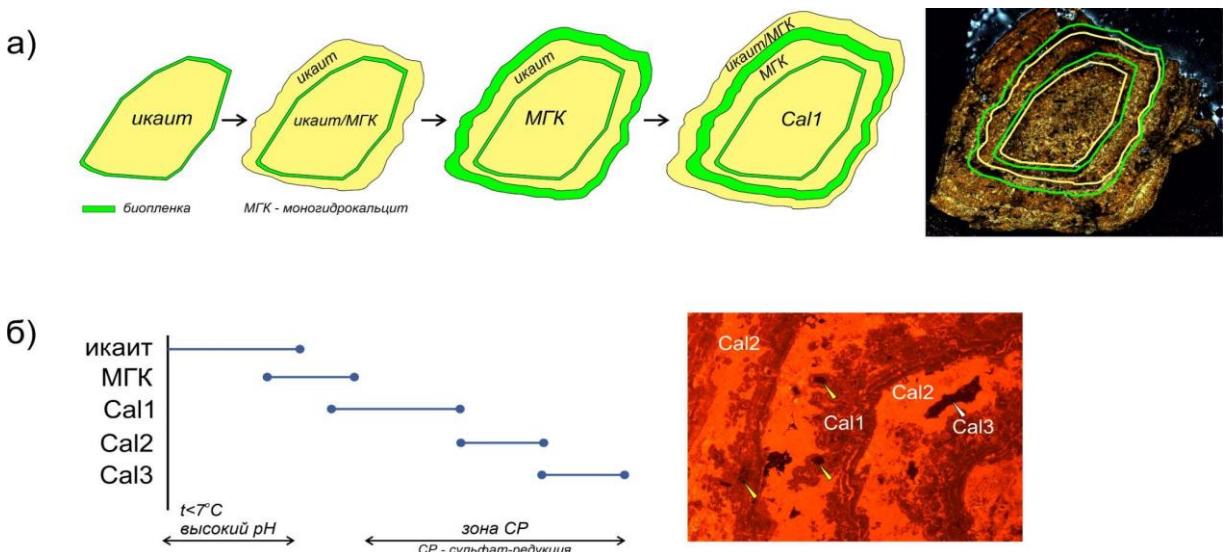


Рис.6.6. Стадийность и условия образования зональных верхнебайоских-нижнебатских, верхнеготеривских, средне-верхнеаптских глендонитов: а – схематическое изображение роста зональных икаит/глендонитов; б – последовательность преобразования икаита в глендонит и соответствующие им минеральные фазы.

Предложенная модель подтверждается следующими наблюдениями.

Во-первых, структура зональных псевдоморфов характеризуется тем, что очертания зон точно и ритмично повторяют форму центрального ядра. Вероятнее всего, подобный узор сформирован бактериями или водорослями (либо продуктами их жизнедеятельности), которые образовывали сплошной слой вдоль внешней поверхности кристаллов.

Во-вторых, наличие темных включений во внешних оболочках изученных глендонитов может свидетельствовать о присутствии частиц органического вещества.

В-третьих, на поверхности колонн в Икка-фьорде наблюдались водорослевые известковые корки (Dahl, Buchardt, 2006), что позволяет предполагать их сохранение и в изученных глендонитах.

В-четвертых, в заливе Брансфилд был обнаружен икаит, содержащий органическое вещество, представленное комбинацией аминокислот — аспарагиновой (включая  $\beta$ -аланин), глутаминовой кислот и глицина. Этот набор аминокислот характерен для биотических тканей, секретирующих карбонат кальция, а также для органических соединений, способствующих осаждению неорганического кальцита из морской воды (Whiticar et al., 2022).

Находки икаита, содержащего органические кислоты, позволяют предполагать участие микроорганизмов и/или биопленок в его формировании, что объясняет наблюдаемые микроструктурные особенности. Следовательно, в изученных глендонитах, вероятно, присутствовали микроорганизмы или биопленки, способные выделять карбонат кальция и формировать известковые корки.

## Глава 7. Глендониты как индикаторы палеоклиматических обстановок

### *Палеогеографические условия и обстановки осадконакопления*

В средней юре-раннем мелу изучаемая территория располагалась на северо-западной окраине Евразийской плиты, около 60-63° северной широты (Torsvik, Cocks, 2017). Регион представлял собой крупный эпиконтинентальный морской бассейн (Dypvik et al., 1991; Henriksen et al., 2011; Mitkandal et al., 2020) (рис.7.1).



Рис. 7.1. Палеогеографическая карта Арктики в раннем мелу. Изучаемый регион включает в себя Шпицберген (Шпц) и Баренцево море (БМ) (GPlates с изменениями).

В бате-келловее на исследуемой территории располагался мелководный бассейн, с аноксидными условиями в его более глубоководных частях (Harland, 1997). Глубоководные участки характеризовались практически полным отсутствием кислорода (Dypvik et al., 1991, 1992) (рис.7.2).

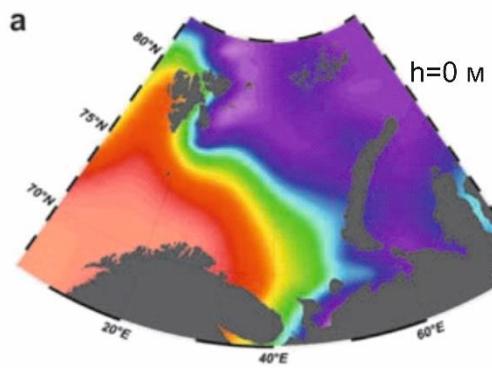
В поздней юре весь исследуемый район был покрыт морским бассейном, осадки формировались в условиях открытого морского шельфа (Dallmann, 1999). Отличительной чертой отложений являются высокие концентрации органического вещества и низкая скорость седиментации. Осадконакопление происходило в широком спектре обстановок — от мелководных до глубоководных морских зон с глубинами до 200 метров на значительной территории (Grundvag et al., 2019). На территории арх. Шпицберген отложения формировались на открытом морском шельфе, в слабокислородных или бескислородных водах, с ограниченными условиями придонного водообмена. Восточная часть Баренцева моря характеризовалась широким распространением глубоководных шельфовых участков с застойными придонными водами (Суслова, 2021) (рис.7.2).

Начиная с середины волги намечается регрессия, в результате которой к баррему условия осадконакопления меняются с морских на прибрежно-морские и дельтовые (Dypvik et al., 1991, 1992; Dallmann, 2015; Grundvag et al., 2019). Пик регрессии приходится на раннеаптское время. Раннеаптские отложения формировались в субоксидных условиях, с поступлением большого количества наземного органического вещества (Dallmann, 2015; Grundvag et al., 2019) (рис. 7.2). В среднем апте-раннем альбе наблюдается новый трансгрессивный цикл (Nagy, 1970; Dypvik, 1991; Koevoets et al., 2016; Grundvag et al., 2019; Midtkandal et al., 2020). Процесс седиментации происходил главным образом в бассейне с хорошей аэрацией и высоким уровнем содержания кислорода. Отложения среднеаптского-альбского возраста сформировались в переходных условиях от открытого шельфа к прибрежным (Nagy, 1970; Dypvik, 1991; Koevoets et al., 2016; Grundvag et al., 2019; Midtkandal et al., 2020).

В мелководных морских бассейнах температурный режим обусловлен географической широтой бассейна — преимущественно его местоположением выше примерно 60° северной или южной широты, а также интенсивностью солнечной инсоляции (рис.7.2). Температурный режим современного Баренцева моря формируется под воздействием двух ключевых факторов: адвекцией вод из соседних водоемов и взаимодействием с воздушной средой (Система Баренцева моря..., 2021). Температура поверхностных вод в зимние месяцы (март-май) составляет -2°C...+6°C, в летние месяцы (июль-сентябрь) 0...+12,5°C (Система Баренцева моря..., 2021). Распределение температуры по вертикали также обусловлено термическими условиями, хотя и с некоторой степенью связано с плотностными характеристиками воды (Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР, 1990). На глубине 100 м и у дна температура в зимние месяцы (март-май) составляет -2°C...+6°C, в летние месяцы (июль-сентябрь) -2...+8°C (Система Баренцева моря..., 2021) (рис.7.2).

Изученные юрско-меловые глендониты свидетельствуют, что температура придонных вод находилась в диапазоне от 0 до +7°C, а поскольку они формировались в мелководноморских и дельтовых обстановках осадконакопления, то, вероятно, их приуроченность к определенным стратиграфическим уровням говорит о возможных похолоданиях в изучаемом регионе, что подтверждается наблюдениями за климатическими и гидрологическими условиями в современном Баренцевом море.

Зимние месяцы (март-май)



Летние месяцы (июль-сентябрь)

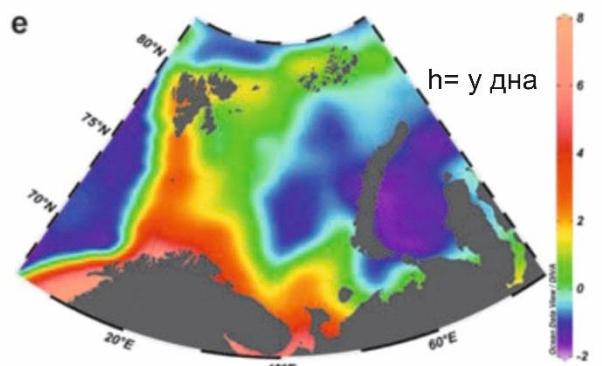
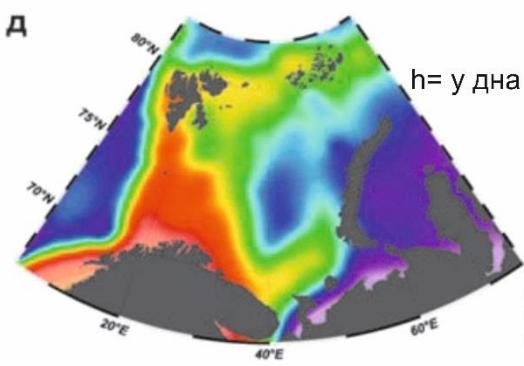
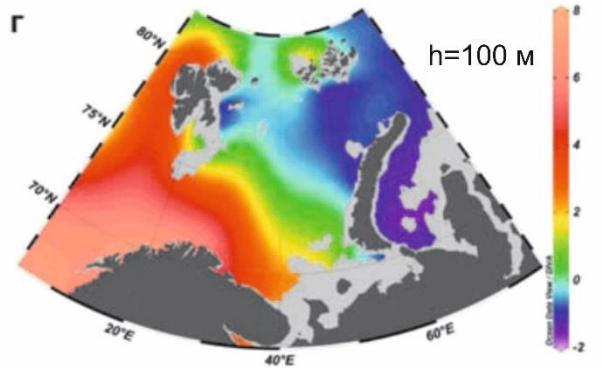
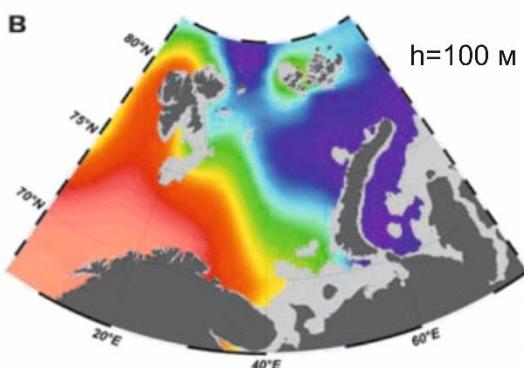
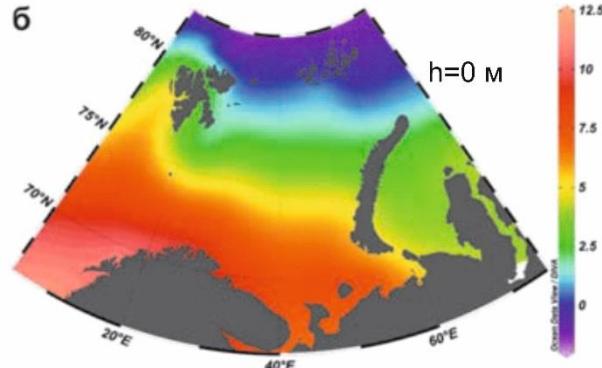


Рис.7.2 Температура воды Баренцева моря на поверхности 0 м (а, б), 100 м (в, г) и у дна (д, е) в зимний (март–май, а, в, д) и летний (июль–сентябрь, б, г, е) (Система Баренцева моря..., 2021).

### Климат

Климат юрско-мелового периода традиционно рассматривается как теплый, с минимальной широтной дифференциацией температур (Frakes et al., 1992). Однако, согласно исследованию Г. Д. Прайса, на разных широтах наблюдались значительные колебания среднегодовых температур, включая близкие к нулю и отрицательные значения, что, в свою очередь, могло способствовать формированию сезонного или

устойчивого ледяного покрова в приполярных регионах (Price, 1999). Температура воды поверхности вод Мирового океана в поздней юре варьировалась от  $\sim +10^{\circ}\text{C}$  на полюсах до  $+27^{\circ}\text{C}$  ближе к экватору (по стабильным изотопам кислорода в рострах белемнитов) (Frakes et al., 1992). Начиная с поздней юры и заканчивая концом раннего мела, теплый парниковый климат постепенно сменялся более прохладным, что, вероятно, было вызвано ростом вулканической и тектонической активности (Thiry-Bastien, 2002; Weissert and Erba, 2004; Tremolada et al., 2006; Dera et al., 2011), средняя температура снизилась до приблизительно  $+18^{\circ}\text{C}$  (Scotese et al., 2021). Исследование палеотемператур в арктическом регионе показало, что в средней юре — раннем мелу температуры падали: от  $+14,8^{\circ}\text{C}$  в позднем тоаре — раннем аалене до  $+11,4^{\circ}\text{C}$  в позднем байосе и  $+9,4^{\circ}\text{C}$  в раннем бате — кимеридже (по  $\delta^{18}\text{O}$  белемнитов с арх. Земля Короля Карла) (Ditchfield, 1997, скорректированный возраст по Olaussen et al., 2018) (Рис.7.3).

Предполагается, что аналогичные низкие температуры сохранялись и в меловом периоде:  $+7,7^{\circ}\text{C}$  в валанжине,  $+9,6^{\circ}\text{C}$  в готериве,  $+4\dots7^{\circ}\text{C}$  в позднем готериве,  $+5,8\dots9,2^{\circ}\text{C}$  в рязанском веке (Price, Nunn, 2010),  $+12\dots16^{\circ}\text{C}$  в позднем барреме (европейский бассейн, Германия; Mutterlose et al., 2010),  $+8,3^{\circ}\text{C}$  в позднем апт-альбе (по  $\delta^{18}\text{O}$  в раковинах двустворок) (Harland, Kelly, 1997),  $+5^{\circ}\text{C}$  в альбе (по  $\delta^{18}\text{O}$  ростров белемнитов) (De Lurio, Frakes, 1999),  $+4^{\circ}\text{C}$  в позднем апте (по  $\delta^{18}\text{O}$  ростров белемнитов Воконтского бассейна) (Bodin et al., 2015) (рис. 7.3). Изменения климата повлияли на флору и фауну Северного полушария. В позднем байосе произошла смена сообществ растений и животных на виды, адаптированные к более низким температурам (Ильина, 1985; Меледина, 1985). В апт-альбское время в канадской Арктике широко распространились хвойные леса, произраставшие при температуре около  $+3\dots+10^{\circ}\text{C}$  (Harland et al., 2007). Для апт-альбских отложений характерны единичные находки пыльцы *Classopollis* (Барабошкин, 2007), снижается видовое разнообразие известковых наннопланктонов (Herrle, Mutterlose, 2003) и представителей полярной флоры (Francis, Poole, 2002; Harland et al., 2007) (рис.7.4).

Изученные глендониты, в целом, приурочены к стратиграфическим уровням, где и для других осадочных отложений северного полушария отмечается широкое развитие глендонитовых псевдоморфоз, за исключением волжских и альбских глендонитов, чьи находки в других регионах редки (рис. 7.4). Широкий ареал распространения псевдоморфоз, отмечаемый не только в Баренцевом море и на арх. Шпицберген, но и в Сибири, Канаде и на Аляске, свидетельствует о масштабном распространении низких температур, по меньшей мере в придонных водах арктических морей, где происходило их формирование. Стратиграфическое положение изученных глендонитов в осадочных

комплексах на Шпицбергене и в Баренцевом море совпадает с эпизодами изменений видового состава фауны, что подчеркивает значимость этих псевдоморфоз для реконструкции палеоклиматических условий.

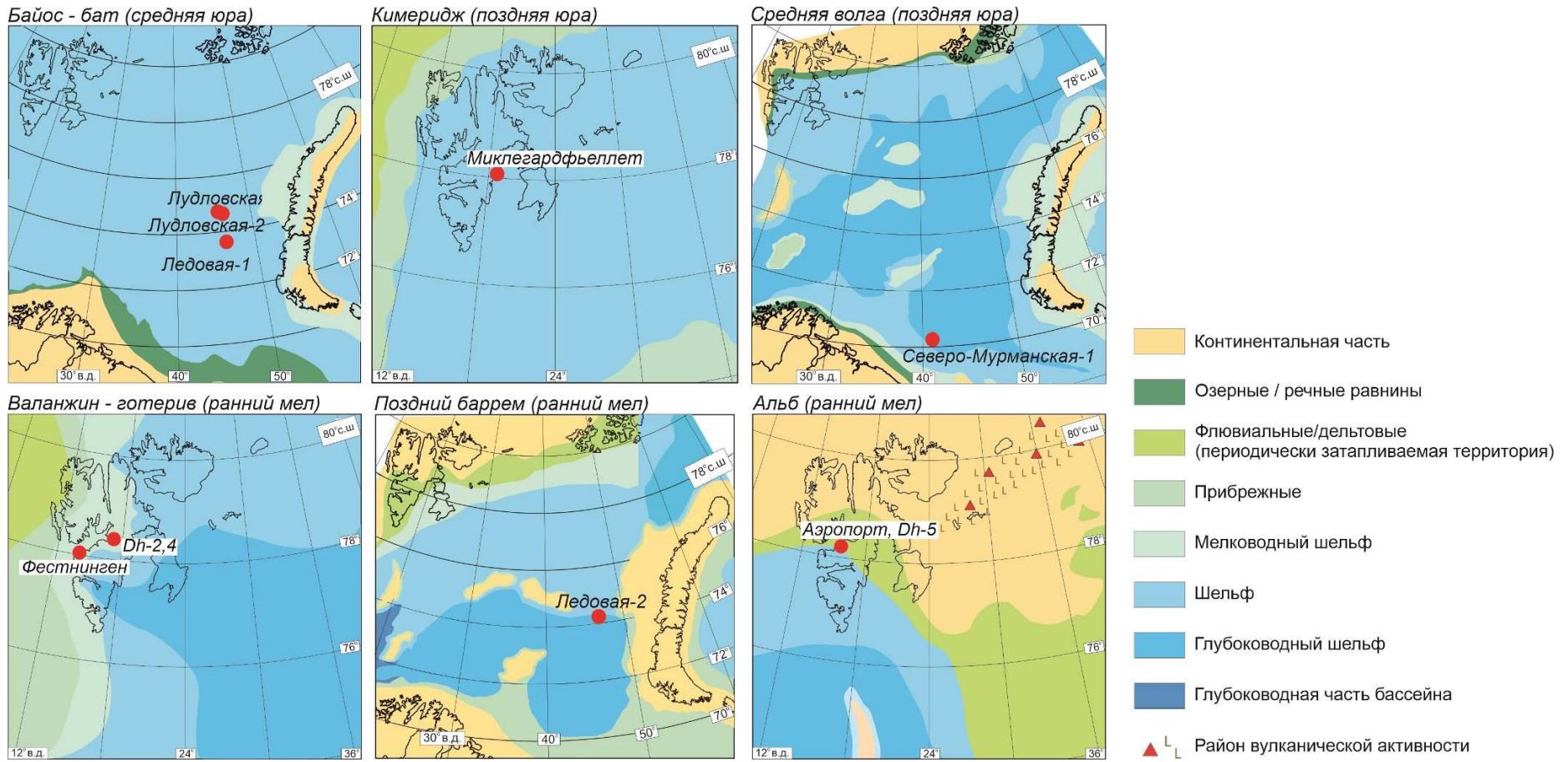


Рис. 7.3. Палеогеографические карты средней юры-раннего мела с указанием изученных разрезов и скважин (Basov et al., 2009, Dallmann, 2015, Sliwinska et al., 2020).

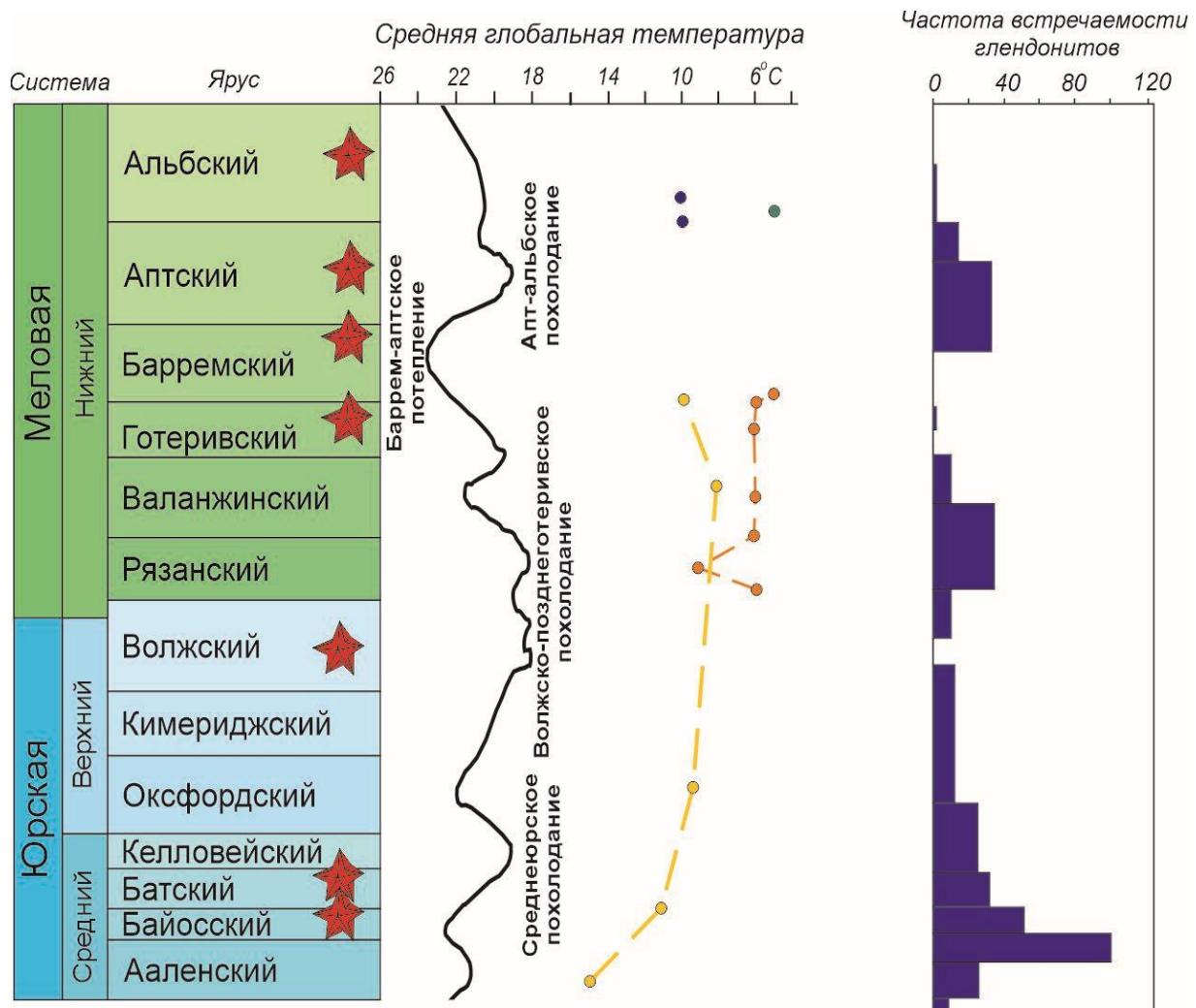


Рис. 7.4. Палеотемпературная кривая для средней юры-раннего мела с указанием стратиграфического положения изученных глендонитов Баренцевоморского региона: среднегодовая температура – по Скотесу и др., 2021 (Scotese et al., 2021), эпизоды похолодания/потепления – по Кэтэр и др., 2009 (Cather et al., 2009) с добавлениями.

## Выводы

1. По морфологии изученные кимериджские, верхнеготеривские, аптские и альбские карбонатные образования арх. Шпицберген, а также байос-батские, келловейские, средневолжские и барремские карбонатные образования Баренцева моря похожи на глендониты. Все образцы обнаружены исключительно в терригенных породах: юрские глендониты чаще встречаются в аргиллитах, реже в алевролитах, в то время как меловые глендониты обнаружены в алевролитах, чуть реже в песчаниках и аргиллитах.

2. Исследованные глендониты представляют собой вытянутые агрегаты и звездчатые агрегаты, до 3 см в длину и 4 см в диаметре, бело-желтоватого, коричневого цветов. В апт-альбских отложениях разреза Аэропорт были найдены отпечатки псевдоморфоз с частично сохранившимся карбонатным веществом. По внутренним характеристикам строения глендониты классифицируются на однородные и макрозональные разновидности. Распределение морфологических типов неравномерно: вытянутая форма чаще встречается в юрских отложениях, чем в меловых. Напротив, звездчатая форма преобладает в меловых отложениях по сравнению с юрскими. Между формой глендонитов и типом вмещающей породы четкой взаимосвязи не установлено.

3. По результатам рентгенофазового анализа было установлено, что основной минеральной фазой глендонитов является кальцит, за исключением кимериджского образца, сложенного доломитом. В качестве примесей в псевдоморфозах выступает пирит, марказит (?), кварц, каолинит, мусковит, каолинит, гипс и апатит.

4. На основании результатов катодолюминесцентной (КЛ) микроскопии было установлено, что псевдоморфозы сложены тремя типами кальцита, которые различаются по морфологии и типу КЛ-свечения, что предполагает последовательное замещение икаита и цементации псевдоморфозы. Изменение геохимических условий кристаллизации карбонатных минералов отражается в различных типах КЛ-свечения. Для кальцита первого типа также характерна так называемая «каплевидная» структура, которая считается диагностическим признаком глендонитов.

5. По результатам микрозондового анализа было установлено четыре типа кальцита: тип I – кальцит без примесей, с составом, отвечающим идеальной формуле  $(CaCO_3)$ , тип II и III – магнезиальный, магнезиально-железистый (+стронций и фосфор), тип IIб – сидерит, тип IIв - анкерит; в верхнеготеривских образцах поры заполнены доломитом.

6. Изотопный состав углерода и кислорода свидетельствует о том, что при образовании кальцита углерод главным образом поступал из продуктов распада органического вещества в зоне сульфат-редукции, возможно, с небольшим участием процесса анаэробного окисления метана. Источником кислорода служили поровые воды.

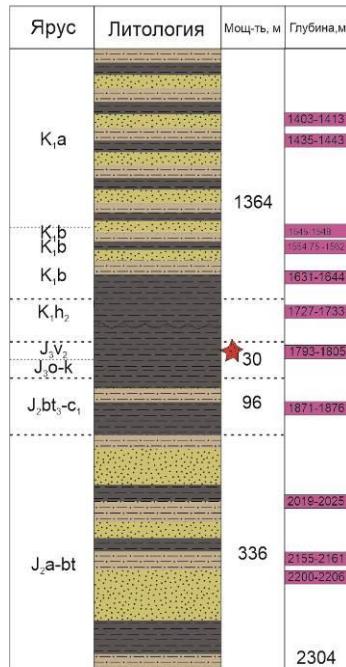
7. Отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  изученных глендонитов выше, чем у морской воды, что связано либо с привносом радиогенного  $^{87}\text{Sr}$  из глинистых минералов, либо неоднородным минеральным составом самих глендонитов. Ковариации отношений  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и  $\delta^{13}\text{C}$  и отношений  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и  $\delta^{18}\text{O}$  предполагают несколько источников радиогенного стронция.

8. Fe, Mn, Sr, Mg вошли в кристаллическую структуру глендонитов на начальном этапе их образования. Большинство псевдоморфоз возникло в зоне сульфат-редукции, о чем свидетельствуют включения железа в кальцит и присутствие пирита. Одновременно имел место обмен между осадком и наддонными водами, о чем свидетельствует цементировка магнезиальным кальцитом и повышенное содержание Sr. В верхнебайосских-нижнебатских, средневолжских (?), верхнеготеривских, средневерхнеаптских отложениях процесс цементации завершился в зоне метаногенеза, о чем свидетельствуют минералы анкерит, сидерит и доломит.

9. Появление изученных глендонитов приурочено ко временным отрезкам максимального распространения подобных псевдоморфоз и в других арктических регионах. Широкая география распространения этих псевдоморфоз, зафиксированных не только в Баренцевом море и на Шпицбергене, но также в Сибири, Канаде и на Аляске, свидетельствует о масштабном распространении низких температур, по крайней мере в придонных водах, где происходило их формирование. Глендониты, обнаруженные на Шпицбергене и в осадочных толщах Баренцева моря, хронологически совпадают с интервалами изменений в составе фауны, что подчеркивает их значение для реконструкции палеоклиматических условий мезозойских морских бассейнов.

## Приложение 1. Литологические колонки изученных скважин Баренцева моря

## Северо-Мурманская-1



### *Нижний мел:*

## K<sub>1</sub>al - альб

Ка - апт

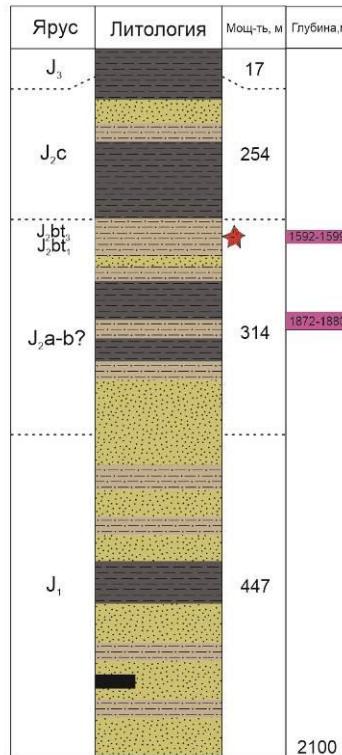
$K_1 b$  - баррем

$K_1 h$  - готерив

### K<sub>1</sub>V - валанжин

## K<sub>1</sub> - рязанский

## Лудловская-1



Юпа:

### J<sub>3</sub> - верхня юра

### J<sub>3</sub>v - верхняя юра, волга

### J<sub>3</sub>к - верхняя юра, киммеридж

### J<sub>3</sub>о - верхняя юра, оксфорд

### J<sub>2</sub>с - средняя юра, келовей

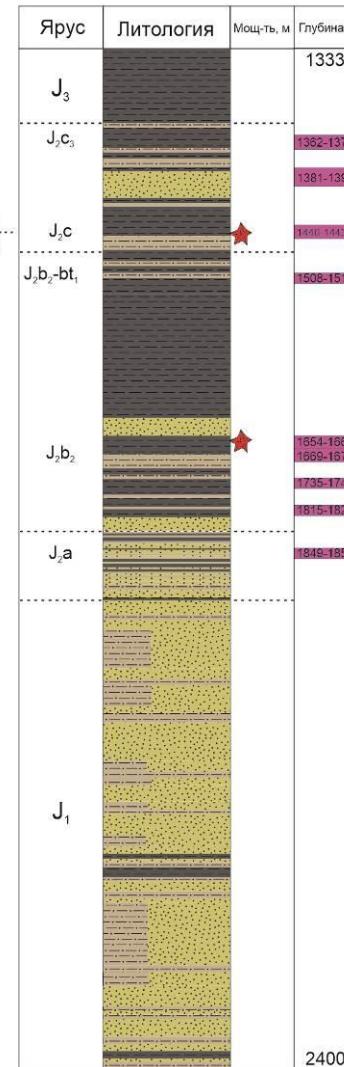
J<sub>2</sub>bt - средняя юра, бат

## J<sub>2</sub>b - средняя юра, байос

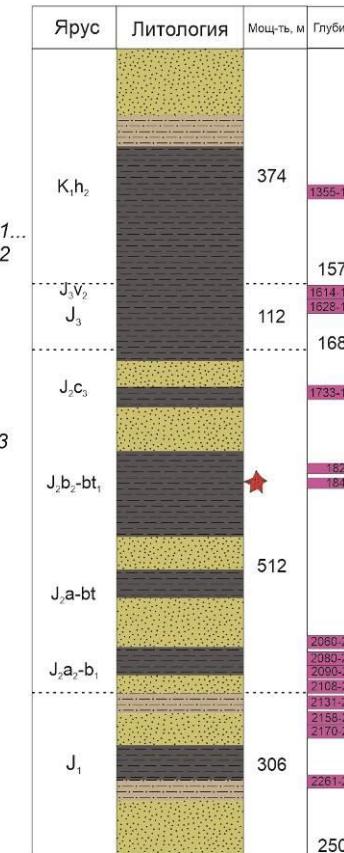
### J<sub>2</sub>а - средняя юра, аален

## J<sub>1</sub> - нижняя юра

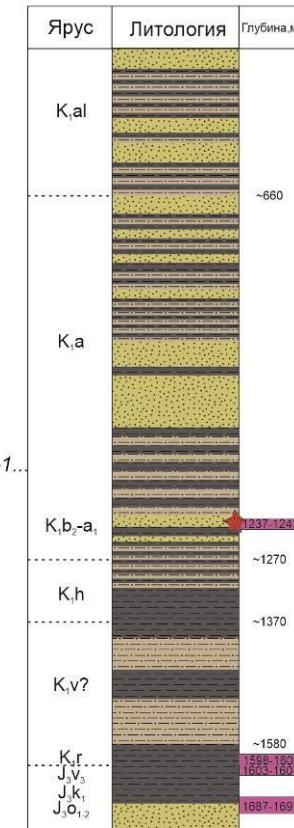
## Лудловская-2



## Ледовая-1



## Ледовая-2



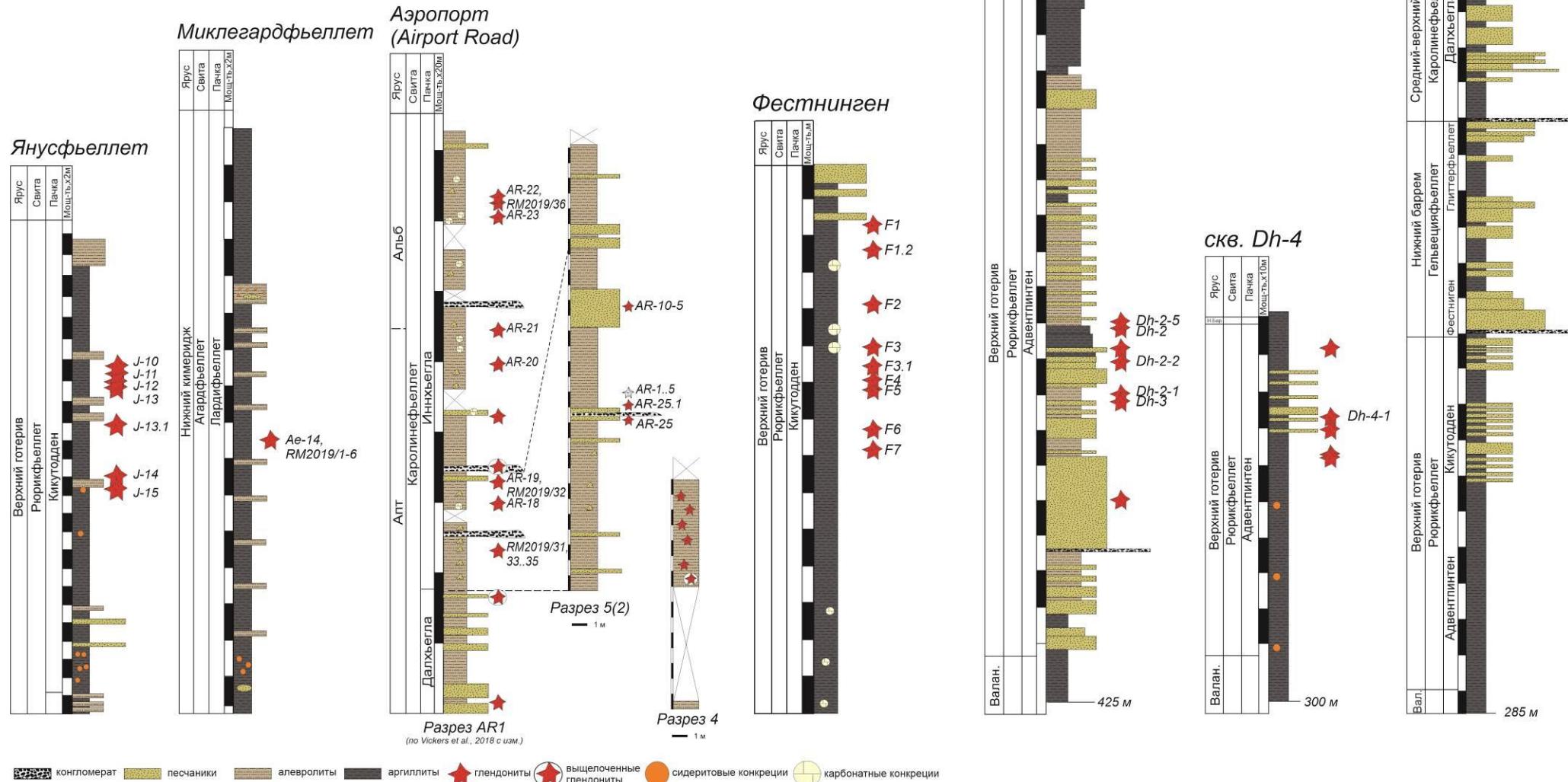
 песчаники  алевролиты  аргиллиты

уголь

уголь      интервалы, охарактеризованные керном

## глендониты

## Приложение 2. Литологические колонки изученных разрезов и скважин Шпицбергена



## Список литературы

1. Абакумов С.А. Гаврилов Б.П., Корчинская М.В., Красильщиков А.А., Мурашов Л.Г., Пчелина Т.М., Семевский Д.В., Тебеньков А.М., Турченко С.И., 1990. Стратиграфический словарь Шпицбергена. ПГО “Севморгеология,” Ленинград.
2. Абрамов Б.С. Стратиграфия верхнепалеозойских отложений Южного Верхоянья. Новосибирск: Наука, 1974. 96 с.
3. Андрианов В.Н., 1966. Верхнепалеозойские отложения Западного Верхоянья. Москва: «Наука», 136 с.
4. Андрианова В.А., 1975. О вулканогенных породах верхней перми Западного и Южного Верхоянья и их корреляционном значении. В кн.: Проблемы стратиграфии девонских, пермских и триасовых отложений Верхоянья. Якутск, с.120-132.
5. Астахова Н.В., Сорочинская А.В., 1999. Аутигенные карбонаты в верхнеплейстоцен-голоценовых отложениях окраинных морей северо-западной окраины Тихого океана. Тихоокеанская геология 18(1), 41-49.
6. Базарова Е.П., Кадебская О.И., Цурихин Е.А., 2018. Криогенные минералы пещер р. Вижай (Северный Урал). Вестник Пермского университета 17(1), 11–17. <https://doi.org/10.17072/psu.geol.17.1.11>.
7. Базарова Е.П., Кононов А.М., Гутарева О.С., Нартова Н.В., 2014. Особенности криогенных минеральных образований пещеры Охотничья в Прибайкалье (Иркутская область). Криосфера Земли 18(3), 67-76.
8. Басов В.А., Никитенко Б.Л., Куприянова Н.В., 2009. Стратиграфия и микрофауна (фораминиферы и остракоды) нижней и средней юры Баренцевоморского шельфа. Геология и геофизика 50(5), 525-549. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2008.08.006>
9. Бяков А.С., Ведерников И.Л. Стратиграфия пермских отложений северо-восточного обрамления Охотского массива, центральной и юго-восточной частей Аянряхского антиклиниория: препринт. Магадан : СВН ДВО АН СССР, 1990. 69 с.
10. Бяков А.С., Горячев Н.А., Давыдов В.И., Ведерников И.Л., 2013. Первые находки глендонитов в пермских отложениях Северного Приохотья (северо-восток Азии). Доклады Академии наук 451(1), с. 716-718. <https://doi.org/10.7868/S0869565213210172>
11. Васильев В.Г., Викс Э.Г., 1982. Геологическое строение и оценка перспектив нефтегазоносности на площадях глубокого параметрического бурения западной части Сибирской платформы и Енисей-Хатангского прогиба (геологический отчет о результатах параметрического бурения на Владимирской площади). Красноярск: Енисейнефтегазгеология (неопубликованный отчет)
12. Вахрамеев В.А., 1980. Пыльца *Classopollis* как индикатор климата юры и мела. Советская геология 8, 48–56.

13. Галимов Э.М., Кодина Л.А., Степанец О.В., Коробейник Г.С. (2006). Биогеохимия Российской Арктики. Карское море. Результаты исследований по проекту SIRRO 1995-2003 годы. Геохимия (11), 1139–1191. <https://doi.org/10.1134/S0016702906110012>.
14. Гептнер А.Р., Покровский Б.Г., Садчикова Т.А., Сулержицкий Л.Д., Черняховский А.Г., 1994. Локальная карбонатизация осадков Белого моря (концепция микробиологического образования). Литология и полезные ископаемые 5, 3–22.
15. Гладенков Ю.Б., Баринов К.Б., Басилян А.Э., Бордунов С.И., Братцева Г.М., Зырянов Е.В., Кураленко Н.П., Витухин Д.И., Орешкина Т.В., Ганзей С.С., Кияшко С.И., Трубихин В.М., 1992. Детальное расчленение неогена Камчатки. Труды ГИН РАН 478, 1-208.
16. Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. 1990. Л.: Гидрометеоиздат. Т. 1. Вып. 1. 280 с.
17. Горохов И.М., Семихатов М. А., Баскаков А.В. и др., 1995. Изотопный состав стронция в карбонатных породах рифея, венда и нижнего кембрия Сибири. Стратиграфия. Геологическая корреляция 3(1), 3-33.
18. Деркачев А.Н., Борман Г., Грайнерт Й., Можеровский А.В., 2000. Аутигенная карбонатная и баритовая минерализация в осадках впадины Дерюгина (Охотское море). Литология и полезные ископаемые 6, 568–585.
19. Захарова М.А, 1962. Конкремионные образования в отложениях палеогенового возраста Южного Сахалина. Труды Сахалинского комплексного научно-исследовательского института 12, 89–94.
20. Ильина В.И., 1985. Палинология юры Сибири. Труды Института геологии и геофизики им.60-летия Союза ССР 638, 237.
21. Кадебская О.И., Чайковский И.И., 2014. Минеральные образования пещеры Победа (Башкортостан), связанные с формированием и оттаиванием многолетнего льда. Известия Российской академии наук. Серия географическая 3, 66-72. <https://doi.org/10.15356/0373-2444-2014-3-66-72>
22. Каплан М.Е., 1978. Кальцитовые псевдоморфозы в юрских и нижнемеловых отложениях севера Восточной Сибири. Геология и геофизика 12, 1–9.
23. Каплан М.Е., 1979. Кальцитовые псевдоморфозы (псевдогейлюссит, яровит, тинолит, глендонит, геннойши, беломорские рогульки) в осадочных породах. Происхождение псевдоморфоз. Литология и полезные ископаемые 5, 125–141.
24. Краевая Т.С., Челебаева А.И., Шанцер А.Е. Морфологические типы геннойши в кайнозойских толщах Камчатки и их возможное климатостратиграфическое значение // Литология и полезные ископаемые. 1987. № 6. С. 131 -135.
25. Крылов А.А., Логвина Е.А., Матвеева Т.В., Прасолов Э.М., Сапега В.Ф., Демидова А.Л., Радченко М.С., 2015. Икаит ( $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) в донных отложениях моря Лаптевых и роль анаэробного окисления метана в процессе его формирования. Записки Русского минералогического общества 4, 61-

26. Кузнецов А.Б., Горохов И.М., Мележик В.А., Мельников Н.Н., Константинова Г.В., Турченко Т.Л., 2012. Изотопный состав Sr в нижнепротерозойских карбонатных конкрециях (заонежская свита юго-восточной Карелии). *Литология и полезные ископаемые* 4, 360–375.
27. Кузнецов А.Б., Семихатов М.А., Горохов И.М., 2012а. Изотопный состав Sr в водах Мирового океана, окраинных и внутренних морей: возможности и ограничения Sr-изотопной хемостратиграфии. *Стратиграфия. Геологическая корреляция* 20 (6), 3 – 19.
28. Маслов А.С., Школьник С.И., Летникова Е.Ф., Вишневская И.А., Иванов А.В., Страховенко В.Д., Черкашина Т.Ю. 2018. Ограничения и возможности литогеохимических и изотопных методов при изучении осадочных толщ. – Новосибирск, 2018. – 383 с.
29. Меледина С.В., 1991. Байосские аммониты севера Средней Сибири. *Труды ИГИГ* 769, с. 113-124.
30. Мифтахутдинова Д.Н., Кутыгин Р.В., 2021. Ихнофоссилии пермо-триасовых отложений Южного Верхоянья (разрез Тирях-Кобюме, Республика Саха (Якутия)). *Ученые записки Казанского университета. Серия естественные науки* 163(3), с. 351-370. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2021.3.351-370>
31. Михайлова К.Ю., Рогов М.А., Ершова В.Б., Васильева К.Ю., Покровский Б.Г., Барабошкин Е.Ю., 2021. Новые данные о стратиграфии и глендонитах свиты Каролинефьеллет (средний апт-нижний альб, нижний мел) Западного Шпицбергена. *Стратиграфия. Геологическая корреляция* 29(1), с. 11-27.
32. Повышева Л.Г., Устрицкий В.И., 1979. Оползневые структуры в пермских отложениях Южного острова Новой Земли. Верхний палеозой и мезозой островов и побережья арктических морей СССР, с. 27-33.
33. Покровский Б.Г., Буякайте М.И., Колесникова А.А., Петров О.Л., Хлебников М.С., 2021. С-, О- и Sr-изотопная геохимия вендской аномалии Шурам-Вонока и ассоциирующих метаосадочных толщ внутренней части Патомского нагорья (Центральная Сибирь). *Литология и полезные ископаемые* 5, 406-435. <https://doi.org/10.31857/S0024497X21050049>
34. Покровский Б.Г., Буякайте М.И., Петров О.Л., Колесникова А.А., 2020. С-, О-, Sr-изотопная хемостратиграфия переходных толщ от венда (эдиакария) к кембрию, р. Олекма, западный склон Алданского щита. *Стратиграфия. Геологическая корреляция* 28(5), 26-40. <https://doi.org/10.31857/S0869592X20050075>
35. Покровский Б.Г., Зайцев А.В., Дронов А.В., Буякайте М.И., Тимохин А.В., Петров О.Л., 2018. Геохимия изотопов С, О, S, Sr и хемостратиграфия отложения ордовика в разрезе р. Мойеро, север Сибирской платформы. *Литология и полезные ископаемые* 310–336. <https://doi.org/10.7868/S0024497X18040031>

36. Пчелина Т.М., 1983. Новые материалы по стратиграфии мезозоя архипелага Шпицберген. Геология Шпицбергена, с. 121-141.
37. Репин Ю.С., Федорова А.А., Быстрова В.В., Куликова Н.К., Полуботко И.В. Мезозой Баренцевоморского седиментационного бассейна. Стратиграфия и ее роль в развитии нефтегазового комплекса России. СПб.: ВНИГРИ, 2007. – 442 с.
38. Рогов М.А., Захаров В.А., Соловьев А.В., Мельников П.Н., Пустыльникова В.В., Федорова А.А., Мещерякова Е.Ю., Савельева Ю.Н., Ипполитов А.А., Оленова К.Ю., Евсеева Ю.А., 2024. Волжский и рязанский ярусы в разрезе скважины Новоякимовская-1 (запад Енисей-Хатангского регионального прогиба, Сибирь). Статья 1. Общая характеристика яновстанской свиты и ее стратиграфия по моллюскам // Стратиграфия. Геологическая корреляция. № 3, с. 88-110. <https://doi.org/10.31857/S0869592X24030049>
39. Рогов М.А., Игольников А.Е. Аммониты рода *Bochianites* из нижнего мела панбореальной надобласти и их значение для палеобиогеографических реконструкций. Современные проблемы изучения головоногих моллюсков. Морфология, систематика, эволюция, экология и биостратиграфия (Москва, 2–4 апреля 2009 г.). Российская академия наук, Палеонтологический институт им. А.А. Борисяка РАН; / Под ред. Т.Б. Леоновой, И.С. Барскова, В.В. Митта. М.: ПИН РАН. 2009. – 142 с. (37 илл., 16 фототаблиц).
40. Рогов М.А., Кузнецов А.Б., Константинова Г.В., Турченко Т.Л., 2018. Изотопный состав стронция в глендонитах средней юры Северной Сибири. Доклады Академии наук 428(1), 75-79. <https://doi.org/10.1134/S1028334X1809009X>
41. Система Баренцева моря / Под ред. академика А. П. Лисицына. – М.: ГЕОС, 2021. 672 с.), <https://doi.org/10.29006/978-5-6045110-0-8>
42. Соколов Д., 1825. О беломорском ископаемом. Горный журнал №6
43. Степанов Ю.И., Кадеюская О.И., Тайницкий А.А., Кичигин А.В., 2013. Изучение многолетнего льда в пещере Еранка (Северный Урал). Пещеры: сборник научных трудов 36, 26-30.
44. Стратиграфия СССР. Юрская система. Крымгольц Г.Я. (отв.ред.), 1972. М.: Недра. 524 с.
45. Суслова А.А. Нефтегазоносный потенциал юрских отложений Баренцевоморского бассейна. – М.: ООО «Издательский дом Недра», 2021. – 197 с.: ил. ISBN 978-5-8365-0515-8
46. Устинов Н.В. (1972) Геологическая карта СССР масштаба 1:200000. Серия Корякская. Лист Р-59-XXVI. Объяснительная записка. М., 1972. 82 с. Федотова М.Г., Волошин А.В., Ветрин В.Р. К вопросу о «беломорских рогульках». В кн.: Геохимические исследования в лесных и тундровых ландшафтах. Межвуз. сб. научн. трудов. М., 1986, с. 137-144
47. Чирва С.А., Мораховская Е.Д., Куликова Н.К., Федорова В.А., Яковлева С.П., 1990. Стратиграфия триасовых и юрских отложений Баренцева моря. Геологическое строение и нефтегазоносность Арктических островов. ВНИГРИ, Ленинград, с.15–30.

48. Шурекова О.В., Рогов М.А., Захаров В.А. Новые данные о макрофауне и диноцистах пограничных отложений юры и мела шельфа Баренцева моря. Био- и геособытия в истории Земли. Этапность эволюции и стратиграфическая корреляция. Материалы LXIX сессии Палеонтологического общества при РАН. – СПб.: Картфабрика ВСЕГЕИ, 2023. – 320 с. – ISBN 978-5-00193-466-0
49. Allwood A.C., Kamber B.S., Walter M.R., Burch I.W., Kanik I., 2010. Trace elements record depositional history of an early Archean stromatolitic carbonate platform. *Chemical Geology* 270, 148–163.
50. Allwood A.C., Rosing M.T., Flannery D.T., Hurowitz J.A., Heirwegh C.M., 2018. Reassessing evidence of life in 3,700-million-year-old rocks of Greenland. *Nature* 563, 241–244. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0610-4>
51. Al-Sarmi M., Wood R., 2025. Possible glendonite mineral pseudomorphs in the aftermath of the end-Permian extinction. *Scientific Reports* 15, 974. <https://doi.org/10.1038/s41598-025-85443-y>
- and M.D. Lewan (eds), *Organic Acids in Geological Processes*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 70-114.
52. Andersen M.B., Elliott T., Freymuth H., Sims W.W.K., Niu Y., Kelley K.A., 2015. The terrestrial uranium isotope cycle. *Nature*, 517, 356–359. <https://doi.org/10.1038/nature14062>
53. Arraes-Mescoff R., Roy-Barman M., Coppola L., Souhaut M., Tachikawa K., Jeandel C., Semp'er'e R., Yoro C., 2001. The behavior of Al, Mn, Ba, Sr, REE and Th isotopes during in vitro degradation of large marine particles. *Marine Chemistry* 73, 1–19. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(00\)00065-7](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(00)00065-7)
54. Aspler L.B., Chiarenzelli J.R., 1997. Initiation of 2.45-2.1 Ga intracratonic basin sedimentation of the Hurwitz Group, Keewatin Hinterland, Northwest territories, Canada. *Precambrian Research* 81 (3–4), 265–297. <https://doi.org/10.101>
55. Aspler L.B., Wisotzek I.E., Chiarenzelli J.R., Losonczy M.F., Cousens B.L., McNicoll V.J., Davis W.J., 2001. Paleoproterozoic intracratonic basin processes, from breakup of Kenorland to assembly of Laurentia: Hurwitz Basin, Nunavut, Canada. *Sedimentary Geology* 141, 287–318. [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(01\)00080-X](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(01)00080-X)
56. Banner J.L., 1995. Application of the trace element and isotope geochemistry of strontium to studies of carbonate diagenesis. *Sedimentology* 42, 805–824. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1995.tb00410.x> 6/s0301-9268(96)00038-1.
57. Basov V.A., Ebbing J., Gernigon L., Korchinskaya M.V., Koren T., Kosteva N.V., Kotljar G.V., Larssen G.B., Litvinova T., Negrov O.B., Olesen O., Pascal. C., Pchelina T.M., Petrov O.V., Petrov Y.O., Sjulstad H-I., Smelror M., Sobolev N.N., Vasiliev V., Werner S.C., 2009. Geological History of the Barents Sea. *Geological survey of Norway*.
58. Bauch H.A., Kassens H., Erlenkeuser H., Grootes P.M., Thiede J., 1999. Depositional environment of the Laptev Sea (Arctic Siberia) during the Holocene. *Boreas* 28, 194–204. <https://doi.org/10.1111/j.1502-3885.1999.tb00214.x>
59. Berg-Madsen V., 1989. Origin and usage of the geological terms orsten, stinkstone, and anthraconite. *Archives of Natural History* 16(2), 191–208, doi:10.3366/anh.1989.16.2.191, 1989.

60. Berner R.A., 1985. Sulphate reduction, organic matter decomposition and pyrite formation. *Philosophical Transactions of Royal Society of London A315*: 25–38.
61. Biakov A.S., Danukalova M.K., Kuzmichev A.B., Sobolev E.S., 2021. Permian Bivalves of the Pronchishchev Ridge (North Siberia): new data on taxonomic composition, biostratigraphy, and biogeographic relationships. *Paleontological Journal* 55 (3), 259–271. <https://doi.org/10.1134/S0031030121030084>
62. Birgenheier L.P., 2007. A sedimentologic, stratigraphic, and geochemical study of the Late Paleozoic Ice Age, eastern Australia. The University of Nebraska-Lincoln. <https://digitalcommons.unl.edu/dissertations/AAI3273189>
63. Bischoff J.L., Stine S., Rosenbauer R.J., Fitzpatrick J.A., Stafford Jr., T.W., 1993. Ikaite precipitation by mixing of shoreline springs and lake water, Mono Lake, California, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57, 3855–3865.
64. Bishop J.W., 2008. Sedimentation and diagenesis during the late Paleozoic Ice Age: Arrow Canyon, Nevada and the Capitan backreef, Slaughter Canyon, New Mexico. University of California, Davis, 244 p.
65. Bishop J.W., Monta˜nez I.P., Osleger D.A., 2010. Dynamic Carboniferous climate change, Arrow Canyon, Nevada. *Geosphere* 6 (1), 1–34. <https://doi.org/10.1130/GES00192.1>
66. Blue C.R., Giuffre A., Mergelsberg S., Han N., De Yoreo J.J., Dove P.M., 2017. Chemical and physical controls on the transformation of amorphous calcium carbonate into crystalline  $\text{CaCO}_3$  polymorphs. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 196, 179–196. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.09.004>
67. Boch R., Dietzel M., Reichl P., Leis A., Baldermann A., Mittermayr F., Pölt P., 2015. Rapid ikaite ( $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) crystallization in a man-made river bed: Hydrogeochemical monitoring of a rarely documented mineral formation. *Applied Geochemistry* 63, 366–379. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.10.003>
68. Bodin S., Meissner P., Jansen N.M., Steuber T., Mutterlose J., 2015. Large igneous provinces and organic carbon burial: controls on global temperature and continental weathering during the Early Cretaceous. *Global Planet Change* 133, 238–253. <https://doi.org/doi.org/10.1016/j.gloplacha.2015.09.001>
69. Boggs Jr, S., 2009. Petrology of Sedimentary Rocks (2nd ed.). Cambridge: Cambridge University Press. doi:10.1017/CBO9780511626487
70. Boggs S., 1972. Petrography and geochemistry of rhombic, calcite pseudomorphs from mid-Tertiary mudstones of the Pacific North-west, U.S.A. *Sedimentology* 19, 219–235. [https://doi.org/10.1130/2007.2420\(03\)](https://doi.org/10.1130/2007.2420(03))
71. Boggs S., 1975. “Glendonites” from Oregon and Washington. *The Ore bin* 37 (6), 89–103.
72. Boucot A.J., Xu C., Scotese C.R., 2013. Phanerozoic Paleoclimate: An Atlas of Lithologic Indicators of Climate. *SEPM Concepts in Sedimentology and Paleontology*, 11. <https://doi.org/10.2110/SEPMCSP.11>

73. Böttcher M. E., Thamdrup B., Vennemann T. W., 2001. Oxygen and sulfur isotope fractionation during anaerobic bacterial disproportionation of elemental sulfur. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(10), 1601–1609. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00628-1](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00628-1)
74. Braathen A., Baelum K., Christiansen H., Dahl T., Eiken O., Elvebakk H., Hansen F., Hanssen T., Jochmann M., Johansen T.A., Johnsen H., Larsen L., Lie T., Mertes J., Mork A., Mørk M.B., Nemec W., Olaussen S., Oye V., Vagle K., 2012. The Longyearbyen CO<sub>2</sub> lab of Svalbard, Norway -- initial assessment of the geological conditions for CO<sub>2</sub> sequestration. *Norwegian Journal of Geology*. 92. 353-376.
75. Brand U., Veizer J., 1980. Chemical Diagenesis of a Multicomponent Carbonate System--1: Trace Elements // *Journal of Sedimentary Petrology* 50(4), 1219-1236 pp. doi:10.1306/212F7BB7-2B24-11D7-8648000102C1865D
76. Brouwers E.M., Marincovich Jr. L., 1988. Ostracode and molluscan assemblages from the late Neogene Nuwok Member of the Sagavanirktok Formation, North Slope. United States Geological Survey Circular 1016, 24–26.
77. Browell E. J. J.: Description and analysis of an undescribed mineral from Jarrow Slake, Transactions of the Tyneside Naturalists Field Club, 5, 103–104, 1863.
78. Buchardt B., Israelson C., Seaman P., Stockmann G., 2001. Ikaite Tufa Towers in Ikka Fjord, Southwest Greenland: Their Formation by Mixing of Seawater and Alkaline Spring Water. *Journal of Sedimentary Research* 71, 176–189. <https://doi.org/10.1306/042800710176>
79. Burton E.A., Walter L.M., 1990. The role of pH in phosphate inhibition of calcite and aragonite precipitation rates in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54 (3), 797–808. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90374-T](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90374-T)
80. Campbell K.A., 2006. Hydrocarbon seep and hydrothermal vent paleoenvironments and paleontology: Past developments and future research directions. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 232, 362–407. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2005.06.018>
81. Casse M., Montero-Serrano J.-C., St-Onge G., Poirier A., 2019. REE distribution and Nd isotope composition of estuarine waters and bulk sediment leachates tracing lithogenic inputs in eastern Canada. *Marine Chemistry* 211, 117–130. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2019.03.012>
82. Cather S.M., Dunbar N.W., McDowell F.W., McIntosh W.C., Scholle P.A., 2009. Climate forcing by iron fertilization from repeated ignimbrite eruptions: The icehouse–silicic large igneous province (SLIP) hypothesis. *Geosphere* 5(3), 315–324. doi: <https://doi.org/10.1130/GES00188.1>
83. Chaka A.M., 2019. Quantifying the Impact of Magnesium on the Stability and Water Binding Energy of Hydrated Calcium Carbonates by Ab Initio Thermodynamics. *Journal of Physical Chemistry. A* 123, 2908–2923. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b00180>.
84. Chen J., Algeo T.J., Zhao L., Chen Z.-Q., Cao L., Zhang L., Li Y., 2015. Diagenetic uptake of rare earth elements by bioapatite, with an example from lower Triassic conodonts of South China. *Earth-Science Reviews* 149, 181–202. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2015.01.013>

85. Council T.C., Bennett P.C., 1993. Geochemistry of ikaite formation at Mono Lake, California: Implications for the origin of tufa mounds. *Geology* 21, 971–974. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1993\)021<0971:GOIFAM>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1993)021<0971:GOIFAM>2.3.CO;2)
86. Crane D.T., Hunt J.W., 1979. The Carboniferous sequence in the Gloucester-Myall Lake area, New South Wales. *Journal of the Geological Society of Australia* 26 (7–8), 341–352. <https://doi.org/10.1080/00167617908729101>
87. Curtis C.D., 1980. Diagenetic alteration in black shales. *Journal of the Geological Society* 137(2), 189–194. <https://doi.org/10.1144/gsjgs.137.2.0189>
88. Curtis C.D., 1995. Post-depositional evolution of mudstones 1: early days and parental influences. *Journal of the Geological Society* 152(4), 577–586
89. Dahl K., Buchardt B., 2006. Monohydrocalcite in the Arctic Ikka Fjord, SW Greenland: first reported marine occurrence. *Journal of Sedimentary Research* 76 (3), 460–471. <https://doi.org/10.2110/jsr.2006.035>
90. Dallmann W. Lithostratigraphic Lexicon of Svalbard. Upper Palaeozoic to Quaternary Bedrock. Review and Recommendations for Nomenclature Use, Committee on the Stratigraphy of Svalbard/Norsk Polarinstitutt, 1999, p. 320.
91. Dallmann W., 2015. Geoscience Atlas of Svalbard, Rapport. Norsk Polarinstitutt, Tromsøe.
92. David T.W.E., Taylor T. G., Woolnough W. G., Foxall H. G., 1905. Occurrence of the pseudomorph glendonites in New South Wales, *Records of the Geological Survey of New South Wales*, 8, 162–179.
93. Davydov V.I., Budnikov I.V., Kutygin R.V., Nurgalieva N.G., Biakov A.S., Karasev, E. V., Kilyasov A.N., Makoshin V.I., 2022. Possible bipolar global expression of the P3 and P4 glacial events of eastern Australia in the Northern Hemisphere: Marine diamictites and glendonites from the middle to upper Permian in southern Verkhoyanie, Siberia. *Geology* 50 (8), 874–879. <https://doi.org/10.1130/G50165.1>
94. De Lurio J.L., Frakes L.A., 1999. Glendonites as a paleoenvironmental tool: implications for early Cretaceous high latitude climates in Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 1039–1048. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(99\)00019-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(99)00019-8)
95. Dera G., Brigaud B., Monna F., Laffont R., Puceat E., Deconinck J.-F., Joachimski M.M., Durlet C., 2011. Climatic ups and downs in a disturbed Jurassic world. *Geology* 39, 215–218. <https://doi.org/10.1130/g31579.1>
96. Derkachev A.N., Bohrmann G., Greinert J., Mozherovskii A.V., 2000. Authigenic Carbonate and Barite Mineralization in Sediments of the Deryugin Basin (Sea of Okhotsk). *Lithology and Mineral Resources*, Vol. 35, No. 6, 2000, pp. 504–519
97. Derkachev A.N., Nikolaeva N.A., Mozherovsky A.V., Grigor'eva T.N., Ivanova E.D., Pletnev S.P., Barinov N.N., Chubarov V.M., 2007. Mineralogical and geochemical indicators of anoxic sedimentation

conditions in local depressions within the Sea of Okhotsk in the Late Pleistocene-Holocene. *Russian J. Pacific Geol.* 1 (3), 203–229. <https://doi.org/10.1134/S1819714007030013>

98. Derry L.A., Kaufman A.J., Jacobsen S.B., 1992. Sedimentary cycling and environmental change in the Late Proterozoic: Evidence from stable and radiogenic isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56 (3), 1317–1329.

99. Dieckmann G.S., Nehrke G., Papadimitriou S., Göttlicher J., Steininger R., Kennedy H., Wolf-Gladrow D., Thomas D.N., 2008. Calcium carbonate as ikaite crystals in Antarctic Sea ice. *Geophysical Research Letters.* 35, L08501. <https://doi.org/10.1029/2008GL033540>

100. Domack E.W., Halverson G., Willmott V., Leventer A., Brachfeld S., Ishman S., 2007. Spatial and temporal distribution of ikaite crystals in Antarctic glacial marine sediments. *Online Proceedings of the 10th ISAES X: US Geological Society Open-File Report*, 1047.

101. Dypvik H., Nagy J., Eikeland T.A., Backer-Owe K., Andresen A., Haremo P., Bjazrke T., Johansen H., Elverhbi A., 1991. The Janusfjellet Subgroup (Bathonian to Hauerivian) on central Spitsbergen: a revised lithostratigraphy. *Polar Research* 9 (1), 21 – 43.

102. Fairchild I.J., Fleming E.J., Bao H., Benn D.I., Boomer I., Dublyansky Y.V., Halverson G.P., Hambrey M.J., Hendy C., Mcmillan E.A., Spotl C., Stevenson C.T. E., Wynn, P.M., 2016. Continental carbonate facies of a Neoproterozoic panglaciation, north-east Svalbard. *Sedimentology* 63, 443–497. <https://doi.org/10.1111/sed.12252>

103. Fernández-Díaz L., Fernández-González A., Prieto M., 2010. The role of sulfate groups in controlling  $\text{CaCO}_3$  polymorphism. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 6064–6076. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.08.010>

104. Fielding C.R., Frank T.D., Birgenheier L.P., 2023. A revised, late Palaeozoic glacial time-space framework for eastern Australia, and comparisons with other regions and events. *Earth-Science Reviews* 236, 104263 <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2022.104263>

105. Fielding C.R., Frank T.D., Birgenheier L.P., Rygel M.C., Jones A.T., Roberts J., 2008. Stratigraphic imprint of the Late Palaeozoic Ice Age in eastern Australia: a record of alternating glacial and nonglacial climate regime. *Journal of the Geological Society* 165 (1), 129–140. <https://doi.org/10.1144/0016-76492007-036>

106. Fink H.G., Strasser M., Römer M., Kolling M., Ikehara K., Kanamatsu T., Dinten D., Kioka A., Fujiwara T., Kawamura K., Kodaira S., Wefer G., 2014. Evidence for Mass Transport Deposits at the IODP JFAST-Site in the Japan Trench. In: Krastel, S., et al. (Eds.), *Submarine Mass Movements and Their Consequences. Advances in Natural and Technological Hazards Research*. Springer, Cham. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-00972-8\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-319-00972-8_4).

107. Flügel E., 2010. *Microfacies of Carbonate Rocks, Analysis, Interpretation and Application*. Springer-Verlag, Berlin, 976 p.

108. Fookes P.G., 2008. Some aspects of the geology of Svalbard. *Geology Today* 24(4), 146–152.

109. Frakes L.A., Francis J.E., Syktus J.I., 1992. Climate Modes of the Phanerozoic. Cambridge.
110. Francis J.E., Poole I., 2002. Cretaceous and early Tertiary climates of Antarctica: evidence from fossil wood. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 182, 47–64. [https://doi.org/10.1016/s0031-0182\(01\)00452-7](https://doi.org/10.1016/s0031-0182(01)00452-7)
111. Frank T.D., Thomas S.G., Fielding C.R., 2008. On using carbon and oxygen isotope data from glendonites as paleoenvironmental proxies: a case study from the Permian system of eastern Australia. *Journal of Sedimentary Research* 78 (11), 713–723. <https://doi.org/10.2110/jsr.2008.081>
112. Freslon N., Bayon G., Toucanne S., Bermell S., Bollinger C., Chéron S., Etoubleau J., Germain Y., Khripounoff A., Ponzevera E., Rouget M.-L., 2014. Rare earth elements and neodymium isotopes in sedimentary organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 140, 177–198.
113. Fricker P.E.: Geology of the expedition area. Western Central Axel Heiberg Island, Canadian Arctic Archipelago. Axel Heiberg Island research report. McGill University, Montreal. Jacobsen-McGill Arctic Research Expedition 1959-1962. *Geology*, No. 1, 156 pp., 1963.
114. Garvie L.A.J., 2022. Seasonal formation of ikaite in slime flux jelly on an infected tree (*Populus fremontii*) wound from the Sonoran Desert. *Science of Nature* 109, 48. <https://doi.org/10.1007/s00114-022-01818-5>
115. Gong Z., Kodama K.P., Li Y.-X., 2017. Rock magnetic cyclostratigraphy of the Doushantuo Formation, South China and its implications for the duration of the Shuram carbon isotope excursion. *Precambrian Research* 289, 62–74. <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2016.12.002>
116. Grasby S.E., McCune G.E., Beauchamp B., Galloway J.M., 2017. Lower Cretaceous cold snaps led to widespread glendonite occurrences in the Sverdrup Basin, Canadian High Arctic. *Geological Society of America Bulletin* 129, 771–787. <https://doi.org/10.1130/B31600.1>
117. Greinert J., Derkachev A., 2004. Glendonites and methane-derived Mg-calcites in the Sea of Okhotsk, Eastern Siberia: implications of a venting-related ikaite/glendonite formation. *Marine Geology* 204 (1-2), 129-144. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(03\)00354-2](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(03)00354-2)
118. Grundvåg S.-A., Jelby M.E., Sliwinska K.K., Nøhr-Hansen H., Aadland T., Sandvik S.E., Tenvassås I., Engen T., Olaussen S., 2019. Sedimentology and palynology of the Lower Cretaceous succession of central Spitsbergen: integration of subsurface and outcrop data. *Norwegian journal of geology* 99(2) NJG. <https://doi.org/10.17850/njg006>
119. Gu S., Fu Y., Long J., 2019. Predominantly Ferruginous Conditions in South China during the Marinoan Glaciation: Insight from REE Geochemistry of the Syn-glacial Dolostone from the Nantuo Formation in Guizhou Province, China. *Minerals* 9(348). <https://doi.org/10.3390/min9060348>
120. Gussone N., Nehrke G., Teichert B.M., 2011. Calcium isotope fractionation in ikaite and vaterite. *Chemical Geology* 285 (1–4), 194–202. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.04.002>.

121. Hackworth M., 2005. Carbonate records of submarine hydrocarbon venting: Northern Gulf of Mexico. Louisiana State University, Baton Rouge, pp. 315–pp.
122. Hadding A., 1958. The pre-Quaternary sedimentary rocks of Sweden. VII. Cambrian and Ordovician limestones. Lunds Universitets Årsskrift, Ny Föld Afdelning 2, 54, 1–261.
123. Haley B.A., Klinkhammer G.P., McManus J., 2004. Rare earth elements in pore waters of marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 1265–1279. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2003.09.012>
124. Halverson G.P., 2011. Glacial sediments and associated strata of the Polarisbreen Group, northeastern Svalbard. *Geological Society London Memoirs* 36 (1), 571–579. <https://doi.org/10.1144/m36.55>
125. Hannigan R.E., Sholkovitz E.R., 2001. The development of middle rare earth element enrichments in freshwaters: weathering of phosphate minerals. *Chemical Geology* 175, 495–508. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00355-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00355-7)
126. Hansen M. O., Buchardt B., Kühl M., Elberling B., 2011. The fate of the submarine ikaite tufa columns in southwest Greenland under changing climate conditions. *Journal of Sedimentary Research*, 81(8), 553–561. <https://doi.org/10.2110/jsr.2011.50>
127. Harland W.B., Anderson L.M., Manasrah D., Butterfield N.J., Challinor A., Doubleday P.A., Dowdeswell E.K., Dowdeswell J.A., Geddes I., Kelly S.R.A., Lesk E.L., Spencer A.M., Stephens C.F., 1997. The geology of Svalbard, *Memoirs of the Geological Society of London*. Geological Society, London.
128. Harrison J.C., St-Onge M.R., Petro O., Strelnikov S., Lopatin B., Wilson F., Tella S., Paul D., Lyns T., Shokalsky S., Uts C., Bergman S., Jensen H.F., and Solli A. 2008: Geological map of the Arctic; Geological Survey of Canada, Open File 5816, scale 1:5 000 000.
129. Hausmann J. F. L.: Correspondenz-Nachrichten, Efemeriden der Berg- und Hüttenkunde, 2, 303–305, 1806.
130. Herrle J.O., Mutterlose J., 2003. Calcareous nannofossils from the Aptian–Lower Albian of southeast France: palaeoecological and biostratigraphic implications. *Cretaceous Research* 24, 1–22. [https://doi.org/doi.org/10.1016/s0195-6671\(03\)00023-5](https://doi.org/doi.org/10.1016/s0195-6671(03)00023-5)
131. Himmler T., Haley B.A., Torres M.E., Klinkhammer G.P., Bohrmann G., Peckmann J., 2013. Rare earth element geochemistry in cold-seep pore waters of Hydrate Ridge, Northeast Pacific Ocean. *Geo-Marine Letters* 33, 369–379.
132. Hoffman P.F., Kaufman A.J., Halverson G.P., Schrag D.P., 1998. A Neoproterozoic Snowball Earth. *Science*, 281, 1342–1346. <https://doi.org/10.1126/science.281.5381.1342>
133. House W.A., 1987. Inhibition of calcite crystal growth by inorganic phosphate. *Journal of Colloid and Interface Science*. 119 (2), 505–511. [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(87\)90296-7](https://doi.org/10.1016/0021-9797(87)90296-7)
134. Hu Y.-B., Dieckmann G.S., Wolf-Gladrow D.A., Nehrke G., 2014. Laboratory study on coprecipitation of phosphate with ikaite in sea ice. *J. Geophys. Res. Oceans* 119 (10), 7007–7015. <https://doi.org/10.1002/2014JC010079>

135. Huggett J.M., Schultz B.P., Shearman D.J., Smith A.J., 2005. The petrology of ikaite pseudomorphs and their diagenesis. *Proceedings of the Geologists' Association* 116 (3-4), 207–220. [https://doi.org/10.1016/S0016-7878\(05\)80042-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7878(05)80042-2)
136. Irwin H., Curtis C., Coleman M., 1977. Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments. *Nature* 269, 209-213. <https://doi.org/10.1038/269209a0>
137. Ito T., 1977. On the Gennoishi (Calcite Pseudomorph) from Konbumori Area in Kushiro, Hokkaido, Japan. *Journal of Hokkaido University of Education (Sect. II B)* 28 (1), 29–39 [in Japanese].
138. Ito T., 1996. Ikaite from cold spring water at Shiowakka, Hokkaido, Japan. *J. Mineral. Petrol. Econ. Geol.* 91, 209–219. <https://doi.org/10.2465/ganko.91.209>.
139. James N.P., Choquette P.W., 2013. “Diagenesis 9. Limestones - The Meteoric Diagenetic Environment.” *Geoscience Canada* 11, 45-78.
140. James N.P., Narbonne G.M., Dalrymple R.W., Kyser T.K., 2005. Glendonites in Neoproterozoic low-latitude, interglacial, sedimentary rocks, northwest Canada: Insights into the Cryogenian Ocean and Precambrian cold-water carbonates. *Geology* 33(1), 9 – 12. <https://doi.org/10.1130/G20938.1>
141. Jelby M.E., Sliwinska K.K., Koevoets M.J., Alsen P., Vickers M.L., Olaussen S., Stemmerik L., 2020. Arctic reappraisal of global carbon-cycle dynamics across the Jurassic–Cretaceous boundary and Valanginian Weissert Event. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 555 <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2020.109847>
142. Kemper E., Schmitz H. H., 1975. Stellate nodules from the upper Deer Bay formation (Valanginian) of Arctic Canada, *Geological Survey of Canada Paper*, 75, 109–119, doi: 10.4095/103040.
143. Kim J.-H., Torres M.E., Haley B.A., Kastner M., Pohlman J.W., Riedel M., Lee Y.-J., 2012. The effect of diagenesis and fluid migration on rare earth element distribution in pore fluids of the northern Cascadia accretionary margin. *Chemical Geology* 291, 152–165. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.10.010>
144. King C., 1878. Report of the Geological Exploration of the Fortieth Parallel, Volume I: Systematic Geology. Professional papers of the Engeneer department US army, 18, 1-803. DOI 10.3133/70038097
145. Ko S., 1896. Mineral localities in Chiisagata, Shinano, *Jour. Geol. Soc. Japan*, 3(34), 321–323, doi:10.5575/geosoc.3.34\_321.
146. Kodina I.P., Hammond R.P., 2001. Ikaite,  $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : Cold comfort for glendonites as paleothermometers. *American Mineralogist* 86, 1530–1533. <https://doi.org/10.2138/am-2001-11-1223>
147. Kodina L., Tokarev V., Vlasova L., Korobeinik G., 2003. Contribution of biogenic methane to ikaite formation in the Kara Sea; evidence from the stable carbon isotope geochemistry. *Proceedings in Marine Science* 6, 349–374. [https://doi.org/10.1016/S1568-2692\(03\)80045-1](https://doi.org/10.1016/S1568-2692(03)80045-1)

148. Kodina L.A., Tokarev V.G., Vlasova L.N., Pribylova T.N., Shpigin L.K., 2001. Carbonate minerals ikaite and glendonite and carbonate nodules in Holocene Kara Sea sediments: geochemical and isotopic evidences. *Berichte zur Polarforschung* 393, 189–196.
149. Koevoets M., Abay T.B., Hammer Ø., Olaussen, S. 2016. Highresolution organic carbon-isotope stratigraphy of the Middle Jurassic–Lower Cretaceous Agardhfjellet Formation of central Spitsbergen, Svalbard. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 449, 266–274. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2016.02.029>
150. Korte C., Hesselbo S.P., Jenkyns H.C., Rickaby R.E.M., Spotl S., 2009. Palaeoenvironmental significance of carbon- and oxygen isotope stratigraphy of marine Triassic–Jurassic boundary sections in SW Britain. *Journal of the Geological Society, London*, 166, 431–445. <https://doi.org/10.1144/0016-76492007-17>
151. Korte C., Hesselbo S.P., Ullmann C.V., Dietl G., Ruhl M., Schweigert G., Thibault N., 2015. Jurassic climate mode governed by ocean gateway. *Nature Communications* 6, 10015. <https://doi.org/10.1038/ncomms10015>
152. Krabbenhöft A., Eisenhauer A., Böhm F., Vollstaedt H., Fietzke J., Liebetrau V., Augustin N., Peucker-Ehrenbrink B., Müller M.N., Horn C., Hansen B.T., Nolte N., Wallmann K., 2010. Constraining the marine strontium budget with natural strontium isotope fractionations ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^*$ ,  $\delta^{88/86}\text{Sr}$ ) of carbonates, hydrothermal solutions and river waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 4097–4109. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2010.04.009>
153. Krajewski K., 1990. Phosphorization in a starved shallow shelf environment: the Brentskardhaugen Bed (Toarcian-Bajocian) in Spitsbergen. *Polish Polar Research* 11, 3–4
154. Krajewski K., 2000a. Early diagenetic collapse and injection microstructures in phosphate nodules of the Brentskardhaugen Bed (Jurassic) in Spitsbergen. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences, Earth Sciences* 48: 209–229.
155. Krajewski P., 2000b. Diagenetic recrystallization of apatite in phosphate nodules of the Brentskardhaugen Bed (Jurassic) in Spitsbergen. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences, Earth Sciences* 49: 71–87.
156. Krajewski K., Lacka B., Kuzniarski M., Orlowski R., Prejbisz, 2001. Diagenetic origin of carbonate in the Marhogda Bed (Jurassic) in Spitsbergen, Svalbard. *Polish Polar Research* 22(2), 89–128.
157. Krajewski K., Luks B., 2003. Origin of "cannon–ball" concretions in the Carolinefjellet Formation (Lower Cretaceous), Spitsbergen. *Polish Polar Research*. 24. 217–242.
158. Kuleshov V.N., 2001. Evolution of Isotopic Carbon Dioxide–Water Systems in Lithogenesis: Communication 1. Sedimentogenesis and Diagenesis. *Lithology and Mineral Resources*, Vol. 36, No. 5, 2001, pp. 429–444.
159. Lash G.G., Blood D. Geochemical and textural evidence for early (shallow) diagenetic growth of stratigraphically confined carbonate concretions, Upper Devonian Rhinsreet black shale, western New York // *Chemical Geology*. 2004. V. 206. № 3-4. P. 407–424.

160. L'ecuyer C., Reynard B., Grandjean P., 2004. Rare earth element evolution of Phanerozoic seawater recorded in biogenic apatites. *Chemical Geology* 204, 63–102. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.11.003>
161. Larsen D., 1994. Origin and paleoenvironmental significance of calcite pseudomorphs after ikaite in the Oligocene Creede Formation, Colorado, *Journal of Sedimentary Research*, 64, 593–603, <https://doi.org/10.1306/D4267E1A-2B26-11D7-648000102C1865D>
162. Last F.M., Last W.M., Fayek M., Halden N.M., 2013. Occurrence and significance of a cold-water carbonate pseudomorph in microbialites from a saline lake. *Journal of Palaeolimnology* 50, 505–517. <https://doi.org/10.1007/s10933-013-9742-6>
163. Last F.M., Last W.M., Halden N.M., 2010. Carbonate microbialites and hardgrounds from Manito Lake, an alkaline, hypersaline lake in the northern Great Plains of Canada. *Sedimentary Geology* 225 (1–2), 34–49. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2010.01.006>
164. Lewan M.D., Fisher J.B., 1994. Organic acids from petroleum source rocks. In: E.D. Pittman
165. Lin Y.-P., Singer P.C., 2005. Inhibition of calcite crystal growth by polyphosphates. *Water Research* 39 (19), 4835–4843. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.10.003>.
166. Livšic Ju.Ja., 1974. Palaeogene deposits and the platform structure of Svalbard. *Norsk Polarinstute Skr.* 159, 1–50.
167. Lyons T.W., Reinhard C.T., Planavsky N.J., 2014. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere. *Nature*, 506, 307–315. <https://doi.org/10.1038/nature13068>
168. Lu Z., Rickaby R.E., Kennedy H., Kennedy P., Pancost R.D., Shaw S., Lennie A., Wellner J., Anderson J.B., 2012. An ikaite record of late Holocene climate at the Antarctic Peninsula. *Earth and Planetary Science Letters* 325, 108–115. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.01.036>
169. Ludwig K.A., Kelley D.S., Butterfield D.A., Nelson B.K., Früh-Green G., 2006. Formation and evolution of carbonate chimneys at the Lost City Hydrothermal Field. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 (14), 3625–3645. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.04.016>
170. Malaga-Starzec K., Panas I., Lindqvist O., 2004. Model study of initial adsorption of SO<sub>2</sub> on calcite and dolomite. *Appl. Surf. Sci.* 222, 82–88. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.08.019>
171. Martín-Puertas C., Mata M.P., Fernández-Puga M.C., del Río V.D., Vázquez J.T., Somoza L., 2007. A comparative mineralogical study of gas-related sediments of the Gulf of Cádiz. *Geo-Marine Letters* 27 (2-4), 223–235. <https://doi.org/10.1007/s00367-007-0075-1>
172. McAnena A., Floegl S., Hofmann P., Herrle J.O., Griesand A., Pross J., Talbot H.M., Rethemeyer J., Wallmann K., Wagner T., 2013. Atlantic cooling associated with a marine biotic crisis during the mid-Cretaceous period. *Nature Geoscience* 6, 558–561. <https://doi.org/10.1038/ngeo1850>
173. McArthur J.M., Howarth R.J. and Shield G.A. 2012. Chapter 7: Strontium Isotope Stratigraphy. In: *The Geologic Time Scale*, 2012. Gredstein FM, Ogg J.G., Schmitz M.D. and Ogg G.M. Elsevier, Vol 1 of 2, 1144 pp.

174. McLachlan I. R., Tsikos H., Cairncross B., 2001. Glendonites (pseudomorphs after ikaite) in late carboniferous Marine Dwyka beds in Southern Africa, *South African Journal of Geology* 104, 265–272, <https://doi.org/10.2113/1040265>
175. Meert J.G., 2012. What's in a name? The Columbia (Palaeopangea/Nuna) Supercontinent. *Gondwana Research*, 21, 987–993. <https://doi.org/10.1016/j.gr.2011.12.002>
176. Merkel A., Munnecke A., 2023. Glendonite-bearing concretions from the upper Pliensbachian (Lower Jurassic) of South Germany: indicators for a massive cooling in the European epicontinental sea. *Facies* 69, №10. <https://doi.org/10.1007/s10347-023-00667-6>
177. Merschel G., Bau M., Dantas E.L., 2016. Contrasting impact of organic and inorganic nanoparticles and colloids on the behavior of particle-reactive elements in tropical estuaries: An experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 197. 10.1016/j.gca.2016.09.041
178. Midtkandal I., Faleide J.I., Faleide T.S., Serck C.S., Planke S., Corseri R., Dimitriou M., Nystuen J.P., 2020. Lower Cretaceous Barents Sea strata: epicontinental basin configuration, timing, correlation and depositional dynamics. *Geological Magazine* 157, 458–476. <https://doi.org/10.1017/S0016756819000918>
179. Mikhailova K., Rogov M., Ershova V., Vereshchagin O., Shurekova O., Feodorova A., Zakharov V., 2021. Middle Jurassic–Lower Cretaceous glendonites from the eastern Barents Shelf as a tool for paleoenvironmental and paleoclimatic reconstructions. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 579. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2021.110600>
180. Mikhailova K., Vasileva, K., Fedorov P., Ershova V., Vereshchagin O., Rogov M., Pokrovsky B. 2019. Glendonite-Like Carbonate Aggregates from the Lower Ordovician Koporye Formation (Russian Part of the Baltic Klint): Detailed Mineralogical and Geochemical Data and Paleogeographic Implications. *Minerals* 9, №524. <https://doi.org/10.3390/min9090524>
181. Morales C., Rogov M., Wierzbowski H., Ershova V., Suan G., Adatte T., Föllmi K.B., Tegelaar E., Reichart G.-J., de Lange G.J., Middelburg J.J., van de Shootbrugge, B., 2017. Glendonites track methane seepage in Mesozoic polar seas. *Geology* 45, 503–506. <https://doi.org/10.1130/G38967.1>
182. Muramiya Y., Yoshida H., 2020. Glendonite and “glendonite concretion” in Japan: sedimentary environment of glendonite-bearing strata. *深田地質研究所年報* 21, 47–58 [in Japanese]
183. Mutterlose J., Malkoc M., Schouten S., Damste J.S.S., Forster A., 2010. TEX86 and stable  $\delta^{18}\text{O}$  paleothermometry of early Cretaceous sediments: Implications for belemnite ecology and paleotemperature proxy application. *Earth and Planetary Science Letters* 298, 286–298. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.07.043>
184. Nagy J., 1970. Ammonite faunas and stratigraphy of Lower Cretaceous (Albian) rocks in southern Spitsbergen. *Norsk Polarinstitutt Skrifter* 152, 1–58.

185. Nenning F., 2017. Mega-glendonites in the Early Eocene Fur Formation. Unraveling paleoenvironmental conditions in the Danish Basin and their influence on glendonite formation. (PhD thesis). Wilhelms-Universität Münster.
186. Nielsen T., Laier T., Kuijpers A., Rasmussen T.L., Mikkelsen N.E., Nørgård-Pedersen N., 2014. Fluid flow and methane occurrences in the Disko Bugt area offshore West Greenland: indications for gas hydrates? *Geo-Marine Letters* 34, 511–523. <https://doi.org/10.1007/s00367-014-0382-2>
187. Nishiyama R., Munemoto T., Fukushi K., 2013. Formation condition of monohydrocalcite from  $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$  solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 100, 217–231. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.09.002>.
188. Oehlerich M., Mayr C., Gussone N., Hahn A., Holzl S., Lucke A., Ohlendorf C., Rummael S., Teichert B.M.A., Zolitschka B., 2015. Lateglacial and Holocene climatic changes in south-eastern Patagonia inferred from carbonate isotope records of Laguna Potrok Aike (Argentina). *Quaternary Science Reviews* 114, 189–202. <https://doi.org/10.1016/j.quascirev.2015.02.006>
189. Olaussen S., Grundvåg S.-A., Senger K., Anell I., Betlem P., Birchall T., Braathen A., Dallmann W., Jochmann M., Johannessen E.P., Lord G., Mork A., Osmundsen P.T., Smyrak-Sikora A., Stemmerik L., 2023. Svalbard Composite Tectono-Sedimentary Element, Barents Sea. Geological Society, London, Memoirs, 57, <https://doi.org/10.1144/M57-2021-36>
190. Olcott A.N., Sessions A.L., Corsetti F.A., Kaufman A.J., De Oliviera T.F., 2005. Biomarker evidence for photosynthesis during Neoproterozoic glaciation. *Science* 310 (5747), 471–474. <https://doi.org/10.1126/science.1115769>
191. Omelon C.R., Pollard W.H., Marion G.M., 2001. Seasonal formation of ikaite ( $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) in saline spring discharge at Expedition Fiord, Canadian High Arctic: assessing conditional constraints for natural crystal growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65 (9), 1429–1437. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(00\)00620-7](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(00)00620-7)
192. Pattan J.N., Pearce N.J.G., Mislankar P.G., 2005. Constraints in using Cerium-anomaly of bulk sediments as an indicator of paleo bottom water redox environment: a case study from the Central Indian Ocean Basin. *Chemical Geology* 221, 260–278
193. Pearce C.R., Parkinson I.J., Gaillardet J., Charlier B.L.A., Mokadem F., Burton K.W., 2015. Reassessing the stable ( $\delta^{88/86}\text{Sr}$ ) and radiogenic ( $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ ) strontium isotopic composition of marine inputs. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 157, 125–146. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2015.02.029>
194. Peucker-Ehrenbrink B., Miller M.W., Arsouze T., Jeandel C., 2010. Continental bedrock and riverine fluxes of strontium and neodymium isotopes to the oceans. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 11, Q03016. <http://dx.doi.org/10.1029/2009GC002869>
195. Planke S., Berndt C., Alvarez Zarikian C.A., Agarwal A., Andrews G.D.M., Betlem P., Bhattacharya J., Brinkhuis H., Chatterjee S., Christopoulou M., Clementi V.J., Ferré E.C., Filina I.Y., Frieling J., Guo P., Harper D.T., Jones M.T., Lambart S., Longman J., Millett J.M., Mohn G., Nakaoka R., Scherer

R.P., Tegner C., Varela N., Wang M., Xu W., Yager S.L., 2023. Sites U1567 and U1568. In: Planke S., Berndt C., Alvarez Zarikian C.A. (Eds.), and the Expedition 396 Scientists. Mid-Norwegian Margin Magmatism and Paleoclimate Implications, Proceedings of the International Ocean Discovery Program, 396. International Ocean Discovery Program, College Station, TX. <https://doi.org/10.14379/iodp.proc.396.105.2023>

196. Popov L.E., Álvaro J.J., Holmer L.E., Bauert H., Ghobadi Pour M., Dronov A.V., Lehnert O., Hints O., Männik P., 2019. Glendonite occurrences in the Tremadocian of Baltica: first Early Palaeozoic evidence of massive ikaite precipitation at temperate latitudes. *Scientific Reports* 9, 7205. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43707-4>

197. Price G.D., 1999. The evidence and implications of polar ice during the Mesozoic. *Earth-Science Reviews* 48, 183-210. [https://doi.org/10.1016/S0012-8252\(99\)00048-3](https://doi.org/10.1016/S0012-8252(99)00048-3)

198. Price G.D., Bajnai D., Fiebig J., 2020. Carbonate clumped isotope evidence for latitudinal seawater temperature gradients and the oxygen isotope composition of Early Cretaceous seas. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 552, 109777. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2020.109777>

199. Price G.D., Nunn E.V., 2010. Valanginian isotope variation in glendonites and belemnites from Arctic Svalbard: transient glacial temperatures during the Cretaceous greenhouse. *Geology* 3, 251–254. <https://doi.org/10.1130/g30593.1>

200. Pueyo J.J., S'aez A., Giralt S., Valero-Garc'es B.L., Moreno A., Bao R., Schwalb A., Herrera C., Kłosowska B., Taberner C., 2011. Carbonate and organic matter sedimentation and isotopic signatures in Lake Chungar'a, Chilean Altiplano, during the last 12.3 kyr. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 307, 339–355. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2011.05.036>

201. Qu Y., Teichert B. M. A., Birgel D., Goedert J. L., Peckmann J., 2017. The prominent role of bacterial sulfate reduction in the formation of glendonite: a case study from Paleogene marine strata of western Washington State. *Facies* 63, 10, <https://doi.org/10.1007/s10347-017-0492-1>

202. Rickaby R.E.M., Shaw, S., Bennett, G., Kennedy, H., Zabel, M., Lennie, A., 2006. Potential of ikaite to record the evolution of oceanic  $\delta^{18}\text{O}$ . *Geology* 34 (6), 497–500. <https://doi.org/10.1130/G22413.1>.

203. Roberts J., Engel B.A., 1991. Geology of the Camberwell, Dungog, and Buladelah 1:100,000 sheets 9133, 9233, 9333. New South Wales Geological Survey, Sydney.

204. Rodriguez-Blanco J.D., Shaw S., Bots P., Roncal-Herrero T., Benning L.G., 2012. The role of pH and Mg on the stability and crystallization of amorphous calcium carbonate. *Journal of Alloys and Compounds* 536, S477–S479. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.11.057>

205. Rogala B., James N.P., Reid C.M., 2007. Deposition of Polar Carbonates During Interglacial Highstands on an Early Permian Shelf, Tasmania. *Journal of Sedimentary Research* 77, 587–606. <https://doi.org/10.2110/jsr.2007.060>

206. Rogov M., 2010. New data on ammonites and stratigraphy of the Volgian Stage in Spitzbergen. *Stratigraphy and Geological Correlation* 18(5), 505–531. <https://doi.org/10.1134/S0869593810050047>

207. Rogov M., 2014. An infrazonal ammonite biostratigraphy for the Kimmeridgian of Spitsbergen. Norwegian Petroleum Directorate. Bulletin 11, 153–165
208. Rogov M., Ershova V., Vereshchagin O., Vasileva K., Mikhailova K., Krylov A., 2021. Database of global glendonite and ikaite records throughout the Phanerozoic. Earth System Science Data 13, 343–356. <https://doi.org/10.5194/essd-13-343-2021>
209. Rogov M., Zakharov V., Kiselev D., 2023. Refined ammonite and bivalve biostratigraphy of the Agardhfjellet and lowermost Rurikfjellet formations (Bathonian–Ryazanian) of the Longyearbyen area, Spitsbergen. Neues Jahrbuch für Geologie und Paläontologie 309 (2), 169–198. <https://doi.org/10.1127/njgpa/2023/1158>
210. Rogov M.A., Ershova V.B., Shchepetova E.V., Zakharov V.A., Pokrovsky B.G., Khudoley A.K., 2017. Earliest Cretaceous (late Berriasian) glendonites from Northeast Siberia revise the timing of initiation of transient Early Cretaceous cooling in the high latitudes. Cretaceous Research 71, 102–112. <https://doi.org/10.1016/j.cretres.2016.11.011>
211. Rysgaard S., Wang F., Galley R.J., Grimm R., Notz D., Lemes M., Geilfus N.-X., Chaulk A., Hare A.A., Crabeck O., Else B.G.T., Campbell K., Sørensen L.L., Sievers J., Papakyriakou T., 2014. Temporal dynamics of ikaite in experimental sea ice. Cryosphere 8, 1469–1478. <https://doi.org/10.5194/tc-8-1469-2014>.
212. Sass E., Bein A., Almogi-Labin A., 1991. Oxygen-isotope composition of diagenetic calcite in organic-rich rocks: Evidence for  $^{18}\text{O}$  depletion in marine anaerobic pore water. Geology 19(8), 839–842. [https://doi.org/10.1130/0091-7613\(1991\)019<0839:OICODC>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0091-7613(1991)019<0839:OICODC>2.3.CO;2)
213. Schacht U., Wallmann K., Kutterolf S., 2010. The influence of volcanic ash alteration on the REE composition of marine pore waters. Journal of Geochemical Exploration 106, 176–187. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2010.02.006>
214. Scheller E.L., Grotzinger J., Ingalls M., 2021. Guttulitic calcite: A carbonate microtexture that reveals frigid formation conditions. Geology, <https://doi.org/10.1130/G49312.1>
215. Scholz F., Hensen C., Schmidt M., Geersen J., 2013. Submarine weathering of silicate minerals and the extent of pore water freshening at active continental margins. Geochimica et Cosmochimica Acta 100, 200–216. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.09.043>
216. Schovsbo N., Buchardt B., 1994. Djupvik-1 and Djupvik-2: Completion Report. BMFT-project 032 66686 B Pre-Westphalian source rocks in Northern Europe 20.
217. Schubert C.J., Nürnberg D., Scheele N., Pauer F., Kriewa M., 1997.  $^{13}\text{C}$  isotope depletion in ikaite crystals: evidence for methane release from the Siberian shelves?. Geo-Marine Letters 17, 169–174. <https://doi.org/10.1007/s003670050023>
218. Schultz B., Thibault N., Huggett J., 2022. The minerals ikaite and its pseudomorph glendonite: Historical perspective and legacies of Douglas Shearman and Alec K. Smith. Proceedings of the Geologists' Association 133 (2), <https://doi.org/10.1016/j.pgeola.2022.02.003>

219. Schultz B.P., Huggett J. Advances in Glendonite Understanding and Its Potential for Carbon Capture. *Minerals* 2025, 15, 410. <https://doi.org/10.3390/min15040410>
220. Schultz B.P., Vickers M.L., Huggett J., Madsen H., Heilmann-Clausen C., Friis H., Suess E., 2020. Palaeogene glendonites from Denmark. *Bulletin of the Geological Society of Denmark* 68, 23–35. <https://doi.org/10.37570/bgsd-2020-68-03-rev>.
221. Schultz B.P., Huggett J.M., Kennedy G.L., Burger P., Jensen A.M., Kanstrup M., Bernasconi S.M., Thibault N., Ullmann C.V., Vicker M.L., 2023. Petrography and geochemical analysis of Arctic ikaite pseudomorphs from Utqiagvik (Barrow), Alaska. *Norwegian Journal of Geology* 103, 202303. <https://doi.org/10.17850/njg103-1-03>
222. Schulz H.M., Linol B., de Wit M., Schuck B., Schaepan I., Wirth R., 2018. Early diagenetic signals archived in black shales of the Dwyka and Lower Eccia Groups of the southern Karoo Basin (South Africa): Keys to the deglaciation history of Gondwana during the Early Permian, and its effect on potential shale gas storage. *South African Journal of Geology* 121 (1), 69–94. <https://doi.org/10.25131/sajg.121.0004>
223. Scotchman I., 1991. The geochemistry of concretions from the Kimmeridge Clay Formation of southern and eastern England. *Sedimentology* 38, 79–106. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1991.tb01856.x>.
224. Scotese C.R., Song H., Mils B.J.W., van der Meer D.G., 2021. Phanerozoic paleotemperatures: The earth's changing climate during the last 540 million years. *Earth-Science Reviews* 215. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2021.103503>
225. Selleck B.W., Carr P.F., Jones B.G., 2007. A review and synthesis of glendonites (pseudomorphs after ikaite) with new data: assessing applicability as recorders of ancient cold water conditions, *Journal of Sedimentary Research*, 77, 980–991, <https://doi.org/10.2110/jsr.2007.087>
226. Shaikh A.M., 1990. A new crystal growth form of vaterite CaCO<sub>3</sub>. *Journal of Applied Crystallography* 23 (4), 263–265. <https://doi.org/10.1107/S0021889890002485>
227. Sharp Z., 2017. *Principles of Stable Isotope Geochemistry*, 2nd Edition. <https://doi.org/10.25844/h9q1-0p82>
228. Shibuya M., 1977. A study on the Gen'noishi: its mode of occurrence, form and texture. *Journal of the Geological Society of Japan* 83, 19-26. (in Japanese).
229. Sholkovitz E.R., Shaw T.J., Schneider D.J., 1992. The geochemistry of rare earth elements in the seasonally anoxic water column and porewaters of Chesapeake Bay. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 3389–3402. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90386-W](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90386-W)
230. Śliwińska K.K., Jelby M.E., Grundvåg S.-A., Nøhr-Hansen H., Alsen P., Olaussen S., 2020. Dinocyst stratigraphy of the Valanginian–Aptian Rurikfjellet and Helvetiafjellet formations on Spitsbergen, Arctic Norway. *Geological Magazine* 157, 1693–1714. <https://doi.org/10.1017/S0016756819001249>
231. Smelror M., Petrov O., Larsen G.B., Werner S., et al. ATLAS – Geological history of the Barents Sea. *Norges geologiske undersøkelse* (Geological Survey of Norway), p. 138.

232. Smrzka D., Feng D., Himmeler T., Zwicker J., Hu Y., Monien P., Tribouillard N., Chen D., Peckmann J., 2020. Trace elements in methane-seep carbonates: Potentials, limitations, and perspectives. *Earth-Science Reviews*, 103263–. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2020.103263>
233. Soyol-Erdene T., Huh Y., 2013. Rare earth element cycling in the pore waters of Bering Sea Slop (IODP Exp. 323). *Chemical Geology* 358, 75–89. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.08.047>
234. Spielhagen R.F., Tripati A., 2009. Evidence from Svalbard for near-freezing temperatures and climate oscillations in the Arctic during the Paleocene and Eocene. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 278 (1), 48–56. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2009.04.012>
235. Steacy H. R., Grant D. R., 1974. Tidal muds reveal mineral curiosity, *Can. Geogr.*, 88(1), 36–38.
236. Stein C.L., Smith A.J., 1986. Authigenic carbonate nodules in the Nankai Trough, Site 583. *Initial reports of the DSDP* 87, 659–668. <https://doi.org/10.2973/dsdp.proc.87.115.1986>
237. Stockmann G., Tollefsen E., Skelton A., Brüchert V., Balic-Zunic, T., Langhof J., Skogby, H., Karlsson A., 2018. Control of a calcite inhibitor (phosphate) and temperature on ikaite precipitation in Ikka Fjord, southwest Greenland. *Applied Geochemistry* 89, 11–22. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.11.005>
238. Stockmann G.J., Seaman P., Balic-Zunic T., Peternell M., Sturkell E., Liljebladh B., Gyllencreutz R., 2022. Mineral Changes to the Tufa Columns of Ikka Fjord, SW Greenland. *Minerals* 12, 1430. <https://doi.org/10.3390/min12111430>
239. Suan G., Nikitenko B.L., Rogov M.A., Baudin F., Spangenberg J.E., Knyazev V.G., Glinskikh L.A., Goryacheva A.A., Adatte T., Riding J.B., Föllmi K.B., Pittet B., Mattioli E., Lécuyer C., 2011. Polar record of Early Jurassic massive carbon injection. *Earth and Planetary Science Letters* 312, 102–113. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.09.050>
240. Suess E., Balzer W., Hesse K.-F., Muller P.J., Ungerer C.A., Wefer G., 1982. Calcium Carbonate Hexahydrate from Organic-Rich Sediments of the Antarctic Shelf: Precursors of Glendonites. *Science* 216, 1128–1131. <https://doi.org/10.1126/science.216.4550.1128>
241. Tadier S., Rokidi S., Rey C., Combes C., Koutsoukos P.G., 2017. Crystal growth of aragonite in the presence of phosphate. *Journal of Crystal Growth* 548, 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.10.046>
242. Tang C.C., Thompson S., Parker J., Lennie A.R., 2009. The ikaite-to-vaterite transformation: new evidence from diffraction and imaging. *Journal of Applied Crystallography* 42, 225–233. <https://doi.org/10.1107/S0021889809005810>
243. Tanh D.V., 1988. Sedimentology and mineralogy of some Jurassic-Cretaceous sediments of the southern Eromanga Basin. MSc Thesis. University of Adelaide, Dept. of Geology and Geophysics.
244. Taylor S.R., McLennan S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell Scientific Publications, USA.

245. Taylor T.N., Taylor E.L., Krings, M., 2009. Paleobotany: The Biology and Evolution of Fossil Plants. Amsterdam: Academic Press
246. Teichert B.M.A., Luppold F.W., 2013. Glendonites from an Early Jurassic methane seep — Climate or methane indicators? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 390, 81–93. <https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2013.03.001>
247. Thiry-Bastien P., 2002. Stratigraphie séquentielle des calcaires bajociens de l'Est de la France. Université Claude Bernard, Lyon
248. Tollefsen E., Balic-Zunic T., Morth C.-M., Bruchert V., Choo C., Skelton, L., Skelton A., 2020. Ikaite nucleation at 35°C challenges the use of glendonite as a paleotemperature indicator. *Scientific Reports* 10, 8141. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-64751-5>.
249. Tollefsen E., Stockmann G., Skelton A., Lundqvist L., Sturkell E., 2019. Secondary alteration of the Grønnedal-Ika igneous complex and the genesis of ikaite,  $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , SW Greenland. *Chemical Geology* 510, 18–30. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.02.009>.
250. Tollefsen E., Stockmann G., Skelton A., Morth C.-M., 2018. Chemical controls on ikaite formation. *Mineralogical Magazine* 82, 1119–1129. <https://doi.org/10.1180/mgm.2018.110>.
251. Torsvik T.H., Cocks L.R.M., 2017. Earth History and Palaeogeography. Cambridge University Press, Cambridge. <https://doi.org/10.1017/9781316225523>
252. Tostevin R., Shields G.A., Tarbuck G.M., He T., Clarkson M.O., Wood R.A., 2016. Effective use of cerium anomalies as a redox proxy in carbonate-dominated marine settings. *Chemical Geology* 438, 146–162. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.06.027>
253. Trampe E.C.L., Larsen J.E.N., Glaring M.A., Stougaard P., Kuhk M., 2016. *In situ* Dynamics of  $\text{O}_2$ , pH, Light, and Photosynthesis in Ikaite Tufa Columns (Ikka Fjord, Greenland)—A Unique Microbial Habitat. *Frontiers in Microbiology* 7. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.00722>
254. Trampe E.C.L., Castenholz R.W., Larsen J.E., Kühl M., 2017. Phototrophic microbes form endolithic biofilms in ikaite tufa columns (SW Greenland). *Environmental Microbiology* 19(11): 4754–70. <https://doi.org/10.1111/1462-2920.13940>
255. Tremolada F., Bornemann A., Bralower T.J., Koeberl C., van de Shootbrugge B., 2006. Paleoceanographic changes across the Jurassic/Cretaceous boundary: The calcareous phytoplankton response. *Earth and Planetary Science Letters* 241, 361–371. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.11.047>
256. Trotter J.A., Barnes C.R., McCracken A.D., 2016. Rare earth elements in conodont apatite: Seawater or pore-water signatures? *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 462, 92–100.
257. van Calker F. V., 1897. Beitrag zur Kenntnis des Pseudogaylussit, und über dessen Vorkommen in Holland, *Zeitschrift für Krystallographie, Mineralogie und Geologie*, 28(6), 556–572, doi: 10.1524/zkri.1897.28.1.556.
258. Vasileva K., Rogov M., Ershova V., Mikhailova K., Vereshchagin O., Pokrovsky B., 2024. Ikaite versus seep-related carbonate precipitation in the Late Jurassic–Early Cretaceous of West Spitsbergen:

evidence for cold versus warm climates? // International journal of earth sciences *Geologische Rundschau* 131(1), 417-439. <https://doi.org/10.1007/s00531-023-02380-9>

259. Vasileva K., Vereshchagin O., Ershova V., Rogov M., Chernyshova I., Vishnevskaya I., Okuneva T., Pokrovsky B., Tuchkova M., Saphronova N., Kostrov Y., Khmarin E., 2021. Marine diagenesis of ikaite: Implications from the isotopic and geochemical composition of glendonites and host concretions (Palaeogene–Neogene sediments, Sakhalin Island). *Sedimentology* 68(5), 2227-2251. <https://doi.org/10.1111/sed.12847>

260. Vasileva K.Y., Rogov M.A., Ershova V.B., Pokrovsky B.G., 2019. New results of stable isotope and petrographic studies of Jurassic glendonites from Siberia. *GFF* 141, 225–232. <https://doi.org/10.1080/11035897.2019.1641549>

261. Vavouraki A.I., Putnis C.V., Putnis A., Koutsoukos P.G., 2008. An Atomic Force Microscopy study of the growth of calcite in the presence of sodium sulfate. *Chemical Geology* 253, 243–251. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.05.013>

262. Veizer J., Ala D., Azmy K., Bruckschen P., Buhl D., Bruhn F., Carde G. A. F., Diener A., Ebneth S., Godderis Y., Jasper T., Korte C., Pawellek F., Podlaha O.G., Strauss S., 1999.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  evolution of Phanerozoic seawater, *Chemical Geology* 161 (1-3), 59-88. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00081-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00081-9)

263. Veizer J., Compston W., Clauer N., Schidlowski M., 1983.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  in Late Proterozoic carbonates: evidence for a “mantle” event at 900 Ma ago. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47(2), 295-302. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(83\)90142-4](https://doi.org/10.1016/0016-7037(83)90142-4)

264. Vickers M., Watkinson M., Price G. D., Jerret R., 2018. An improved model for the ikaite–glendonite transformation: evidence from the Lower Cretaceous of Spitsbergen, Svalbard, *Norwegian Journal of Geology* 98, 1–15, <https://doi.org/10.17850/njg98-1-01>

265. Vickers M.L., Lengger S.K., Bernasconi S.M., Thibault N., Schultz B.P., Fernandez A., Ullmann C.V., McCormack P., Bjerrum C.J., Rasmussen J.A., Hougård I.W., Korte C., 2020. Cold spells in the Nordic Seas during the early Eocene Greenhouse. *Nature Communications* 11, 4713. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-18558-7>

266. Vickers M.L., Rickaby R.E., Wu H., Bernasconi S.M., Ullmann C.V., Bohrmann G., Spielhagen R.F., Kassens H., Schultz B.P., Alwmark C., 2022. The ikaite to calcite transformation: implications for palaeoclimate studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 334, 201–216. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.08.001>

267. Vickers M.L., Price G.D., Jerrett R.M., Sutton P., Watkinson M.P., FitzPatrick M., 2019. The duration and magnitude of Cretaceous cool events: evidence from the northern high latitudes. *Geological Society of America Bulletin* 131 (11–12), 1979–1994. <https://doi.org/10.1130/B35074.1>.

268. Vickers M.L., 2017. Stratigraphic and Geochemical Expression of Early Cretaceous Environmental Change in Arctic Svalbard. University of Plymouth, 10026.1/10041

269. Wallmann K., Aloisi G., Haeckel M., Tishchenko P., Pavlova G., Greinert J., Kutterolf S., Eisenhauer A., 2008. Silicate weathering in anoxic marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 3067–3090
270. Wang Z., Chen C., Wang J., Suess E., Chen X., Ma X., Wang G., Xiao S., 2020. Wide but not ubiquitous distribution of glendonite in the Doushantuo Formation, South China: implications for Ediacaran climate. *Precambrian Research* 338, 105586 <https://doi.org/10.1016/j.precamres.2019.105586>
271. Wang Z., Wang J., Suess E., Wang G., Chen C., Xiao S., 2017. Silicified glendonites in the Ediacaran Doushantuo Formation (South China) and their potential paleoclimatic implications. *Geology* 45, 115–118. <https://doi.org/10.1130/G38613.1>
272. Webb G.E., Nothdurft L.D., Kamber B.S., Kloprogge J.T., Zhao J.-x., 2009. Rare earth element geochemistry of scleractinian coral skeleton during meteoric diagenesis: a sequence through neomorphism of aragonite to calcite. *Sedimentology* 56, 1433–1463. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.2008.01041.x>
273. Weissert H., Erba E., 2004. Volcanism, CO<sub>2</sub> and palaeoclimate: a Late Jurassic–Early Cretaceous carbon and oxygen isotope record. *Journal of the Geological Society* 161, 6702–6995. <https://doi.org/10.1144/0016-764903-087>
274. Whiticar M.J., 1999. Carbon and hydrogen isotope systematics of bacterial formation and oxidation of methane. *Chemical Geology* 161, 291–314. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(99\)00092-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(99)00092-3)
275. Whiticar M.J., Suess E., Wefer G., Müller P.J., 2022. Calcium Carbonate Hexahydrate (Ikaite): History of Mineral Formation as Recorded by Stable Isotopes. *Minerals* 12, 1627. <https://doi.org/10.3390/min12121627>
276. Wierzbowski H., Anczkiewicz R., Pawlak J., Rogov M.A., Kuznetsov A.B., 2017. Revised Middle–Upper Jurassic strontium isotope stratigraphy. *Chemical Geology* 466, 239–255. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.06.015>
277. Xia G., Wu C., Mansour A., Jin X., Yi H., Li G., Fan Q., Shi Z., Murton J.B., Pei J., Rodríguez-López J.P., 2023. Eocene-Oligocene glaciation on a high central Tibetan Plateau. *Geology*. <https://doi.org/10.1130/G51104.1>
278. Zák K., Skála R., Filippi M., Plášil J., 2010. Ikait – m’alo zn’amy minerál zaledněních jeskyní: výskyt v občasném sezónním zalednění jeskyně Koda (Cesky kras). *Bulletin mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea v Praze* 18 (1), 109–115.
279. Zabel M., Schulz H.D., 2001. Importance of submarine landslides for non-steady state conditions in pore water systems—lower Zaire (Congo) deep-sea fan. *Marine Geology* 176 (1–4), 87–99. [https://doi.org/10.1016/S0025-3227\(01\)00164-5](https://doi.org/10.1016/S0025-3227(01)00164-5)
280. Zachos J.C., Dicken , G.R., Zeebe R.E., 2008. An early Cenozoic perspective on greenhouse warming and carbon-cycle dynamics. *Nature*, 451, 279–283. <https://doi.org/10.1038/nature06588>

281. Zhang L., Algeo T.J., Cao L., Zhao L., Chen Z.-Q., Li Z., 2016. Diagenetic uptake of rare earth elements by conodont apatite. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 458, 176–197.  
<https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2015.10.049>

282. Zhao Y., Sanzhong L., Yang T., Zhang R., Somerville I., Santosh M., Wei H., Wu J., Yang J., Chen W., Tang Z. Rare earth element geochemistry of carbonates as a proxy for deep-time environmental reconstruction, 2021. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 574 (110443).  
<https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2021.110443>

283. Zhao Y., Wei W., Li S., Yang T., Zhang R., Somerville I., Santosh M., Wei H., Wu J., Yang J., Chen W., Tang Z., 2021. Rare earth element geochemistry of carbonates as a proxy for deep-time environmental reconstruction. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, (574).  
<https://doi.org/10.1016/j.palaeo.2021.110443>

## Приложения

Таблица 1. Минеральный состав глендонитов

Образец	Кальцит	Доломит	Сидерит	Пирит	Марказит	Кварц	Слюдя (мусковит?)	Плагиоклаз	Каолинит	Гипс	Апатит
<b>Верхний байос -нижний бат</b>											
Л-2-3	■					□					
Лед-1-1	■					□			+		
Лед-1-3	■					□	+		□		
<b>Верхний бат</b>											
Л-1-2	■					□					
Л-1-3	■					+			+		
<b>Келловей</b>											
Л-2-1	■					□					
Л-2-2	■			+		□	+	+	□		
<b>Нижний кимеридж</b>											
Аe-10-1		■				□	+		+		
Аe-10-3		■		+		□			+		
Аe-14-1		■		+	+	□			+		
<b>Средняя волга</b>											
См-1-1	■	+			+	+			±	+	
См-1-3	■					+	+		□	□	
См-1-6	■			+	+	+			+	+	
См-1-8	■					+			+	+	
См-1-9	■	±	+	+		+	+		□		
См-1-10	■					+	+		□	+	
<b>Верхний готерив</b>											
F-1-2	■		□			□					
F-2	■					□					
F-3-1	■					□					
F-4	■	±				□				±	
F-5-2	■					□		+			

F-6	■					+	±			+		
F7-4	■					□						
Dh-4-1	■			+		□						
Dh-2	■					□	+			+		
Я-9	■					+				+		
Я-10	■					□						
Я-11-1	■					+				±		
Я-12-1	■					+				+		
Я-13-1-1	■					□						+
Я-14-1	■			±		+			±	+	±	
Я-15-1	■									+	+	
<b>Верхний баррем-нижний апт</b>												
Лед-2-1	■									+		
Лед-2-2	■					□				□		
<b>Средний-верхний апт</b>												
Dh-5	■			+		□	+					
AR-3	■					□			+	+		±
AR-10-5-1	■		+	+		+			±	+		
AR-19	■					+			±	+	±	
<b>Альб</b>												
AR-23	■					+				+		

Условные обозначения к таблице:

■ – основная фаза

□ – дополнительная фаза (содержание более 10%)

+ дополнительная фаза (содержание 2-9%)

± дополнительная фаза (содержание менее 2%)

**Таблица 2.** Соотношения стабильных изотопов углерода и кислорода

Образец	Возраст	$\delta^{13}\text{C}$ , PDB	$\delta^{18}\text{O}$ , PDB
L-2-3	верхний байос-нижний бат	-25.4	-1.71
Led-1-1		-33.3	-3.55
Led-1-3		-32.6	-3.84
L-1-2	верхний бат	-22.6	-5.39
L-1-3		-24.2	-2.77
L-2-1	келловей	-25.6	-4.52
L-2-2		-26.1	-3.94
AE-14-1	нижний кимеридж	-14.7	-14.03
AE-14-2		-15.9	-12.67
AE-14-3		-15.4	-14.71
Sm-1-1	средняя волга	-19.6	-3.07
Sm-1-3		-22.3	-1.42
Sm-1-4		-21.3	-3.26
Sm-1-5		-20.8	-2.58
Sm-1-6		-20	-1.61
Sm-1-8		-18.4	-3.94
Sm-1-9		-25.1	-4.33
Sm-1-10		-20.1	-1.9
Sm-1-11		-19.9	-2.19
F-1-1	верхний готерив	-12.5	-14.8
F-1-2		-20	-3.74
F-1-2-1		-12.2	-7.33
F-2		-20.3	-4.91
F-3-1		-21.9	-4.23
F-3-1-1		-21.9	-4.52
F-3-1-2		-22.5	-2.77
F-3-2		-22.4	-3.36
F-4		-23.7	-3.07
F-5-1		-23.3	-3.45
F-5-2		-22.1	-5.68
F-6		-23.1	-4.33
F-7-1		-7	-5.3
F-7-2		-22.5	-4.04
F-7-3		-19.3	-7.53
F-7-4		-22.4	-3.74
F-7-5		-21.8	-3.84
F-7-6		-22.9	-3.07
F-7-7		-19.6	-7.62
J-10		-20	-8.11
J-11-1		-20.7	-6.17
J-11-3		-20	-7.62
J-12-1		-22.9	-3.36
J-12-2		-22.8	-3.36
J-12-3		-23.7	-2.77
J-13		-23.7	-3.65
J-13-1-1		-20.9	-9.86
J-13-1-2		-23.5	-3.74
J-14-1		-23.3	-1.42
J-14-2		-22.6	-5.39
J-14-3		-22.5	-4.91
J-14-4		-22.2	-5.98
J-15-1		-22.1	-6.07

Dh-4-1		-18.8	-8.79
Dh-2-5		-15.4	-14.71
Dh-2		-15.4	-10.24
Dh-2-2		-12.8	-11.12
Dh-2-1		-15	-11.6
Dh-2-3		-16.4	-11.7
Led-2-1	верхний баррем-нижний апт	-29.7	-3.36
Led-2-2		-30.1	-3.55
Dh-5	средний-верхний (?) апт	-20.1	-6.27
AR-1	средний-верхний (?) апт	-28	-3.94
AR-2		-26.6	-5.39
AR-3		-27.1	-5.1
AR-4		-25.9	-5.59
AR-5		-26.6	-5.01
AR-10-5		-18.3	-7.04
AR-18-1		-18.1	-8.11
AR-19		-23.1	-5.2
AR-21		-19.4	-5.2
AR-21-1		-20.1	-5.39
AR-25		-25.8	-5.59
AR-22	нижний альб	-19	-4.91

**Таблица 3.** Изотопный состав стронция в среднеюрских-нижнемеловых глендонитах

Образец	Возраст	Нерастворимый остаток, %	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
L-2-3	верхний байос-нижний бат	2.4	0.707132
Led-1-1		15.5	0.707020
L-1-2	верхний бат	6.3	0.708261
L-2-1	келловей	4.1	0.707243
AE-14-1	нижний кимеридж	24.2	0.711894
Sm-1-6	средняя волга	31.6	0.707165
Sm-1-8		10.1	0.710991
F-1-2	верхний готерив	7	0.707880
F-3-1		1.8	0.707950
F-7-4		8.8	0.708413
J-10		68.8	0.711024
J-13-1-1		1.3	0.711790
J-15-1		3.5	0.707131
Dh-2		54.2	0.713818
Dh-4-1		6.2	0.710259
Led-2-1	верхний баррем-нижний апт	16.9	0.707484
Dh-5	средний-верхний? апт	7.1	0.707216

Таблица 4. Содержание главных и рассеянных элементов, мкг/г

Образец	Возраст	Карбонатное вещество, %	Нерастворимый остаток, %	Ca	Mg	Fe	Mn	Sr	Mg/Ca	Mn/Sr	Fe/Sr
L-2-3	Верхний байос-нижний бат	97,6	2,4	297353	3045	615	78	1400	0.01	0.06	0.44
Led-1-1		84,5	15,5	206501	6993	14991	2215	1900	0.03	1.17	7.89
Led-1-3		58,33	41,67	213095	4407	14225	1200	2200	0.02	0.55	6.47
L-1-2	Верхний бат	93,7	6,3	325284	6096	4977	421	2400	0.02	0.18	2.07
L-1-3		88,17	11,83	177279	3156	1492	100	1300	0.02	0.08	1.15
L-2-1	Келловей	95,9	4,1	327145	3892	1975	1104	1800	0.01	0.61	1.10
L-2-2		68,99	31,01	112300	2734	11144	340	300	0.02	1.13	37.15
Ae-14-1	Нижний кимеридж	75,8	24,2	106925	25457	67933	763	1100	0.24	0.69	61.76
Sm-1-1	Средняя волга	60,24	39,76	175040	7830	2190	240	1300	0.04	0.18	1.68
Sm-1-3		70,24	29,76	244588	6723	867	60	1200	0.03	0.05	0.72
Sm-1-6		68,4	31,6	299557	3088	15664	36	1300	0.01	0.03	12.05
Sm-1-8		89,9	10,1	253485	6602	357	308	1100	0.03	0.28	0.32
Sm-1-9		74,32	25,68	449304	10164	2651	130	1400	0.02	0.09	1.89
Sm-1-10		75,82	24,18	427244	3273	3824	50	1100	0.01	0.05	3.48
F-1-2	Верхний готерив	93,0	7,0	278561	7166	3908	2305	2400	0.03	0.96	1.63
F-2		94,56	5,44	342934	7547	2960	1200	2300	0.02	0.52	1.29
F-3-1		98,2	1,8	236208	6794	2994	1153	3100	0.03	0.37	0.97
F-4		91,70	8,30	336592	6835	1709	800	2300	0.02	0.35	0.74
F-5-2		85,48	14,52	253571	5457	1757	250	2500	0.02	0.10	0.70
F-6		84,10	15,90	205344	4421	1503	400	1600	0.02	0.25	0.94
F-7-4		91,2	8,8	241496	6695	2397	1295	2300	0.03	0.56	1.04
J-9		88,47	11,53	236675	3518	8712	250	1800	0.01	0.14	4.84
J-10		31,2	68,8	234699	2457	1462	600	2100	0.01	0.29	0.70
J-11-1		87,05	12,95	266372	4014	6072	400	2400	0.02	0.17	2.53
J-12-1		92,84	7,16	291730	5018	1822	340	2200	0.02	0.15	0.83
J-13-1-1		98,7	1,3	196769	4727	4218	368	3600	0.02	0.10	1.17
J-14-1		88,22	11,78	242498	4608	14801	250	2000	0.02	0.13	7.40

J-15-1		96,5	3,5	231271	3732	12909	403	2000	0.02	0.20	6.45
Dh-2		45,8	54,2	106344	10722	105441	2094	1100	0.10	1.90	95.86
Dh-4-1		93,8	6,2	192575	2743	6630	488	2200	0.01	0.22	3.01
Led-2-1	Верхний баррем-нижний апт	83,1	16,9	228115	2436	2167	325	900	0.01	0.36	2.41
Led-2-2		75,49	24,51	180500	2700	4200	300	900	0.01	0.33	4.67
Dh-5	Средний-верхний апт	92,9	7,1	72334	9606	250269	1685	3400	0.13	0.50	73.61
AR-19		79,68	20,32	210462	4527	7371	1200	1600	0.02	0.75	4.61
AR-26-1		25,43	74,57	23502	1195	14181	1200	900	0.05	1.33	15.76
AR-3		68,49	31,51	165331	2918	5765	500	1600	0.02	0.31	3.60
AR-10-5-1		88,64	11,36	210707	4739	18485	500	1500	0.02	0.33	12.32
AR-23	Нижний альб	87,67	12,33	285212	4987	3479	1000	2200	0.02	0.45	1.58

**Таблица 5.** Содержания редкоземельных элементов в среднеюрских – нижнемеловых глендонитах, ppm

Образец	Возраст	Нерастворимый остаток, %	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Y	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y/Ho	Eu/Eu <sup>*</sup>	Ce/Ce <sup>*</sup>	Сумма	
L-2-3	Верхний байос-нижний бат	2,37	0,24	0,33	0,28	0,27	0,38	0,93	0,58	0,52	0,49	0,44	0,50	0,42	0,44	0,43	0,37	24	1,93	1,08	6,61	
Led-1-1		15,46	0,07	0,10	0,12	0,15	0,25	0,34	0,34	0,31	0,30	0,44	0,26	0,25	0,22	0,21	0,18	46	1,15	0,96	3,56	
Led-1-3		41,67	0,45	0,55	0,65	0,74	1,26	1,67	1,93	1,81	1,71	2,59	1,72	1,75	1,73	1,60	1,39	41	1,04	0,98	21,53	
L-1-2	Верхний бат	6,27	0,10	0,14	0,14	0,15	0,22	0,41	0,34	0,28	0,30	0,30	0,27	0,28	0,27	0,25	0,23	30	1,46	1,10	3,68	
L-1-3		11,83	0,04	0,05	0,05	0,06	0,10	0,13	0,14	0,12	0,11	0,19	0,10	0,10	0,10	0,09	0,07	50	1,12	1,07	1,43	
L-2-1	Келловей	4,06	0,08	0,11	0,10	0,10	0,14	0,24	0,26	0,23	0,26	0,26	0,23	0,25	0,22	0,21	0,18	30	1,20	1,09	2,88	
L-2-2		31,01	0,07	0,10	0,10	0,12	0,18	0,23	0,24	0,22	0,24	0,19	0,21	0,21	0,20	0,18	0,16	24	1,11	1,11	2,63	
Ae-14-1	Нижний кимеридж	24,20	0,13	0,13	0,20	0,21	0,31	0,39	0,41	0,39	0,41	0,56	0,40	0,46	0,44	0,43	0,42	38	1,09	0,62	5,26	
Sm-1-1	Средняя волга	39,76	0,16	0,10	0,11	0,12	0,14	0,27	0,24	0,19	0,21	0,56	0,23	0,28	0,27	0,28	0,30	65	1,41	0,92	3,47	
Sm-1-3		29,76	0,16	0,16	0,16	0,18	0,22	0,31	0,32	0,26	0,28	0,59	0,27	0,28	0,27	0,25	0,25	59	1,17	1,15	3,96	
Sm-1-6		31,59	0,26	0,23	0,26	0,27	0,34	0,56	0,56	0,52	0,56	0,81	0,61	0,63	0,64	0,60	0,62	37	1,23	0,88	7,46	
Sm-1-8		10,07	0,24	0,19	0,18	0,18	0,20	0,34	0,36	0,30	0,32	0,48	0,34	0,35	0,35	0,32	0,37	38	1,22	1,02	4,52	
Sm-1-9		25,68	0,18	0,18	0,20	0,21	0,27	0,44	0,43	0,39	0,38	0,93	0,40	0,42	0,37	0,35	0,35	63	1,24	0,87	5,50	
Sm-1-10		24,18	0,16	0,16	0,17	0,18	0,20	0,29	0,28	0,22	0,21	0,44	0,21	0,21	0,20	0,21	0,21	57	1,20	1,00	3,35	
F-1-2	Верхний готерив	7,05	0,24	0,33	0,28	0,29	0,40	0,56	0,67	0,52	0,56	0,59	0,50	0,53	0,52	0,46	0,44	32	1,05	1,20	6,87	
F-2		5,44	0,02	0,03	0,03	0,03	0,05	0,07	0,07	0,05	0,06	0,07	0,06	0,06	0,06	0,05	0,05	33	1,23	1,21	0,75	
F-3-1		1,84	0,05	0,09	0,08	0,09	0,14	0,24	0,20	0,17	0,17	0,22	0,17	0,17	0,17	0,14	0,14	35	1,38	1,32	2,26	
F-4		8,30	0,03	0,04	0,05	0,05	0,08	0,11	0,10	0,08	0,08	0,11	0,08	0,08	0,08	0,07	0,07	38	1,25	1,14	1,12	
F-5-2		14,52	0,16	0,21	0,23	0,27	0,38	0,56	0,49	0,39	0,43	0,59	0,40	0,39	0,40	0,35	0,30	40	1,27	1,11	5,54	
F-6		15,90	0,08	0,11	0,11	0,15	0,23	0,31	0,30	0,27	0,28	0,33	0,26	0,25	0,25	0,21	0,18	35	1,14	1,30	3,32	
F-7-4		8,81	0,34	0,54	0,45	0,50	0,70	1,02	1,07	0,90	0,96	0,81	0,91	0,91	0,86	0,78	0,69	24	1,15	1,32	11,47	
J-9	Верхний готерив	11,53	0,16	0,20	0,19	0,21	0,27	0,34	0,34	0,30	0,30	0,41	0,27	0,28	0,27	0,25	0,23	41	1,12	1,12	4,02	
J-10		68,79	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,04	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	25	2,69	1,64	0,20
J-11-1		12,95	0,18	0,23	0,25	0,27	0,36	0,46	0,47	0,39	0,34	0,52	0,29	0,28	0,25	0,21	0,21	48	1,11	0,97	4,71	

J-12-1		7,16	0,16	0,18	0,16	0,15	0,18	0,25	0,21	0,16	0,15	0,30	0,14	0,14	0,15	0,14	0,14	57	1,27	1,03	2,60
J-13-1-1		1,26	0,04	0,05	0,05	0,06	0,07	0,18	0,12	0,09	0,08	0,11	0,08	0,08	0,07	0,06	0,06	38	1,87	0,92	1,21
J-14-1		11,78	0,18	0,24	0,24	0,24	0,34	0,43	0,45	0,39	0,36	0,52	0,33	0,32	0,32	0,28	0,25	42	1,07	1,00	4,89
J-15-1		3,46	0,47	0,75	0,61	0,62	0,79	1,02	1,07	0,90	0,83	0,67	0,71	0,67	0,64	0,57	0,53	26	1,09	1,25	10,86
Dh-2		54,15	0,84	1,38	1,36	1,47	2,70	3,70	3,65	3,05	2,99	2,22	2,52	2,46	2,22	2,13	1,85	24	1,17	1,10	34,55
Dh-4-1		6,23	0,18	0,25	0,27	0,32	0,58	0,74	0,77	0,52	0,47	0,30	0,34	0,28	0,20	0,18	0,14	24	1,10	1,10	5,54
Led-2-1	Верхний баррем- нижний апт	16,93	0,10	0,13	0,12	0,13	0,16	0,22	0,21	0,18	0,19	0,26	0,17	0,17	0,17	0,14	0,12	41	1,18	1,05	2,49
Led-2-2		24,51	0,21	0,20	0,24	0,24	0,32	0,43	0,41	0,36	0,36	0,52	0,34	0,32	0,32	0,28	0,25	41	1,16	0,84	4,80
Dh-5	Средний- верхний? апт	7,10	1,57	1,76	1,81	1,77	2,70	4,63	4,29	4,22	4,91	5,93	5,05	4,91	4,94	4,26	3,70	32	1,32	0,95	56,45
AR-19		20,32	0,07	0,08	0,09	0,10	0,14	0,21	0,17	0,14	0,13	0,15	0,11	0,11	0,10	0,08	0,07	36	1,35	0,92	1,74
AR-26-1		74,57	1,05	1,38	1,70	1,77	2,88	3,70	3,65	3,28	3,21	4,44	2,83	2,46	2,47	2,13	1,85	43	1,13	0,85	38,79
AR-3		31,51	0,26	0,29	0,39	0,44	0,68	0,93	0,86	0,78	0,81	1,11	0,71	0,70	0,67	0,57	0,48	43	1,20	0,86	9,67
AR-10-5-1		11,36	0,13	0,14	0,17	0,18	0,25	0,34	0,30	0,26	0,26	0,30	0,22	0,21	0,20	0,18	0,14	36	1,24	0,85	3,27
AR-23	Нижний альб	12,33	1,05	0,75	1,13	1,47	1,98	2,87	3,65	2,92	2,78	5,93	2,72	2,46	1,98	1,45	1,39	59	1,02	0,87	34,53