

Оригинальная статья

УДК 549.755+551.312

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.3.529-543>**Вивианитовая минерализация на Западно-Биклянском месторождении бентонитовых глин****Э.А. Королёв¹, И.С. Нуриев¹✉, А.А. Ескин¹, А.И. Латыпов¹, Р.Р. Мухаметбареев²,
О.В. Дубинин², Р.Р. Газизянов³**¹*Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия*²*ООО «Баулюкс», г. Альметьевск, Россия*³*Татнефть-Добыча, ПАО «Татнефть», г. Альметьевск, Россия*✉ Idar.Nuriev@kpfu.ru**Аннотация**

Впервые на территории карьера Западно-Биклянского месторождения бентонитовых глин установлена вивианитовая минерализация. Характерными формами выделения вивианитов являются радиально-лучистые конкреции, секретиции, корочки и землистые агрегаты ярко-синей окраски. В качестве вмещающих пород выступают делювиальные суглинки, обогащенные сингенетическим органическим веществом – остатками колоний анаэробных микроорганизмов. Участок карьера с включениями вивианитовых агрегатов приурочен к площади распространения ранее существовавшего болота, на что указывают торфяные пласты в кровле разрезов. В местах отсутствия болотных отложений вивианитовая минерализация в стенках карьера не отмечается. Поэтому образование агрегатов вивианита связывается с проникновением в нижележащие делювиальные суглинки болотных вод, обогащенных подвижными формами соединений железа и фосфора. Постоянное поступление питательных органических веществ стимулировало развитие в суглинках колоний анаэробных микроорганизмов, в результате жизнедеятельности которых происходило концентрирование минерального вещества с последующей кристаллизацией зерен вивианита и пирита, срастающихся в агрегаты. Смена восстановительных условий среды на окислительные способствовала образованию поверх вивианитовых и пиритовых агрегатов лимонитовых корочек, сложенных гетитом и гидрогетитами.

Ключевые слова: вивианит, морфология, генезис, вмещающие суглинки, Западно-Биклянское месторождение, Татарстан.

Благодарности. Авторы выражают благодарность сотрудникам ООО «АЗГП» за предоставленную возможность изучения вивианитовой минерализации в обнажениях карьера Западно-Биклянского месторождения бентонитовых глин.

Для цитирования: Королёв Э.А., Нуриев И.С., Ескин А.А., Латыпов А.И., Мухаметбареев Р.Р., Дубинин О.В., Газизянов Р.Р. Вивианитовая минерализация на Западно-Биклянском месторождении бентонитовых глин // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2025. Т. 167, кн. 3. С. 529–543. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.3.529-543>.

Original article

<https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.3.529-543>

Vivianite mineralization at the Zapadno-Biklyanskoye deposit of bentonite clays

E.A. Korolev¹, I.S. Nuriev¹✉, A.A. Eskin¹, A.I. Latypov¹, R.R. Mukhametbareev², O.V. Dubinin², R.R. Gazizyanov³

¹Kazan Federal University, Kazan, Russia

²LLC Baulux, Almetyevsk, Russia

³Tatneft-Dobycha, PJSC Tatneft, Almetyevsk, Russia

✉Ildar.Nuriev@kpfu.ru

Abstract

For the first time, vivianite mineralization was observed in the West-Biklyanskoye bentonite clay deposit quarry. Vivianite occurred as radiating nodules, secretions, crusts, and earthy aggregates of bright blue color. The host rocks were deluvial loams enriched with syngenetic organic matter originating from the remains of anaerobic microbial colonies. The quarry site with the inclusions of vivianite aggregates was confined to a former bog area, as evidenced by the presence of peat layers in the roof of the sections. In areas where bog deposits were absent, no vivianite mineralization was found along the quarry walls. The formation of vivianite aggregates is therefore associated with the infiltration of bog waters containing mobile forms of iron and phosphorus compounds into the underlying deluvial loams. A continuous input of nutritious organic substances stimulated the proliferation of anaerobic microorganisms within these sediments. Their metabolic activity led to the concentration of mineral phases and the crystallization of vivianite and pyrite grains, which coalesced into aggregates. The change from reducing to oxidizing conditions contributed to the development of limonite crusts composed of goethite and hydrogoethites on top of the vivianite and pyrite aggregates.

Keywords: vivianite, morphology, genesis, host loams, Zapadno-Biklyanskoye deposit, Tatarstan

Acknowledgments. Thanks are due to the staff of LLC AZGP for providing access to study the vivianite mineralization in the outcrops of the Zapadno-Biklyanskoye deposit of bentonite clays.

For citation: Korolev E.A., Nuriev I.S., Eskin A.A., Latypov A.I., Mukhametbareev R.R., Dubinin O.V., Gazizyanov R.R. Vivianite mineralization at the Zapadno-Biklyanskoye deposit of bentonite clays. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2025, vol. 167, no. 3, pp. 529–543. <https://doi.org/10.26907/2542-064X.2025.3.529-543>. (In Russian)

Введение

Вивианит относится к относительно редким минералам в пределах Восточно-Европейской платформы. Его находки известны лишь на небольших участках Керченского полуострова, в Челябинской области и в карьерах Подмосковья [1]. Имеются редкие упоминания о вивианитовых проявлениях в четвертичных отложениях Татарстана [2] В последнее время появились сведения о вивианитах, развивающихся в донных осадках пролива Кембридж и

Земли Франца Иосифа (Баренцево море) [3]. Немногочисленные проявления вивианитовой минерализации на Европейской части России обуславливают актуальность исследований новых находок этого минерала, что позволяет накопить сведения об условиях его образования.

С химической точки зрения вивианит представляет собой гидратированный фосфат железа с формулой $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$. В природе он образует призматические кристаллы и землистые агрегаты темно-синей окраски, постепенно переходящей в черную при окислении железа. Вивианит относится к гипергенным минералам, образующимся в корах выветривания по железорудным месторождениям и в торфяниках [4–6]. Благодаря ярко-синему насыщенному цвету, вивианит считается привлекательным декоративно-коллекционным минералом, украшением частных и музейных коллекций. Именно по специфической окраске и было установлено новое проявление вивианитовой минерализации в карьере Западно-Биклянского месторождения бентонитовых глин.

1. Объекты и методы исследования

Западно-Биклянское месторождение расположено на территории Нижнекамского района Татарстана неподалеку от села Биклянь, находящегося в 15.0 км от г. Набережные Челны. На месторождении разрабатываются глины неогеновых отложений, сформировавшиеся в позднеплиоценовую эпоху трансгрессии Акчагыльского моря в Среднем Поволжье [7–9]. Бентонитовая залежь представляет собой линзообразное тело, сложенное полиминеральными глинами с небольшой примесью тонкоалевритового аллотигенного материала [10]. Бентонитовые глины существенно обогащены органическим веществом, обуславливающим их темно-зеленовато-серую окраску. Разработка месторождения ведется открытым способом. В целях снижения затрат на вскрышные работы карьер заложен в правом борту естественного оврага плейстоценового возраста. В настоящее время в горной выработке обустроено два уступа высокой 3.5–4.0 м (рис. 1). Вивианитовая минерализация отмечена в восточном борту верхнего уступа около обустроенного транспортного съезда в забой карьера.



Рис. 1. Фотография карьера по добыче бентонитовых глин Западно-Биклянского месторождения
Fig. 1. Photo of the bentonite clay quarry of the Zapadno-Biklyanskoye deposit

Учитывая отсутствие вивианитовых кристаллов с хорошо выраженными габитусными элементами и землистую форму выделения его агрегатов, для достоверной идентификации минерала использовали рентгенофазовый анализ. С помощью этого же метода определяли минеральный состав вмещающих осадочных пород в интервале разреза, где зафиксированы агрегаты аутигенного фосфата железа. Анализ порошковых препаратов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра D2 Phaser (Bruker, Германия) при напряжении 30 кВ, токе 30 мА с шагом и скоростью сканирования 0.02° и $1^\circ/\text{мин}$ соответственно. Диапазон углов сканирования в геометрии Брэгга–Брентано составлял от 3 до 40° .

Для детализации условий осадконакопления глинистых пород в разрезе использовали термический анализ, который проводили на приборе STA 449 JupiterF3 (Netzsch, Германия). Шаг повышения температуры составлял 10 град/мин, интервал нагрева составлял от 30 до 1000 $^\circ\text{C}$. Основное внимание уделено диапазону температур, в котором происходит термическое разложение органического вещества.

2. Результаты исследования

В разрезе восточной стенки выработки снизу вверх наблюдается описанная ниже последовательность залегания осадочных пород неоген-четвертичного возраста. В нижней части расположены неогеновые глины, относящиеся к верхнеакчагыльскому подъярису (биклянский горизонт) (рис. 2, *а*). Породы по составу полиминеральные, относительно плотные, характеризуются темно-серой и зеленовато-серой окраской, пелитовой структурой и горизонтально слоистой текстурой за счет неравномерно послойного распределения сингенетического органического вещества, пластичные, жирные на ощупь. В обнажении пласт глины сложен несколькими обособленными более тонкими слойками, отделенными друг от друга горизонтальными трещинами разгрузки. За счет наличия параллельных разрывных нарушений (трещины расширения) создается эффект плитчатых отдельностей в глинистом слое. Отдельные тонкие глинистые слойки слабо деформированы, что выражается в их волнообразном изгибании. Неогеновые глины плохо проницаемы, обладают субкапиллярной пористостью, поэтому в их верхней части сформирован слой обводненного грунта. Видимая мощность неогеновых отложений составляет около 5.0 м.



Рис. 2. Фото участков обнажения с основными типами осадочных пород в области развития вивианитовой минерализации: неогеновые глины (*а*), делювиальные суглинки (*б*) и заторфованный грунт (*в*)

Fig. 2. Photos of the outcrop sites with the main types of sedimentary rocks in the area of vivianite mineralization: Neogene clays (*a*), deluvial loams (*b*), and peat soil (*c*)

На породах верхнеакчагыльского подъяруса со стратиграфическим несогласием залегают четвертичные делювиальные суглинки неоплейстоценового возраста (рис. 2, *б*). Породы характеризуются полиминеральным составом, светло-коричневой окраской, содержат

светло-серые известковые журавчики, с полостями, выполненными корневой системой растительности, и разбиты системами трещин на оскольчатые отдельности. В средней части суглинки содержат прослойки слабо сцементированных супесей. За счет повышенной пористости слой суглинков является областью вертикального дренирования вод атмосферных осадков. Видимая мощность неоплейстоценовых суглинков в разрезе достигает 6.0–7.0 м. На данном участке в кровле толщи делювиальных суглинков залегает слой заторфованных грунтов, сформированных в голоцене (рис. 2, в). Слой представлен легкими суглинками и супесями, существенно обогащенными разложившимися фрагментами болотной растительности. Высокое содержание органического вещества обуславливает черную окраску породы и наличие комковатой структуры. В заторфованных грунтах отмечаются рассеянные фрагменты раковин пресноводных двустворчатых моллюсков семейства унионид. Видимая мощность слоя заторфованных суглинков и супесей составляет 0.5–0.6 м. Венчает разрез восточной стенки карьера почвенно-растительный слой, представленный дерново-подзолистой почвой, пронизанной корнями травянистой растительности. Мощность почвенного горизонта составляет 0.2–0.25 м.

Вивианитовая минерализация пространственно приурочена к толще светло-коричневых делювиальных суглинков. Новообразованные железистые минералы спорадически появляются в интервале разреза от кровли глин верхнеакчагыльского подъяруса до подножия слоя заторфованных грунтов. Следует отметить, что вивианит в отложениях делювиальных суглинков – не единственный железистый минерал. В верхней части разреза отмечается прослой, обогащенный темно-бурыми конкреционными агрегатами окислов железа. Конкреционные стяжения располагаются на расстоянии 1.6–1.8 м под подошвой черного слоя заторфованного грунта. Железистые агрегаты представлены двумя разновидностями, в частности, пирит-гетит-гидрогетитовой и кальцит-гетит-гидрогетитовой ассоциациями минералов (рис. 3).



Рис. 3. Фотографии конкреционных агрегатов пирит-гетит-гидрогетитового (а) и кальцит-гетит-гидрогетитового (б) состава в основании озерно-болотной котловины

Fig. 3. Photos of pyrite-goethite-hydrogoethite (a) and calcite-goethite-hydrogoethite (b) nodule aggregates at the base of the lake-bog basin

Первые встречаются в виде эллипсоидных концентрически-зональных конкреций размером до 6.0 см, ядро которых сложено пиритовыми агрегатами с нарастающей вокруг лимонитовой периферийной оболочкой. Внешняя лимонитовая оболочка характеризуется наличием хорошо выраженных волнистых слойков, нарастающих друг на друга. Подобные волнисто-слоистые строматолитоподобные текстуры, как правило, формируются микробными колониями, развивающимися по поверхности твердого субстрата, в данном случае – по ранее образованным пиритовым агрегатам. Кальцит-гетит-гидрогетитовые агрегаты образуют плитчатые

отдельности длиной до 8.0 см, шириной до 5.0 см и толщиной до 3.0–4.0 см. Ядра плитчатых отдельностей сложены светло-серыми агрегатами пелитоморфного кальцита, прорезанными многочисленными пересекающимися темно-бурыми гетит-гидрогетитовыми прожилками толщиной 1.0–2.0 мм. Внутри известкового ядра присутствуют многочисленные включения фрамбоидальных пиритовых агрегатов, частично замещенных минералами гидроксидов железа. Вокруг карбонатного ядра сформирована темно-бурая гетит-гидрогетитовая оторочка. Лимонитовая корочка-оторочка неоднородна по строению, внутри нее присутствуют фрамбоидальные образования в виде горошин, сцементированных гетит-гидрогетитовой землистой массой. По реликтовым фрагментам пирита можно заключить, что фрамбоидальные агрегаты первично имели пиритовый состав.

Ниже по разрезу на удалении до 2.0 м от прослоя, обогащенного железистыми конкрециями, начинается зона вивианитовой минерализации, которая прослеживается до поверхности слоя неогеновых глин. Новообразованные минералы водных фосфатов железа хорошо выделяются в обнажениях, благодаря своей ярко-синей и голубой окраске. На одних интервалах глубин вивианит образует одиночные, относительно крупные (до 3.0–4.0 см) гнездовидные агрегаты, а на других формирует многочисленные скопления более мелких (<1.5 см) агрегатных обособлений (рис. 4). Участками вивианитовая минерализация развивается по трещинам. В этом случае форма выделения минералов подчиняется геометрическим параметрам области кристаллизации. Направленное вдоль полостей протяженных трещин движение питательных элементов (Fe^{2+} , H_2PO_4^-) создает предпосылки для образования удлиненно-вытянутых агрегатов либо корочек и примазок землистых масс на стенках трещин. Контакты с вмещающей породой весьма резкие, а у крупных агрегатных обособлений часто подчеркиваются концентрическими трещинами, отделяющими их от делювиальных суглинков. Вероятно, образование подобных структурных деформаций обусловлено неравномерным уплотнением увлажненного глинистого грунта при его обезвоживании.

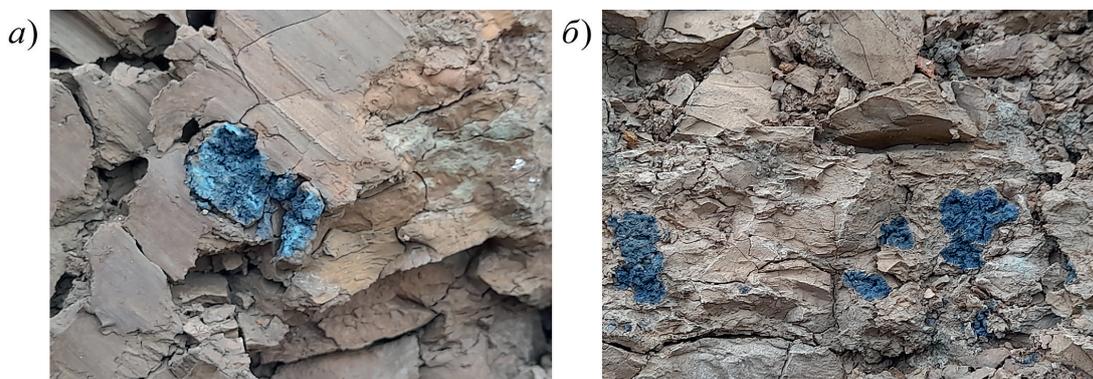


Рис. 4. Фото вивианитовых агрегатов в делювиальных суглинках разреза Западно-Биклянского месторождения: одиночная конкреция (а) и скопления конкреций (б)

Fig. 4. Photos of vivianite aggregates in deluvial loams of the Zapadno-Biklyanskoye deposit section: single nodule (a) and accumulations of nodules (b)

Из вивианитовых агрегатов наиболее распространенными в разрезе являются секретиции и конкреции (рис. 5, а). Секретиции представляют собой зональные агрегаты по форме выделения приближенные к изометричному облику. Их внешняя периферия представлена плотной темно-бурой корочкой, сложенной гетит-гидрогетитовыми чешуйками, находящимися в срастание друг с другом. Гетит-гидрогетитовая корочка с поверхности осложнена пупырчатыми наростами в виде полусфер, возвышающихся на поверхности секретций. По-

добная морфология выделения агрегатов характерна для биохемотренных процессов аккумуляции минерального вещества. С большой долей вероятности можно предположить, что в образовании секретий принимали участие микробиальные сообщества железобактерий. С внутренней стороны лимонитовой корочки шел процесс образования шестоватых зерен вивианита. Постепенно увеличиваясь в размерах, зерна вивианита заполняли полость внутри секретии. Периодически рост фосфатных минералов приостанавливался, чтобы возобновиться несколько позднее. За счет этого внутри секретий формировалось несколько слоев вивианитовых корочек, нарастающих друг на друга. При этом в центральной части секретийных агрегатов сохраняется незалеченная полость, в некоторых случаях при сохранении герметичности стенок, выполненная водным раствором.

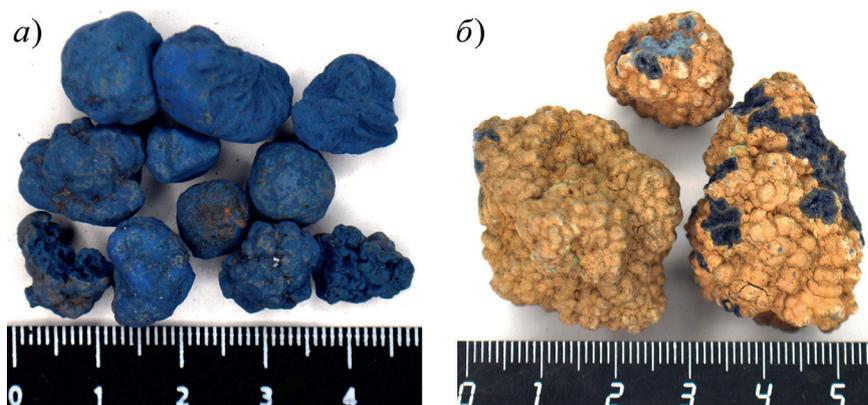


Рис. 5. Фото вивианитовых агрегатов из делювиальных суглинков разреза Западно-Биклянского месторождения: конкреции и секретии (а), агрегаты по типу «икряного камня» (б)

Fig. 5. Photos of vivianite aggregates in deluvial loams of the Zapadno-Biklyanskoye deposit section: nodules and secretions (a) and aggregates of the “botryoidal stone” type (b)

Конкреции представлены различными по размерам сферолитовыми агрегатами. В разрезе вивианитовые конкреции либо образуют отдельные гнездовидные обособления, либо сростки из многочисленных более мелких (до 2.0 мм) сферолитовых агрегатов, нарастающих друг на друга с образованием «икряного камня» (рис. 5, б). Если все гнездовидные обособления имеют хорошо выраженные округлые или эллипсоидные очертания, то агрегатные сростки по типу «икряного камня» формируют самые разнообразные по морфологии скульптурные тела. Вивианитовые конкреции характеризуются радиально-лучистым строением. В них все минеральные индивиды расположены по радиусу, разрастаясь из одного общего центра кристаллизации. С внешней стороны все конкреции покрыты плотной, темно-бурой гетит-гидрогетитовой корочкой в виде периферийной оболочки. Вероятно, наличие плотной лимонитовой корочки способствовало сохранности радиально-лучистых вивианитовых агрегатов. В противном случае минеральные индивиды фосфатов железа, являющиеся весьма хрупкими по своей природе, были бы деформированы делювиальными суглинками при их уплотнении. Особенности строения вивианитовых конкреций указывают на то, что агрегаты формировались в условиях рыхлой, обводненной среды. Минеральные индивиды, оказывая кристаллизационное давление на окружающий грунт, постепенно «отвоевывали» пространство для своего роста. Питающее минеральное вещество, вероятно, поступало к растущим граням кристаллов за счет диффузионного подтока. Только при медленном росте кристаллов в радиально-лучистых агрегатах проявляется фактор геометрического отбора с постепенным образованием габитусных элементов. Формирование агрегатов по типу

«икряного камня», вероятно, обусловлено раскристаллизацией коллоидного минерального вещества, скоагулированного вокруг колоний аэробных железобактериальных микроорганизмов. Именно такой механизм образования вивианитовых агрегатов рассматривается в работах [11, 12].

Приуроченность вивианитовой минерализации к рассматриваемому участку разреза и его отсутствие в других вскрышных породах бентонитового карьера подразумевает наличие специфических условий седиментации, которые отсутствуют на основной территории ведения работ Западно-Биклянского месторождения. Для выявления литолого-минералогических отличий участка проведено определение минерального состава пород разреза с вивианитовой минерализацией. Поскольку современные гипотезы образования агрегатов водного фосфата железа подразумевают наличие в грунтовой толще микробных колоний, часть образцов пород исследована на предмет следов сингенетического органического вещества.

Согласно результатам рентгенографического анализа осадочные породы в разрезе Западно-Биклянского месторождения характеризуются относительно однородным минеральным составом (рис. 6).

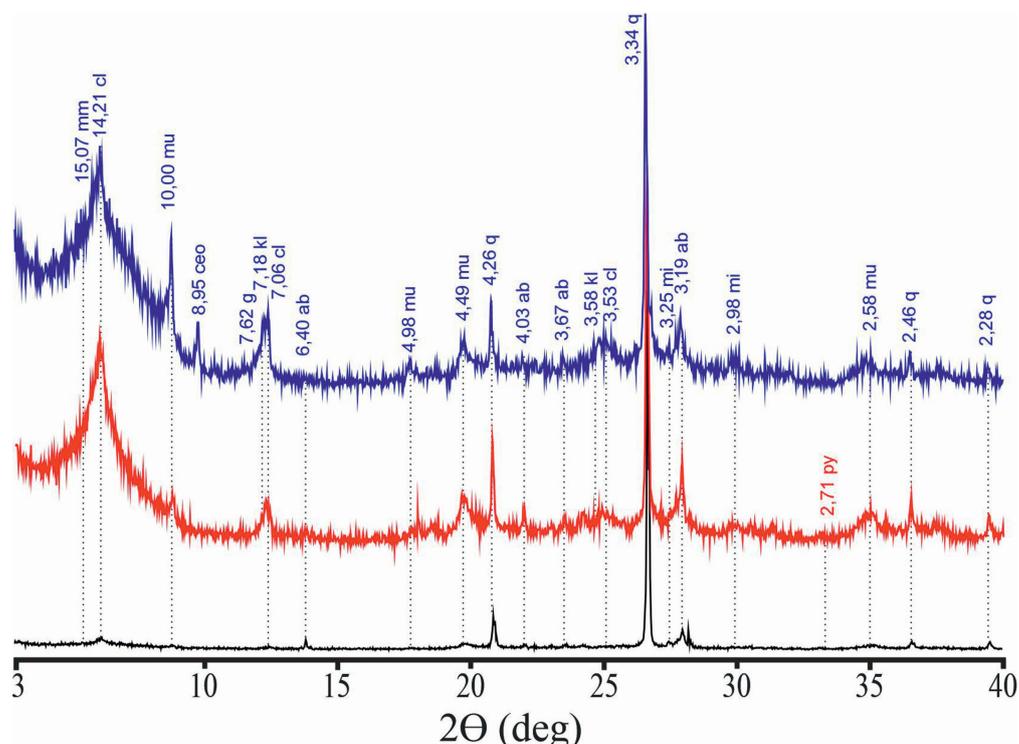


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы глинистых пород. Черная линия – заторфованный грунт, красная – делювиальные суглинки под дном озерно-болотной котловины, синяя – неогеновые глины, подстилающие делювиальные суглинки. Обозначение минералов: *mm* – монтмориоллонит, *cl* – хлорит, *mu* – мусковит, *ceo* – цеолит, *g* – гипс, *kl* – каолинит, *q* – кварц, *ab* – альбит, *mi* – микроклин, *py* – пирит

Fig. 6. X-ray diffractograms of clay rocks. Black line – peat soil, red line – deluvial loams under the bottom of the lake–bog basin, and blue line – Neogene clays underlying deluvial loams. Mineral abbreviations: *mm* – montmorillonite, *cl* – chlorite, *mu* – muscovite, *ceo* – zeolite, *g* – gypsum, *kl* – kaolinite, *q* – quartz, *ab* – albite, *mi* – microcline, *py* – pyrite

Схожесть минеральных ассоциаций в породах, вероятно, объясняется общим источником сноса терригенного материала с близкорасположенной области денудации. В составе глинистых пород неоген-четвертичного возраста преобладают глинистые минералы, пред-

ставленные монтмориллонитом (43–46 %), иллитом (10–14 %), каолинитом (4–5 %) и хлоритом (6–7 %), из обломочных минералов присутствуют алевритовые зерна кварца (10–14 %), альбита (7–13 %) и микроклина (6–7 %), в нижней части разреза отмечаются цеолиты (до 6 %). В торфяных отложениях среди привнесенных терригенных минералов присутствуют в основном зерна кварца (54 %), альбита (21 %) и микроклина (7 %), а также существенно меньшие количества глинистых минералов, представленных монтмориллонитом (6 %), иллитом (6 %) и хлоритом (5 %). В целом по разрезу нет взаимосвязи между вещественным составом осадочных пород и вивианитовой минерализацией.

Термический анализ показал, что все осадочные породы в разрезе содержат органическое вещество. Это проявляется на термограммах в виде серии экзотермических эффектов на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в диапазоне температур 250–560 °С, сопровождающихся потерей веса на термогравиметрической кривой (ТГ) (рис. 7). Наибольшее количество органического вещества зафиксировано в заторфованном грунте, содержание которого приближается к 12 %. При этом четко выражены три экзотермических эффекта в диапазоне температур 250–450, 450–490 и 490–560 °С, отвечающие удалению продуктов термической деструкции гуминовых кислот. Достаточно высокие начальные температуры термического преобразования указывают на относительно низкую степень разложения остатков болотной растительности [13]. В глинистых грунтах неоген-четвертичного возраста нет четкого разделения экзотермических эффектов. Органическое вещество при термическом разложении дает на ДСК-кривых широкое гало в области 250–560 °С. Такое поведение характерно для реликтов микробных колоний и планктонного вещества различной степени разложения, захоронившихся в грунтовых толщах [14].

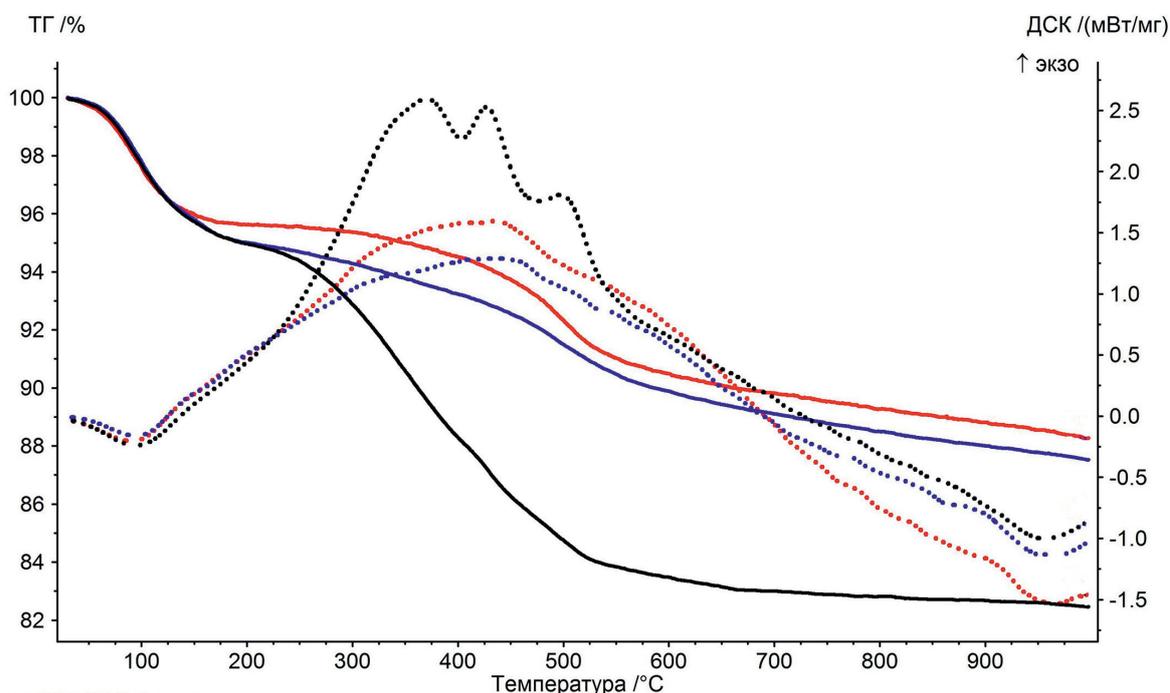


Рис. 7. Результаты термического анализа. Сплошные кривые ТГ, прерывистые кривые ДСК. Черные линии – заторфованный грунт, красные – делювиальные суглинки под дном озерно-болотной котловины, синие – неогеновые глины, подстилающие делювиальные суглинки

Fig. 7. Results of thermal analysis. Solid lines – TG curves, dashed lines – DSC curves. Black lines – peat soil, red lines – deluvial loams under the bottom of the lake-bog basin, and blue lines – Neogene clays underlying deluvial loams

3. Обсуждение результатов

Полученные результаты исследований позволяют восстановить условия формирования вивианитовой минерализации в четвертичных отложениях вскрышных пород Западно-Биклянского месторождения бентонитовых глин. Приуроченность агрегатов вивианита к участкам, где в кровле разреза залегают торфы и заторфованные грунты, указывает на непосредственное участие процессов заболачивания территории в образовании природных соединений фосфатов железа и сопутствующих им минералов. Причем, судя по мощности торфяных отложений, болото существовало достаточно длительный период времени голоцена, оказывая постоянное влияние на нижележащие неоплейстоценовые суглинки. Наличие в заторфованных грунтах многочисленных створок раковин пресноводных двустворчатых моллюсков семейства унионид указывает на то, что очагом болотообразования являлась плоскодонная озерная котловина. Вероятно, озерно-болотная система на водоразделе Палео-Камы сформировалась в атлантический период климатического оптимума голоцена (6–8 тыс. лет назад). По мере накопления растительного детрита и зарастания озерной котловины из органических остатков и привнесенных глинистых минералов, накапливающихся в придонном слое пресноводного водоема, в растворимую форму переходили фосфат-ионы, а также двухвалентные ионы железа и кальция. Постепенно за счет диффузионной миграции под действием градиента концентраций, Fe^{2+} , Ca^{2+} и PO_4^{3-} проникали в поровое пространство нижележащих делювиальных суглинков, подстилающих торфы и заторфованные грунты. Создавая восстановительные условия в поровых растворах глинистых грунтов и поставляя питательные биофильные элементы, инфильтрующиеся болотные воды обуславливали всплеск активности жизнедеятельности анаэробных колоний микробиальных сообществ [15]. В результате этого в делювиальных суглинках, расположенных под озерно-болотной котловиной, сформировались факультативно-анаэробные бактерии с различными типами метаболизма. Именно их реликтовые остатки фиксируются на ДСК-кривых в виде широкого гало для экзотермического эффекта. Непосредственно под дном озерно-болотной котловины, судя по наличию пиритовых агрегатов, развивались сульфатредуцирующие микроорганизмы. Нахождение совместно с ними известковых конкреций указывает на осаждение карбонатных агрегатов на этом уровне. Вероятно, в грунтах под болотом присутствовали также и метанредуцирующие бактерии, способные осажать кальцит. В результате совместной жизнедеятельности метанотрофов и сульфатредуцирующих прокариот в переувлажненных делювиальных суглинках сформировался слой, обогащенный железистыми и известковыми конкрециями. Несколько позднее по времени восстановительная среда сменилась на окислительную и вокруг пиритовых и известковых конкреций сформировался лимонитовый слой, состоящий из чешуек гетита-гидрогетита. Причем, судя по волнисто-слоистой строматолитоподобной микротекстуре лимонитовых корочек, в образовании гетит-гидрогетитовых агрегатов принимали участие сообщества железофиксирующих хемотрофных анаэробных микроорганизмов.

Часть фосфат-ионов и ионов железа мигрировала в более заглубленные участки толщи переувлажненных делювиальных суглинков. Здесь они перехватывались другими группами анаэробных микроорганизмов, среди которых преобладали железофиксирующие бактерии. Колонии анаэробных микроорганизмов образовывали относительно крупные обособления, окруженные биопленками, способными пропускать необходимые для жизнедеятельности органоминеральные вещества. Внутри колоний многочисленные клетки находятся в погруженном состоянии в выделяемом ими внеклеточном полимерном веществе (внеклеточный

матрикс), которое можно рассматривать как гелевый субстрат [16]. Именно в этом субстрате и происходит процесс образования вивианитовых зерен. Согласно наблюдениям, приведенным в работе [11], в «теле» микробактериальных колоний создаются условия для нуклеации ассоциатов фосфат-ионов и ионов двухвалентного железа. Сначала формируются аморфные сгустки скоагулированного минерального вещества, затем, по мере их укрупнения, начинается процесс кристаллизации зерен водного фосфата железа ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$). Последующий рост зерен вивианита стимулировался поступлением к их поверхности новых порций Fe^{2+} и PO_4^{3-} в условиях установившегося динамического равновесия между твердой и жидкой фазами. Причем лимитирующим фактором, определяющим рост минералов, являлась концентрация в растворе Fe^{2+} . То есть PO_4^{3-} в переувлажненных делювиальных суглинках было в избытке. Если в системе было ограниченное количество центров нуклеации, то в грунтах под озерно-болотной котловиной формировались относительно крупные конкреции, если центров нуклеации было много, то формировались сростки мелких сферолитовых конкреций, образующих агрегаты по типу «икряной камень». Преобладание последних свидетельствует о том, что в минералообразующих системах доминировал гетерогенный механизм зародышеобразования, когда вблизи друг от друга одновременно формировалось много минеральных затравок. В дальнейшем от центров кристаллизации во все стороны разрастались игольчатые и шестоватые вивианитовые зерна, постепенно формируя радиально-лучистые агрегаты. Кристаллизационное давление растущих вивианитовых кристаллов отодвигало частички грунта, образуя вокруг агрегатов водных фосфатов железа пустотное пространство. Таким образом, по периферии конкреций создавались области из разуплотненного грунта с повышенным содержанием водного раствора. При снижении содержания жидкой фазы в системе конкреционные агрегаты сближались между собой, образуя сростки сферолитовых новообразований в виде «икряного камня». При образовании вивианитовых секретий в «теле» микробактериальных анаэробных колоний формировался газовый пузырь. Зарождение вивианитовых зерен происходило на периферии этого пузыря, что предопределяло последующее развитие игольчатых и шестоватых кристаллов водного фосфата железа от краев зарождающихся агрегатов к центру. На определенном этапе развития секретий вивианитовые зерна испытывали недостаток подтока минерального вещества, в результате чего в них сохранились не до конца залеченные полости газовых пузырей.

Постепенно озерно-болотная котловина зарастала растительностью, происходил процесс обезвоживания как торфяников, так и залегающих под ними переувлажненных делювиальных суглинков. Неравномерный уход из глинистых грунтов избыточной влаги способствовал образованию в них локальных напряжений. Силы сжатия, возникающие при обезвоживании и переуплотнении делювиальных суглинков, создали условия для возникновения в них протяженных трещин, уходящих в глубь грунтовой толщи от дна пересыхающей заболоченной котловины до кровли неогеновых глин. Вероятно, в трещины некоторое время еще поступали водные растворы, обогащенные PO_4^{3-} и Fe^{2+} , что привело к появлению биохемогенных вивианитовых агрегатов в виде удлинено-вытянутых конкреций, корочек и землистых примазок в полостях и на стенках трещин.

Судя по наличию вокруг вивианитовых агрегатов темно-бурых гетит-гидрогетитовых периферийных оболочек, в заключительной стадии развития конкреций и секретий восстановительные условия среды сменились на окислительные. Возможно, в этот период в поровые растворы перестали поступать фосфатные соединения, а все железо связывалось в гидроксидные минеральные фазы. Наличие вокруг вивианитовых агрегатов лимонитовых корочек в последующем способствовало лучшей сохранности аутигенных новообразований водных

фосфатов железа в сжимающихся при обезвоживании делювиальных суглинках. Таким образом, вивианитовая минерализация в разрезах четвертичных отложений Западно-Биклянского месторождения бентонитовых глин смогла просуществовать до настоящего времени (рис. 8).

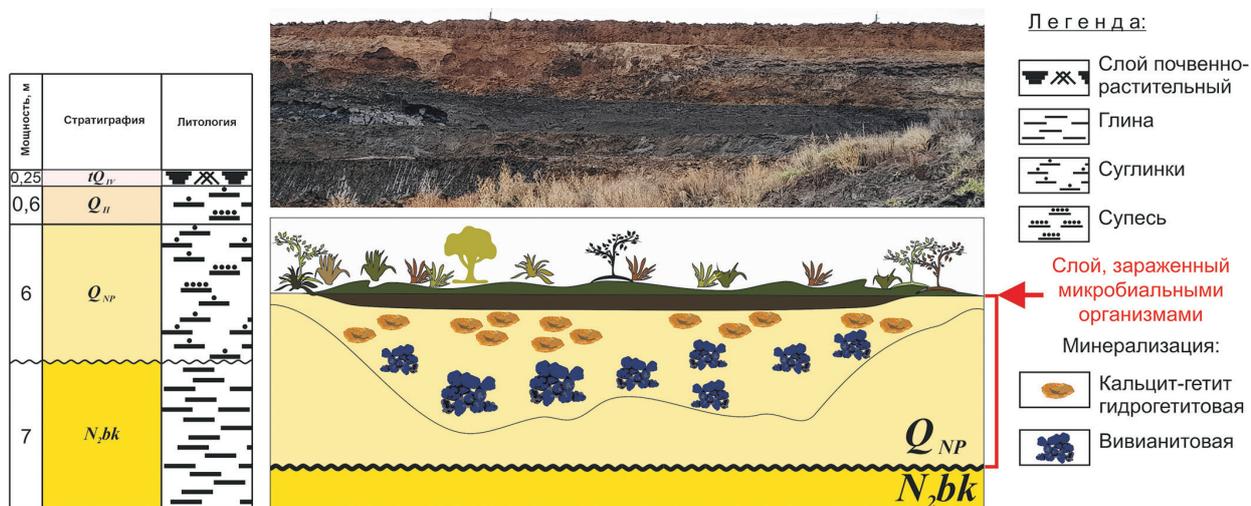


Рис. 8. Стратиграфическая колонка, совмещенная со схематичным профилем зоны вторичной минерализации пирит-лимонитовых, лимонит-кальцитовых и вивианитовых агрегатов в основании озерно-болотной котловины

Fig. 8. Stratigraphic column with a schematic profile of the secondary mineralization zone comprising pyrite–limonite, limonite–calcite, and vivianite aggregates at the base of the lake–bog basin

Заключение

Анализ характера проявления вивианитовой минерализации в обнажениях карьера Западно-Биклянского месторождения бентонитовых глин позволил сделать выводы, перечисленные ниже.

1. Участок образования аутигенных вивианитов на территории разрабатываемого карьера пространственно приурочен к области развития озерно-болотной котловины голоценовой эпохи четвертичного периода.

2. В разрезе восточного борта карьера вивианитовые новообразования развиты только в делювиальных суглинках, расположенных между торфяными отложениями и кровлей неогеновых бентонитовых глин. Это обусловлено расположением глинистых грунтов в зоне нисходящей фильтрации поверхностных озерно-болотных вод, обогащенных PO_4^{3-} , а также Fe^{2+} и Ca^{2+} .

3. Характерной формой выделения аутигенных минералов водных фосфатов железа являются конкреции, секрети, корочки и землистые примазки по стенкам трещин.

4. Совместно с вивианитовой минерализацией в парагенезисе отмечаются агрегаты пирита, кальцита и гетит-гидрогетита. Выявленная последовательность образования аутигенных минералов в разрезе свидетельствует о смене геохимической обстановки минералообразования с восстановительной на окислительную в процессе эволюции болотной геосистемы.

5. Образование вивианитовых агрегатов связано с всплеском жизнедеятельности анаэробных микроорганизмов, способных аккумулировать PO_4^{3-} и Fe^{2+} .

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflicts of Interest. The authors declare no conflicts of interest.

Литература

1. *Колисниченко С.В., Захаров К.А.* Новые, 2013 года, геологические и минералогические находки на Южном Урале // Всероссийские научные чтения памяти Ильменского минералога В.О. Полякова. 2013. № 4. С. 73–83.
2. *Кротов Б.П.* О месторождениях вивианита и о характере включающих его глин в Казанском крае. Зап. ВМО. 1924. Часть 53. Вып. 2. С. 359–383.
3. *Мурдмаа И.О., Овсепян Е.А., Иванова Е.В., Якимова К.С.* Гранулярный вивианит в проливе Кембридж, Земля Франца Иосифа (Баренцево море) // Литология и полезные ископаемые. 2023. № 4. С. 359–364. <https://doi.org/10.31857/S0024497X23700167>.
4. *Бгатов В.И., Матухина В.Г., Григорьева Т.Р., Алтухов В.М.* Минерально-сырьевая база болот Западной Сибири // Геология и геофизика. 1983. Т. 24, вып. 5. С. 63–68.
5. Фосфатоносные коры выветривания и фосфориты Маймеча-Котуйской провинции ультраосновных-щелочных пород / под. ред. Николаевой И.В. М.: Наука, 1982. 75 с.
6. *Занин Ю.Н.* Геохимические обстановки формирования парпагенезисов минералов фосфатсодержащих пород // Геология и геофизика. 1993. Т. 34, вып. 7. С. 3–22.
7. *Есин Н.В., Есин Н.И., Подымов И.С., Лифанчук А.В., Мельникова И.В.* Механизмы образования каспийских трансгрессивных морей в плейстоцене // Экология гидросферы. 2019. № 1(3). С. 13–23. [https://doi.org/10.33624/2587-9367-2019-1\(3\)-13-23](https://doi.org/10.33624/2587-9367-2019-1(3)-13-23).
8. *Петрова Е.В., Линкина Л.И.* О положении биклянского и омарского горизонтов в разрезах неоген-четвертичных отложений Среднего Поволжья // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2012. Т. 154, кн. 3. С. 186–195.
9. *Петрова Е.В., Линкина Л.И.* Реконструкция климата и ландшафтов гелазского века (ранний квартал) в пределах Среднего Поволжья // Вестник ВГУ. Серия: геология. 2015. № 4. С. 18–27.
10. *Сабитов А.А.* Месторождения бентонитов Республики Татарстан: геология и генезис, направление использование сырья // Георесурсы. 2015. № 4(63), ч. 1. С. 38–43. <http://dx.doi.org/10.18599/grs.63.4.6>.
11. *Шерышева Н.Г., Мороз В.П.* Динамика образования вивианита в накопительных культурах метанотрофных и водородоокисляющих бактерий в процессе анаэробного Fe(III) восстановления // Самарская Лука: проблемы региональной и глобальной экологии. 2012. Т. 21, № 3. С. 16–24.
12. *Шерышева Н.Г., Осипов Г.А.* Трансформация структуры микробного сообщества в восстановительном процессе в донных отложениях озера Серебрянка (Самарская лука) // Известия Самарского научного центра РАН. 2013. Т. 15, № 3. С. 489–496.
13. *Недайводин Е.Г., Петров А.В., Лебедева Н.Ш.* Термохимическое исследование пиролиза верхнего торфа // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. 2016. № 2(19). С. 17–20.
14. *Шарыпов В.И., Иванов И.П., Фетисова О.Ю., Таран О.П., Страховенков В.Д., Кузнецов Б.Н.* Исследование термических превращений сапропелей озер Качкульня и Барчин Новосибирской области методами ДТГ-ДСК и РФА // Журнал СФУ. Химия. 2013. Т. 6, № 2. С. 122–131.
15. *Дашко Р.Э., Карпенко А.Г., Колосова Д.Л.* Инженерно-геологические процессы как результат деятельности микроорганизмов (на примере подземного пространства Санкт-Петербургского региона) // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2023. № 5. С. 3–16. <https://doi.org/10.31857/S086978092305003X>.
16. *Хрянин А.А.* Биопленки микроорганизмов: современные представления // Антибиотики и химиотерапия. 2020. Т. 65, № 5–6. С. 70–77. <https://doi.org/10.37489/0235-2990-2020-65-5-6-70-77>.

References

1. Kolisnichenkov S.V., Zakharov K.A. New geological and mineralogical finds in the Southern Urals, 2013. In: *Vserossiiskie nauchnye chteniya pamyati Il'menskogo mineraloga V.O. Polyakova* [All-Russian Scientific Lectures in Memory of Imen Mineralogist V.O. Polyakov], 2013, no. 4, pp. 73–83. (In Russian)

2. Krotov B.P. On the deposits of vivianite and the nature of its clays in the Kazan region. *Zap. VMO*, 1924, pt. 53, no. 2, pp. 359–383. (In Russian)
3. Murdmaa I.O., Ovsepyan E.A., Ivanova E.V., Iakimova K.S. Granulated vivianite in Cambridge Strait, Franz Josef Land (Barents Sea). *Lithol. Miner. Resour.*, 2023, vol. 58, no. 4, pp. 311–316. <https://doi.org/10.1134/S0024490223700177>.
4. Bgatov V.I., Matukhina V.G., Grigor'eva T.R., Altukhov V.M. Mineral resources of bogs in Western Siberia. *Geol. Geofiz.*, 1983, vol. 24, no. 5, pp. 63–68. (In Russian)
5. *Fosfatonosnye kory vyvetrivanija i fosfority Maimecha-Kotuiskoj provintsii ul'traosnovnykh-shchelochnykh porod* [Phosphate-Bearing Weathering Crust and Phosphorites in the Maimecha-Kotui Province of Ultrabasic Alkaline Rocks]. Nikolaeva I.V. (Ed.). Moscow, Nauka, 1982. 75 p. (In Russian)
6. Zanin Yu.N. Geochemical conditions for the formation of mineral parageneses of phosphate-bearing rocks. *Geol. Geofiz.*, 1993, vol. 34, no. 7, pp. 3–22. (In Russian)
7. Esin N.V., Esin N.I., Podymov I.S., Lifanchuk A.V., Mel'nikova I.V. Formation mechanisms of the Caspian transgressive seas in the Pleistocene. *Ekol. Gidrosfery*, 2019, no. 1(3), pp. 13–23. [https://doi.org/10.33624/2587-9367-2019-1\(3\)-13-23](https://doi.org/10.33624/2587-9367-2019-1(3)-13-23). (In Russian)
8. Petrova E.V., Linkina L.I. On the state of the Biklyan and Omar horizons in the sections of Neogene-Quaternary sediments of the Middle Volga. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 2012, vol. 154, no. 3, pp. 186–195. (In Russian)
9. Petrova E.V., Linkina L.I. Reconstruction of climate and landscape in the Gelasian Stage (early Quaternary) of Middle Volga region. *Vestn. VGU. Ser.: Geol.*, 2015, no. 4, pp. 18–27. (In Russian)
10. Sabitov A.A. Bentonite deposits in Tatarstan: Geology and genesis, use of raw materials. *Georesursy*, 2015, no. 4(63), pt. 1, pp. 38–43. <http://dx.doi.org/10.18599/grs.63.4.6>. (In Russian)
11. Sherysheva N.G., Morov V.P. Dynamics of vivianite formation in enrichment cultures of methanotrophic and H₂-oxidizing bacteria during anaerobic Fe(III) reduction. *Samar. Luka: Probl. Reg. Global'noi Ekol.*, 2012, vol. 21, no. 3, pp. 16–24. (In Russian)
12. Sherysheva N.G., Osipov G.A. Transformation of the microbial community structure during Fe(III) reduction in the bottom sediments in Lake Serebryanka (Samarskaya Luka). *Izv. Samar. Nauchn. Tsentra Ross. Akad. Nauk*, 2013, vol. 15, no. 3, pp. 489–496. (In Russian)
13. Nedaivodin E.G., Petrov A.V., Lebedeva N.Sh. Thermochemical study of peat pyrolysis. *Vestn. Voronezh. Inst. GPS MChS Ross.*, 2016, no. 2(19), pp. 17–20. (In Russian)
14. Sharypov V.I., Ivanov I.P., Fetisova O.Yu., Taran O.P., Strakhovenko V.D., Kuznetsov B.N. A study of thermal conversions of sapropels from Lakes Kachkulnya and Barchin of the Novosibirsk region using DTG-DSC and XRD methods. *Zh. SFU. Khim.*, 2013, vol. 6, no. 2, pp. 122–131. (In Russian)
15. Dashko R.E., Karpenko A.G., Kolosova D.L. Engineering geological processes as a result of microorganisms activity (on the example of St. Petersburg subsurface). *Geoekologiya*, 2023, no. 5, pp. 3–16. <https://doi.org/10.31857/S086978092305003X>. (In Russian)
16. Khryanin A.A. Microbial biofilms: Modern concepts. *Antibiot. Khimioter.*, 2020, vol. 65, nos. 5–6, pp. 70–77. <https://doi.org/10.37489/0235-2990-2020-65-5-6-70-77>. (In Russian)

Информация об авторах

Эдуард Анатольевич Королёв, кандидат геолого-минералогических наук, доцент, доцент кафедры общей геологии и гидрогеологии Института геологии и нефтегазовых технологий, Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: edik.korolev@kpfu.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0963-8134>

Ильдар Саяхович Нуриев, кандидат геолого-минералогических наук, доцент кафедры общей геологии и гидрогеологии Института геологии и нефтегазовых технологий, Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: Ildar.Nuriev@kpfu.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6505-5294>

Алексей Александрович Ескин, кандидат геолого-минералогических наук, доцент, доцент кафедры минералогии и литологии Института геологии и нефтегазовых технологий, Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: eskin.aleksey@kpfu.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7133-2710>

Айрат Исламгалиевич Латыпов, доктор геолого-минералогических наук, доцент, доцент кафедры общей геологии и гидрогеологии Института геологии и нефтегазовых технологий, Казанский (Приволжский) федеральный университет

E-mail: airatlat@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9584-4676>

Рустем Равилевич Мухаметбареев, заместитель генерального директора по научно-технологическому развитию ООО «Баулукс»

E-mail: muhametbareevrr@baulux.org

Олег Владимирович Дубинин, генеральный директор ООО «Баулукс»

E-mail: dubinin.ov@baulux.org

Раиль Ринатович Газизьянов, заместитель начальника отдела планирования и геологического сопровождения ремонта скважин управления геолого-технических мероприятий, Татнефть-Добыча, ПАО «Татнефть»

E-mail: gazizyanovrr@mail.ru

Author Information

Eduard A. Korolev, Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Associate Professor, Department of General Geology and Hydrogeology, Institute of Geology and Petroleum Technologies, Kazan Federal University

E-mail: edik.korolev@kpfu.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0963-8134>

Ildar S. Nuriev, Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Associate Professor, Department of General Geology and Hydrogeology, Institute of Geology and Petroleum Technologies, Kazan Federal University

E-mail: Ildar.Nuriev@kpfu.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6505-5294>

Aleksey A. Eskin, Cand. Sci. (Geology and Mineralogy), Associate Professor, Department of Mineralogy and Lithology, Institute of Geology and Petroleum Technologies, Kazan Federal University

E-mail: eskin.aleksey@kpfu.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7133-2710>

Airat I. Latypov, Dr. Sci. (Geology and Mineralogy), Associate Professor, Department of General Geology and Hydrogeology, Institute of Geology and Petroleum Technologies, Kazan Federal University

E-mail: airatlat@mail.ru

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9584-4676>

Rustem R. Mukhametbareev, Deputy General Director for Scientific and Technological Development, LLC Baulux

E-mail: muhametbareevrr@baulux.org

Oleg V. Dubinin, General Director, LLC Baulux

E-mail: dubinin.ov@baulux.org

Rail R. Gazizyanov, Deputy Head of Department of Planning and Geological Support for Well Repair, Geological and Technical Activities Directorate, Tatneft-Dobycha, PJSC Tatneft

E-mail: gazizyanovrr@mail.ru

Поступила в редакцию 18.02.2025

Принята к публикации 17.05.2025

Received February 18, 2025

Accepted May 17, 2025