

УДК 38.15.17

**МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АУТИГЕННЫХ  
КАЛЬЦИТОВ СЮКЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ БИТУМОВ  
КАК РЕЗУЛЬТАТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БИОГЕННЫХ  
И АБИОГЕННЫХ ФАКТОРОВ**

*Э.А. Королев, И.А. Хузин, Л.В. Леонова, А.А. Галеев*

**Аннотация**

Натечные кальциты, развивающиеся в битуминозных залежах Сюкеевского проявления, были исследованы методами дифференциального терромагнитного анализа и электронного парамагнитного резонанса. Установлено, что аутигенные кальциты с низким содержанием парамагнитных примесей и радиационных дефектов в этих натечных образованиях ассоциируют с неметаморфизованным органическим веществом и ферромагнитными примесями маггемита и магнетита. Полученные результаты свидетельствуют о том, что процесс формирования натечных образований происходил с активным участием микробиальных сообществ.

**Ключевые слова:** кальцит, аутигенный кальцит, эпигенез, битумы, доломиты, ДТМА, ЭПР, маггемит, магнетит, органическое вещество.

Залежи битумов, локализованные в приповерхностных областях земной коры, представляют собой благоприятную среду для большой группы микроорганизмов. Целые микробиальные сообщества развиваются и процветают на углеводородных скоплениях при наличии водной среды. В процессе своей жизнедеятельности они активно используют потенциал окружающей среды, косвенно либо напрямую участвуя в перераспределении вещества. Результатом этого являются эпигенетические минеральные ассоциации хемогенных и биогенных новообразований.

Основная проблема при выявлении подобных минеральных ассоциаций заключается в сложности определения биогенной составляющей. Поскольку размеры минеральных бактериальных новообразований и их концентрации находятся на пределе разрешающей способности большинства приборов, лишь комплексное использование высокоточных методов исследования позволяет в какой-то мере выявлять минеральные продукты бактериальной жизнедеятельности.

В данной работе объектами исследования служили натечные формы эпигенетического кальцита, имеющие широкое распространение в пределах Сюкеевского битумного месторождения. Интенсивное развитие вторичного кальцита на месторождении обусловлено его стратиграфической приуроченностью к сульфатно-карбонатным отложениям эвапоритового комплекса верхнеказанского подъяруса. Битумные залежи локализованы в слоях кавернозных биохе-

могенных доломитов. Породами-покрышками являются пласты гипса и доломитовых мергелей [1]. Наличие карбонатных пород, подверженных выщелачиванию углеводородсодержащими флюидами, явилось благоприятным фактором для широкого развития различных форм эпигенетического кальцита.

Отложения вторичного кальцита приурочены главным образом к трещиноватым зонам, по которым осуществлялась фильтрация и разгрузка углеводородсодержащих растворов (рис. 1). Облик кальцитовых агрегатов находится в прямой зависимости от морфологии полости пустот и характера движения питающих растворов. В узких трещинах кальцит образует либо хрупкие, ажурные агрегаты, похожие на плетеные сеточки, либо плотные натечные корочки с зонально-полосчатой текстурой. В объемных полостях, возникших при избирательном выщелачивании доломитов и доломитовых мергелей, эпигенетический кальцит наряду с натечными корочками образует небольшие по длине (до 6.0 см) сталактиты и пустотелые внутри гелектиты. Часто в полостях выщелачивания встречаются сферолитовые агрегаты, состоящие из скаленоэдрических кристаллов кальцита (рис. 2). Характерной особенностью всех натечных форм вторичного кальцита является медово-желтая окраска различной степени интенсивности, позволяющая предположить наличие в них механической примеси закисного железа.

Известно, что углеводородсодержащие флюиды способны переводить железо в реакционно-способную форму. Поэтому его присутствие в натечных образованиях кальцита вполне допустимо. Тем более что оно в рассеянном виде довольно широко распространено в доломитовых мергелях и тонких глинистых слойках, придавая им зеленую окраску. Интерес представляет минеральная фаза, в которую связывается железо в кальцитовых агрегатах.

Для того чтобы решить данную задачу, в палеомагнитной лаборатории при Казанском государственном университете был проведен дифференциальный термомагнитный анализ (ДТМА) различных форм аутигенного кальцита. При шаге измерений 10 °С в минуту на кривых ДТМА отчетливо фиксируются две температурные области, где происходит изменение магнитной восприимчивости образцов (рис. 3). Первая область в интервале температур 150–350 °С характеризуется постепенным растянутым по времени спадом кривой ДТМА, что характерно для маггемитовой фазы ( $\gamma$ -FOOH). Вторая область отмечается в температурном интервале 550–600 °С. Она характеризуется резким снижением кривой ДТМА, что свидетельствует о присутствии тонкодисперсного магнетита ( $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ ). Таким образом, железосодержащие минеральные фазы, присутствующие в кальцитовых агрегатах, представлены маггемитом и магнетитом.

Одновременно с ДТМА было проведено изучение структурных дефектов кальцитовых кристаллов, слагающих эпигенетические натечные агрегаты, на предмет наличия изоморфных примесей и радиационных центров. Основным методом обнаружения тонких структурных нарушений являлся электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). Измерения показали, что аутигенные кальциты характеризуются незначительным содержанием либо отсутствием практически всех наиболее типичных для этого минерала структурных дефектов. Если сравнивать анализируемые кальциты с вмещающими их доломитами, то картина будет выглядеть следующим образом.

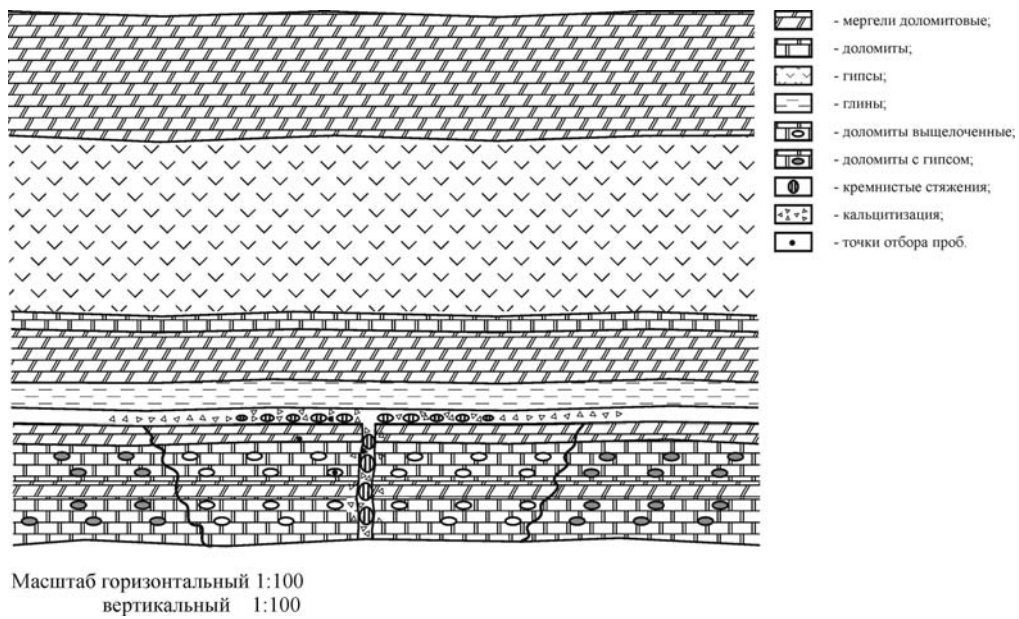


Рис. 1. Схема области разгрузки

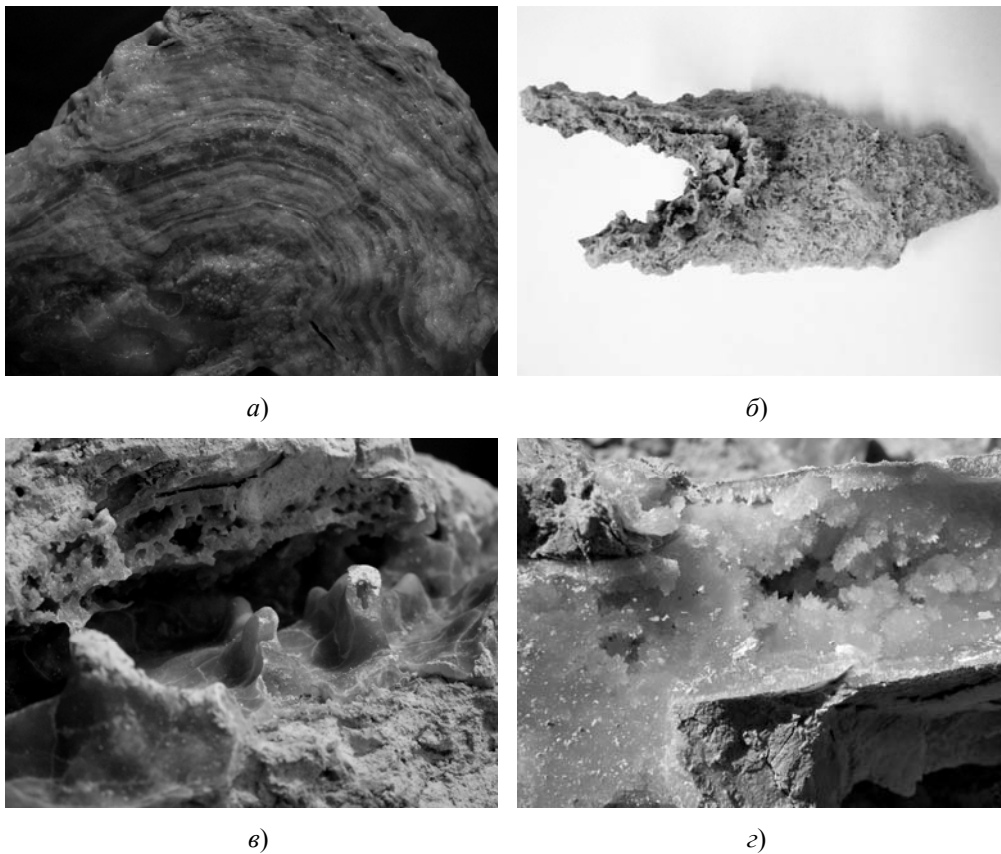


Рис. 2. Натечные формы аутигенного кальцита: а) кальцит с зонально-полосчатой текстурой; б) кальцит в виде ажурных корочек; в) сталактиты и гелектиты кальцита; з) сферолитовые агрегаты кальцита

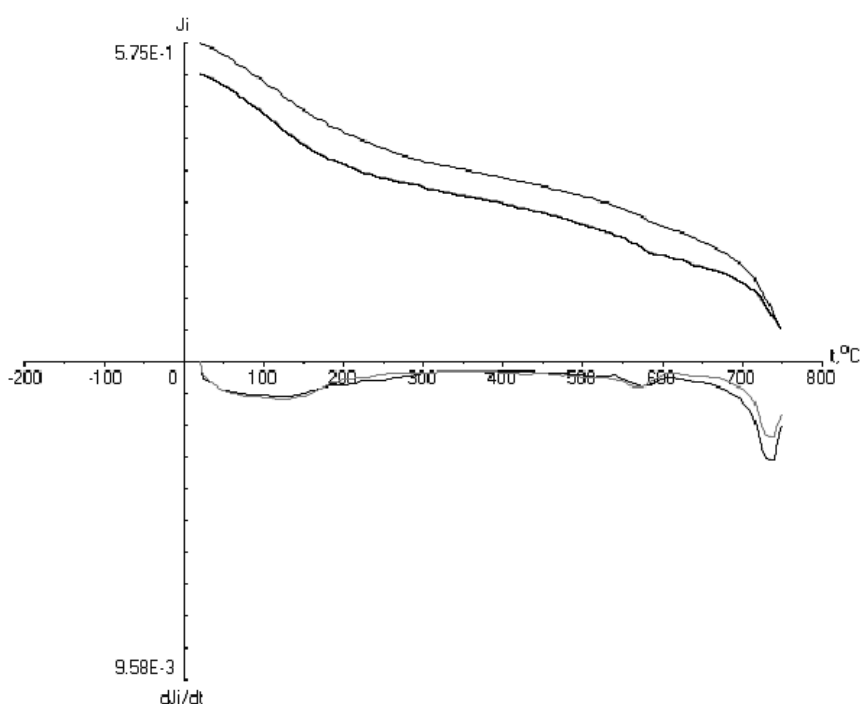


Рис. 3. Кривые дифференциального термомагнитного анализа вторичного кальцита

Доломитовые кристаллы, слагающие породы верхнеказанского подъяруса, содержат изоморфные включения ионов  $Mn^{2+}$  на уровне  $1 \cdot 10^{-3} \div 1.0\%$ . Для натечных кальцитов характерны низкие содержания изоморфного  $Mn^{2+}$  (менее  $10^{-3}\%$ ), либо его полное отсутствие. Подобная тенденция наблюдается и в отношении изоморфной примеси ионов  $Fe^{3+}$ . Последнее обстоятельство указывает, что при образовании натечных кальцитовых агрегатов преобладала восстановительная обстановка. Сходным образом проявляются и радиационные дефекты. Доломит вмещающей породы содержит относительно высокую концентрацию радиационных центров  $SO_2^-$ ,  $SO_3^-$ . В натечных образованиях радиационные центры практически отсутствуют либо их содержание незначительно.

В чем нарушается закономерность, так это в концентрации ископаемого органического вещества. Парамагнитные углеродные радикалы органического вещества регистрируются лишь после предварительного прогрева образцов. После нагрева при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  во всех исследованных образцах отчетливо наблюдается одиночная симметричная линия ЭПР  $R_{600}$  с параметрами  $\Delta H \sim 1 \div 3$  Гс,  $g = 2.0027 (\pm 0.0001)$ , в исходных пробах они не отмечаются (рис. 4). Согласно работам [2–4], сигнал с такими параметрами характерен для остатков ископаемого органического вещества белковой природы, характерного для животных, которое находится в тесной ассоциации с минеральной матрицей, предохраняющей его от полного разложения. В натечных образованиях с наиболее высокой концентрацией  $R_{600}$  ( $\sim 10^{18}$  спинов/грамм) наблюдается также сигнал  $R_{350}$  ( $\Delta H \sim 3 \div 6$  Гс,  $g \sim 2.0031$ ), что дополнительно свидетельствует о высокой степени сохранности в органоминеральных агрегатах неметаморфизованного компонента органического вещества.

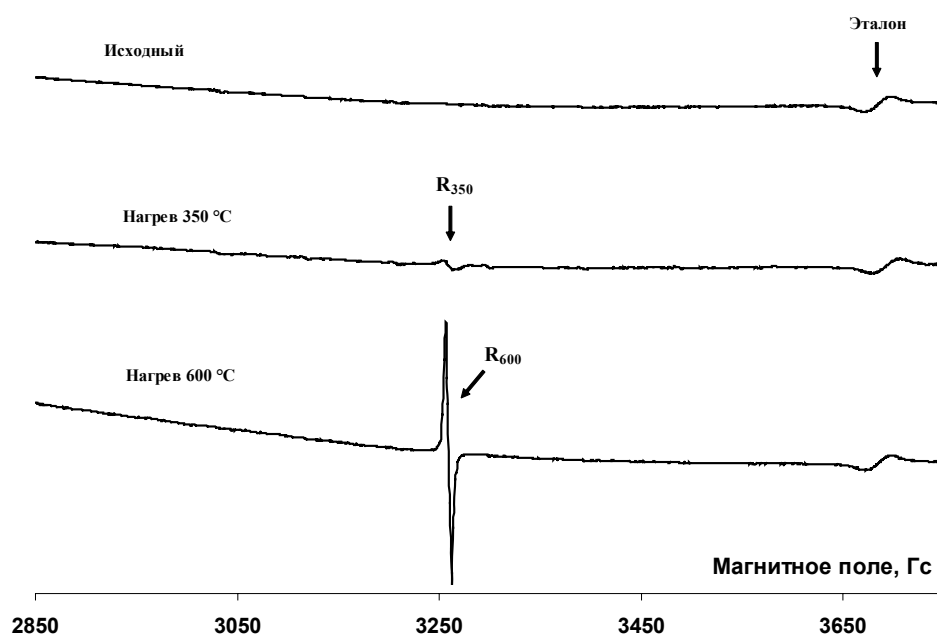


Рис. 4. Изменения в спектре ЭПР, вызванные нагревом натечного кальцита (обр. 3/41/2, навеска – 8 мг)

Таким образом, характерными особенностями эпигенетических органоминеральных агрегатов кальцита являются низкие содержания изоморфных примесей и постоянное присутствие ископаемого органического вещества, что указывает на значимую роль биологического фактора среды в момент их образования и роста. При этом в кальцитовых агрегатах фиксируются механические примеси маггемита и магнетита, которые по времени появления являются сингенетичными с кальцитовой матрицей.

Совместное образование кальцитовых кристаллов без изоморфной примеси  $\text{Fe}^{3+}$  и маггемит-магнетитовых кристаллов, по-видимому, является результатом коэволюции микробиальных сообществ с минералообразующей абиотической средой. Известно, что многие микроорганизмы обладают способностью концентрировать железо в виде тонкодисперсных гидроксидов железа и синтезировать небольшие количества наночастиц ферромагнитных соединений железа типа магнетита [5]. Поэтому совместное присутствие небольшого количества маггемита и магнетита в зоне гипергенеза обычно трактуется как результат жизнедеятельности железобактерий. По аналогии с этим можно считать маггемит-магнетитовые кристаллы, локализованные в кальцитовых агрегатах, биогенными новообразованиями. Косвенно на это указывает и наличие в агрегатах эпигенетических кальцитов ископаемого «белкового» органического вещества, образующего органо-минеральную ассоциацию с кристаллической матрицей.

На уровне гипотезы механизм совместного образования кальцитовых и маггемит-магнетитовых кристаллов можно представить следующим образом. Рост натечных форм кальцитовых агрегатов осуществляется главным образом путем последовательного отложения вещества, поступающего с пленочными растворами, покрывающими поверхность растущих новообразований. Медлен-

ный рост кальцитовых кристаллов сводит к минимуму наличие в них примесных, структурных дефектов, а отсутствие радиационных центров в структуре аутигенного кальцита свидетельствует о низком уровне фона ионизирующей радиации. Поскольку процесс формирования кальцитовых агрегатов протекает в присутствии углеводов, то в пленочном растворе, помимо растворенных минеральных солей, содержатся и разнообразные органические вещества (продукты распада УВ). Являясь хорошей питательной средой для гетеротрофных микроорганизмов, эти вещества служат субстратом для развития колоний микробиальных сообществ, в числе которых присутствуют и железобактерии. В процессе своей жизнедеятельности железобактерии выступают в качестве мощного фактора, определяющего геохимическое поведение железа в окружающей среде. В результате наряду с осаждением кальцита активно протекает и биохимическое минералобразование железосодержащих соединений (магнетита и маггемита). По-видимому, белковое вещество микроорганизмов, исходно принимавших участие в формировании таких органоминеральных агрегатов и проявляется в виде углеродного радикала при термической обработке образцов.

Суммируя вышесказанное, можно подчеркнуть следующее. В битуминозных залежах минералообразующие процессы протекают при активном участии микробиальных сообществ. Поскольку устойчивость кальцита в биокосных процессах значительно выше, чем доломита, то в доломитовых коллекторах образуются различные формы натечного кальцита. Отсутствие или низкое содержание в структуре кальцитовых кристаллов дефектов обусловлено геохимическими особенностями кристаллообразующей среды. Так, мобилизованный из доломитов  $Mn^{2+}$  в биокосных процессах быстро окисляется и теряет подвижность, что делает невозможным его изоморфное вхождение в структуру кальцита. Мобилизованное  $Fe^{2+}$ , в свою очередь, используется магнитотактически бактериями, которые образуют из него самостоятельные фазы магнетита и маггемита. Таким образом, в результате биокосных взаимодействий на границе пород и углеводородсодержащих флюидов формируются органоминеральные кальцитовые агрегаты натечных форм с существенно более высокой концентрацией органического вещества по сравнению с вмещающей породой.

### Summary

*E.A. Korolev, I.A. Khusin, L.V. Leonova, A.A. Galeev. Mineralogical Specifics of Authigenic Calcites from Sukeevskoye Bituminous Occurrence Resulting from Interaction between Biogenic and Abiogenic Factors.*

Calcite dripstones developing within bituminous bed of Sukeevskoye occurrence were studied by the differential thermomagnetic analysis and the electron paramagnetic resonance. It was shown that authigenic calcite with low concentration of paramagnetic impurities and radiation defects associates in dripstones with nonmetamorphized organic matter and ferromagnetic impurities of maghemite and magnetite. The results obtained suggest that microbial activity played significant role in the dripstones formation.

**Key words:** calcite, authigenic calcite, epigenesis, bitumens, dolomite, DTMA, EPR, maghemite, magnetite, organic matter.

### Литература

1. *Троепольский В.И., Гордеев Е.В.* История изучения, современное состояние и перспективы Сюкеевского месторождения битуминозных пород как объекта возможной комплексной разработки для использования в народном хозяйстве. – Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1990. – 155 с.
2. *Муравьев Ф.А., Винокуров В.М., Галеев А.А., Булка Г.Р., Низамутдинов Н.М., Хасанова Н.М.* Парамагнетизм и природа рассеянного органического вещества в пермских отложениях Татарстана // Георесурсы. – 2006. – № 2 (19). – С. 40–45.
3. *Муравьев Ф.А.* Литолого-минералогическая характеристика пермских маркирующих карбонатных горизонтов РТ: Автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. – Казань, 2007. – 24 с.
4. *Хасанов Р.Р., Галеев А.А.* Минералообразующая роль захороненных растительных остатков в процессе гидрогенного медного рудогенеза // Изв. вузов. Геология и разведка. – 2004. – № 1. – С. 18–22.
5. *Морозов В.В.* Изоморфные замещения и другие магнитоминералогические особенности железа в зоне гипергенеза: Автореф. дис. ... д-ра физ.-матем. наук. – М., 2006. – 42 с.

Поступила в редакцию  
23.05.08

---

**Королев Эдуард Анатольевич** – кандидат геолого-минералогических наук, старший преподаватель кафедры общей геологии и гидрогеологии Казанского государственного университета.

E-mail: [EKorolev@ksu.ru](mailto:EKorolev@ksu.ru)

**Хузин Илнур Амирович** – ассистент кафедры общей геологии и гидрогеологии Казанского государственного университета.

E-mail: [tamadysh@rambler.ru](mailto:tamadysh@rambler.ru)

**Леонова Любовь Владимировна** – кандидат геолого-минералогических наук, старший научный сотрудник Института геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург.

E-mail: [lvleonova@yandex.ru](mailto:lvleonova@yandex.ru)

**Галеев Ахмет Асхатович** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры общей геологии и гидрогеологии Казанского государственного университета.

E-mail: [akhmet.galeev@ksu.ru](mailto:akhmet.galeev@ksu.ru)