

Микрокомпоненты, макро- и мезопористость и особенности происхождения цеолитсодержащих пород Татарско-Шатрашанского месторождения (Республика Татарстан)

М.С. Глухов^{1,2*}, О.Н. Лопатин¹, О.Н. Ильинская¹, О.П. Шиловский¹

¹Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

²Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения РАН, Екатеринбург, Россия

Проведены исследования морфологии пустотного пространства, структурно-текстурных характеристик, состава и условий минералообразования верхнемеловых (турон-сантонский ярусы) образований карбонатно-глинисто-кремнистых цеолитсодержащих пород (ЦСП), разрабатываемых на Татарско-Шатрашанском месторождении (ТШМ). Расположение месторождения приурочено к северной части Ульяновско-Саратовского прогиба. Объекты исследования – цеолитсодержащие кремнеземистые мергели первой пачки (t-1) продуктивной толщи. Всего изучено 40 образцов, представленных обожженной и необожженной крупнозернистой фракцией (0,5–1 мм).

Исследования выполнены методами рентгеновской микротомографии (микро-РКТ) и сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионной спектроскопией.

Образцы представлены сростками минеральных агрегатов и детрита, слагающими средне-, мелко-, тонкозернистую, органогенную, чешуйчатую, леписферическую микроструктуру. Микрокомпонентный состав включает: парагенез аутигенных минералов (опал-кристобалит-тридимит, изоморфный ряд группы клиноптилолит-Са – гейландит-Са, глауконит, глинистые минералы, вулканические стекла), определяемый как «камуфлированная пирокластика», аллотигенные минералы (манганоильменит, циркон) и фоссилизированные остатки известковой и кремнистой биоты (фораминиферы, кокколи-тофориды, рабдолиты, диатомовые водоросли, стоматоцисты).

Обожженные и необожженные образцы обладают сходством по всем характеристикам, кроме вторичных трещин и окатанной поверхности у обожженных образцов. Морфология первичного пустотного пространства представлена округлыми и вытянутыми биопустотами (>1 мкм) и извилистыми межзерновыми порами (<1 мкм), открытыми и закрытыми типами пор. По размерам типы пор делятся на мезопоры (<25 нм) и макропоры (>25 нм), с преобладанием последних.

Основой уникальных сорбционных свойств ЦСП ТШМ, используемых в различных областях хозяйства, является их минеральная композиция в комбинации с макро- и мезопористостью, изоморфизм группы клиноптилолит-Са – гейландит-Са, усиливающий биоорганизационную сорбцию.

Формирование ЦСП ТШМ – результат взаимодействия эндогенных и экзогенных процессов в условиях стабильного шельфового бассейна с развитой карбонатной буферной системой.

Ключевые слова: цеолитсодержащие породы, Татарско-Шатрашанское месторождение, Республика Татарстан, верхний мел, турон-сантон, клиноптилолит, гейландит, опал-кристобалит-тридимит, леписферы, пирокластика, одноклеточные водоросли, макропоры, мезопоры

Для цитирования: Глухов М.С., Лопатин О.Н., Ильинская О.Н., Шиловский О.П. (2026). Микрокомпоненты, макро- и мезопористость и особенности происхождения цеолитсодержащих пород Татарско-Шатрашанского месторождения (Республика Татарстан). *Георесурсы*, 28(1), с. 123–137. <https://doi.org/10.18599/grs.2026.1.2>

* Ответственный автор: Михаил Сергеевич Глухов
e-mail: Gluhov@igg.uran.ru

© 2026 Коллектив авторов

Статья находится в открытом доступе и распространяется в соответствии с лицензией Creative Commons Attribution (CC BY) License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Введение

Широкое распространение в природе, высокая адсорбционная способность к многочисленным газовым, жидким и твердым веществам, экологичность и экономичность – это качества, характеризующие природные цеолиты. Пригодность к применению в различных секторах экономики, включая строительный, аграрный, экологический и здравоохранительный, влияет на рост спроса на природные цеолиты (Тюрин, 2003; Савченков, 2009; Тюрин и др., 2018; Исламова и др., 2022; Зеленихин и др., 2023; Белоусов и др., 2023, 2024).

Терапевтический потенциал цеолитов, обусловленный детоксицирующими, антиоксидантными и противовоспалительными свойствами, впервые был применен в биомедицине и ветеринарии в 1960-х годах. Данные свойства были установлены при использовании богатых клиноптилолитом и морденитом туфов в качестве активных добавок к рациону животных в Японии (Nikolov et al., 2023). С тех пор применение природных цеолитов значительно расширилось и нашло применение в различных областях медицины (Васильева, 2014; Зеленихин и др., 2023; Ilinskaya et al., 2024). Для развивающейся биотехнологии актуальным является целенаправленное получение модифицированных неорганических сорбентов для селективной сорбции белков (Васильева, 2014; Исламова и др., 2022; Зеленихин и др., 2023), аминокислот, витаминов (Васильева, 2014) и бактерий (Ilinskaya et al., 2023; Ilinskaya et al., 2024; Ильинская и др., 2024).

Согласно второму направлению Стратегии научно-технического развития Российской Федерации, востребованность в поисках и добыче нетрадиционных ресурсов, сохранении традиционных ресурсов, в разработке технологических решений по рекультивации и увеличению рентабельности производств с применением цеолитов, а также особая значимость развития минерально-сырьевой базы месторождений высококачественного сорбционного сырья России определяют актуальность исследования.

Месторождения и проявления цеолитов весьма обширны. На территории Российской Федерации выявлено около 120 месторождений и проявлений цеолитов (Белоусов и др., 2024). Месторождения представлены двумя генетическими типами. К первому типу относятся цеолитсодержащие породы (ЦСП) осадочного (диагенетического) происхождения. Данный тип месторождений распространен в Центральной и Южной провинциях, которые расположены в Европейской части России (Татарско-Шатрашанское, Хотынецкое, Леваши, Дюбек и др.). Основными минералами цеолитов перечисленных месторождений являются клиноптилолит и гейландит (Тюрин, 2003; Савко, Свиридов, 2015; Тюрин и др., 2018; Белоусов и др., 2023; Белоусов и др., 2024).

Второй тип – это высококачественные цеолитовые руды вулканогенно-осадочного (гидротермально-дигенетического) и вулканогенного (гидротермально-метасоматического) происхождения, распространенные в Уральской (Люльинское, Мысовское), Сибирской (Пегасское, Хонгуруу, Шивиртуйское и др.) и Дальневосточной провинциях (Середочное, Лютогское, Пастбищное и др.). Здесь основными минералами являются клиноптилолит, гейландит, шабазит и морденит (Буров, 1992; Даниленко, 1992; Савченков, 2009; Попова и др., 2020; Белоусов и др., 2024).

Также минералогический интерес и промышленные перспективы представляют гидротермально-метасоматические цеолиты Хибинских гор (Пеков, Подлесный, 2004), представленные гейландитом-Са, стильбитом-Са, шабазитом-Са, ломонитом, сколецитом, гармотомом.

Среди десятков видов цеолитов, имеющих практическое значение, стоит выделить клиноптилолит и изоструктурный ему гейландит, морденит, шабазит и филлипсит (Шарафиев, Хацринов, 2016; Белова, 2023). Необходимо отметить, что не все цеолиты безопасны: например, эрионит канцерогенен – формирует фибриллы, которые способны, подобно асбесту, индуцировать развитие мезотелиомы легких человека (Attanoos et al., 2018). Фауязит, допированный частицами серебра, обладает антимикробным действием, которое может проявляться и в отношении необходимых для поддержания здоровья человека представителей кишечного микробиома (Ferreira et al., 2012). Наиболее часто используемый в медицине минерал группы цеолитов – это клиноптилолит (Pavelic et al., 2018; Mastinu et al., 2019), который не представляет опасности ни для здоровья человека, ни для окружающей среды (Pavelić et al., 2018; Anderle et al., 2022).

Уникальность адсорбционных свойств цеолитов определяется их кристаллохимическими особенностями, а именно наличием в их кристаллической структуре полостных, зачастую канальных областей, которые и являются собирателями чужеродных фаз. В частности, в структуре клиноптилолита, который обладает наиболее сильной адсорбционной способностью, имеется три типа полых каналов, образующих трехмерную систему. Размер данных канальных структурных систем, в среднем, определяется интервалом 4,0–7,5 ангстрем (Юрков, 2007; Итцель-Эрнандес и др., 2018).

Генетически цеолиты являются низкотемпературными постмагматическими образованиями. Большинство ЦСП имеют либо туффовую, либо туфогенную природу образования (Сокерническое месторождение, Украина; месторождение Айдаг, Азербайджан и др.). Определенным исключением из этого правила являются породы Татарско-Шатрашанского месторождения (ТШМ) Республики Татарстан и сопредельных регионов Среднего Поволжья, относящиеся к платформенному геолого-промышленному типу, по мнению предшественников (Тюрин, 2003). Компонентный состав ЦСП ТШМ, а также других проявлений и месторождений северной части Ульяновско-Саратовского прогиба (УСП) по данным рентгеновского количественного фазового анализа (РКФА) содержат опал-кристобалит-тридимитовую (ОКТ) фазу, с примесью карбонатного материала (кальцит, доломит), в которых концентрация цеолитов не превышает 40%, а также монтмориллонит, гидрослюда и полевошпат (Тюрин, 2003; Тюрин и др., 2018).

Последние исследования нижнемеловых (альбский ярус) (Зорина и др., 2020; Никашин, Зорина, 2021) и верхнемеловых (сантон-кампанский ярусы) отложений УСП (Зорина и др., 2018) показывают наличие «камуфлированной пирокластики», которую невозможно определить обычными петрографическими методами. Причиной тому является ее трансформация в минералы-наследники: смектиты, цеолиты, минералы кремнезема, и некоторые другие минеральные фазы (Коссовская, 1975).

В исследованиях ЦСП ТШМ, проведенных на макро- и микроуровне стандартными методами петрографического и минералогического анализов, до настоящего времени не было зафиксировано содержание пирокластической фазы (Тюрин, 2003; Тюрин и др., 2018; Исламова и др., 2022).

Несмотря на многолетние исследования (Ахлестина и др., 1980; Ахлестина, Иванов, 2000; Тюрин, 2003; Зорина и др., 2018 и др.), до сих пор остается дискуссионным вопрос генезиса массивных опок. Некоторые исследователи считают, что источниками кремнезема являются кремнистые илы, принесенные в активную конвейерную зону субдукции и впоследствии осажденные в мелководном бассейне, а также кислый пепловый материал активных эксплозий, переносимый стратосферными воздушными потоками (Зорина и др., 2018). По мнению других исследователей (Ахлестина, Иванов, 2000; Тюрин, 2003), определяющим фактором являлась тектоническая активность альпийского цикла, проявленная в виде дислокаций в краевых частях УСП, которые служили подводящими каналами глубинных вод, обогащенных кремнеземом и дренирующих разрез палеозойско-мезозойских пород.

Добыча цеолитов Татарско-Шатрашанского месторождения ведется ОАО «Цеолиты Поволжья» в Дрожжановском районе Республики Татарстан. Из информации на официальном сайте компании (<https://zeol.ru>) известно, что готовая продукция предлагается для использования в строительной индустрии, производстве строительных материалов (бетоны, цементы, сухие смеси), в сельском хозяйстве, в системах водоочистки, нефтехимии, рыбоводстве, растениеводстве и животноводстве, для нейтрализации запахов на сельскохозяйственных предприятиях.

Работы по исследованию ЦСП ТШМ показывают их изученность в отношении геологического строения, минералого-литологического состава (Тюрин, 2003; Тюрин и др., 2018) и биоадсорбционных свойств (Исламова и др., 2022; Зеленихин и др., 2023; Ilinskaya et al., 2023; Ilinskaya et al., 2024; Ильинская и др., 2024). Также рассмотрены вопросы их применения в строительстве дорог (Ильина, 2023).

Изученная сорбция и десорбция цеолитсодержащими породами ТШМ биоагентов – белков и бактерий – имеет пролонгированный динамический характер (Ilinskaya et al., 2023; Ilinskaya et al., 2024; Ильинская и др., 2024). Ключевым научным интересом для нашего исследовательского коллектива является использование ЦСП ТШМ как перспективных органоминеральных носителей целевых веществ в области биомедицины.

В работах (Ilinskaya et al., 2023; Ilinskaya et al., 2024; Ильинская и др., 2024) уже уделялось внимание размерности пустотного пространства ЦСП, изученного с помощью рентгеновской компьютерной томографии. Поэтому в настоящей работе предлагается более углубленный анализ результатов, полученных данным методом.

В виду специфики проведенных нами исследований, в настоящей работе предусматривается изучение не стандартных образцов ЦСП, а их крупнозернистой фракции (0,5–1 мм), изготовленной самостоятельно и выпускаемой под торговой маркой ZEOL.

Целью нашего исследования является изучение характеристик пустотного пространства и микрокомпонентного состава цеолитсодержащих пород Татарско-Шатрашанского месторождения для установления взаимосвязи между их структурно-минералогическими особенностями и сорбционными свойствами применительно к использованию в качестве эффективных органоминеральных носителей в биомедицине.

Задачи исследования включали:

- 1) анализ литературных данных о ЦСП;
- 2) пробоподготовку образцов ЦСП для комплексного анализа;
- 3) комплексное изучение образцов современными аналитическими методами, включая:
 - 3.1) характеристику пустотного пространства: определение форм, размеров и типов пустот в 2D и 3D;
 - 3.2) анализ микроструктуры: исследование структуры, текстуры и пространственного распределения микрокомпонентов;
 - 3.3) исследование минеральных агрегатов: изучение их морфологии, минерального состава и химического состава макропримесей;
- 4) определение генезиса ЦСП ТШМ;
- 5) оценка влияния установленных характеристик на сорбционные свойства ЦСП.

Материалы и методы

Татарско-Шатрашанское месторождение расположено на востоке Русской плиты, в пределах УСП. Эффективный слой ТШМ представлен турон-сантонскими образованиями (рис. 1) карбонатно-глинисто-кремнистых ЦСП, мощность которых составляет ~30–40 метров. Эта толща представлена кремнеземистыми цеолитсодержащими мергелями и опоками, иногда с примесью алеврита, которая имеет второстепенное значение (Тюрин и др., 2018).

В качестве образцов использовались цеолит-кремнеземистые мергели первой пачки (t-1) ТШМ (рис. 1): 1) коммерческие (обоженные, прошедшие термическую обработку при 500 °С в течение часа, представленные рыхлой массой (100 г) с гранулярным составом от сотых микрон до первых миллиметров) ЦСП, переданные представителями группы компаний ОАО «Цеолиты Поволжья» (ZEOL); 2) некоммерческие необоженные обломки ЦСП (1–7 см), предоставленные одним из открывателей ТШМ – А.Н. Тюриным.

Выбор обоженных и необоженных образцов обусловлен необходимостью оценки влияния технологической подготовки пород (дробление, обжиг, измельчение) на их структурно-текстурные и сорбционные характеристики, на возможные изменения или новоборазования в компонентном составе.

Выбор образцов ЦСП из первой пачки (t-1) для исследования обусловлен тем, что она венчает разрез продуктивной толщи, которая в настоящее время вскрыта в карьере ТШМ, где сейчас производится ее отработка, а также тем, что содержание цеолитов здесь наиболее высокое – 20–30%, >25%, при среднем – 23,17% (Тюрин и др., 2018).

По результатам проведенных ранее исследований, с применением РКФА, минералогический состав исследуемой пачки представлен алюмосиликатами: цеолитами

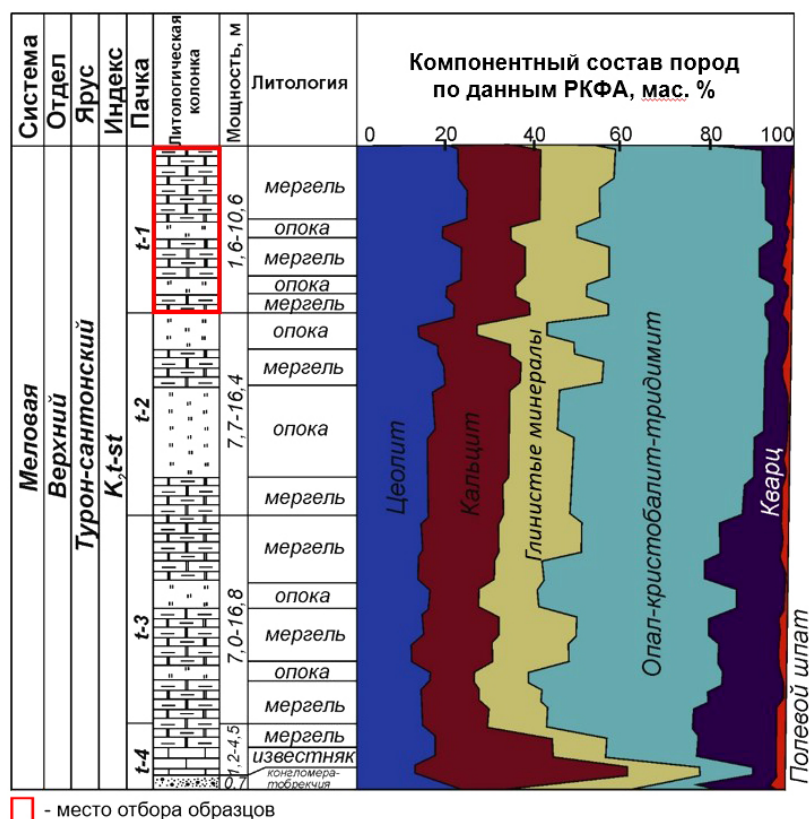


Рис. 1. Стратиграфия и литолого-минералогическая характеристика верхнемеловых ЦСП Татарско-Шатранского месторождения по (Тюрин, 2003; Тюрин и др., 2018)

гейландит-клиноптилолитового ряда – 23,17%, монтмориллонитом и гидрослюдами – 14,84%, полевым шпатом – 0,81%; минералами кремнезема: ОКТ – 38,26%, кварцем – 3,95% и карбонатом (кальцит) – 19,25% (Тюрин и др., 2018). Отмечены находки второстепенных или аксессуарных минералов по всей продуктивной толще (Тюрин, 2003): пирит, гетит, гидрогетит, апатит, циркон, рутил, гранат, турмалин, шпинель и мусковит.

Методика исследования включала следующие этапы.

1) *Пробоподготовка*. Первый подэтап включал дробление необожженных ЦСП (НЦСП) до размерности 0,5–1 мм и отбор обожженных ЦСП (ОЦСП) размерностью 0,5–1 мм. Далее все образцы промывались спиртом для удаления возможных примесей, высушивались при комнатной температуре и крепились на подложку из углеродного скотча: 6 образцов – для проведения томографических исследований, 40 образцов – для микроскопических исследований.

Второй подэтап пробоподготовки предназначен для выделения силикатных минералов ЦСП, для более детального изучения морфологии их кристаллов, а также большей точности и удобства измерения их состава. Процесс подготовки включал протравливание вышеупомянутых образцов в растворе HCl (10%) для удаления карбонатной фазы. Протравленные частицы промывались дистиллированной водой, просушивались, просматривались с помощью стереомикроскопа и в количестве 10 штук крепились на подложку из углеродного скотча для проведения электронно-микроскопических исследований.

2) *Рентгеновская компьютерная микротомография (микро-РКТ)*. Данный метод применялся для изучения

параметров порового пространства (форма, размеры (объем и эквивалентный диаметр), типы), структурно-текстурных характеристик и расположения минеральных фаз *in situ* в образцах ЦСП. По три образца (до 1 мм) ОЦСП и НЦСП были исследованы на томографе Phoenix |tome|XS 240 (Германия) при напряжении 100 kV, силе тока 100 мА и разрешении съемки для каждого образца 2,7 мкм (оператор Стаценко Е.О.). Параметры съемки выбирались исходя из разницы величины поглощения рентгеновского излучения предполагаемыми минеральными фазами, выбор которых был обусловлен результатами предыдущих исследований (Тюрин и др., 2018; Исламова и др., 2022). Для построения зависимостей коэффициентов поглощения от энергии для разных минеральных фаз (рис. 2) использовалась открытая база данных “MuCalcTool” (Berger et al., 2015). Для создания серии снимков образцов на подложке крепили на вращающийся держатель.

Снимки формировались на цифровой кремниевой матрице, установленной за образцом напротив рентгеновской трубки, и представляли собой набор двумерных послойных пиксельных изображений по плоскостям трех осей, где яркость характеризует степень поглощения рентгеновского излучения в результате фотоэффекта и комптоновского рассеяния. Наборы полученных изображений в программе Avizo были преобразованы в объемные модели, где также производилась сегментация фаз и вычисления их морфометрических показателей. К морфометрическим показателям в данном исследовании отнесены объемная доля пор и цеолитов и эквивалентный диаметр пор. Объемная доля пор и цеолитов – это объем (мкм³), занимаемый сегментированной фазой в исследованном

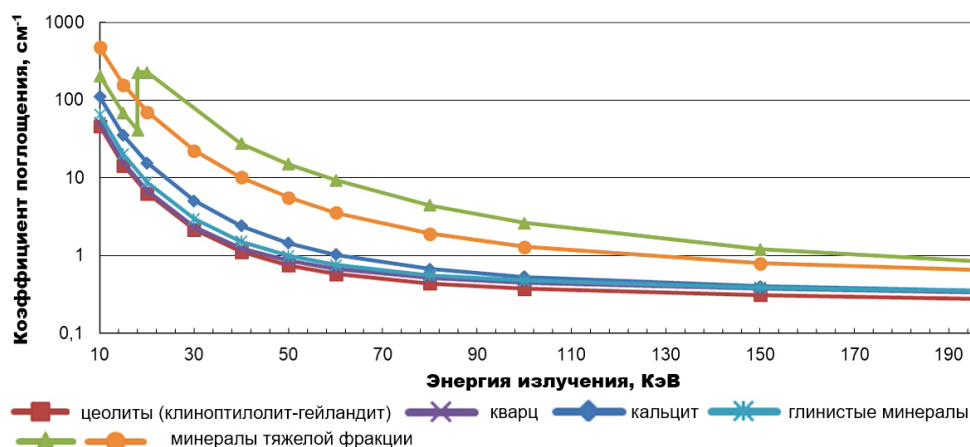


Рис. 2. Зависимости коэффициентов поглощения рентгеновских лучей от энергии для разных минеральных фаз

образце. Эквивалентный диаметр (мкм) – это диаметр сферы, которая имеет тот же объем, что и пустотное пространство. Измерения последних произведены в программе Avizo автоматически, после ручного сегментирования минеральных фаз и пустот.

3) *Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) и энергодисперсионная спектроскопия (ЭДС)*. Использование данного метода было направлено на изучение площадной доли и размеров пустот, микроструктуры и состава минеральных фаз цеолитовых пород (ЦСП). Для изучения поверхности образцов ОЦСП и НЦСП до и после их травления в HCl (10%) применялись автоэмиссионный сканирующий электронный микроскоп Merlin (Carl Zeiss, Германия), оснащенный спектрометром энергетической дисперсии AZtec X-MAX. Исследования проводились в Междисциплинарном центре «Аналитическая микроскопия» Казанского (Приволжского) федерального университета (оператор Рогов А.М.), а также в Центре коллективного пользования «Геоаналитик» Института геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого УрО РАН на электронном микроскопе JSM-6390LV (Jeol, Япония) с приставкой ЭДС INCA Energy450X-Max80 (оператор Давлетшина А.А.). Зафиксированные углеродным скотчем на держателе пробы помещались в камеру электронного микроскопа, и проводилось зондирование и фотографирование выбранных участков. Точность измерений зависит от состояния исследуемого объекта и в данном исследовании варьируется в пределах 0,01–1%. Для улучшения глубины резкости изображения съемка морфологии поверхности проводилась при ускоряющем напряжении 5 кэВ. Точечный ЭДС-анализ проводился локально, в пределах одной минеральной фазы, для выявления неоднородностей состава. Элементный анализ проводился при ускоряющем напряжении 20 кэВ и рабочем отрезке 9 мкм, при этом глубина зондирования составила менее 1 мкм. Измерения размеров пор и минеральных агрегатов на электронных снимках образцов ЦСП были проведены в программе ImageJ.

Результаты

Микро-РКТ. Полученные сотни послойных томографических изображений представляют собой результат, сходный с изучением полированного шлифа (аншлифа) из горной породы. Здесь на ортогональных срезах

образцов ОЦСП и НЦСП (рис. 3, 4) наблюдается неоднородная пористая микротекстура, средне-мелкозернистая пелитоморфная органогенная микроструктура. Средне-мелкозернистые фрагменты органических остатков (20–150 мкм) и редких угловатых минеральных зерен (10–250 мкм), представленные наиболее яркими оттенками серого и белым цветом, находятся в цементирующей их пелитоморфной массе. Наиболее темные участки изображений в пределах образца являются пористым пространством. На нижних частях изображений (рис. 3г-е, 4г-е) они выделены синей заливкой. Пустоты имеют округлую и вытянутую формы, в некоторых случаях с наличием корочек более светлой фазы на стенках внутренней поверхности (рис. 3а, б, 4а, б). Большинство пустот повторяют формы органических остатков. На ортогональных срезах образцов ОЦСП наблюдаются трещины. Использование 3D-визуализации также позволило обнаружить поры открытого и закрытого типа.

Фрагменты органических остатков, наблюдаемые на ортогональных срезах образцов ОЦСП и НЦСП, представлены как образованными ими пустотами, так и частично или полностью сохранившимися перекристаллизованными скелетами раковин. Эти фрагменты были дополнены 3D-визуализацией (рис. 5, 6).

Таким образом, в результате изучения форм органических остатков установлено, что они представлены раковинками фораминифер (рис. 5, 6), а также фрагментами кокколитофорид (одноклеточные известковистые водоросли), от которых в ископаемом состоянии сохранились кокколиты и рабдолиты. Кокколиты имеют уплощенную эллипсоидную, округлую или шарообразную форму, а рабдолиты представлены удлиненными формами (трубочки, стерженьки, столбики, палочки) (рис. 3а-в, 4а-в, 5г-е). Для вещественного состава скелета приведенных органических остатков характерен кальцит (Савко, Свиридов, 2015), который на ортогональных срезах представлен фазой с более высоким коэффициентом поглощения (более светлого цвета) по сравнению с матриксом. Объемная доля органических остатков, представленных кальцитом, может достигать от 8 до 15%. Согласно полученным данным, объемная доля пор в образцах НЦСП составляет от 2 до 5%, а доля матрикса (ОКТ-фаза и цеолиты) – от 82% до 88%. В образцах ОЦСП объемная доля пор составляет от 4% до 10%, объемная доля цемента – от 78% до 88%.

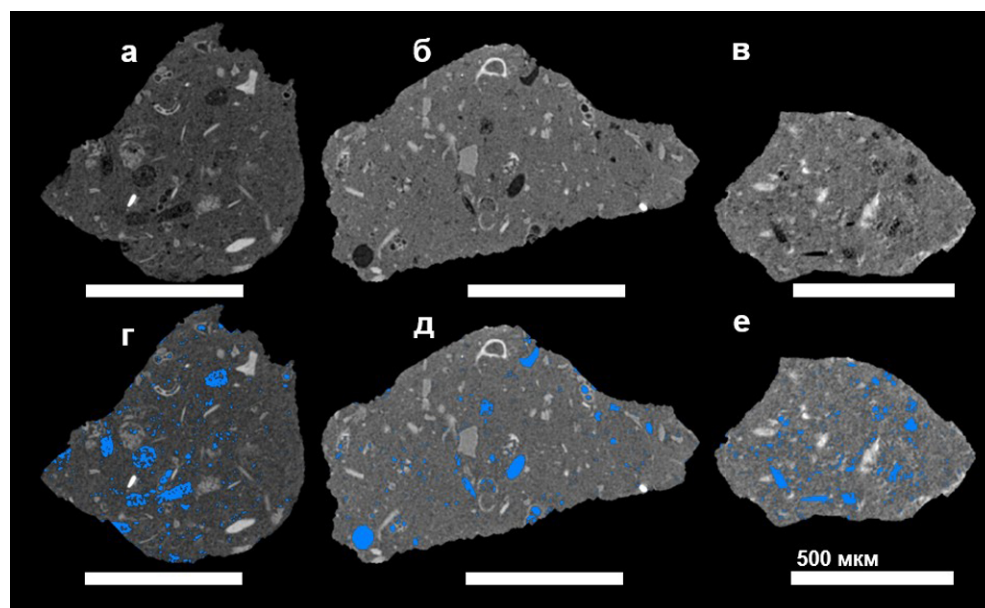


Рис. 3. Ортогональные срезы образцов НЦСП ТШМ (а-в – без выделения пор; г-е – с сегментацией пор синей заливкой): а, г – образец №1, б, д – образец №2, в, е – образец №3

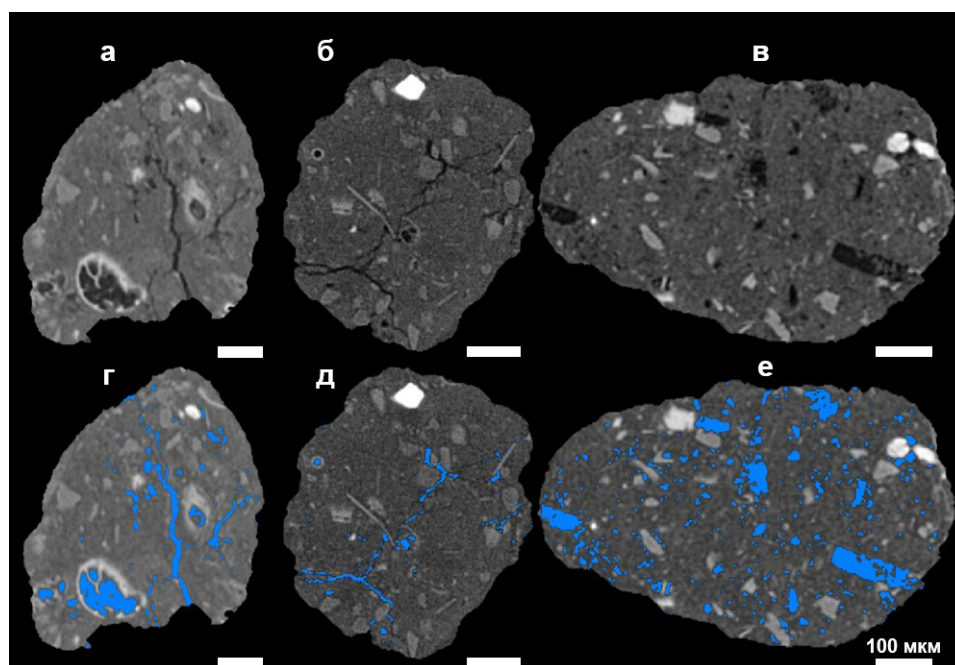


Рис. 4. Ортогональные срезы образцов ОЦСП ТШМ (а-в – без выделения пор; г-е – с сегментацией пор синей заливкой): а, г – образец №1-1, б, д – образец №1-2, в, е – образец №1-3

Ввиду ограниченного разрешения съемки (2,7 мкм) полученные распределения эквивалентного диаметра пор показывают наличие макропор (рис. 7), размеры которых не превышают 55 мкм. Наиболее часто встречаются макропоры с эквивалентным диаметром в интервале от первых микрон до 10 мкм.

СЭМ и ЭДС. По результатам исследования фрагментов образцов ОЦСП и НЦСП выявлено, что они сложены микроагрегатами минеральной компоненты и органическими остатками (рис. 8).

Минеральная композиция (рис. 8а-г, табл. 1) представлена преимущественно пелитоморфными чешуйками (2–20 мкм) глинистых минералов (рис. 8, 9), часто

перекрывающими другие минеральные образования, леписферами ОКТ, представляющими скопления и сростки глобул с весьма сложной и разнообразной структурой размером от 1,5 мкм до 6 мкм (рис. 8а), среди которых весьма неравномерно располагаются дощатые призматические кристаллы цеолитов (2,5–16 мкм), представленные изоморфным рядом минералов групп клиноптилолит-Са – гейландит-Са (табл. 1). На электронно-микроскопическом снимке (рис. 8а) хорошо различимы кристаллы с гранями $\{001, 010, 101, 10\bar{1}, 100\}$ и $\{001, 010, 401\}$, которые удлинены по оси $[010]$ со спайностью по пинакноиду $\{010\}$.

Реже встречаются глобулярные агрегаты глауконита (250–400 мкм) вытянутой округлой формы (рис. 8б)

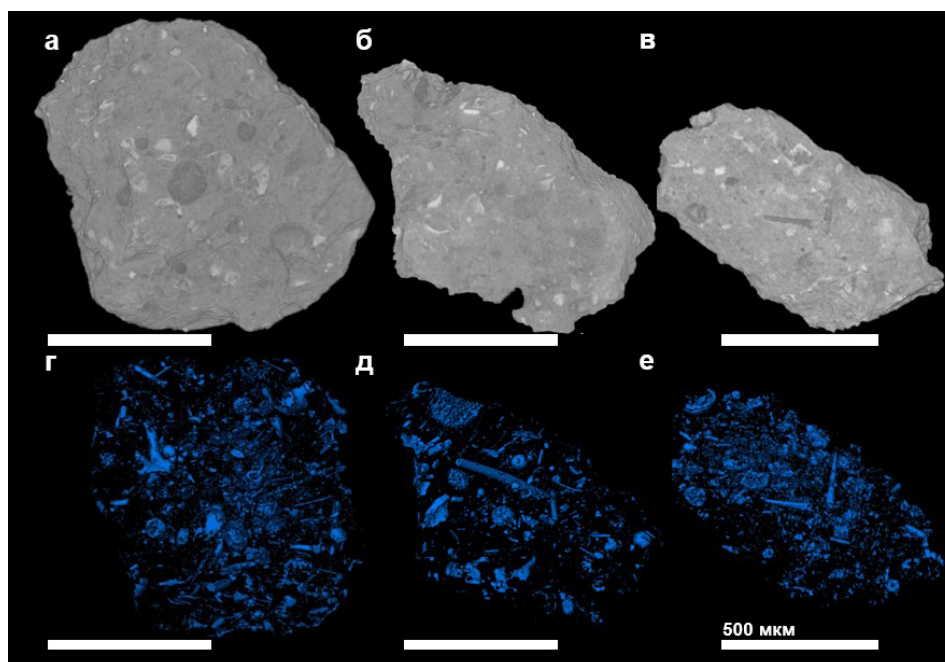


Рис. 5. 3D-визуализация образцов НЦСП ТШМ (а-в) и распределенных внутри них пустот (г-е): а, г – образец №1, б, д – образец №2, в, е – образец №3

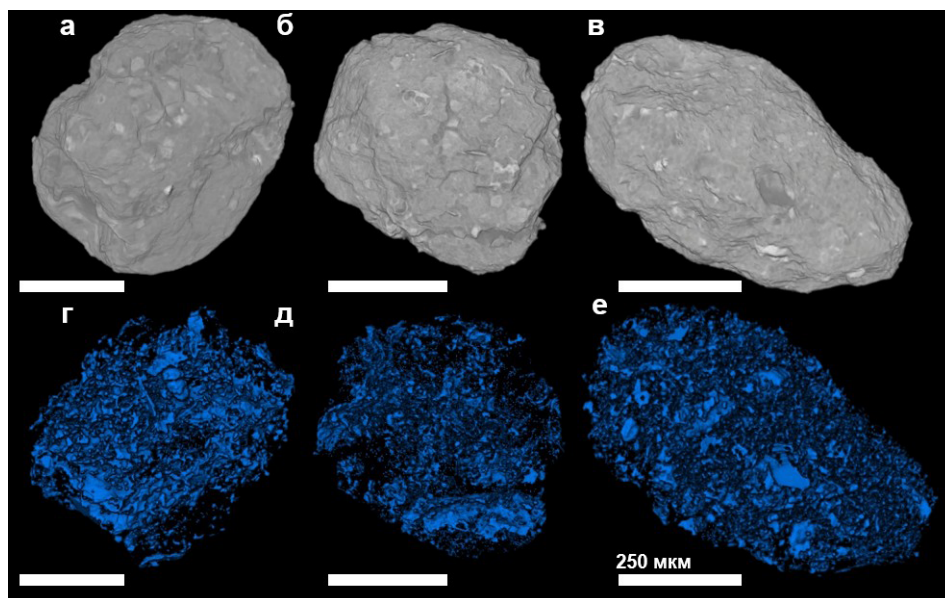


Рис. 6. 3D-визуализация образцов ОЦСП ТШМ (а-в) и распределенных внутри них пустот (г-е): а, г – образец №1-1, б, д – образец №1-2, в, е – образец №1-3

с шероховатой поверхностью, сложенной хаотично расположенными пластинками с изрезанными очертаниями. Иногда отмечаются трещинки. При оптико-микроскопических наблюдениях установлено, что окраска глауконита преимущественно зеленая до темно-зеленой.

Еще реже обнаруживаются вулканические стекла размером до 50 мкм (рис. 8в), поликристаллические агрегаты марганецсодержащего ильменита (до 35 мкм), состоящие из таблитчатых микрокристаллов (3–5 мкм) с видимыми гранями {001} и {012} (рис. 8г), а также цирконы (до 20 мкм). Химический состав макрокомпонентов перечисленных минеральных фаз представлен в таблице 1.

Органические остатки, наблюдаемые на электронных снимках, представлены фрагментами (1–335 мкм) одноклеточных известковых водорослей (рис. 8д), преимущественно кокколитофорами, реже диатомовыми водорослями, которые в значительной степени разрушены, а также, предположительно, стоматоцистами, которые, в отличие от приведенных выше разновидностей остатков флоры имеют кремнистую оболочку. Согласно данным ЭДС, обломки кокколитофорид представлены кальцитом.

Таким образом, совокупность минеральных агрегатов и детрита образует средне-, мелко- и тонкозернистую, органогенную, чешуйчатую, леписферическую микро-структуру ЦСП.

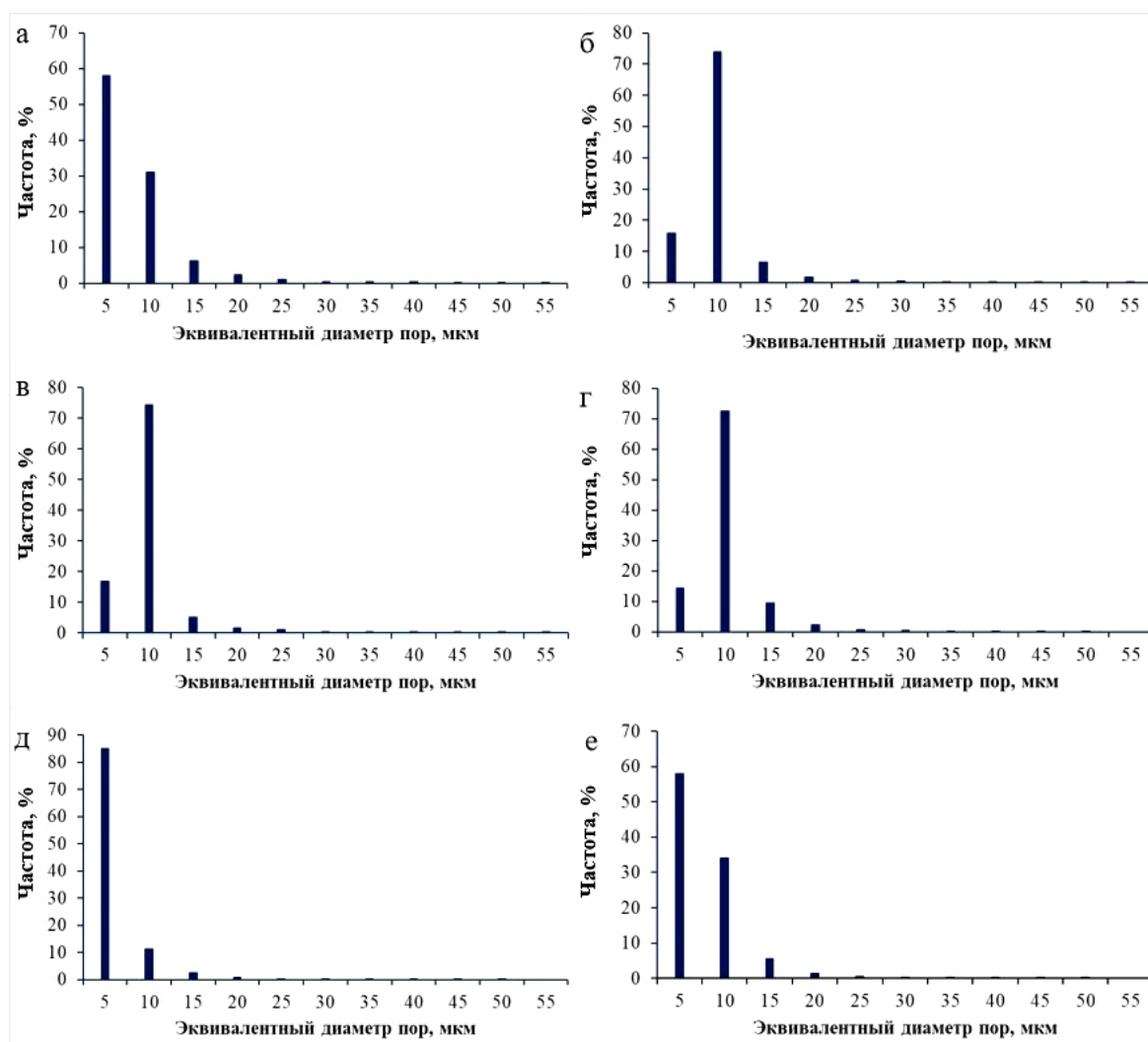


Рис. 7. Диаграммы распределения эквивалентного диаметра пор НЦСП (а – №1, б – №2, в – №3) и ОЦСП (г – №1-1, д – №1-2, е – №1-3) по частоте

Произведенные измерения размеров пор на электронно-микроскопических изображениях различных по масштабу участков поверхности ЦСП (рис. 9), необработанных раствором HCl (10%), с применением программы ImageJ позволили выявить наличие не только макро-, но и мезопор. Мезопоры (<25 нм) в данном случае представляют собой пространство между поверхностью граней кристаллов цеолитов и леписфер, покрытых чешуйками глинистых минералов. Смешанная структура обуславливает присутствие как субизометричных, так и щелевидных и мезо- и макропор.

Обсуждение результатов

Исследование морфологии пор крупнозернистых образцов ЦСП показало, что значительная часть объемной доли пор, обнаруженных методом микро-РКТ, приходится на поры, сформировавшиеся преимущественно при растворении и перекристаллизации известкового скелета упомянутых выше фоссилизированных остатков биоты (биопустоты). Такие поры обладают округлой и вытянутой формой, с размерами эквивалентного диаметра от первых микрон, часто являются закрытыми.

С помощью метода СЭМ обнаружены наноразмерные пустоты – мезопоры (<25 нм) и преобладающие в объеме – макропоры, размером менее 1 мкм. Между собой эти фракции пустот связаны леписферовой структурой, для которой характерна более рыхлая упаковка индивидов и высокое содержание макропор (межзерновые).

Приведенные выше типы пор являются первичными и обладают биоморфной природой и извилистыми формами. Ко вторичным относятся трещины, наблюдаемые только для ОЦСП.

К ряду морфологических особенностей ОЦСП следует отнести округлые черты поверхности изучаемых образцов. Как и трещиноватость, это приобретенное свойство. Образцы ОЦСП – это готовый товар, прошедший подготовку, включающую этапы: дробление, обжиг и измельчение. Трещиноватость могла быть приобретена на любом из этих этапов, являясь следствием механического воздействия, либо температурного воздействия на кальцит при обжиге. Окатанность приобретается на этапе мелкого истирания, что приводит к уменьшению площади поверхности и ухудшению сорбционных свойств. Трещиноватость, напротив, способствует увеличению

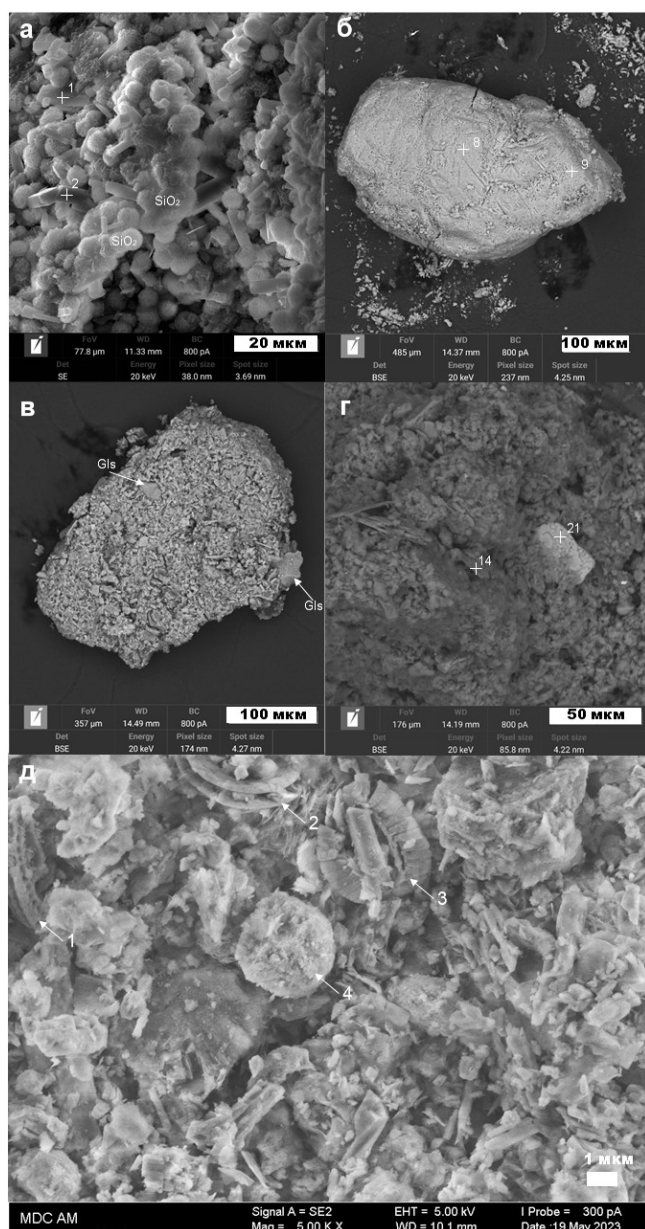


Рис. 8. Электронные снимки минеральной и органической компоненты ЦСП ТШМ: а – цеолиты и глобулы ОКТ; б – глауконитовое зерно; в – вулканические стекла в микрочастице ЦСП; г – чешуйки мусковита и зерно мanganioильменита в ЦСП; д – детрит: 1 – фрагмент диатомовой водоросли, 2 – пластинчатый рабдолит, 3 – кокколитофорид, 4 – стоматоциста. Примечания: Glc – стекло, SiO_2 – ОКТ

площади поверхности и улучшению сорбционных свойств полиминерального агрегата ОЦСП.

Сравнение диаграмм распределения эквивалентного диаметра пор в изученных образцах демонстрирует, что существенных отличий между ОЦСП и НЦСП нет.

Изучение структурно-текстурных характеристик образцов ОЦСП и НЦСП на их ортогональных срезах выявило их сопоставимость, несмотря на то, что начальное естественное положение всех образцов в добываемой пачке было пространственно-разобщи́нным.

Исходя из приведенных рассуждений, можно констатировать, что ОЦСП и НЦСП обладают сходной морфологией и размерными характеристиками пор, а также структурно-текстурными особенностями. Исключения составляют

наличие трещин и окатанная поверхность у ОЦСП. Также важно отметить, что подготовка ЦСП существенно повышает и активизирует их сорбционные свойства. Однако для максимальной эффективности сорбции и десорбции биоагентов (белков и бактерий) необходимо использовать наименьшую фракцию с максимально развитой поверхностью (Исламова и др., 2022; Plinskaya et al., 2023, 2024; Ильинская и др., 2024). Это связано как с увеличением удельной поверхности частиц, так и с обеспечением доступа биоагентов к агрегатам цеолитов, которые часто не экспонированы на поверхности ЦСП. Наличие изоморфного ряда групп клиноптилолита-Са – гейландита-Са в этих породах стимулирует их биоорганизационную сорбцию. Процесс адсорбции в системе ЦСП является многофазным: от микро- до наноразмера.

Результаты минералогического исследования показали отсутствие различий в минеральном составе ОЦСП и НЦСП, а также сохранность существующих минеральных агрегатов и отсутствие новообразованных фаз в ОЦСП.

Выявленный парагенез аутигенных минералов (ОКТ, клиноптилолит, гейландит, глауконит, глинистые минералы), находящийся в ассоциации с полурастворившимся вулканическим стеклом и другими аллотигенными минералами верхнемеловых (Коссовская, 1975; Ахлестина, Иванов, 2000; Савко, Свиридов, 2015; Зорина и др., 2018), а также верхнеюрско-нижнемеловых (Никашин, Зорина, 2021) карбонатно-глинисто-кремнистых отложений Восточно-Европейской платформы определяется исследователями (Коссовская, 1975; Наумов, 1989; Япаскурт, 2008; Зорина и др., 2018; Никашин, Зорина, 2021) как «камуфлированная» пирокластита. Данный термин определяет текущее состояние диагенетически преобразованного вулканического материала (пепла, стекла) (Зорина и др., 2012).

Наличие кальцита и кальцитизированных остатков кокколотов, рабдолитов и раковин фораминифер указывают на кислородные условия в фотической зоне, что характерно для шельфовых морей. Данный факт также подтверждается отсутствием пирита. Однако, опираясь на исследования предшественников (Тюрин, 2003), где редкие находки пирита отмечаются по всей продуктивной толще, можно предположить, что аноксия могла проявляться локально или кратковременно. Данное предположение подтверждается наличием кратковременных криптоаноксических обстановок в раннем сантоне (Зорина и др., 2018).

Небольшое количество обнаруженных нами кремневых органических остатков сопоставимо с тем фактом, что позднемеловая эпоха не была отмечена расцветом организмов с кремниевым скелетом (Афанасьева и др., 2006). К тому же массовое развитие упомянутых остатков часто связывают с апвеллингами, представляющими более холодные воды, которые в данном бассейне, судя по данным (Ахлестина, Иванов, 2000; Тюрин, 2003; Зорина и др., 2018), были не основным фактором или действовали эпизодически. Однако учитывая глобулярную морфологию и размеры водорослей с кремнистой оболочкой (стоматоцисты), можно предположить, что их остатки, состоявшие из биогенного опала (Наумов, 1989), являлись центрами кристаллизации и ядрами будущих леписфер ОКТ.

Спектр	Оксиды, мас. %										Сумма
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	FeO*	ZrO ₂	
Цеолиты											
1	-	-	10,56	82,87	-	6,57	-	-	-	-	100,00
2	-	-	10,61	83,14	-	6,25	-	-	-	-	100,00
3	1,08	-	11,66	82,00	0,60	4,27	-	-	-	-	99,62
4	-	-	12,90	82,54	0,32	4,24	-	-	-	-	100,00
5	0,72	-	11,07	83,92	0,49	3,80	-	-	-	-	99,99
6	0,79	-	13,34	80,89	0,27	4,71	-	-	-	-	100,00
7	0,60	-	10,09	79,20	1,33	8,76	-	-	-	-	99,99
Глауконит											
8	-	3,52	10,71	58,37	6,01	-	-	-	21,39	-	100,00
9	-	3,76	10,01	58,44	6,55	-	-	-	21,25	-	100,01
10	-	3,63	9,27	57,25	7,03	-	-	-	22,82	-	100,00
11	-	3,56	11,85	60,38	4,82	-	-	-	19,38	-	99,99
12	-	4,44	6,03	58,71	7,45	-	-	-	23,37	-	100,00
13	-	2,94	8,48	54,64	7,86	-	-	-	26,08	-	100,00
Глинистые минералы											
14	-	1,09	12,02	73,95	3,75	1,38	0,81	-	7,01	-	100,01
15	0,57	1,13	18,79	61,38	9,69	0,63	2,35	-	5,45	-	99,99
16	-	2,57	22,43	59,77	6,3	-	2,26	-	6,68	-	100,01
17	-	2,06	22,8	65,86	4,28	0,66	-	-	4,35	-	100,00
18	-	1,19	12,73	79,34	1,15	3,25	-	-	2,34	-	100,00
19	0,99	1,43	26,83	62,41	5,74	-	0,67	-	1,95	-	100,02
20	-	1,35	21,26	70,94	3,75	-	-	-	2,70	-	100,00
Манганоильменит											
21	-	-	-	-	-	-	51,88	5,15	42,96	-	100
Циркон											
22	-	-	-	30,56	-	-	-	-	-	69,44	100

Табл. 1. Химический состав (мас. %) минеральных зерен ЦСП ТШП. Примечание: прочерк – не обнаружено; * – возможности прибора не позволяют детектировать Fe(II) и Fe(III) раздельно, поэтому все железо определено как FeO.

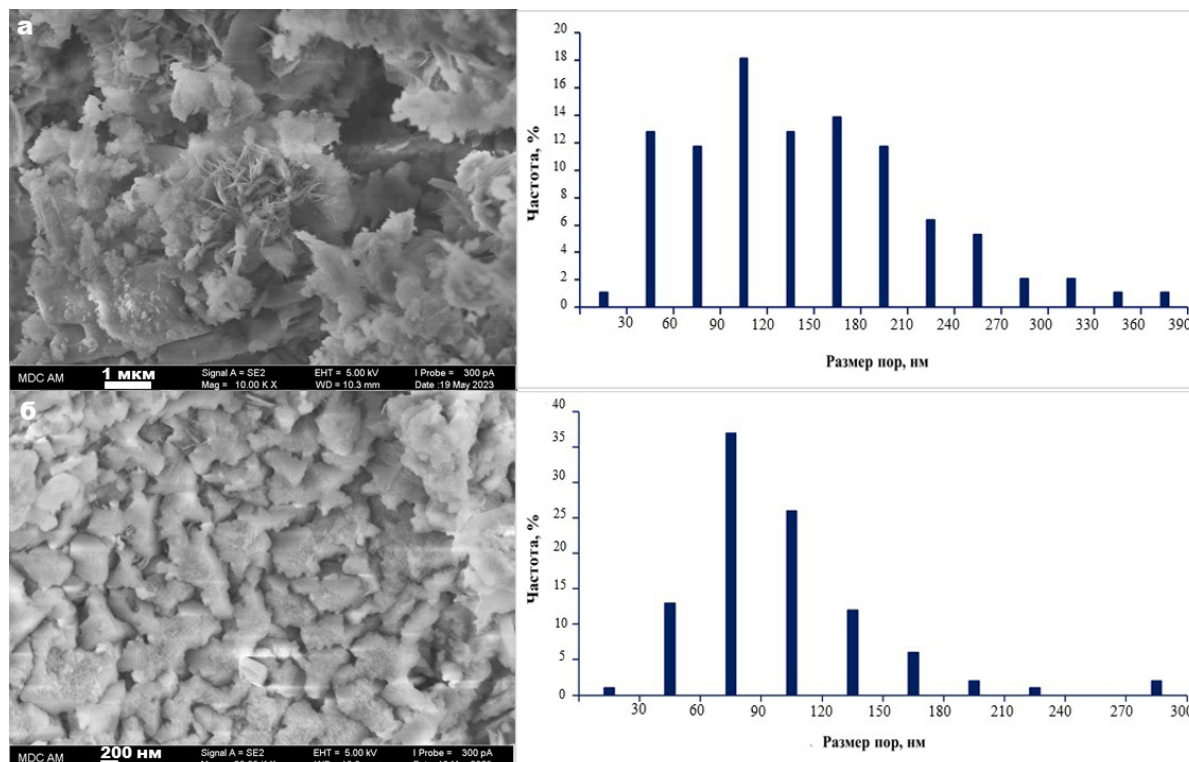


Рис. 9. Электронно-микроскопические снимки различных участков поверхности образцов ЦСП, необработанных раствором HCl (10%), и диаграммы частоты распределения пор на их поверхности

В связи с тем, что мелководный бассейн Пери-Тетиса был соединен с зоной субдукции северной части Афро-Аравийской плиты, нельзя отрицать вклад перемещенных глубоководных кремнистых илов из открытого Тетиса (Зорина и др., 2018).

Обнаруженные глауконитовые глобулы образуются только в морских илах в процессе их гальмиролиза в щелочной и слабокислой средах при обилии животного и бактериального органического вещества (ОВ) (Япаскерт, 2008). Их формирование происходит путем синтеза из иловых растворов (деструкционно-эпитаксиальным преобразованием) (Дмитриев, Жабин, 2020) таких компонентов, как SiO_2 , Al_2O_3 , K_2O , $\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ и т.д. На их поверхностях были обнаружены характерные трещинки синерезиса, которые являются результатом обезвоживания гелевых сгустков (Япаскерт, 2008).

Накопление морского илистого осадка происходило в условиях щелочной среды, где благодаря деятельности бактерий ОВ разлагалось с образованием CO_2 , аммиака, сероводорода и др. (Дмитриев, Жабин, 2020). Это в свою очередь влияло на осаждение аутигенного кальцита из растворов, а также на разложение и растворение неустойчивых в данной среде силикатов и алюмосиликатов, включая ОВ с кремнистой оболочкой (стоматоцисты, диатомовые водоросли). Таким образом, происходило накопление поликремниевой кислоты, что могло эпизодически влиять на смену щелочной среды на слабощелочную или слабокислую. Как следствие, при понижении значения pH растворялся кальцит, выпадал и аккумулировался кремнистый нерастворимый остаток. Последовательно образовывались глобулы аморфного опала, а затем тридимит и кристобалит (Савко, Свиридов, 2015). Концентрацию аморфного кремнезема в осадке, а следовательно, и его растворимость могли контролировать катионы Al^{3+} , приводя к образованию глинистых минералов, а также низшие организмы, способные извлекать его из морской воды (Денискина и др., 1980). Свободные ионы Ca^{2+} со временем увеличивали щелочность среды, где кремнезем вновь приобретал подвижность, глинистые минералы разлагались, высвобождались глинозем и калий, которые впоследствии вошли в состав цеолитов (Савко, Свиридов, 2015).

Несмотря на приведенные выше размышления существует и другое мнение о высоком содержании кремнезема (ОКТ), связанное с определенным воздействием эндогенных факторов, проявляющихся в виде флюидной миграции гидротермально-метасоматической природы (Ахлестина, Иванов, 2000; Тюрин, 2003). Процесс смешивания холодных морских вод с теплыми гидротермальными потоками мог провоцировать быстрое осаждение кремнезема в виде геля, что обуславливало обогащение первичного осадка свободным кремнеземом и другими элементами (Na^+ , Ca^{2+} , Al^{3+}), способствовавшими цеолитообразованию.

Для группы клиноптилолит-гейландита характерно формирование при величинах pH = 8,5–9,5 и метастабильное равновесие с опалом, кристобалитом и вулканическим стеклом. При этом клиноптилолит-гейландит является, по-видимому, более поздним образованием, чем леписферы (Наумов, 1989). Подтверждением тому являются изображения на электронно-микроскопических снимках (рис. 8а), где кристаллы цеолитов находятся на поверхности леписфер.

По данным исследователей (Зорина и др., 2018), пепловый материал эксплозий Черноморского региона, Малого Кавказа и Баскиля переносился воздушными потоками стратосферы в северо-восточную область Пери-Тетиса. Глубинные воды, дренирующие разрез палеозойско-мезозойских пород, могли нести CO_2 , способствуя осаждению кальцита. При этом отсутствие массового пирита указывает на то, что их восстановительный потенциал (например, CH_4 , H_2S) был ограничен.

Подводя итог вышесказанному, отметим, что сохранность кальцита (особенно биогенных остатков), отсутствие массовых скоплений пирита, сохранность кристалличности цеолитов и связь Пери-Тетиса с открытым океаном однозначно свидетельствуют о действии буферной емкости карбонатной системы в турон-сантонском бассейне. Эта система защитила породы от закисления, включая периоды кратковременной криптоаноксии.

Заключение

Подводя итоги проведенному комплексному исследованию образцов ЦСП ТШМ можно констатировать следующее.

1) Микрокомпонентный состав ОЦСП и НЦСП представлен парагенезом аутигенных минералов (ОКТ, клиноптилолит-гейландит, глауконит, кальцит, глинистые минералы, вулканические стекла), скелетными остатками известковистых и кремнистых организмов (фораминиферы, кокколитофориды, рабдолиты, диатомовые водоросли, стоматоцисты), а также аллотигенными минералами (манганоильменит, циркон). Аутигенный парагенез (ОКТ, цеолиты, глауконит, глинистые минералы, вулканические стекла) определен как «камуфлированная пирокластика».

2) ОЦСП и НЦСП обладают сопоставимыми характеристиками первичного пустотного пространства, представленного биопустотами (>1 мкм) и межзерновыми порами (<1 мкм), открытыми и закрытыми типами пор. Исключением являются вторичные трещины и окатанность поверхности у ОЦСП, вызванные техногенным воздействием.

3) ОЦСП и НЦСП представлены едиными структурно-текстурными характеристиками: неоднородной пористой микротекстурой, средне-мелкозернистой пелитоморфной органогенной микроструктурой.

4) Минеральный состав ОЦСП не изменяется при их технологической обработке.

5) Естественный сорбционный потенциал ЦСП ТШМ определяется: (1) макро- и мезопористостью минерального комплекса, (2) изоморфизмом группы клиноптилолит-Са – гейландит-Са, усиливающим биоорганизационную сорбцию. Технологическая обработка оптимизирует функциональные свойства: трещины повышают сорбционную ёмкость, а максимальное раскрытие поверхности (нанопористости) обеспечивает доступ биоагентов к цеолитам.

6) Осадконакопление происходило в кислородных условиях фотической зоны стабильного шельфового бассейна с развитой карбонатной буферной системой. Первичный осадок состоял из аморфного кремнезема, вулканического пепла, кремнистого ила, биогенного карбоната и кремнезема, и терригенного материала.

7) На ранних стадиях диагенеза происходили периодические колебания pH от щелочной до слабокислой среды.

8) Ведущими механизмами образования ЦСП ТШМ могли быть: (i) миграция флюидов гидротермально-метасоматической природы через дислокации краевых частей УСП и (ii) перенос пеплового материала стратосферными воздушными потоками в северо-восточную часть Пери-Тетиса.

9) На наш взгляд, дополнительного внимания и углубленного изучения заслуживает рассмотрение существования биогенных источников кремния, что обусловлено находками кремнистых водорослей с глобулярной морфологией (стоматоцистами), которые могли являться центрами кристаллизации и ядрами будущих леписфер ОКТ.

Финансирование/Благодарности

Сбор материалов и анализы выполнены за счет гранта Российского научного фонда No 24-14-00059, <https://rscf.ru/project/24-14-00059>.

Авторы выражают благодарность рецензентам за ценные замечания и предложения, которые способствовали улучшению работы. Также авторы благодарят инженера-исследователя А.А. Давлетшину (ИГГ УрО РАН), младшего научного сотрудника Е.О. Стаценко и научного сотрудника А.М. Рогова за аналитические исследования образцов (К(П)ФУ), и младшего научного сотрудника Т.Х. Нгуен (К(П)ФУ) за помощь в обработке томографических снимков.

Литература

- Афанасьева Н.И., Дмитриев Д.А., Жабин А.В., Зорина С.О. (2006). Силициновые породы Воронежской антеклизы и Среднего Поволжья. *Вестник Воронежского государственного университета*, 2, с. 68–76.
- Ахлестина Е.Ф., Бондаренко Н.А., Гуцаки В.А., Курлаев В.И. (1980). Состав, парагенетические связи и генезис силицитов верхнего мела и палеогена Нижнего Поволжья. *Осадочные породы и руды: Материалы науч. совещ.* Киев, с. 212–219.
- Ахлестина Е.Ф., Иванов А.В. (2000). Атлас кремнистых пород мела и палеогена Поволжья. Саратов: Изд-во ГосУНЦ «Колледж», 2000. 166 с.
- Белова Т.П. (2023). Кинетика сорбции ионов золота из водных растворов цеолитами. *Успехи современного естествознания*, 6, с. 98–103. <https://doi.org/10.17513/use.38059>
- Белоусов П.Е., Кайлачаков П.Э., Румянцев А.О. (2024). Минерально-сырьевая база цеолитов России. *Георесурсы*, 26(4), с. 260–274. <https://doi.org/10.18599/grs.2024.4.12>
- Белоусов П.Е., Карелина Н.Д., Морозов И.А., Рудмин М.А., Милютин В.В., Некрасова Н.А., Румянцев А.О., Закусина О.В., Крупская В.В. (2023). Цеолитсодержащий трепел Хотынецкого месторождения (Орловская область): минеральный состав, сорбционные свойства, условия образования. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, 334(5), с. 70–84. <https://doi.org/10.18799/24131830/2023/5/4001>
- Буров А.И. (1992). Сырьевая база природных цеолитов России. Сборник тезисов Природные цеолиты России: Геология, физико-химические свойства и применение в промышленности и охране окружающей среды. Т.1. Новосибирск: Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН, с. 11–14.
- Васильева С.Ю. (2014). Равновесная сорбция α -токоферола на модифицированном клиноптилолите. *Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук*. Воронеж: Воронежский государственный университет, 137 с.
- Даниленко С.А. (1992). Цеолиты Комсомольского колчеданного месторождения и их промышленное значение. *Сборник тезисов Природные цеолиты России: Геология, физико-химические свойства и применение в промышленности и охране окружающей среды*. Т.1. Новосибирск: Объединенный институт геологии, геофизики и минералогии СО РАН, с. 27–29.
- Денискина Н.Д., Калинин Д.В., Казанцева Л.К. (1980). Благородные опалы, их синтез и генезис в природе. Новосибирск: Наука, 64 с.

Дмитриев Д.А., Жабин А.В. (2020). К вопросу о генезисе глауконита в осадочных отложениях Воронежской антеклизы. *Евразийский Союз Ученых*, 1(70), с. 9–15.

Евдокимова В.А., Карацуба Л.П., Ланкин С.В. (2011). Изменение адсорбционных свойств клиноптилолита в результате ионного обмена катионами. *Перспективные материалы*, 13, с. 497–500.

Зеленихин П.В., Галеева А.Г., Исламова Р.Р., Лопатин О.Н., Яруллин Р.С., Ильинская О.Н. (2023). Гибридные органо-минеральные носители для терапевтических белков. *Биоорганическая химия*, 49(2), с. 178–187. <https://doi.org/10.31857/S0132342323020239>

Зорина С.О., Афанасьева Н.И., Жабин А.В. (2012). Следы пирокластики в сanton-кампанских отложениях разреза “Вишнево” (Среднее Поволжье). *Литосфера*, 3, с. 3–13.

Зорина С.О., Никашин К.И., Сокерин М.Ю. (2020). Геохимические индикаторы “камуфлированной” пирокластики в верхнеюрско-нижнемеловых отложениях востока Русской плиты. *Доклады Российской академии наук*, 493(2), с. 46–50. <https://doi.org/10.31857/S2686739720080228>

Зорина С.О., Хабибянов Л.С., Афанасьева Н.И., Сокерина Н.В., Перовский И.А., Галиуллин Б.М., Морозов В.П., Ескин А.А. (2018). Литостратиграфия, геохимия и условия образования верхнемеловых отложений разреза «Мезино-Лапшиновка» (восток Русской плиты). *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки*, 160(3), с. 484–499.

Ильина О.Н. (2023). Разработка конструкций дорожных одежд с применением цеолита Татарско-Шатрашанского месторождения. *Вестник СибАДИ*, 20(6), с. 798–807. <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2023-20-6-798-807>

Ильинская О.Н., Галеева А.Г., Яковлева Г.Ю., Глухов М.С., Колпаков А.И., Лопатин О.Н. (2024). Органо-минеральный препарат пробиотических бактерий. *Вопросы питания*, 93(3), с. 77–78. <https://doi.org/10.33029/0042-8833-2024-93-3s-019>

Исламова Р.Р., Яковлева Г.Ю., Тюрин А.Н., Ильинская О.Н., Лопатин О.Н. (2022). Цеолиты Татарско-Шатрашанского месторождения как носители модельного альбумина для перспективной адсорбции терапевтических белков. *Записки Российского минералогического общества*, 151(1), с. 105–113. <https://doi.org/10.31857/S0869605522010063>

Итцель-Эрнандес Г., Эрнандес М.А., Портильо Р., Петрановский В.П., Пестряков А.Н., Рубио Э. (2018). Иерархическая структура нанопористости мексиканских природных цеолитов типа клиноптилолит. *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*, 329(10), с. 107–117. DOI: 10.18799/24131830/2018/10/2110

Коссовская А.Г. (1975). Генетические типы цеолитов стратифицированных формаций. *Литология и полезные ископаемые*, 2, с. 23–44.

Наумов В.А. (1989). Оптическое определение компонентов осадочных пород. Справочное пособие. Москва: Недра, 349 с.

Никашин К.И., Зорина С.О. (2021). Вулканогенный материал в верхнеюрско-нижнемеловых отложениях востока Русской плиты и его источники. *Известия Саратовского университета*, 21(1), с. 49–57. <https://doi.org/10.18500/1819-7663-2021-21-1-49-57>

Пеков И.В., Подлесный А.С. (2004). Минералогия Кукисвумчоррского месторождения (щелочные пегматиты и гидротермалиты). Ассоциация Экоств. Минералогический Альманах, выпуск 7. Москва: Творческое объединение Земля, 176 с.

Попова В.И., Касаткин А.В., Попов В.А., Никандров С.Н., Макагонов Е.П., Кузнецов А.М., Шкода Р. (2020). Цеолитовая минерализация в пегматитах и поздних прожилках Вишневогорского щелочно-карбонатного комплекса (Южный Урал). *Минералогия*, 6(1), с. 3–16. <https://doi.org/10.35597/2313-545X-2020-6-1-1>

Савко А.Д., Свиридов В.А. (2015). Позднекайнозойская кора выветривания междуречья Олым–Ведуга–Девица (Курская и Воронежская области). *Вестник Воронежского государственного университета*, 4, с. 28–37.

Савченков М.Ф. (2009). Цеолиты Сибири и Дальнего Востока: эколого-гигиенические аспекты. *Сибирский медицинский журнал*, 2, с. 15–18.

Тюрин А.Н. (2003). Минерало-литологическая характеристика цеолитсодержащих пород Татарско-Шатрашанского месторождения. *Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук*. Казань: Казанский государственный университет, 209 с.

Тюрин А.Н., Бахтин А.И., Гафуров Ш.З. (2018). Цеолитсодержащие породы Татарстана и их роль в развитии минерально-сырьевой базы республики. *Георесурсы*, с. 2–10. <https://doi.org/10.18599/grs.2018.1>

Шарафиев Д.Р., Хацринов А.И. (2016). Анализ потребительских свойств природных цеолитов в странах СНГ. *Вестник технологического университета*, 19(12), с. 95–98.

Юрков В.В. (2007). Влияние модифицирования на электропроводность и ионообменные свойства клиноптилолита. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Благовещенск: Благовещенский государственный педагогический университет, 139 с.

Япаскурт О.В. (2008). Генетическая минералогия и стадийный анализ процесов осадочного породо и рудообразования. Москва: ЭСЛАН, 356 с.

Anderle K., Wolzt M., Moser G., Keip B., Peter J., Meisslitzer C., Gouya G., Freissmuth M., Tschegg C. (2022). Safety and efficacy of purified clinoptilolite-tuff treatment in patients with irritable bowel syndrome with diarrhea: Randomized controlled trial. *World Journal of Gastroenterology*, 28(46), pp. 6573–6588. <https://doi.org/10.3748/wjg.v28.i46.6573>

Attanoos R.L., Churg A., Galateau-Salle F., Gibbs A.R., Roggli V.L. (2018). Malignant mesothelioma and its non-asbestos cause. *Archives of Pathology & Laboratory Medicine*, 142(6), pp. 753–760. <https://doi.org/10.5858/arpa.2017-0365-RA>

Berger M.J., Hubbell J.H., Seltzer S.M. et al. (2015). NIST XCO database at MuCalcTool. Text: electronic. XCOM: Photon Cross Sections Database. <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/Text/XCOM.html>

Ferreira L., Fonseca A.M., Botelho G., Aguiar C.A., Neves I.C. (2012). Antimicrobial activity of faujasite zeolites doped with silver. *Microporous Mesoporous Materials*, 160, pp. 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.05.006>

Ilinskaya O., Galeeva A., Glukhov M., Kurdy W., Zelinikhin P., Kolpakov A., Yakovleva G., Lopatin O. (2024). New Design and Characteristics of Probiotics Immobilized on a Clinoptilolite-Containing Tuff. *Scientia Pharmaceutica*, 92, 46. <https://doi.org/10.3390/scipharm92030046>

Ilinskaya O.N., Galeeva A.G., Kharitonova M.A., A. I. Kolpakova, Glukhov M. S., Lopatin O. N. (2023). Probiotics on a Mineral Zeolite-Containing Carrier. *Microbiology*, 92(1), pp. 37–40. <https://doi.org/10.1134/S002626172360372X>

Khojaewa V., Lopatin O., Zelinikhin P., Ilinskaya O. (2019). Zeolites as Carriers of Antitumor Ribonuclease Binase. *Frontiers in Pharmacology*, 10, 442. <https://doi.org/10.3389/fphar.2019.00442>

Khojaewa V., Zelinikhin P., Ilinskaya O., Lopatin O. (2019). Zeolites as carriers of antitumor ribonuclease binase. *Frontiers in Pharmacology*, 10(5), pp. 442–448. <https://doi.org/10.3389/fphar.2019.00442>

Mastinu A., Kumar A., Maccarinelli G., Bonini S.A., Premoli M., Aria F., Gianocelli A., Memo M. (2019). Zeolite clinoptilolite: therapeutic virtues of an ancient mineral. *Molecules*, 24(8), 1517. <https://doi.org/10.3390/molecules24081517>

Pavelić K., Hadžija M., Bedrica L., Pavelić J., Đikić I., Katić M., ... Čolić M. (2001). Natural zeolite clinoptilolite: new adjuvant in anticancer therapy. *Journal of Molecular Medicine*, 78(12), pp. 708–720. <https://doi.org/10.1007/s001090000176>

Pavelic K., Katic M., Sverko V., Marotti T., Bosnjak B., Balog T., Stojkovic R., Radacic M., Poljak-Blazi M. (2002). Immunostimulatory effect of natural clinoptilolite as a possible mechanism of its antimetastatic activity. *Journal of Cancer Research and Clinical Oncology*, 128(1), pp. 37–44. <https://doi.org/10.1007/s00432-001-0301-6>

Pavelic S.K., Medica J.S., Gumbarevic D., Filošević A., Pržulj N., Pavelic K. (2018). Critical Review on Zeolite Clinoptilolite Safety and Medical Applications in vivo. *Frontiers in Pharmacology*, 9, 1350. <https://doi.org/10.3389/fphar.2018.01350>

Сведения об авторах

Михаил Сергеевич Глухов – кандидат геол.-минерал. наук, научный сотрудник лаборатории геохимии и рудообразующих процессов Института геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН; доцент кафедры региональной геологии и полезных ископаемых Института геологии и нефтегазовых технологий, старший научный сотрудник научно-исследовательской лаборатории биосинтеза и биоинженерии ферментов Института фундаментальной медицины и биологии, Казанский (Приволжский) федеральный университет

Россия, 620110, Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, д. 15

e-mail: Gluhov@igg.uran.ru

Олег Николаевич Лопатин – доктор геол.-минерал. наук (доцент), профессор кафедры минералогии и литологии Института геологии и нефтегазовых технологий, Казанский (Приволжский) федеральный университет

Россия, 420111, Казань, ул. Кремлевская, д. 4/5

e-mail: oleg.lopatin@kpfu.ru

Ольга Николаевна Ильинская – доктор биол. наук (профессор), заведующая кафедрой микробиологии Института фундаментальной медицины и биологии, Казанский (Приволжский) федеральный университет

Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, д. 18

e-mail: ilinskaya_kfu@mail.ru

Олег Павлович Шиловский – кандидат геол.-мин. наук, доцент кафедры региональной геологии и полезных ископаемых Института геологии и нефтегазовых технологий, Казанский (Приволжский) федеральный университет

Россия, 420111, Казань, ул. Кремлевская, д. 4/5

e-mail: biarmiceras@gmail.com

Статья поступила в редакцию 17.12.2024;

Принята к публикации 01.10.2025; Опубликована 30.03.2026

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

Microcomponents, Macro- and Mesoporosity, and Genesis Features of Zeolite-Bearing Rocks from the Tatarsko-Shatrashanskoye Deposit (Republic of Tatarstan)

M.S. Glukhov^{1,2*}, O.N. Lopatin¹, O.N. Ilyinskaya¹, O.P. Shilovsky¹

¹Kazan (Volga Region) Federal University, Kazan, Russian Federation

²Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russian Federation

*Corresponding author: Mikhail S. Glukhov, e-mail: Gluhov@igg.uran.ru

Abstract. Studies were conducted on the morphology of the void space, structural-textural characteristics, composition, and mineral formation conditions of Upper Cretaceous (Turonian–Santonian stages) carbonate-clay-siliceous zeolite-bearing rocks exploited at the Tatarsko-Shatrashanskoye deposit. The

deposit is located in the northern part of the Ulyanovsk-Saratov Depression. The objects of study were zeolite-bearing siliceous marls from the first bed (t-1) of the productive sequence. A total of 40 samples represented by calcined and uncalcined coarse-grained fractions (0.5–1 mm) were examined.

The research was performed using X-ray microtomography (micro-CT) and scanning electron microscopy with energy-dispersive spectroscopy.

The samples are represented by intergrowths of mineral aggregates and detritus, forming medium-, fine-, and very fine-grained, biogenic, scaly, and lepispheric microstructures. The microcomponent composition includes: a paragenesis of authigenic minerals (Opal-CT, the clinoptilolite-Ca – heulandite-Ca isomorphous series, glauconite, clay minerals, volcanic glasses), defined as “camouflaged pyroclastics”; allothigenic minerals (manganoilmenite, zircon); and fossilized remains of calcareous and siliceous biota (foraminifera, coccolithophores, rhabdoliths, diatoms, stomatocysts).

Calcined and uncalcined samples exhibit similarity in all characteristics, except for secondary cracks and a rounded surface in calcined samples. The morphology of the primary void space is represented by rounded and elongated biovoids ($>1\ \mu\text{m}$) and tortuous intergranular pores ($<1\ \mu\text{m}$), of open and closed types. By size, pore types are divided into mesopores ($<25\ \text{nm}$) and macropores ($>25\ \text{nm}$), with the latter predominating.

The basis for the unique sorption properties of the zeolite-bearing rocks exploited at the Tatarsko-Shatrashanskoye deposit, used in various economic sectors, is their mineral composition in combination with macro- and mesoporosity, and the isomorphism within the clinoptilolite-Ca – heulandite-Ca series, which enhances bioorganic sorption.

The formation of the zeolite-bearing rocks is the result of the interaction of endogenous and exogenous processes under the conditions of a stable shelf basin with a developed carbonate buffer system.

Keywords: zeolite-bearing rocks, Tatarsko-Shatrashanskoye deposit, Republic of Tatarstan, Upper Cretaceous, Turonian–Santonian, clinoptilolite, heulandite, Opal-CT, lepispheres, pyroclastics, unicellular algae, macropores, mesopores

Recommended citation: Glukhov M.S., Lopatin O.N., Ilyinskaya O.N., Shilovsky O.P. (2026). Microcomponents, Macro- and Mesoporosity, and Genesis Features of Zeolite-Bearing Rocks from the Tatarsko-Shatrashanskoye Deposit (Republic of Tatarstan). *Georesursy = Georesources*, 28(1), pp. 123–137. <https://doi.org/10.18599/grs.2026.1.2>

Acknowledgements

Materials collection and analyses were carried out with the support of the Russian Science Foundation grant No. 24-14-00059, <https://rscf.ru/project/24-14-00059>.

The authors are grateful to the reviewers for their valuable comments and suggestions, which contributed to the improvement of the work. The authors also thank research engineer A.A. Davletshina (IGG UB RAS), junior researcher E.O. Statsenko and researcher A.M. Rogov for the analytical studies of the samples (Kazan Federal University), and junior researcher T.H. Nguyen (Kazan Federal University) for assistance in processing the tomographic images.

References

Afanasyeva N.I., Dmitriev D.A., Zhabin A.V., Zorina S.O. (2006). Sericite rocks of the Voronezh anticline and the Middle Volga region. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta = Bulletin of Voronezh State University*, 2, pp. 68–76. (In Russ.)

Akhlystina E.F., Bondarenko N.A., Gutsak V.A., Kurlaev V.I. (1980). Composition, paragenetic relationships and genesis of siliceous rocks of the Upper Cretaceous and Paleogene of the Lower Volga region. *Sedimentary Rocks and Ores: Proc. Scientific Meeting*. Kiev, pp. 212–219. (In Russ.)

Akhlystina E. F., Ivanov A. V. (2000). Atlas of Siliceous Rocks of the Cretaceous and Paleogene of the Volga Region. Saratov: Publishing House of the State Educational Institution “College”, 166 p. (In Russ.)

Anderle K., Wolzt B., Moser G., Keip B., Peter J., Meisslitzer C., Gouya G., Freissmuth M., Tschegg C. (2022). Safety and efficacy of purified clinoptilolite-tuff treatment in patients with irritable bowel syndrome with diarrhea: Randomized controlled trial. *World Journal of Gastroenterology*, 28(46), pp. 6573–6588. <https://doi.org/10.3748/wjg.v28.i46.6573>

Attanoos R.L., Churg A., Galateau-Salle F., Gibbs A.R., Roggli V.L. (2018). Malignant mesothelioma and its non-asbestos cause. *Archives of Pathology & Laboratory Medicine*, 142(6), pp. 753–760. <https://doi.org/10.5858/arpa.2017-0365-RA>

Belova T.P. (2023). Kinetics of sorption of gold ions from aqueous solutions by zeolites. *Uspekhi sovremennogo yestestvoznaniya*, 6, pp. 98–103. (In Russ.) <https://doi.org/10.17513/use.38059>

Belousov P.E., Kailachakov P.E., Rumyantseva A.O. (2024). Mineral resource base of zeolites in Russia. *Georesursy = Georesources*, 26(4), pp. 260–274. (In Russ.) <https://doi.org/10.18599/grs.2024.4.12>

Belousov P.E., Karelina N.D., Morozov I.A., Rudin M.A., Milyutin V.V., Nekrasova N.A., Rumyantseva A.O., Zakusina O.V., Krupskaya V.V. (2023). Zeolite-containing trepel from the Khotynetsky deposit (Oryol region): mineral composition, sorption properties, conditions of formation. *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 334(5), pp. 70–84. (In Russ.) <https://doi.org/10.18799/24131830/2023/5/4001>

Berger M.J., Hubbell J.H., Seltzer S.M. et al. (2015). NIST XCO database at MuCalcTool. Text: electronic. XCOM: Photon Cross Sections Database. <http://physics.nist.gov/PhysRefData/Xcom/Text/XCOM.html>

Burov A.I. (1992). The raw material base of natural zeolites in Russia. *Proc. Conf. “Natural zeolites of Russia: Geology, physico-chemical properties and application in industry and environmental protection”*. Vol. 1. Novosibirsk: Joint Institute of Geology, Geophysics and Mineralogy SB RAS, pp. 11–14. (In Russ.)

Danilenko S.A. (1992). Zeolites of the Komsomolsk pyrite deposit and their industrial significance. *Proc. Conf. “Natural zeolites of Russia: Geology, physico-chemical properties and application in industry and environmental protection”*. Vol. 1. Novosibirsk: Joint Institute of Geology, Geophysics and Mineralogy SB RAS, pp. 27–29. (In Russ.)

Deniskina N. D., Kalinin D. V., Kazantseva L. K. (1980). Noble opals, their synthesis and genesis in nature. Novosibirsk: Nauka, 64 p. (In Russ.)

Dmitriev D.A., Zhabin A.V. (2020). On the genesis of glauconite in sedimentary deposits of the Voronezh anticline. *Yevraziyskiy Soyuz Uchenykh*, 1(70), pp. 9–15. (In Russ.)

Evdokimova V. A., Karatsuba L. P., Lankin S. V. (2011). The change in the adsorption properties of clinoptilolite as a result of ion exchange of cations. *Perspektivnyye materialy*, 13, pp. 497–500. (In Russ.)

Ferreira L., Fonseca A.M., Botelho G., Aguiar C.A., Neves I.C. (2012). Antimicrobial activity of faujasite zeolites doped with silver. *Microporous Mesoporous Materials*, 160, pp. 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.05.006>

Ilyina O.N. (2023). Development of pavement structures using zeolite from the Tatarsko-Shatrashanskoye deposit. *Vestnik SibADI*, 20(6), pp. 798–807. (In Russ.) <https://doi.org/10.26518/2071-7296-2023-20-6-798-807>

Ilyinskaya O.N., Galeeva A.G., Yakovleva G.Yu., Glukhov M.S., Kolpakov A.I., Lopatin O.N. (2024). Organo-mineral preparation of probiotic bacteria. *Voprosy pitaniya = Problems of Nutrition*, 93(3), pp. 77–78. (In Russ.) <https://doi.org/10.33029/0042-8833-2024-93-3s-019>

Ilinskaya O., Galeeva A., Glukhov M., Kurdy W., Zelinikhin P., Kolpakov A., Yakovleva G., Lopatin O. (2024). New Design and Characteristics of Probiotics Immobilized on a Clinoptilolite-Containing Tuff. *Scientia Pharmaceutica*, 92, 46. <https://doi.org/10.3390/scipharm92030046>

Ilinskaya O.N., Galeeva A.G., Kharitonova M.A., A. I. Kolpakova, Glukhov M. S., Lopatin O. N. (2023). Probiotics on a Mineral Zeolite-Containing Carrier. *Microbiology*, 92(1), pp. 37–40. <https://doi.org/10.1134/S002626172360372X>

Islamova R.R., Yakovleva G. Yu., Tyurin A. N., Ilyinskaya O. N., Lopatin O. N. (2022). Zeolites of the Tatarsko-Shatrashanskoye deposit as carriers of model albumin for promising adsorption of therapeutic proteins. *Zapiski RMO (Proceedings of the Russian Mineralogical Society)*, 151(1), pp. 105–113. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S0869605522010063>

Itzel-Hernandez G., Hernandez M.A., Portillo R., Petranovskii V.P., Pestryakov A.N., Rubio E. (2018). Hierarchical structure of nanoporeosity of Mexican natural zeolites such as clinoptilolite. *Izvestiya Tomskogo*

politeknicheskogo universiteta. *Inzhiniring georesursov = Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*, 329(10), pp. 107–117. (In Russ.) DOI: 10.18799/24131830/2018/10/2110

Khojaewa V., Lopatin O., Zelenikhin P., Ilinskaya O. (2019). Zeolites as Carriers of Antitumor Ribonuclease Binase. *Frontiers in Pharmacology*, 10, 442. <https://doi.org/10.3389/fphar.2019.00442>

Khojaewa V., Zelenikhin P., Ilinskaya O., Lopatin O. (2019). Zeolites as carriers of antitumor ribonuclease binase. *Frontiers in Pharmacology*, 10(5), pp. 442–448. <https://doi.org/10.3389/fphar.2019.00442>

Kosovskaya A.G. (1975). Genetic types of zeolites of stratified formations. *Litologiya i poleznye iskopayemye*, 2, pp. 23–44. (In Russ.)

Masteru A., Kumar A., Maccarinelli G., Bonini S.A., Premoli M., Aria F., Gianocelli A., Memo M. (2019). Zeolite clinoptilolite: therapeutic virtues of an ancient mineral. *Molecules*, 24(8), 1517. <https://doi.org/10.3390/molecules24081517>

Naumov V.A. (1989). Optical determination of sedimentary rock components. A reference guide. Moscow: Nedra, 349 p. (In Russ.)

Nikashin K. I., Zorina S. O. (2021). Volcanogenic material in the Upper Jurassic-Lower Cretaceous deposits of the East of the Russian Plate and its sources. *Izvestiya of Saratov University. Earth Sciences*, 21(1), pp. 49–57. (In Russ.) <https://doi.org/10.18500/1819-7663-2021-21-1-49-57>

Pavelić K., Hadžija M., Bedrica L., Pavelić J., Đikić I., Katić M., ... Čolić M. (2001). Natural zeolite clinoptilolite: new adjuvant in anticancer therapy. *Journal of Molecular Medicine*, 78(12), pp. 708–720. <https://doi.org/10.1007/s001090000176>

Pavelić K., Katić M., Sverko V., Marotti T., Bosnjak B., Balog T., Stojković R., Radacic M., Poljak-Blazi M. (2002). Immunostimulatory effect of natural clinoptilolite as a possible mechanism of its antimetastatic activity. *Journal of Cancer Research and Clinical Oncology*, 128(1), pp. 37–44. <https://doi.org/10.1007/s00432-001-0301-6>

Pavelić S.K., Medica J.S., Gumbarević D., Filošević A., Pržulj N., Pavelić K. (2018). Critical Review on Zeolite Clinoptilolite Safety and Medical Applications in vivo. *Frontiers in Pharmacology*, 9, 1350. <https://doi.org/10.3389/fphar.2018.01350>

Pekov I.V., Podlesny A.S. (2004). Mineralogy of the Kukisvumchorr deposit (alkaline pegmatites and hydrothermalites). The Ecost Association. Mineralogical Almanac, issue 7. Moscow: Creative Association Earth, 176 p. (In Russ.)

Popova V.I., Kasatkina A.V., Popov V.A., Nikandrov S.N., Makagonov E.P., Kuznetsov A.M., Skoda R. (2020). Zeolite mineralization in pegmatites and late veins of the Vishnevogorsky alkaline carbonatite complex (Southern Urals). *Mineralogiya = Mineralogy*, 6(1), pp. 3–16. (In Russ.) <https://doi.org/10.35597/2313-545X-2020-6-1-1>

Savko A.D., Sviridov V.A. (2015). Late Cenozoic weathering crust of the Olym–Veduga–Devitsa interfluvium (Kursk and Voronezh regions). *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta = Bulletin of Voronezh State University*, 4, pp. 28–37. (In Russ.)

Savchenkov M.F. (2009). Zeolites of Siberia and the Far East: ecological and hygienic aspects. *Sibirskiy meditsinskiy zhurnal*, 2, pp. 15–18. (In Russ.)

Sharafiev D. R., Khatsrinov A. I. (2016). Analysis of consumer properties of natural zeolites in the CIS countries. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 19(12), pp. 95–98. (In Russ.)

Tyurin A.N. (2003). Mineralogical and lithological characteristics of zeolite-bearing rocks of the Tatarsko-Shatrashansky deposit. Cand. geol. and min. sci. diss. Kazan: Kazan State University, 209 p. (In Russ.)

Tyurin A.N., Bakhtin A.I., Gafurov S.Z. (2018). Zeolite-bearing rocks of Tatarstan and their role in the development of the mineral resource base of the republic. *Georesursy = Georesources*, pp. 2–10. (In Russ.) <https://doi.org/10.18599/grs.2018.1>

Vasilyeva S.Yu. (2014). Equilibrium sorption of α -tocopherol on modified clinoptilolite. Cand. chem. sci. diss. Voronezh: Voronezh State University, 137 p. (In Russ.)

Yurkov V.V. (2007). The effect of modification on the electrical conductivity and ion exchange properties of clinoptilolite. *Cand. phys. and math. sci. diss.* Blagoveshchensk: Blagoveshchensk State Pedagogical University, 139 p. (In Russ.)

Yapaskurt O.V. (2008). Genetic mineralogy and stadal analysis of sedimentary rock and ore formation processes. A study guide. Moscow: ESLAN, 356 p. (In Russ.)

Zelenikhin P.V., Galeeva A.G., Islamova R.R., Lopatin O.N., Yarullin R.S., Ilyinskaya O.N. (2023). Hybrid organomineral carriers for therapeutic proteins. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*, 49(2), pp. 178–187. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S013234232020239>

Zorina S.O., Khabiryayev L.S., Afanasyeva N.I., Sekerina N.V., Petrovsky I.A., Galiullin B.M., Morozov V.P., Yaskin A.A. (2018). Lithostratigraphy, geochemistry and conditions of formation of Upper Cretaceous sediments of the Mezino-Lapshinovka section (east of the Russian Plate). *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, 160(3), pp. 484–499. (In Russ.)

Zorina S.O., Afanasyeva N.I., Zhabin A.V. (2012). Traces of pyroclastics in the Santon-Campanian deposits of the Vishnevoye section (Middle Volga region). *Litosfera = Lithosphere (Russia)*, 3, pp. 3–13. (In Russ.)

Zorina S.O., Nikashin K.I., Sokerin M.Yu. (2020). Geochemical indicators of “camouflaged” pyroclastics in Upper Jurassic-Lower Cretaceous deposits of the East of the Russian Plate. *Doklady Earth Sciences*, 493(2), pp. 46–50. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S2686739720080228>

About the Authors

Mikhail S. Glukhov – PhD (Geology and Mineralogy), researcher, Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences; Associate Professor of the Department of Regional Geology and Mineral Resources, Institute of Geology and Oil and Gas Technologies, Senior Researcher at the Research Laboratory of Biosynthesis and Bioengineering of Enzymes, Institute of Fundamental Medicine and Biology, Kazan (Volga Region) Federal University

15 Academician Vonsovsky st., Yekaterinburg, 620110, Russian Federation

e-mail: Glukhov@igg.uran.ru

Oleg N. Lopatin – Dr. Sci. (Geology and Mineralogy) (Associate Professor), Professor of the Department of Mineralogy and Lithology at the Institute of Geology and Oil and Gas Technologies, Kazan (Volga Region) Federal University

4/5 Kremlevskaya st., Kazan, 420111, Russian Federation

e-mail: oleg.lopatin@kpfu.ru

Olga N. Ilinskaya – Dr. Sci. (Biology), Professor, Head of the Department of Microbiology at the Institute of Fundamental Medicine and Biology, Kazan (Volga Region) Federal University

18 Kremlevskaya str., Kazan, 420008, Russia

e-mail: ilinskaya_kfu@mail.ru

Oleg P. Shilovsky – PhD (Geology and Mineralogy), Associate Professor at the Department of Regional Geology and Mineral Resources, Institute of Geology and Petroleum Technologies, Kazan Federal University

4/5 Kremlevskaya st., Kazan, 420111, Russian Federation

e-mail: biarmiceras@gmail.com

Manuscript received 17 December 2024;

Accepted 1 October 2025; Published 30 March 2026

© 2026 The Authors. This article is published in open access under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)