

УДК 550.842

## УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ОТЛОЖЕНИЙ УРЖУМСКОГО ЯРУСА ПО ДАННЫМ ЭПР

*Н.Г. Нургалиева, Н.М. Хасанова, Р.Р. Габдрахманов*

### Аннотация

В статье представлены данные ЭПР-спектроскопии, полученные для отложений уржумского яруса опорного разреза Черемушка и рассмотренные в свете региональной литолого-геохимической эволюции осадконакопления в уржумский век.

**Ключевые слова:** уржумский ярус, данные ЭПР, эвапоритовые обстановки.

---

### Введение

Пермские отложения являются одним из постоянных объектов исследований при изучении различных вопросов геологической истории, генезиса осадков, палеогеографических изменений, эволюции палеоклимата и т. п. Это связано с высокой степенью доступности этих отложений для исследований и их уникальным пространственно-временным положением в Фанерозойской истории Земли: пермские отложения завершают палеозой, в это время достигается максимальная континентальная агломерация (Пангея), формируются мощные Эймешанские базальты и Сибирские траппы, активно существует Палеотетис и раскрывается Неотетис, происходит интенсивная аридизация климата и образование большого числа эндемичных палеобассейнов осадконакопления.

Уржумские отложения слагают верхнюю часть Биармийского отдела перми. Они вскрываются в ряде обнажений на реках Вятка, Волга, Кама и содержат литолого-стратиграфическую летопись многих интересных геологических процессов, связанных с движением фаций, изменением палеоклимата и т. п.

Эти процессы реконструируются по данным, полученным различными методами, в первую очередь палеонтологическим. По уржумским отложениям известны также данные измерений магнитных свойств, данные рентгенодифрактометрии (глинистые минералы), данные геохимии по талассофильным и теллуροфильным элементам (спектральный анализ) и данные, полученные методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) (р. Вятка).

В настоящей работе представлены новые данные ЭПР-спектроскопии по одному из опорных волжских обнажений (разрез Черемушка), которые могут быть полезны для дальнейшего выявления региональных черт в обстановках осадконакопления в начале татарского века.

### Литолого-стратиграфическая характеристика разреза Черемушка

Разрез уржумских отложений, вскрывающийся в овраге Черемушка, является опорным для всей обширной территории Среднего Поволжья. Оврагу придан статус геологического памятника природы [1].

Уржумский горизонт получил статус яруса и вместе с казанским ярусом включен в Биармийский отдел (Постановление Бюро МСК от 8 апреля 2005 г.). Уржумский ярус сопоставляется с вордским ярусом Гваделупского отдела Пермской системы Международной стратиграфической шкалы.

Выделенные А.К. Гусевым региональные маркирующие горизонты, основанные на руководящих комплексах неморских двустворчатых моллюсков, стали основой стратиграфических схем, разрабатываемых для пермской красноцветной формации во второй половине XX в. [2, 3].

Описание разреза уржумского яруса начинается в тальвеге оврага Черемушка на абсолютной отметке около 100 м. Здесь в правом борту на неровной размытой поверхности светло-серых доломитов «переходной» пачки казанского яруса снизу вверх залегают сулицкая и ишеевская свиты. Литологическая и фаунистическая характеристика этих отложений дана в [1] и использована на рис. 1. Из этих отложений были отобраны образцы для исследования методом ЭПР (рис. 1).

Граница между сулицкой и ишеевской свитами проводится на биостратиграфической основе по подошве пачки «зеленых глин» по первому появлению неморских двустворок в уржумском ярусе оврага Черемушка [4]. Эта ранняя уржумская ассоциация представлена видами *Palaeomutela olgae* Gus., *Prilukiella* sp., *Anadontella volgensis* (Gus.), входящими в комплекс руководящих видов уржумского яруса.

По данным палеомагнитных исследований [5] установлено, что основным носителем естественной остаточной намагниченности является тонкодисперсный гематит, определяющий красноватую окраску толщи уржумского яруса. Отмечается граница между зоной геомагнитного поля обратной полярности (сулицкая свита и нижняя часть ишеевской свиты) и зоной пород с прямой и обратной полярностью  $J_n$ , чередующимися в разрезе в виде интервалов («микронзон») мощностью от 1 до 8 м. Эта зона завершает интервал обратной полярности геомагнитного поля – зону Киама.

### Характеристика актуальных парамагнитных меток пород разреза Черемушки

Объектами изучения в литологии методом ЭПР являются изоморфные ионы элементов переходных групп, электронно-дырочные центры, свободные радикалы, ион-радикалы. Эти системы называют парамагнитными центрами или парамагнитными метками. Решение литологических задач с помощью ЭПР основано на количественных и кристаллохимических характеристиках парамагнитных элементов-примесей в минералах, изучении их вариаций по площади и разрезу.

В настоящей работе выявлены следующие актуальные парамагнитные метки пород разреза Черемушка: ионы  $Mn^{2+}$  в карбонатах; ионы  $Fe^{3+}$  в карбонатах и терригенной части; ион-радикалы  $SO_2^-$ ,  $SO_3^-$ ,  $CO_3^{3-}$  в карбонатах; радиационные  $E'$ -центры, обусловленные терригенной и вулканогенной компонентой.

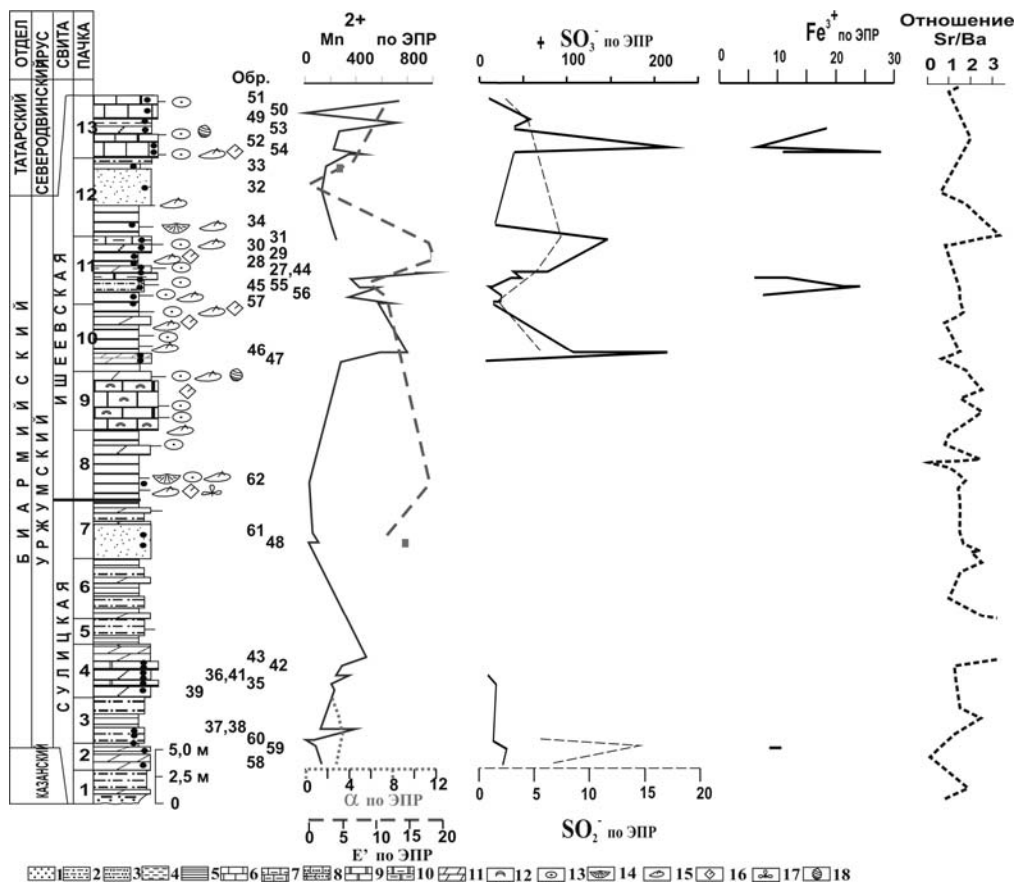


Рис. 1. Вариации парамагнитных меток по разрезу. Условные обозначения: 1 – песчаники, 2 – алевролиты, 3 – алевролиты и песчаники, 4 – алевролиты и глины, 5 – глины, 6 – известняки, 7 – известняки глинистые, 8 – известняки песчаные, 9 – доломиты, 10 – доломиты глинистые, 11 – мергели, 12 – строматолиты, 13 – остракоды неморские, 14 – конхостраки, 15 – двустворки неморские, 16 – чешуя рыб, 17 – остатки растений, 18 – харовые водоросли

**Ионы  $Mn^{2+}$  (23 °C) в карбонатной породе.** В истертом образце известняка в диапазоне магнитного поля 2850–3750 Гс на частоте  $\nu = 9.2$  ГГц наблюдается спектр ЭПР  $Mn^{2+}$  (рис. 2) в кальците, состоящий из шести интенсивных линий сверхтонкой структуры ( $I = 5/2$ ) электронного спинового перехода ( $-1/2 \rightarrow 1/2$ ). Этот спектр усложнен присутствием большого количества менее интенсивных линий остальных электронных и ядерных спиновых переходов.

В доломитах наблюдается более сложный спектр ЭПР  $Mn^{2+}$  (рис. 3) за счет суперпозиции двух спектров  $Mn^{2+}$  в позициях  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  и большей анизотропии спектра  $Mn^{2+}$  в позиции  $Mg^{2+}$ . Мерой относительной заселенности позиций  $Ca^{2+}$  ( $I_2$ ) и  $Mg^{2+}$  ( $I_1$ ) примесными ионами  $Mn^{2+}$  в доломите является отношение  $\alpha = 15 I_1/I_2$ .

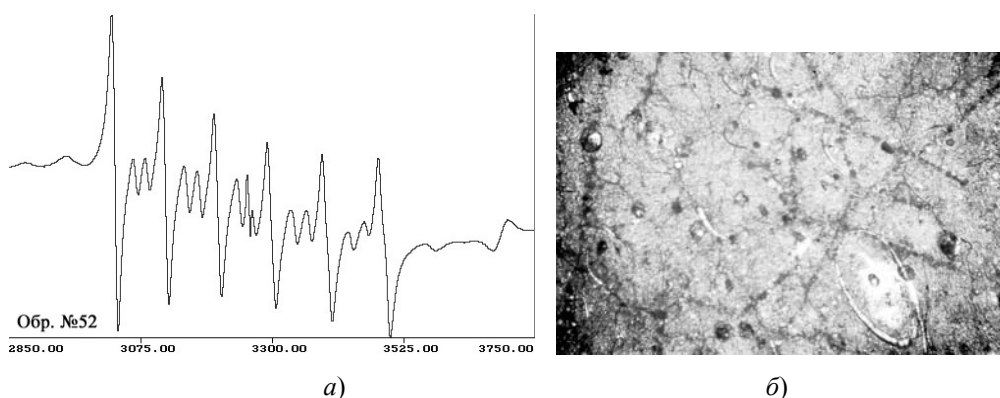


Рис. 2. *а)* спектр ЭПР в области  $Mn^{2+}$  (кальцит), пачка 13; *б)* фото шлифа данного образца (мергель известковый с органогенными остатками) при одном николе (длина поля шлифа соответствует 2 мм)

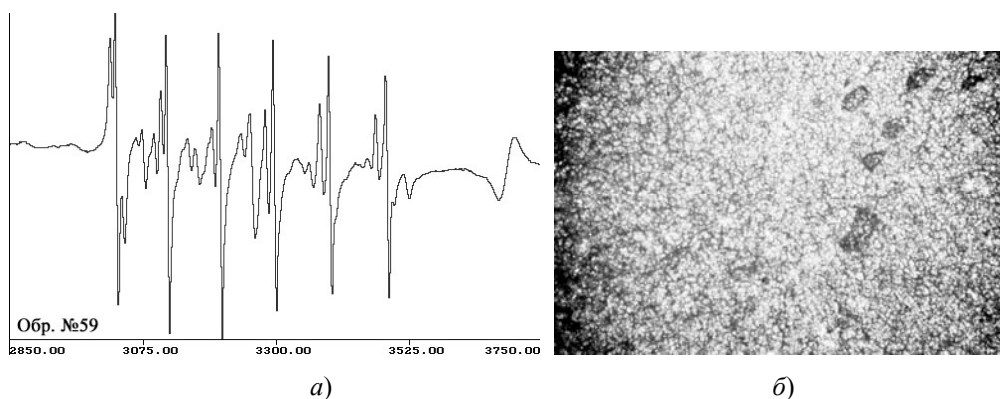


Рис. 3. *а)* спектр ЭПР в области  $Mn^{2+}$ , пачка 2; *б)* фото шлифа данного образца (доломит пелитоморфный с ихнитолитами) при одном николе (длина поля шлифа соответствует 2 мм)

Для измерения общей концентрации  $Mn^{2+}$  в карбонатной части породы использовалась первая слабополевая линия секстета сверхтонкой структуры  $I_{Mn}$ , поскольку в этой области наблюдаются только сигналы  $Mn^{2+}$  от кальцита и доломита и отсутствуют линии спектров от других парамагнитных центров. Измерение проводится по площади линий поглощения  $S_{Mn}$  (двойное интегрирование линии первой производной сигнала ЭПР) или по величине интенсивности  $I_{Mn}$ . Мерой концентрации ионов  $Mn^{2+}$  в карбонатной части является величина:

$$K_{Mn} = S_{Mn} / (P_{обр} \cdot S_{эт}),$$

где  $P_{обр}$  – масса изучаемой навески горной породы,  $S_{эт}$  – площадь линии поглощения ЭПР эталона ( $Cr^{3+}$  в  $Al_2O_3$ ).

**Ионы  $Fe^{3+}$  (23 °С) в породе** регистрируются в виде характерных линий спектра ионов  $Fe^{3+}$  в карбонатной части порошка в диапазоне 410–630 Гс для кальцита (рис. 4). В диапазоне 1300–1600 Гс регистрируется  $Fe^{3+}$  в  $SiO_2$  в терригенных породах (рис. 5).

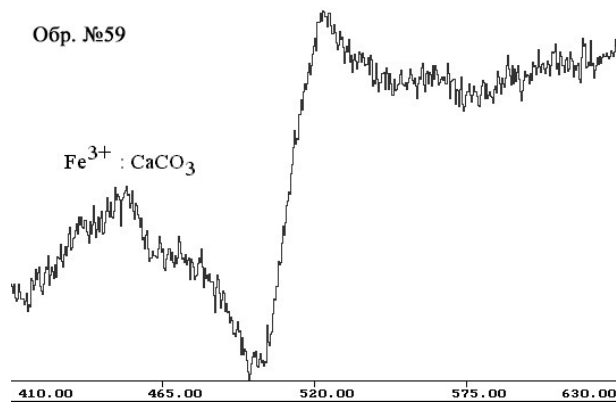
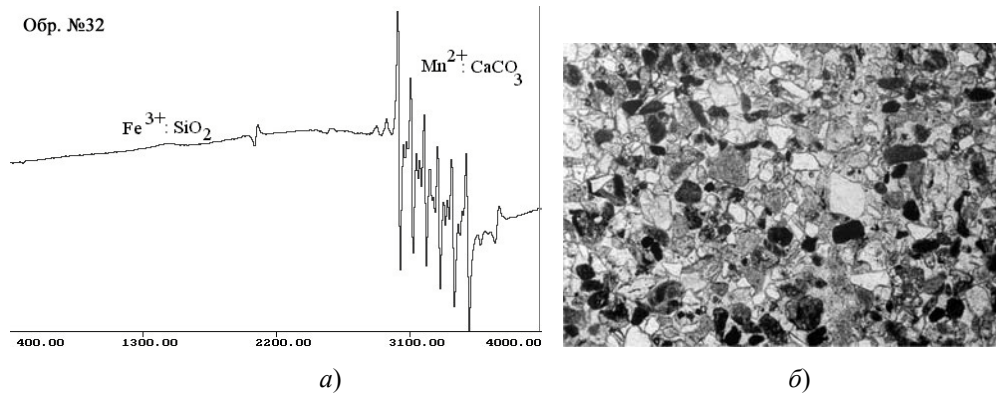
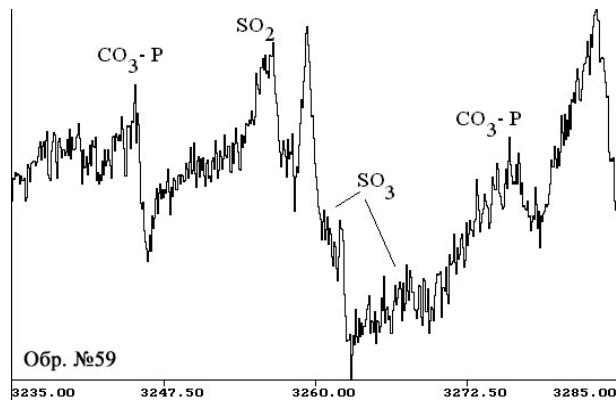
Рис. 4. Спектр ЭПР в области  $\text{Fe}^{3+}$ , пачка 2Рис. 5. *a*) спектр ЭПР ( $\text{Fe}^{3+}$  в терригенной части), пачка 12; *б*) фото шлифа данного образца (песчаник мелкозернистый граувакковый известковистый) при одном никеле (длина поля шлифа соответствует 2 мм)

Рис. 6. Спектр ЭПР в области сульфат- и карбонат-радикалов, пачка 2

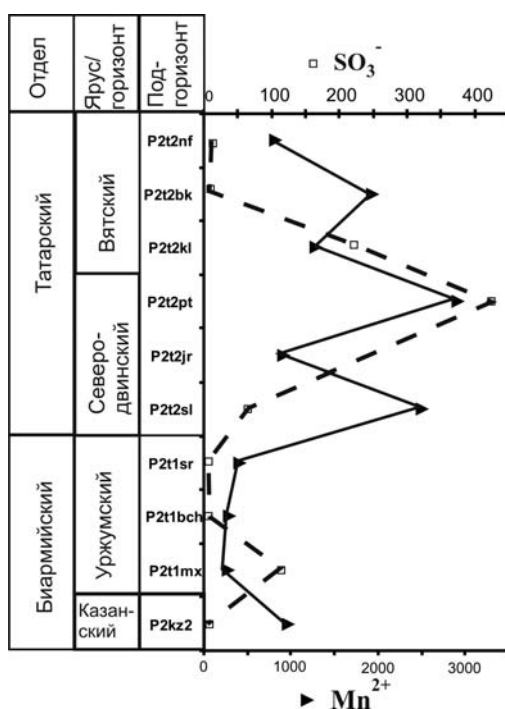


Рис. 7. Сводная диаграмма по средним значениям  $Mn^{2+}$ ,  $SO_3^-$  по подгоризонтам в вятских обнажениях Шихово, Рожки, Воробьи, Сырьяны, Юрпалово, Путятино [6]

Наличие сигнала ЭПР эталонного вещества  $Cr^{3+}$  в  $Al_2O_3$  в слабополевой области магнитного поля позволяет оценивать концентрацию ионов железа. В качестве меры концентрации ионов  $Fe^{3+}$  в кальцитовой и доломитовой части породы выбрана величина (в относительных единицах):

$$K_{Fe} = I_{Fe} / (P_{обр} \cdot I_{ЭТ})$$

где  $I_{Fe}$  – интенсивность ЭПР ионов  $Fe^{3+}$ ,  $P_{обр}$  – масса изучаемого порошка образца,  $I_{ЭТ}$  – интенсивность сигнала ЭПР эталонного вещества ( $Cr^{3+}$  в  $Al_2O_3$ ).

Наряду со спектрами примесных ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  в карбонатной части горной породы наблюдаются при комнатной температуре спектры ЭПР ион-радикалов (рис. 6, 7) –  $SO_2^-$ ,  $SO_3^-$ ,  $CO_3^{3-}$  – радикалы, изоэлектронные с  $SO_3^-$ . Эти спектры используются для оценки гидрохимического режима кристаллизации карбонатных отложений.

Одним из радиационных центров, фиксирующих наличие в породе минералов группы кварца, является E'-центр ( $g = 2.0005$ ) (рис. 8), обусловленный как терригенной, так и вулканогенной компонентами первичных осадочных толщ, приводящими к аномальному изменению спектров термоактивированных пород.

### Вариации парамагнитных меток по разрезу

ЭПР-спектроскопия образцов позволила выявить литолого-геохимическую неоднородность изучаемого разреза, выражающуюся в виде характерных спектральных сигнатур пачек разреза (рис. 2–6, 8) и вариаций их количественных характеристик (рис. 1).

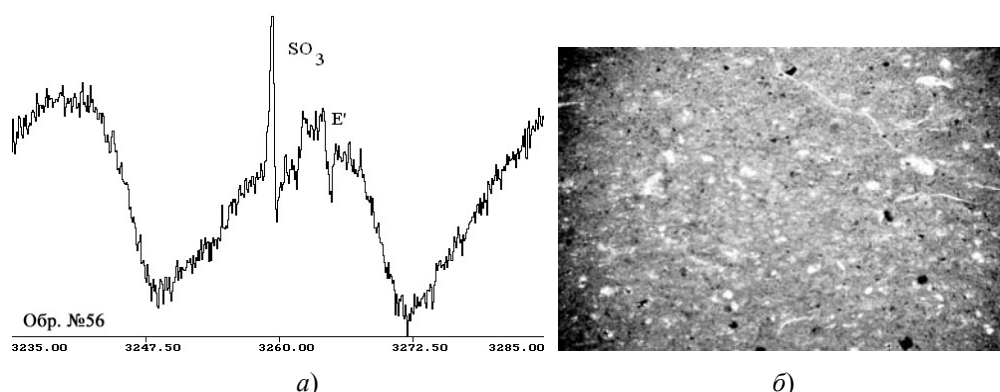


Рис. 8. *а*) спектр ЭПР в области сульфат-радикалов и E'-центров, пачка 11; *б*) фото шлифа данного образца (мергель известковый) при одном никеле (длина поля соответствует 2 мм)

Полученные спектры ЭПР указывают на повышенную магнизиальность и соленость вод бассейна во время формирования сулицкой свиты и увеличение влияния терригенного сноса на осадконакопление (ферримангнетики, марганец) во время формирования ишеевской свиты.

Сулицкая свита накапливалась преимущественно в условиях повышенной магнизиальности и солености в эвапоритовой обстановке (по высоким значениям  $\alpha$  и сульфат-радикалов). Ишеевская свита накапливалась в условиях усиления влияния сноса терригенного материала в бассейн седиментации (на это указывают E'-центры в кварце, Fe<sup>3+</sup> в кластике и карбонатах), при этом в бассейне сохранялась высокая соленость (сульфат-радикалы). Усиление влияния суши на режим осадконакопления в ишеевское время подчеркивается повышением содержания Mn<sup>2+</sup>.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными по вариациям отношения Sr/Ba [1], увеличение которого указывает на повышение солености бассейна осадконакопления.

Сильно выраженный эвапоритовый режим в сулицкое время объясняет бедность палеонтологических остатков в соответствующих отложениях. Характерной особенностью является отсутствие остракод [1]. Повышенная соленость и магнизиальность бассейна осадконакопления оказались неблагоприятными условиями для существования этих ракообразных, которые, в общем-то, известны своей неприхотливостью. В ишеевское время этот режим ослаб – комплекс остракод насчитывает уже около 30 видов, относящихся к 6 родам [1].

Представленные данные подтверждают, что начало уржумского века характеризовалось значительной аридизацией климата востока Восточно-Европейской платформы. Этот процесс сопровождался локализацией реликтовых казанских морских бассейнов в раннеуржумское время и их слиянием в аномально соленый уржумский бассейн, отличавшийся небольшими глубинами и повышенной соленостью.

Начиная с подошвы ишеевской свиты, сложение разреза и его геохимическая характеристика резко меняются: доломиты сменяются известняками, увеличивается доля глинистых и алевроито-песчаных разностей с повышенными со-

держаниями марганца, железа и бария [1]. Эти наблюдения указывают на дальнейший распад уржумского бассейна на отдельные остаточные водоемы. В позднеуржумское время отмечается активизация пресноводных терригенных стоков с суши, сокращавших площади реликтовых аномально соленых участков бассейна седиментации. Повышенное содержание марганца в известняках ишеевской свиты дает основание предположить, что в позднеуржумское время климат стал более влажным по сравнению с раннеуржумским временем при сохранении общего аридного характера климатических условий.

Полученные данные хорошо согласуются с вариациями изменений парамагнитных меток в татарских отложениях, обнажающихся на р. Вятке [6], где в уржумских отложениях установлены значения показателей  $Mn^{2+}$  и  $SO_3^-$  примерно одного порядка (рис. 7). На графике (рис. 7) значения метки  $Mn^{2+}$  существенно меньше в уржумских отложениях, чем в верхнеказанских и особенно в татарских отложениях. Это указывает на то, что эвапоритовый режим в уржумское время был наиболее сильным по сравнению с концом казанского века и началом татарского времени. Однако следует отметить, что гидрохимический режим уржумского века более сходен с режимом казанского века, нежели с режимом татарской эпохи. В течение последнего интервала фактор привноса терригенного материала, который уже обозначался в ишеевское время (рис. 1 – метки  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ), приобрел более мощное влияние на бассейн седиментации.

### Заключение

Новые данные по ЭПР-спектроскопии уржумских отложений по опорному разрезу Черемушки подтвердили последние представления о региональной литолого-геохимической эволюции территории Поволжья в течение уржумского века. Эта эволюция в основном сохранила тенденции казанского века (действительно подтверждается обоснованность объединения казанского и уржумского ярусов в единый Биармийский отдел), однако для нее уже характерны некоторые (ишеевская свита) черты тенденций татарской эпохи. Более детальное изучение парамагнитных меток в перспективе позволит перейти к вопросам их связи с пирокластическими реперами (событийная стратиграфия) и систематикой цикличности.

### Summary

*N.G. Nurgalieva, N.M. Khasanova, R.R. Gabdrakhmanov.* Conditions of Urzhumian Sediments Formation according to EPR Data.

The paper presents EPR data on rocks of Urzhumian stage in outcrop Cheremushka (the Volga river). These data have been discussed in the light of regional lithological and geochemical evolution of palaeoenvironments during Urzhumian.

**Key words:** Urzhumian stage, EPR data, evaporite environmens.

### Литература

1. Геология Приказанского района. Путеводитель по полигонам учебных геологических практик / Научн. ред. А.И. Шевелев. – Казань: Новое знание, 2007. – 208 с.



2. *Гусев А.К.* Биостратиграфия татарского яруса Горьковско-Казанского Поволжья по фауне пластинчатожаберных и брюхоногих моллюсков: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. – Казань, 1955. – 22 с.
3. *Гусев А.К.* Татарский ярус // Стратотипы и опорные разрезы Поволжья и Прикамья / Под ред. Н.К. Есауловой, В.Р. Лозовского. – Казань: Экоцентр, 1996. – С. 131–141.
4. *Гусев А.К.* Разрез нижнетатарского подъяруса у с. Печищи (овраг Черемушка) // Стратотипы и опорные разрезы верхней перми Приказанского района: Материалы к междунар. симпозиуму «Верхнепермские стратотипы Поволжья». – М.: ГЕОС, 1998. – С. 54–57.
5. *Буров Б.В., Жарков И.Я., Нурғалиев Д.К., Балабанов Ю.П., Борисов А.С., Ясонов П.Г.* Магнитостратиграфическая характеристика верхнепермских разрезов Поволжья и Прикамья // Стратотипы и опорные разрезы верхней перми Поволжья и Прикамья / Под ред. Н.К. Есауловой, В.Р. Лозовского. – Казань: Экоцентр, 1996. – С. 390–423.
6. *Нурғалиева Н.Г., Галеев А.А.* Исследование пород методом ЭПР // Стратотипический разрез татарского яруса на реке Вятке / Отв. ред. А.В. Гоманьков. – М.: ГЕОС, 2001 – С. 56–68.

Поступила в редакцию  
07.12.09

---

**Нурғалиева Нурия Гавазовна** – доктор геолого-минералогических наук, доцент кафедры геологии нефти и газа Казанского государственного университета.

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

**Хасанова Наиля Мидхатовна** – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории ФМА Казанского государственного университета.

**Габдрахманов Ринат Ришатович** – студент геологического факультета Казанского государственного университета.