

УДК 551.736+552.54+552.5.08:537.611.43:539.124

РИТМИЧНОСТЬ СТРОЕНИЯ КАРБОНАТНЫХ РАЗРЕЗОВ ПЕРМСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ТАТАРСТАНА, ВЫЯВЛЯЕМАЯ С ПОМОЩЬЮ МЕТОДА ЭПР

Ф.А. Муравьев

Аннотация

В данной работе рассматриваются возможности использования метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для литостратиграфического расчленения разрезов, сложенных преимущественно карбонатными породами. Показано, что вариации содержания парамагнитных центров карбонатных пород в отдельных разрезах и сводном разрезе пермских отложений отражают седиментационную ритмичность разного порядка. Изучен изотопный состав углерода и кислорода пермских карбонатных пород сводного разреза перми и дана его интерпретация, в целом подтверждающая выводы литологических и парамагнитных исследований. Высказывается мнение о целесообразности применения метода ЭПР при исследовании карбонатных осадочных пород.

Введение

Формирование осадочного чехла Татарстана в пермский период происходило на фоне активных тектонических процессов, региональных изменений климата. С этим связаны особенности палеогеографических и физико-химических условий в бассейне, выразившиеся в пестроте фациального и вещественного составов пермских отложений. Показателями физико-химических условий среды осадконакопления являются кристаллохимические особенности аутигенных минералов – кальцита и доломита, слагающих пласты карбонатных пород. В однородных или фаунистически «немых» карбонатных толщах для решения вопросов расчленения разрезов, выявления литогенетических особенностей возникает необходимость использовать геохимические методы, фиксирующие тонкие особенности состава карбонатных пород. К таким методам относится метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), примененный автором при изучении стратотипических и опорных разрезов пермских отложений Татарстана [1–5].

Метод ЭПР давно и успешно используется в геологии карбонатных пород при решении различных генетических вопросов [3, 4, 6–9 и др.]. Он позволяет фиксировать не только природу и валентные состояния изоморфных примесей в породообразующих минералах и идентифицировать на этой основе минеральный состав пород, но и оценивать накопленную ими радиационную дозу [10] и состояние рассеянного органического вещества в породе [4].

1. Объекты и методы исследований

Для исследования были отобраны образцы карбонатных пород из разрезов западной части Татарстана: верхнеказанского подъяруса средней перми у с. Печищи и уржумского яруса средней перми в овраг Черемушка, а также керновый материал скв. 1/97 Наб. Моркваши, вскрывшей ассельские и сакмарские отложения нижней перми и казанские отложения средней перми. Шаг опробования составил в среднем 0.5–1 м, что является оптимальным для выделения элементарных циклитов, которые в платформенных отложениях имеют мощность 5–15 м [11]. Карбонатные породы были изучены с помощью полевого описания, оптической микроскопии, метода ЭПР трехсантиметрового диапазона. Выборочно породы исследовались с помощью изотопных анализов $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^{13}\text{C}$, методика проведения которых описана в работе [12]. Для анализов отбирались образцы, не несущие следов гипергенных изменений. ЭПР-исследования пород проводились на портативном спектрометре ПС100.Х фирмы «СЗ» (г. Минск). Запись спектров ЭПР исходных и термообработанных образцов проводилась при комнатной температуре согласно методике, описанной в работах [1, 5].

Ранее проведенные [13 и др.] и авторские [4, 5] исследования пермских карбонатных пород западной части Татарстана свидетельствуют об отсутствии в них катагенетических преобразований. С другой стороны, сравнение спектроскопических признаков неизменных осадочных карбонатных пород с таковыми метаморфизованных карбонатных пород, а также гипергенных натечных карбонатов позволило выработать спектроскопические критерии первичного, седиментационно-диагенетического происхождения карбонатных пород [5]. Все это дает возможность использовать закономерные изменения парамагнитных признаков исследуемых пород для выявления седиментационной цикличности отложений.

2. Результаты и обсуждение

Ритмичное строение разрезов, сложенных преимущественно карбонатными отложениями, довольно отчетливо фиксируется по поведению изоморфных примесей, являющихся парамагнитными центрами (ПЦ) кальцита и доломита: Mn^{2+} , Fe^{3+} , SO_2^- , SO_3^- , ПЦ продуктов термообработки доломитов при 950°C – Cr_{950}^{3+} в MgO , а также свободных углеродных радикалов сингенетического органического вещества животного ряда, фиксируемых после нагрева образцов при 600°C – $\text{R}(\text{C}_{600})$. В наиболее «мористых» частях разреза происходит увеличение концентраций SO_2^- , SO_3^- -центров, органических радикалов $\text{R}(\text{C}_{600})$, а в доломитовых разрезах и Cr_{950}^{3+} , сопровождаемое уменьшением концентраций Mn^{2+} и Fe^{3+} . В отложениях, сформированных в опресненных условиях и содержащих терригенный материал, наблюдается противоположная картина. Впервые такая закономерность была установлена в классическом морском разрезе верхнеказанского подъяруса у с. Печищи [1, 2, 4, 5] (рис. 1), где по вариациям упомянутых парамагнитных центров выделяются четыре ритма, в целом соответствующие ритмам (слоям) местной стратиграфической схемы казанского яруса [14]. Эти же закономерности были установлены впоследствии и в других карбонатных разрезах не только пермских, но и девонских и каменноугольных отложений Татарстана.

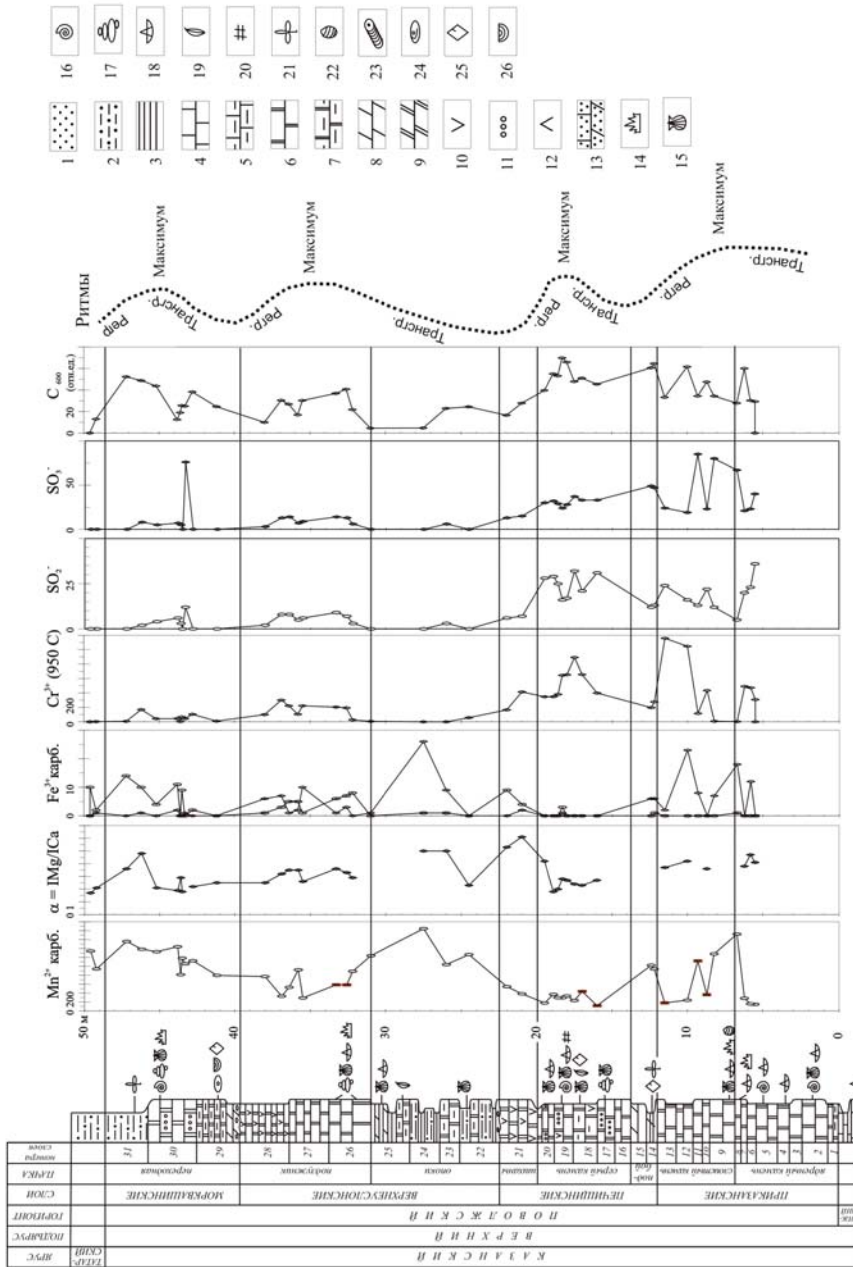


Рис. 1. Распределение концентраций ПЦ в стратотипе верхнеказанского подъяруса у с. Печнищи и выделяемая на этой основе ритмичность: 1 – песчанки, 2 – алевролиты, 3 – глины, 4 – известняки, 5 – известняки глинистые, 6 – доломиты, 7 – доломиты глинистые, 8 – мергели, 9 – мергели доломитовые, 10 – гипсы, огипсованность, 11 – оолиты, 12 – ангидриты, 13 – известняки и мергели алевролитистые, фауна: 14 – конодонты, 15 – двусторонки морские, 16 – фораминиферы, 17 – гастроподы, 18 – брахиоподы замковые, 19 – брахиоподы беззамковые, 20 – мшанки, 21 – остатки растений, 22 – харовые водоросли, 23 – криноидеи, 24 – остракоды морские, 25 – чешуя рыб, 26 – конхостраки

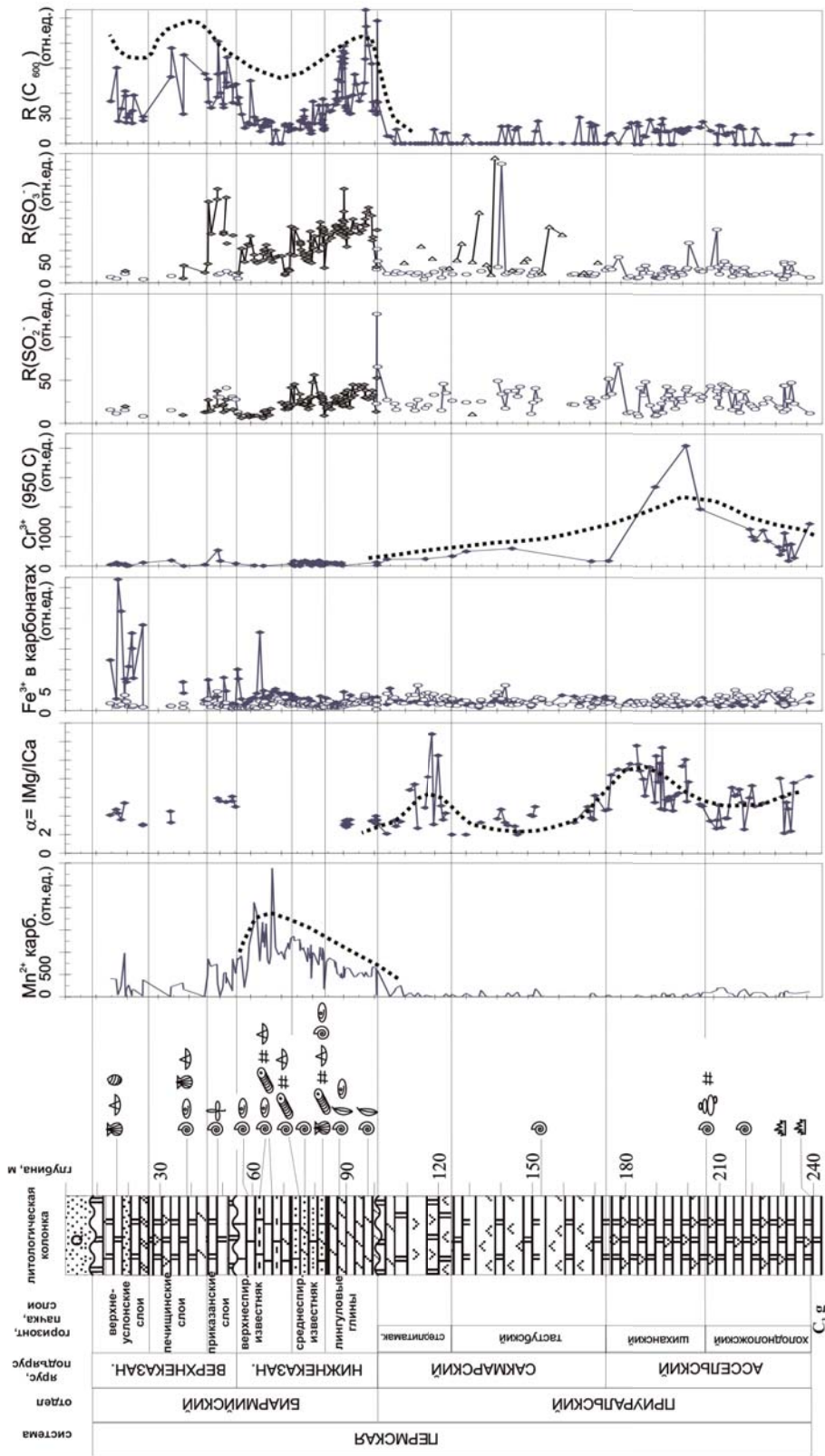


Рис. 2. Распределение концентраций ПЦ по разрезу скв. 1/97 Наб. Моркваши и выделяемая на этой основе ритмичность. Пунктирные кривые отражают ритмы разного порядка (пояснения – в тексте). Усл. обозн. см. на рис. 1

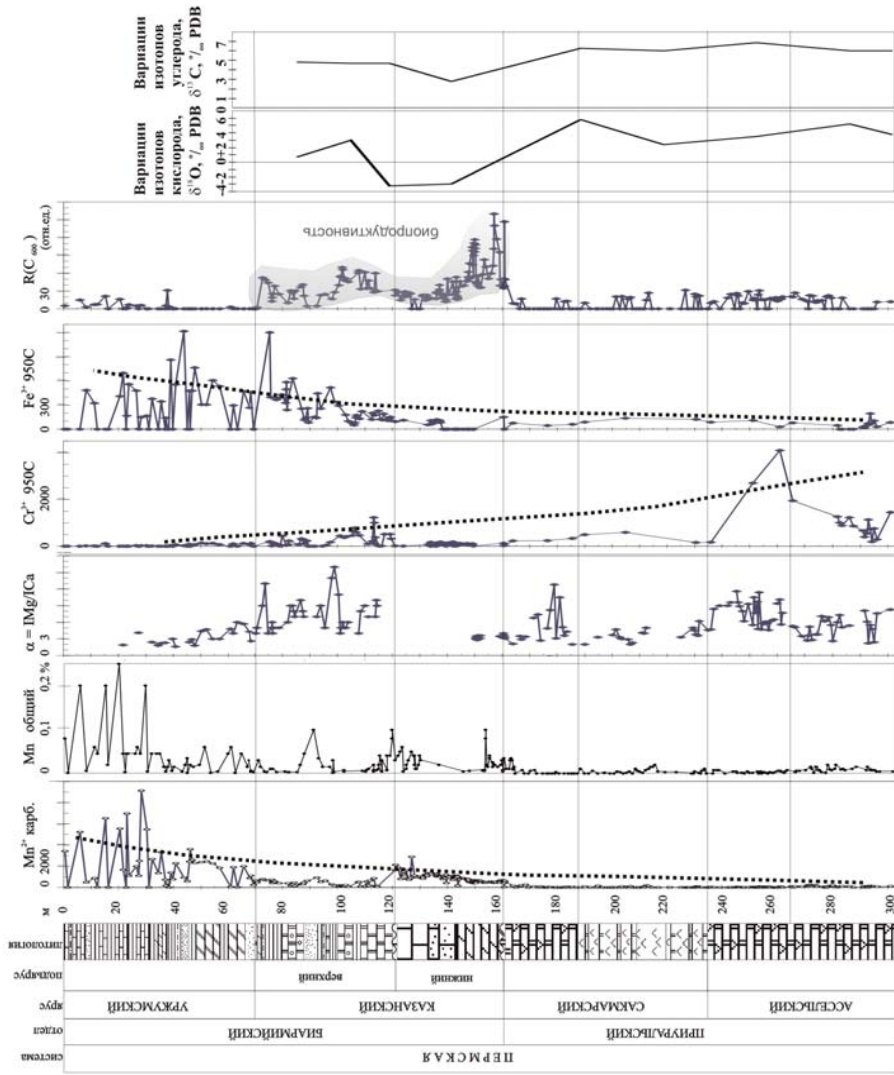


Рис. 3. Распределение концентраций ПЦ, изотопов кислорода и углерода в сводном разрезе пермских отложений запада Татарстана, отражающие общие тенденции геохимической эволюции пермского палеобассейна (пояснения – в тексте). Усл. обозн. см. на рис. 1

Разрез пермских отложений западной части Татарстана в значительной степени представлен карбонатными породами. На нижнепермской сульфатно-доломитовой толще ассельского и сакмарского ярусов общей мощностью 120–140 м со стратиграфическим несогласием залегают известняково-мергельные отложения нижнеказанского подъяруса мощностью 30–50 м и преимущественно доломитовые отложения верхнеказанского подъяруса средней перми мощностью 40–50 м (рис. 2, 3). Эти отложения перекрываются преимущественно красноцветными мергельно-глинистыми образованиями уржумского яруса средней перми мощностью до 70 м (рис. 3).

В разрезе скв. 1/97 Наб. Моркваша ритмичность нижнепермских сульфатно-доломитовых отложений фиксируется вариациями параметра α , характеризующего распределение Mn^{2+} по Са- и Mg-позициям доломита ($\alpha = 15 \cdot I_{Mn(Mg)} / I_{Mn(Ca)}$). Доломиты, ассоциирующие с ангидритом, имеют низкие значения параметра α (2–4), а гипсоносные доломиты – высокие (5–12) (рис. 2), что может быть связано с более высокими температурами вод палеобассейна и, соответственно, скоростями осаждения ангидрита [4]. Таким образом, в разрезе нижнепермских отложений данной скважины по параметру α выделяются два ритма, отражающие стадийность развития галогенеза и в целом соответствующие ассельскому и сакмарскому ярусам (рис. 2).

Перерыв в осадконакоплении между отложениями нижней и средней перми фиксируется резким увеличением концентраций Mn^{2+} в карбонатах, органических радикалов $R(C_{600})$, преобладанием кальцитовой минерализации (рис. 2). Породы пачки «лингуловых глин» обладают максимальными во всем пермском разрезе концентрациями органических радикалов животного ряда $R(C_{600})$, а также SO_2^- , SO_3^- -центров, что свидетельствует о высокой биопродуктивности бассейновых вод и влиянии органического вещества на создание восстановительных условий седименто- и диагенеза. В разрезе нижнеказанских отложений снизу вверх прослеживается постепенное увеличение концентраций Mn^{2+} и Fe^{3+} в кальците и параллельное уменьшение концентраций SO_2^- , SO_3^- -центров и свободных углеродных радикалов $R(C_{600})$ (рис. 2). Учитывая геохимическое поведение Mn в современных и древних бассейнах [15], а также то, что в пермских карбонатных породах изоморфный Mn^{2+} и по разрезу (рис. 3), и по латерали показывает прямую корреляцию с общим марганцем [5], следует утверждать, что эта тенденция отражает усиление опресняющего действия речного стока с Урала на процесс карбонатонакопления в западной части раннеказанского моря.

Перерыв между нижнеказанскими и верхнеказанскими отложениями также выражен, хотя и менее отчетливо, в поведении парамагнитных центров. В верхнеказанских породах резко уменьшаются содержания Mn^{2+} , преобладает доломитовая минерализация, показателями которой (наряду с сигналами ЭПР Mn^{2+}) являются параметр α и парамагнитные центры C_{1950}^{3+} (рис. 2).

Для западной части Татарстана автором из разрезов скв. 1/97 Наб. Моркваша (P_1 и P_2kz_1), с. Печищи (P_2kz_2) и овр. Черемушка (P_2ur) составлен сводный разрез пермских отложений (рис. 3). Вариации парамагнитных центров в отложениях этого разреза отражают наиболее общие тенденции геохимической эволюции пермского палеобассейна, или макроритмы. В пределах всего разреза

наблюдается антибатное поведение Cr/(Mn, Fe), связанное с их разными геохимическими свойствами и источниками поступления в бассейн [15]. Если для марганца и железа основным источником поступления в бассейновые осадки является суша, а именно, речной сток, то хром поступает в осадки, очевидно, непосредственно из морской воды. Закономерное увеличение содержания изоморфных марганца и железа и уменьшение содержания хрома вверх по разрезу (рис. 3) отвечают фациальной изменчивости отложений от морских к континентальным и отражают общую, унаследованную от карбона тенденцию к обмелению и сокращению размеров пермского моря, усилению терригенного стока и превращению во внутриконтинентальный бассейн. Вариации содержания в породах сингенетического органического вещества $R(C_{600})$ показывают, что наилучшие условия для биогенного карбонатакопления существовали в казанский век, особенно в его первую половину (рис. 3). Раннепермская эпоха была временем господства эвапоритовых условий осадконакопления, в целом неблагоприятных для развития биоты. В пользу этого свидетельствуют также отношения изотопов кислорода $\delta^{18}O$ и углерода $\delta^{13}C$ (рис. 3): их значения высоки в нижнепермских отложениях (около +4 и +6‰ соответственно) (испарение) и понижаются в казанских отложениях (-3.2 и +2.8‰ соответственно) (опреснение, биогенная седиментация).

Таким образом, в геологических разрезах, сложенных преимущественно карбонатными осадочными породами, парамагнитные исследования являются вполне самостоятельным методом. Они позволяют идентифицировать минеральный и микропримесный составы карбонатных пород, степень их преобразования, состояние и природу рассеянного органического вещества и на этой основе высказывать суждение об условиях формирования. Метод ЭПР может служить дополнением к традиционным методам в целях литостратиграфического расчленения разрезов, выявления литогенетических и геохимических особенностей пород.

Summary

F.A. Muraviev. Rhythmic construction of the Permian carbonate sections of Tatarstan, revealed by means of EPR method.

In this paper, it is considered the possibility to use of electron paramagnetic resonance (EPR) method in purpose of lithostratigraphic subdivision of presumably carbonate sedimentary sections. Variations of content of carbonate rocks' paramagnetic centres reflect the sedimentary cyclicity of a different scale. The ^{13}C and ^{18}O isotopes of carbonate rocks of general Permian section were studied and interpreted, and these results confirm the lithological and paramagnetic findings. It is shown practicability of applying the EPR method at study of carbonate sedimentary rocks.

Литература

1. *Муравьев Ф.А., Булка Г.Р., Винокуров В.М. и др.* Типоморфизм маркирующих горизонтов пермских отложений Республики Татарстан по данным ЭПР // Верхнепермские стратотипы Поволжья: Докл. междунар. симп., Казань, 28 июля – 4 авг. 1998 г. – М., 1999. – С. 275–282.

2. *Муравьев Ф.А., Булка Г.Р., Винокуров В.М. и др.* Парамагнитные исследования пермских отложений Приказанского района // Геология и современность: Тез. докл. юбилейной конф., Казань, 27–28 мая 1999 г. – Казань, 1999. – С. 100.
3. *Муравьев Ф.А., Винокуров В.М., Галеев А.А. и др.* Распределение Mn по катионным позициям доломита нижнепермских сульфатно-карбонатных отложений Татарстана как показатель фациальных условий // Литология и нефтегазоносность карбонатных отложений: Материалы 2-го всерос. литологического совещания. – Сыктывкар, 2001. – С. 62–63.
4. *Муравьев Ф.А., Винокуров В.М., Галеев А.А. и др.* Парамагнетизм и природа рассеянного органического вещества в пермских отложениях Татарстана // Георесурсы. – 2006. – № 2. – С. 40–45.
5. *Муравьев Ф.А.* Литолого-минералогическая характеристика пермских маркирующих карбонатных горизонтов РТ: Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. – Казань, 2007. – 24 с.
6. *Вотьяков С.Л., Козлов В.И., Алферов А.А. и др.* Спектроскопия карбонатных отложений стратотипа рифея Южного Урала. – Уфа: БНЦ УрО АН СССР, 1991. – 70 с.
7. *Тимесков В.А., Крутиков В.Ф.* Проблема формирования верхнепермских доломитов РТ и возможности ее решения с помощью метода ЭПР // Верхнепермские стратотипы Поволжья: Докл. междунар. симп. – Казань, 1999. – С. 324–330.
8. *Bulka G.R., Nizamutdinov N.M., Mukhutdinova N.G. et al.* EPR Probes in Sedimentary Rocks: The Features of Mn²⁺ and Free Radicals Distribution in the Permian Formation in Tartarstan // Appl. Magn. Reson. – 1991. – V. 2. – P. 107–115.
9. *Lumsden D.N., Lloyd R.V.* Mn (II) partitioning between calcium and magnesium sites in studies of dolomite origin // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1984. – V. 48. – P. 1861–1865.
10. *Ikeya M.* New Applications of Electron Spin Resonance- Dating, Dosimetry and Microscopy // World Scientific. – Singapore, 1993. – 509 p.
11. *Карагодин Ю.Н.* Основы литмологии. – Новосибирск: Наука, 1989. – 273 с.
12. *Нурғалиева Н.Г.* Изотопные соотношения кислорода и углерода в пермских разрезах востока Русской плиты // Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. – 2005. – Т. 147, кн. 3. – С. 37–48.
13. *Кринари Г.А.* Седиментационная цикличность и вопросы дробной стратификации // Стратотипы и опорные разрезы верхней перми Приказанского района: Материалы к междунар. симп. «Верхнепермские стратотипы Поволжья». – М.: Геос, 1998. – С. 76–79.
14. *Солодухо М.Г., Тихвинская Е.И.* Обоснование подразделения казанского яруса на горизонты // Материалы по стратиграфии верхней перми на территории СССР. – Казань, 1977. – С. 187–219.
15. *Murray J.W., Spell B., Paul B.* The contrasting geochemistry of manganese and chromium in the eastern tropical Pacific Ocean // Wong C.S. et al. Trace metals in seawater. – N. Y.: Plenum Press, 1983. – P. 643–669.

Поступила в редакцию
17.05.07

Муравьев Федор Александрович – старший преподаватель кафедры общей геологии и гидрогеологии Казанского государственного университета.
E-mail: fedor.mouraviev@ksu.ru