

ГЕОХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КАЗАНСКИХ ЭВАПОРИТОВЫХ ПОРОД НА ВОСТОКЕ РУССКОЙ ПЛИТЫ

Приведены результаты геохимических исследований пород Сюкеевского месторождения гипса, расположенного на востоке Русской плиты. Выполненные впервые рентгенофлуоресцентные и атомно-эмиссионные спектральные анализы позволили дополнить данные по условиям образования и вторичным изменениям эвапоритов.

Ключевые слова: геохимия, осадочный бассейн, эвапориты, Сюкеевское месторождение, казанский ярус, гипс, доломит.

Введение

Эвапориты известны во всех геологических подразделениях, а многие из них ассоциируют с нефтегазоносными толщами. Наиболее продуктивным периодом галогенеза является пермский, для которого характерна огромная площадь развития солеродных бассейнов и большая мощность эвапоритовых отложений (Жарков, 1978). Одним из примеров соленакопления в среднепермскую эпоху является Сюкеевское месторождение гипса на востоке Русской плиты. Геологическое строение, литология, палеогеография, минералогия отложений пермской эвапоритовой формации данного региона описаны неоднократно (Миропольский, 1976; Игнатъев, 1976 и др.), а геохимическая информация встречается редко (Нургалиева, 2005; Сунгатуллин, 2005 и др.) и посвящена преимущественно карбонатам пород.

Не вызывает сомнения, что изучение геохимии и литохимии (составная часть геохимии, изучающая осадочные породы) эвапоритов способствует более полному пониманию процессов осадконакопления в солеродных бассейнах. При этом необходимо учитывать и практическую ценность эвапоритов как источника полезных ископаемых, в частности, гипсового сырья.

Краткие сведения об объекте исследования

Сюкеевское месторождение гипса расположено на правом берегу р. Волга, в 70 км южнее г. Казань. В 30-50-е годы прошлого века месторождение разрабатывалось с помощью штолен (Сунгатуллин и др., 2011). В 2008-2009 гг. ОАО «Татнефть» проведена доразведка и изучение гидрогеологических условий месторождения. В настоящее время здесь проходятся новые штольни для завода по производству гипсовых строительных материалов.

Сюкеевское месторождение приурочено к отложениям верхнего подъяруса казанского яруса биармийского (среднего) отдела пермской системы (Рис. 1). Верхнеказанские отложения состоят из гипсов и доломитов с редкими прослоями мергелей (Рис. 2). Два продуктивных пласта гипса на Сюкеевском месторождении приурочены к печищенской и верхнеуслонской толщам (Рис. 1).

Методика и основные результаты исследования

Для геохимических исследований из керна скважин отобраны карбонаты и сульфаты. Определение содержаний макрокомпонентов производилось авторами с помощью

рентгенофлуоресцентного анализа на установке Bruker Ranger S2 по методике нестандартного анализа, основанной на универсальной калибровке с коррекцией матричных эф-

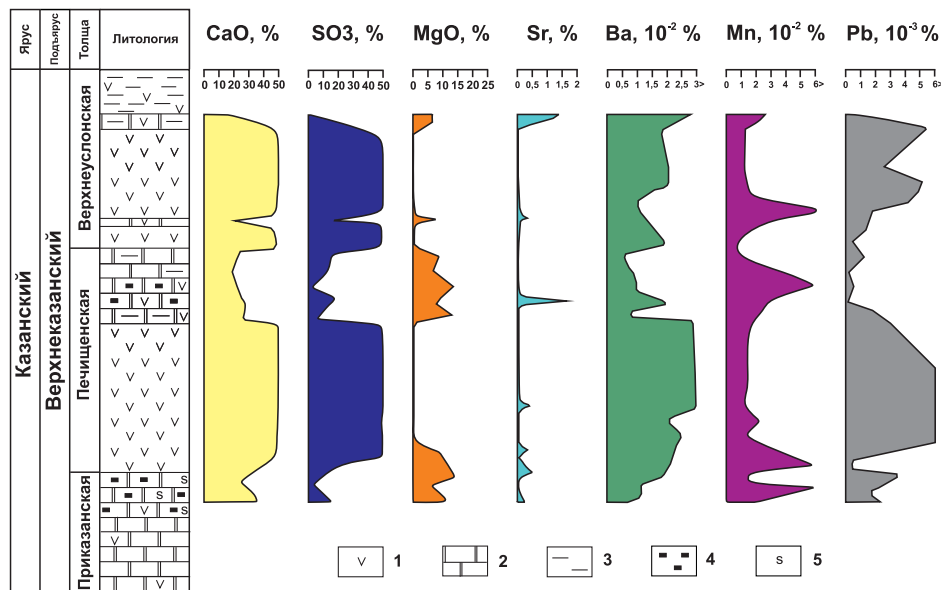


Рис. 1. Распределение элементов в разрезе Сюкеевского месторождения. 1 – гипс; 2 – доломит; 3 – глина; 4 – битум; 5 – сера.

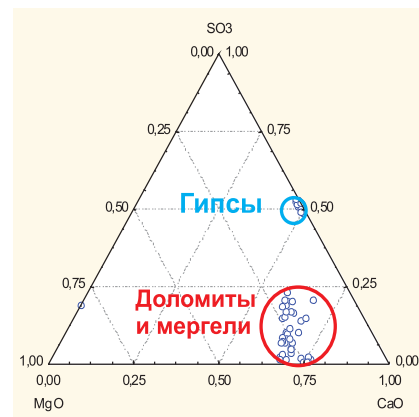


Рис. 2. Химический состав пород Сюкеевского месторождения.

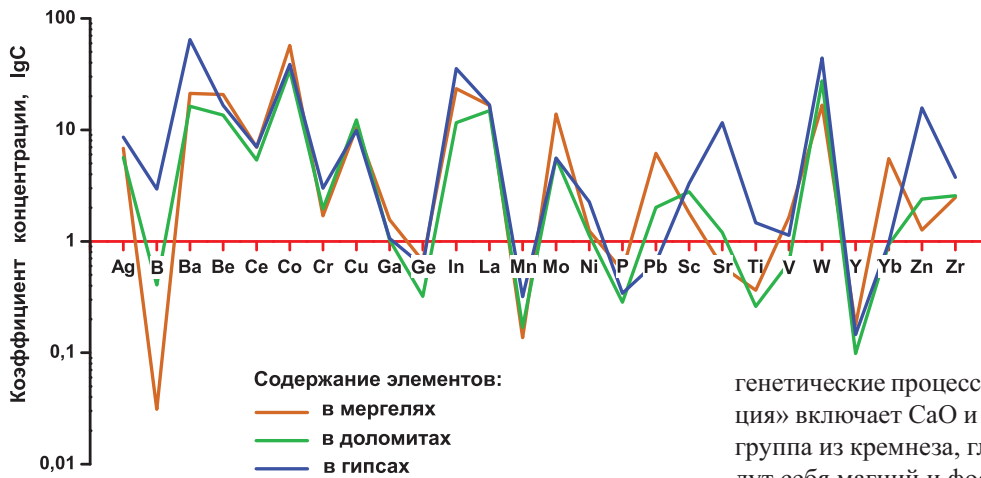


Рис. 3. Коэффициенты концентрации средних содержаний микроэлементов в породах Сюеевского месторождения. За 1 принято содержание элементов в карбонатах (Turekian and Wedepohl, 1961).

фектов при помощи переменных альфа коэффициентов. Микроэлементы определялись атомно-эмиссионным спектральным анализом на спектрографе ДФС-458С с приставкой ФЭП-454. Для оценки содержания примесных элементов была создана полуколичественная методика на основе государственного стандартного образца «доломит». Для получения дополнительной информации при интерпретации геохимических результатов в Междисциплинарном центре «Аналитическая микроскопия» КФУ проводились исследования на сканирующем электронном микроскопе EVO GM с микрозондовым рентгеноспектральным анализом на спектрометре Bruker AXS (аналитик Ю.Н. Осин).

Распределение макрокомпонентов по разрезу четко отражает литологические особенности (см. рис. 1). Так, минимальные содержания магния приурочены к пластам гипса, а максимальные его содержания зафиксированы в доломитовых прослоях. Содержание SO₃ максимально в продуктивных пластах гипса и резко снижается в доломитах. Синхронно ведут себя по разрезу кремний и алюминий, что, очевидно, связано с их вхождением в глины. Необходимо отметить сильную корреляционную связь натрия с хлором. Это может быть связано с присутствием здесь галита, который отмечался ранее при оптико-мик-

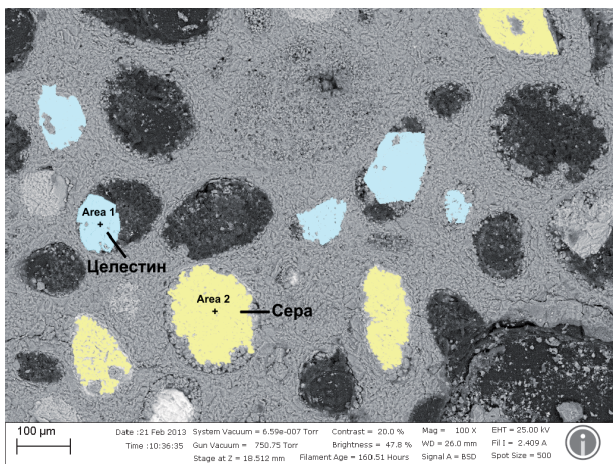
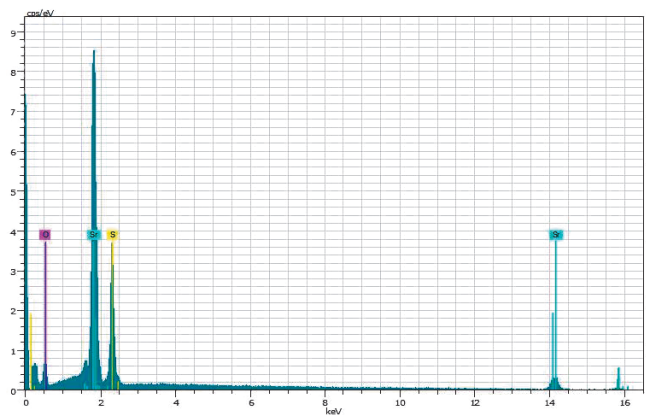


Рис. 4. Выделения целестина и серы в доломитах. Образец 22-27. Крестики – места выполнения микрозондовых анализов (см. рис. 5).

роскопических исследованиях (Миропольский, 1936).

Результаты статистической обработки геохимических данных с помощью кластерного и факторного анализов позволили выделить в породах эвапоритового бассейна ассоциации элементов. Так, для гипсов и доломитов выделяются разные группы макрокомпонентов, по-видимому, отражающие разные генетические процессы. Характерная «гипсовая ассоциация» включает CaO и SO₃, которой противопоставляется группа из кремнеза, глинозема и железа. Обособлено ведут себя магний и фосфор.

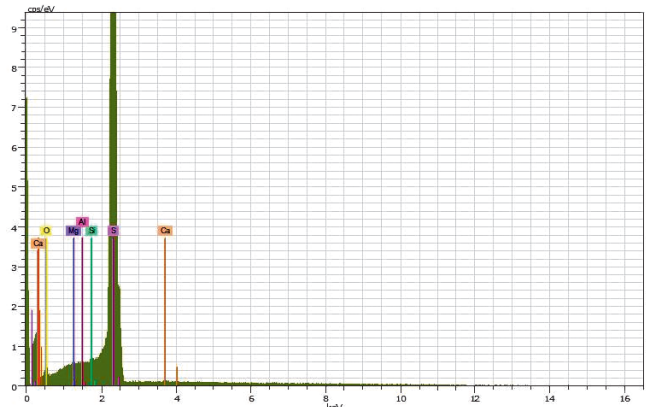
По результатам геохимических исследований выявлены особенности концентрации и рассеивания микроэлементов в породах (таблица). Так, в гипсах отчетливо обо-



El AN Series un. C norm. C Atom. (1 Sigma)
 [wt. %] [wt. %] [at. %] [wt. %]

 Sr 38 K-series 60.57 60.59 26.44 1.90
 O 8 K-series 22.19 22.20 53.04 3.40
 S 16 K-series 17.21 17.21 20.52 0.66

 Total: 99.96 100.00 100.00



Spectrum: Area 2
 El AN Series un. C norm. C Atom. (1 Sigma)
 [wt. %] [wt. %] [at. %] [wt. %]

 S 16 K-series 30.05 87.72 78.84 1.12
 O 8 K-series 3.87 11.28 20.32 0.71
 Ca 20 K-series 0.22 0.65 0.47 0.04
 Si 14 K-series 0.04 0.13 0.13 0.03
 Mg 12 K-series 0.04 0.11 0.13 0.03
 Al 13 K-series 0.03 0.10 0.11 0.03

 Total: 34.26 100.00 100.00

Рис. 5. Спектры целестина (вверху) и серы (внизу). Образец 22-27 (см. рис. 4).

Элемент	Породы			Элемент	Породы		
	Гипсы (N=14)	Доломиты (N=29)	Мергели (N=3)		Гипсы (N=14)	Доломиты (N=29)	Мергели (N=3)
Ag	0,02–0,35	0,01–0,18	0,05–0,15	Mo	0–125	0,0–70,3	1,2–4,18
B	0,09–240	0,2–109	39–81	Ni	1,4–69,8	0,6–79,7	25–73,2
Ba	62–317	71–613	277–1363	P	146–645	5,0–322	0,04–230,4
Be	0,62–2,85	0,19–2,68	0,68–2,76	Pb	5,9–93,3	1,1–108	3,8–44,6
Ce	38–245	8,5–241	13,8–150	Sc	0,57–8,2	0,58–4,9	2,25–3,9
Co	1,2–26,5	1,4–9,9	1,6–6,7	Sr	49–5560	1,2–19280	1–13675
Cr	4,1–101,6	6,0–234	16,3–63,9	Ti	31–630	15–971	521–624
Cu	19–198	15–568	20,3–63	V	6,5–117	2,4–39,5	7,4–45,3
Ga	6,8–70,6	4,4–37,6	10,1–28,2	W	2,0–46,7	0,4–49,4	14,5–33,8
Ge	1,38–4,03	0,07–2,39	1,45–3,15	Y	1,7–13,5	0,2–12,5	2,04–7,5
In	0,02–4,5	0,01–0,95	0,23–0,6	Yb	0,03–4,2	0,02–3,3	0,26–0,65
La	0,23–57,1	0,0–146	4,12–35	Zn	3,8–6320	3,0–474	239–365
Mn	38–1017	47–657	266–414	Zr	10,9–159	4,7–603	55,6–90,8

Табл. Пределы содержаний микроэлементов в породах Сюкеевского месторождения. N – количество анализов; содержания элементов в г/т.

собила группа Ti-Mn-P-Cr-Co, которая фиксирует, по-видимому, терригенную минерализацию.

Отмечаются высокие значения концентраций Cu, Zn, Ga, Ag, In, Pb и других халькофильных элементов, максимальные значения которых приходятся на продуктивные пласты гипса (Рис. 1,3). К гипсу также приурочены аномальные содержания В и Ва, имеющих свойство накапливаться в остаточных рассолах морей. Повышенные значения Yb и Be, по-видимому, также связаны с сульфатным геохимическим барьером. Для всего разреза отмечаются низкие Р и Мп, что характерно для прибрежных морских аридных фаций (Ронов, Ермишкина, 1959; Ронов, Корзина, 1960).

В разрезе Сюкеевского месторождения отчетливо проявлены эпигенетические процессы. Так, среди эвапоритов встречается самородная сера (Рис. 4) как продукт термохимической редукции сульфатов. Этот процесс протекает при температуре 100–180°C и часто сопровождается образованием вторичных кальцитов (Юдович, Кетрис, 2011). Учитывая кальцитизацию битуминозных доломитов, можно утверждать, что данные отложения подверглись постседиментационному преобразованию.

В изученном разрезе имеются признаки рассольного катагенеза. В кровле гипсовых пластов встречаются геохимические аномалии стронция (Рис. 1), которые связаны с постседиментационной целестиновой минерализацией, что подтверждается данными электронной микроскопии и микрозондового анализа (Рис. 4, 5). По результатам гидрогеологических исследований на Сюкеевском месторождении гипса (Сунгатуллин и др., 2011), вторичная целестиновая минерализация связана с верхнеказанскими водоносными горизонтами. Подобные явления отмечались в нижнекаменноугольных отложениях Московской синеклизы, где стронциевая минерализация формировалась за счет перераспределения первично осадочного минерала под воздействием подземных вод (Троицкая, 1978).

Заключение

Несмотря на влияние вторичной доломитизации и эпи-

генетических процессов, породы изученного объекта сохранили информацию о первичных седиментационных условиях, что подтвердили полученные геохимические данные. Отложения позднеказанского времени в районе Сюкеевского месторождения формировались в бассейне с повышенной соленостью, которая периодически изменялась под воздействием трансгрессий и колебаний климатического режима (Кадыров и др., 2012). Скорее всего (Warren, 2000 и др.), карбонатная часть первоначально откладывалась в виде биохемогенного и хемогенного кальцита, который под воздействием вод бассейна

претерпевал доломитизацию, поэтому подавляющую их часть можно считать практически сингенетическими. Это подтверждается находками доломитизированной фауны и оолитов, а также преимущественно микрозернистым характером доломитов. К концу казанского века соленость бассейна достигла максимальной величины, что привело к отложению сульфатов и возможно хлоридов. На постседиментационном этапе породы Сюкеевского месторождения претерпели значительные эпигенетические изменения: сульфатредукция, вторичная кальцитизация, битуминизация и др.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (Соглашение № 14.132.21.1376).

Литература

- Turekian, K.K. and Wedepohl, K.H. (1961). Distribution of the Elements in some major units of the Earth's crust. *Geological Society of America. Bul.* 72. 1961. pp.175–192.
- Warren, J. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth Science Reviews.* Vol. 52. № 1–3. 2000. pp.1–81.
- Жарков М.А. История палеозойского соленакопления. Новосибирск: Наука. 1978. 272 с.
- Игнатъев В.И. Формирование Волго-Уральской антеклизы в пермский период. Казань: Изд-во Казанского университета. 1976. 256 с.
- Кадыров Р.И., Сунгатуллин Р.Х., Низамутдинов Н.М., Хасанова Н.М. Цикличность эвапоритового бассейна по данным ЭПР-спектроскопии доломитов. *Вестник Воронежского государственного университета.* Серия: геология. № 2. 2012. С.248–250.
- Миропольский Л.М. Характеристика минерального комплекса и основных геохимических процессов в пермских отложениях у с. Сюкеево в Татарской Республике. *Ученые записки КГУ.* Казань: Изд-во КГУ. Кн. 3–4. Вып. 5–6. 1936. 95 с.
- Нургуалиева Н.Г. Соотношения стабильных изотопов углерода и кислорода в карбонатных породах востока Русской плиты. *Ученые записки КГУ. Естественные науки.* Т. 147. кн. 3. 2005. С.38–48.
- Ронов А.Б., Корзина Г.А. Фосфор в осадочных породах. *Геохимия.* № 8. 1960. С. 667–687.
- Ронов А.Б., Ермишкина А.И. Распределение марганца в осадочных породах. *Геохимия.* № 3. 1959. С. 206–225.
- Сунгатуллин Р. Х. Литохимические параметры при исследовании геологического пространства. *Ученые записки КГУ. Естественные науки.* Т. 147, кн. 1. 2005. С.62–75.
- Сунгатуллин Р.Х., Кадыров Р.И., Тюрин А.Н., Игнатъев С.В. Строение и условия разработки Сюкеевского месторождения гип-

Окончание статьи Р.И. Кадырова, Р.Р. Хусаинова, Д.М. Гильмановой «Геохимическая характеристика казанских эвапоритовых пород...»

са. Ученые записки КГУ. Естественные науки. Т. 153, кн. 3. 2011. С.247-261.

Троицкая И.Н. Геохимические особенности каменноугольных отложений Московской синеклизы. Стратиграфия, палеонтология и палеогеография карбона Московской синеклизы. Москва. 1978. С.70-75.

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Геохимические индикаторы литогенеза (литологическая геохимия). Сыктывкар: Геопринт. 2011. 742 с.

R.I. Kadyrov, R.R. Khusainov, D.M. Gilmanova. **Geochemical characteristic of kazanian evaporite rocks in the east part of Russian plate.**

This paper is about results of geochemical investigations of kazanian evaporite sediments near Sukeevskoe gypsum deposit, which placed in the east part of Russian plate. Elemental composition based on X-ray fluorescence and atomic emission spectroscopy methods is presented. Research allowed to supplement the data about the genetic conditions and secondary changes of evaporites.

Keywords: geochemistry, sedimentary basin, evaporites, Sukeevskoe deposit, kazanian stage, gypsum, dolomite.

Раиль Илгизарович Кадыров

Аспирант Института геологии и нефтегазовых технологий. Научные интересы: литология, информационные технологии в геологии, физические методы изучения вещества.

Рафаэль Риязович Хусаинов

Ассистент (Аспирант) Института геологии и нефтегазовых технологий. Научные интересы: геохимия, метаморфизм, геология докембрия.

Гильманова Диляра Мтыгулловна

Аспирант Института геологии и нефтегазовых технологий. Научные интересы: археоманетизм, озерные и морские осадки, космическое железо, экология.

Казанский (Приволжский) федеральный университет. 420008, Казань, ул. Кремлевская, д. 4/5. Тел: (843) 233-71-61.