

тегазонакопления в связи с новыми направлениями поисков нефти и газа в Предгорном Дагестане//Геология и полезные ископаемые Большого Кавказа. М.: Наука, 1987. С. 255—262.

14. Соколов Б. А., Соборнов К. О. Особенности строения складчатых предгорий//Нефтегазообразование и нефтегазонакопление в Восточном Предкавказье. М.: Наука, 1990. С. 30—55.

15. Сорский А. А., Шолпо В. Н. История развития и механизм образования коробчатых складок Известнякового Дагестана//Складчатые деформации земной коры, их типы и механизм образования. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 134—176.

16. Успенская Н. Ю. Новые данные по стратиграфии и тектонике полосы нефтяных месторождений Дагестана//Тр. Сев. Кав. конф. геологов-нефтяников. 1934. Вып. 6.

17. Шарафутдинов Ф. Г. К тектонике Сулакского выступа в связи с нефтегазонакоплением мезозойских отложений Дагестана. Махачкала, 1975. С. 103—106.

18. Шарафутдинов В. Ф. Геологическое строение и закономерности формирования палеогеновых олистостромовых толщ Северо-Восточного Кавказа. Автореф. канд. геол.-минер. наук. М., 1991.

19. Шатский Н. С. О надвигах в восточной части Черных гор на Северном Кавказе//Бюл. МОИП. Отд. геол. 1925. Т. 33. № 3—4. С. 305—342.

20. Шевченко В. И. Происхождение структур горизонтального сжатия в складчатом сооружении (на примере Большого Кавказа). М.: Наука, 1984.

21. Шолпо В. Н. Альпийская геодинамика Большого Кавказа. М.: Недра, 1978.

22. Dahlstrom C. D. A. Structural geology in the Eastern Margin of the Canadian Petroleum//Geol. Bul. 1970. Vol. 18, N 3. P. 332—406.

23. Jones P. B. Oil and Gas beneath East-dipping underthrust faults in Alberta Foothills//Geologic studies of the Cordilleran thrust belt. 1982. Vol. 1. P. 61—72.

24. Fitzgerald E. L., Brown L. T. Disharmonic folds in Besa River formations northeaster British Columbia, Canada//Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull. 1965. Vol. 49. N 4.

Поступила в редакцию
11.05.93

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 4, ГЕОЛОГИЯ. 1995. № 4

УДК 552.513.3:551.763.31(477.75)

С. Джайакришнан, И. И. Плюснина, Л. Ф. Копаевич

ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗВЕСТНЯКОВ ЮГО-ЗАПАДНОГО КРЫМА МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Сеноман-туронские отложения Юго-Западного Крыма представлены карбонатной толщей, в которой выделено снизу вверх шесть литологических пачек. Для толщи характерна четко выраженная цикличность, проявляющаяся в чередовании пластов с разной степенью карбонатности [2—4]. Нижняя подсерия верхнемеловых отложений Юго-Западного Крыма называется Сельбухринской серией. По данным литостратиграфического расчленения Сельбухринская серия — мергельно-известняковая, четко элементарно циклитовая толща, расчленяется на две части — нижнюю сеноманскую и верхнюю турон-коньякскую. Последнюю по оврагу Аксудере называют Аксудеринской свитой, ее считают макроциклитом с менее выраженным элементарно циклитовым строением.

Некоторые авторы эту свиту разделяют на две самостоятельные свиты. Задача наших исследований состояла в выявлении возможности использовать инфракрасную спектроскопию (ИК) как простой экспрессный и экономичный метод для диагностики минерального состава пород и установления его изменений в пределах разреза, а также для идентификации проявления цикличности осадконакопления. Попутно представляло интерес выяснить состав органической составляющей по-

род. Предварительно образцы были исследованы методами рентгенографии, электронной микроскопии, а также в шлифах.

Подробно изучались три разреза: южного склона г. Сельбухра, Сухого Лога и оврага Аксудере (рис. 1). Окраска слоев изменяется от темно-серой до светло-серой и почти белой. Отложения представлены известняками и мергелями. Темно-серые мергели имеют мощность слоев от 10 до 40 см. Темно-серые глинистые мергели постепенно переходят в светлые разности с толщиной слоев около 20—70 см. Пластовая поверхность мергелей иногда бывает слегка волнистой со

АКСУДЕРЕ
1:20

№№ СЛОЯ	МОЩНОСТЬ	ЛИТОЛОГИЯ	№№ ПРОБ
21	15	—	9119
20	8	—	
19	8	—	
18	16	—	
17	14	—	
16	2	—	
15	38	—	9115
14	22	—	9112
13	12	—	
12	10	—	9111
11	20	—	9110
10	4	—	9109
9	25	—	9108/2
8	10	—	9107
7	15	—	9106/2
6	11	—	9105
5	4	—	9104/3
4	42	—	9104/2чл
3	48	—	9104/1
2	20	—	9103
1	>150	—	9102
		—	9101

СЕЛЬБУХРА
1:20

№№ СЛОЯ	МОЩНОСТЬ	ЛИТОЛОГИЯ	№№ ПРОБ
17	30	—	9125/3
16	15	—	9124 ч
15	30	—	9124/2
14	15	—	9123 ч
13	30	—	9123/2
12	15	—	9122 ч
11	30	—	9122/2
10	20	—	9121 ч
9	30	—	9121/2
8	15	—	9120 ч
7	20	—	9120/2
6	15	—	9119 ч
5	20	—	9119/2
4	10	—	9118 ч
3	25	—	9118/2
2	15	—	9117 ч
1	15	—	9117/2

СУХОЙ ЛОГ
1:20

№№ СЛОЯ	МОЩНОСТЬ	ЛИТОЛОГИЯ	№№ ПРОБ
6	25	—	9105 ч/2
54	28	—	
5	36	—	9105 ч/1
44	22	—	9105
4	31	—	9104 ч/2
34	28	—	9104 ч/1
4	31	—	9104
34	28	—	9103 ч
3	>40	—	9103

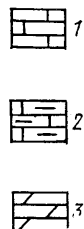


Рис. 1. Литологические характеристики разрезов Аксудере, Сельбухры и Сухого Лога: 1 — известняки; 2 — мергелистые известняки; 3 — мергели

следами активной биотурбации. Характерно присутствие конкреций пирита. Темно-серые мергели содержат больше биокластов (до 25%), представленных обычно фрагментами и целыми раковинами мелких и крупных фораминифер.

В микритовом матриксе отмечено значительное количество нано-фоссилий. Следует отметить, что несмотря на значительный возраст отложений (порядка 90 млн лет), наблюдается высокая сохранность форм кокколитофорид (рис. 2). Сравнение их с современными кокколитофоридами близких видов обнаруживает четкие очертания фрагментов известкового скелета древних особей с «шагреновой» фрагмен-

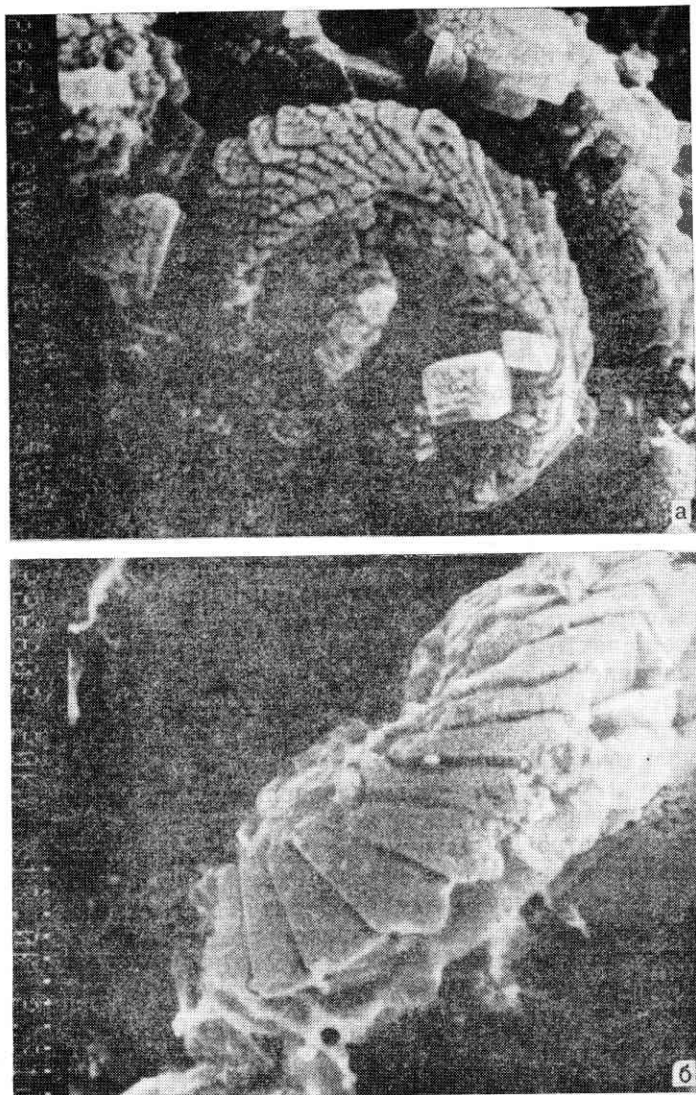


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки образцов известняков из средней части сеноманских отложений из юго-западного Крыма, разрез г. Сельбухра: *а* — обр. Кр 115/90, $\times 12\ 000$; *б* — обр. Кр 43/90, $\times 13\ 000$

тированной поверхностью. Эти особенности и видимое обрастание — как бы «распухание» — кокколитофорид обусловлены преобразованием первичного арагонитового вещества в кальцит. Преобразование осуществляется без этапа растворения/отложения, что однозначно подтверждается отличной сохранностью форм кокколитофорид. Полиморфный, а точнее параморфный переход арагонит→кальцит сопровождается переходом первоначально аморфизированного арагонита в хорошо раскристаллизованный кальцит. Последнее подтверждается множеством мелких и крупных кристаллов кальцита, слагающих фрагменты кокколитофорид. Картина параморфозного замещения карбонатного вещества весьма типична, имеет сходство с преобразованием кремнезема и подтверждает представление о твердофазном характере преобразования вещества породы [6].

Подготовка образцов для ИК-спектроскопических исследований проводилась методом прессования с КВг [5]. После прессования образуются тонкие таблетки из КВг с достаточно равномерным распределением вещества (2—3 мг). В связи с низкой рассеивающей и отражающей способностью инфракрасного излучения эта методика приготовления наиболее удовлетворительна для соблюдения закона Ламберта—Бэера, который предусматривает связь между интенсивностью характеристических полос поглощения и содержанием компонентов — минералов в изучаемой породе. Это позволяет по ИК-спектру определять количественное соотношение компонентов породы. Спектры записывались на инфракрасном спектрофотометре фирмы «Перкин—Эльмер» в диапазонах 4000—3000 и 1800—200 см⁻¹. Расшифровка спектров основана на экспериментально выявленном феномене — характеристичности частот инфракрасного спектра.

В соответствии с этим в спектрах минералов сложного состава и строения и соответственно пород присутствуют полосы поглощения с близкими по величине частотами, соответствующими определенным группам атомов или сложным ионам. Учитывая свойство аддитивности ИК-спектров при выявлении по характеристическим частотам минералов, слагающих породы, необходимо сравнивать спектры с данными атласов, справочных руководств и других источников. В случае, когда имеется спектр неизвестного минерала, идентификация полос поглощения начинается с наиболее сильных полос высокочастотных валентных колебаний. По таблицам характеристических частот полосы поглощения относят к колебаниям конкретных связей [8].

Первая задача интерпретации спектров состояла в уточнении фазового состава и количественного соотношения компонентов породы. Так, на рис. 3 кривая 1 — спектр верхнего горизонта разреза Аксудере (обр. 9119). Из петрографических исследований и химических анализов очевидно наличие в этом образце компонентов известняка. Действительно, как это типично для карбонатов в высокочастотной части спектра, здесь присутствует сильная полоса поглощения 1500—1400 см⁻¹, соответствующая С—О связи (ν_3 , E'). Наблюдаются еще две полосы поглощения 870 (ν_2 , A₂) и 715 см⁻¹ (ν_4 , E'). Для карбонатов установлено, что по мере увеличения атомной массы катиона, в частности при смене Са→Mg, максимум полос поглощения С—О связи смещается к более низким частотам (табл. 1).

Обнаруженная в спектре полоса 1450 см⁻¹ относится к валентным С—О колебаниям (ν_3 , E') и расположена в области, где отсутствуют частоты колебаний других атомных групп минералов, входящих в состав пород разреза Аксудере. Наличие карбоната, а точнее Mg-кальцита, подтверждается узкими, средней интенсивности полосами 876

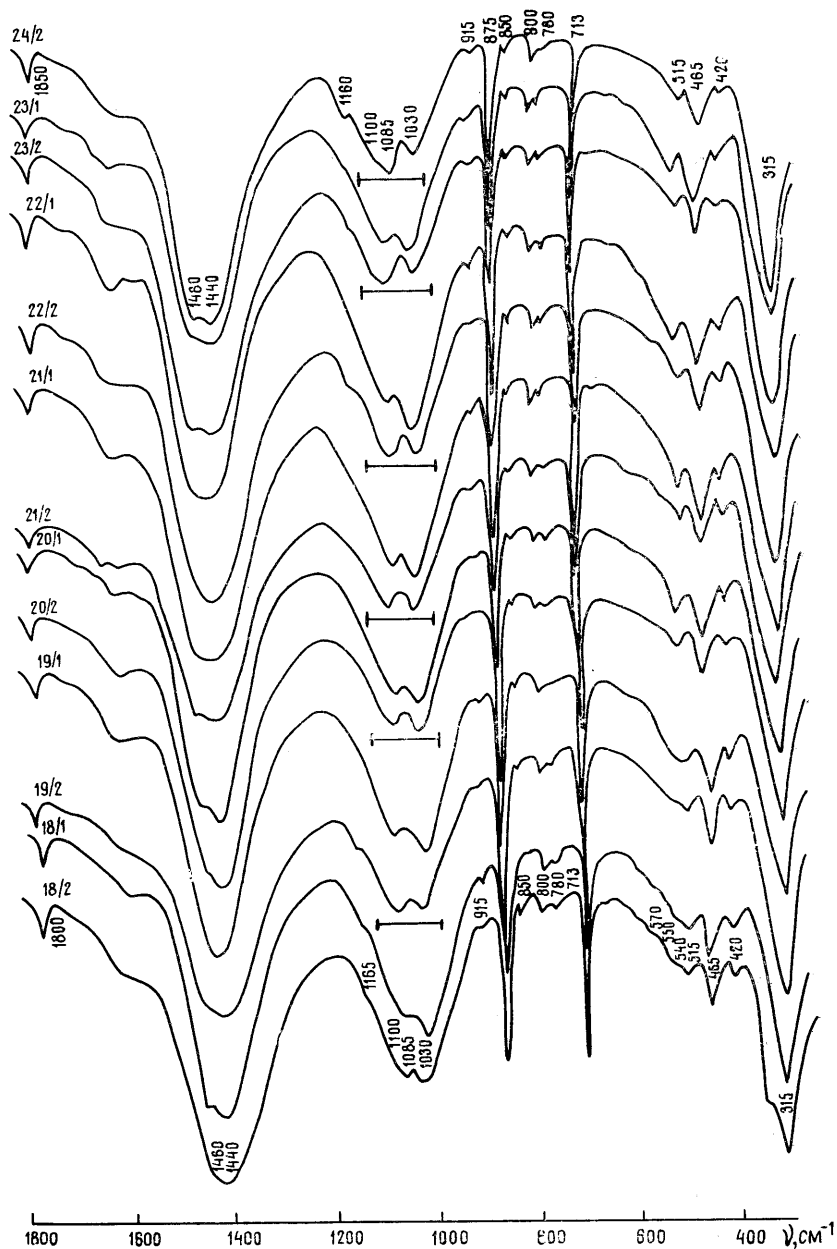


Рис. 3. Инфракрасные спектры пород разреза Аксудере (сверху вниз). Отмечены элементарные циклиты макроциклита Аксудеринской свиты

(ν_2, A_2) и 713 cm^{-1} (ν_4, E'), а также полосой 315 cm^{-1} . Наличие дополнительных полос, например к 876 cm^{-1} полосы 849 cm^{-1} , является следствием того, что треугольная CO_3 -группа испытывает искажение — она имеет вид неправильного треугольника

Таблица 1
Частоты ИК-спектров для карбонатов Ca и Mg

Минерал	Химическая формула	Частоты ИК-спектра		
		ν_2	ν_3	ν_4
Кальцит	CaCO_3	872	1435	712
Магнезит	MgCO_3	887	1450	748

или присутствуют два типа треугольников, частоты соответственно расщепляются. Нужно отметить, что промежуточное положение полосы ν_4 между частотами, типичными для кальцита (706 см^{-1}) и доломита (727 см^{-1}), свидетельствует о том, что в породе имеет место изоморфное замещение $\text{Mg} \rightarrow \text{Ca}$ и соответственно формула карбоната — $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$, т. е. налицо Mg-кальцит (см. табл. 1).

Менее глубокие, но заметно варьирующие по интенсивности полосы в области $1200\text{—}1100 \text{ см}^{-1}$ несомненно принадлежат иону SiO_4 и, более того, кварцу, так как сочетание слабого плеча 1167 см^{-1} и сильной полосы 1090 см^{-1} (ν_3, F_2 — колебания) типично для кварца, это подтверждается наличием полос как в области $800\text{—}780 \text{ см}^{-1}$ (колебания ν_1, A_1), так и присутствием полосы в области деформационных Si—O колебаний (ν_4, F_2) $515, 465 \text{ см}^{-1}$. Следовательно, в составе породы однозначно установлены Mg-кальцит и кварц. Из-за наложения полос менее четко прослеживается глинистая компонента, ей отвечает плечо 1035 см^{-1} на интенсивной полосе α -кварца (1090 см^{-1}). Эта полоса, смещенная к более низким частотам относительно каркасных силикатов, характерна для Si—O валентных колебаний, конденсированных в слои SiO_4 -тетраэдров. Подтверждают эту версию и большая интенсивность полос $515, 465 \text{ см}^{-1}$ и полосы 425 см^{-1} , так как эти полосы более интенсивны для глинистых минералов, чем для кварца. Наличие OH-групп и соответственно OH-колебаний обнаруживается в области 3620 см^{-1} (ν_{OH} -колебания) и 915 см^{-1} (δ_{OH} -колебания), которые указывают на преобладание в глинистой компоненте монтмориллонита.

Как показали исследования, все образцы содержат в переменных количествах три основных компонента: кальцит, кремнезем (кварц, халцедон) и глинистое вещество. Тип породы определяется их соотношением. Предварительные и настоящие исследования образцов известняков и мергелей Кавказа и Крыма показали, что в соответствии с высокой интенсивностью полосы CO_3 -группы 1440 см^{-1} количественно преобладает карбонатная составляющая породы, соответствующая известняку. Для мергелей соотношение карбонатной и кварцево-глинистой компоненты приблизительно равно. Кроме того, по соотношению интенсивностей полос в разрезе можно выявить постепенный или резкий переход известняка в мергель и наоборот. По этим данным «промежуточные» породы можно рассматривать, например, как известняки с большей долей глинистых минералов и кварца (мергелистые известняки), возможны и такие разновидности, как известковистые мергели.

Сравнительная характеристика вещественного состава образцов показала, что в разрезе Аксудере сверху вниз наблюдается в известняках постепенное нарастание глинистой компоненты, т. е. появление мергелистых известняков (обр. 9119—9111). Ниже по разрезу (обр. 9110—9106) следуют мергели; в обр. 9106, однако, установлено не такое значительное, как выше, содержание CaCO_3 и очень много глинистых минералов; еще ниже отмечен известняк (обр. 9105) с весьма большим содержанием CaCO_3 . Таким образом, в разрезе наблюдается контрастный переход от дефицита известковистости к ее избытку. К этому горизонту приурочено высокое содержание органического вещества.

Ниже по разрезу следует пачка мергелей (обр. 9104—9102) с большей глинистой составляющей, в образцах 9103, 9102 наблюдается максимальное для разреза содержание глинистых минералов. Внизу разреза (обр. 9101) установлен горизонт известняков с резко повышенным содержанием CaCO_3 и небольшим содержанием глинистых

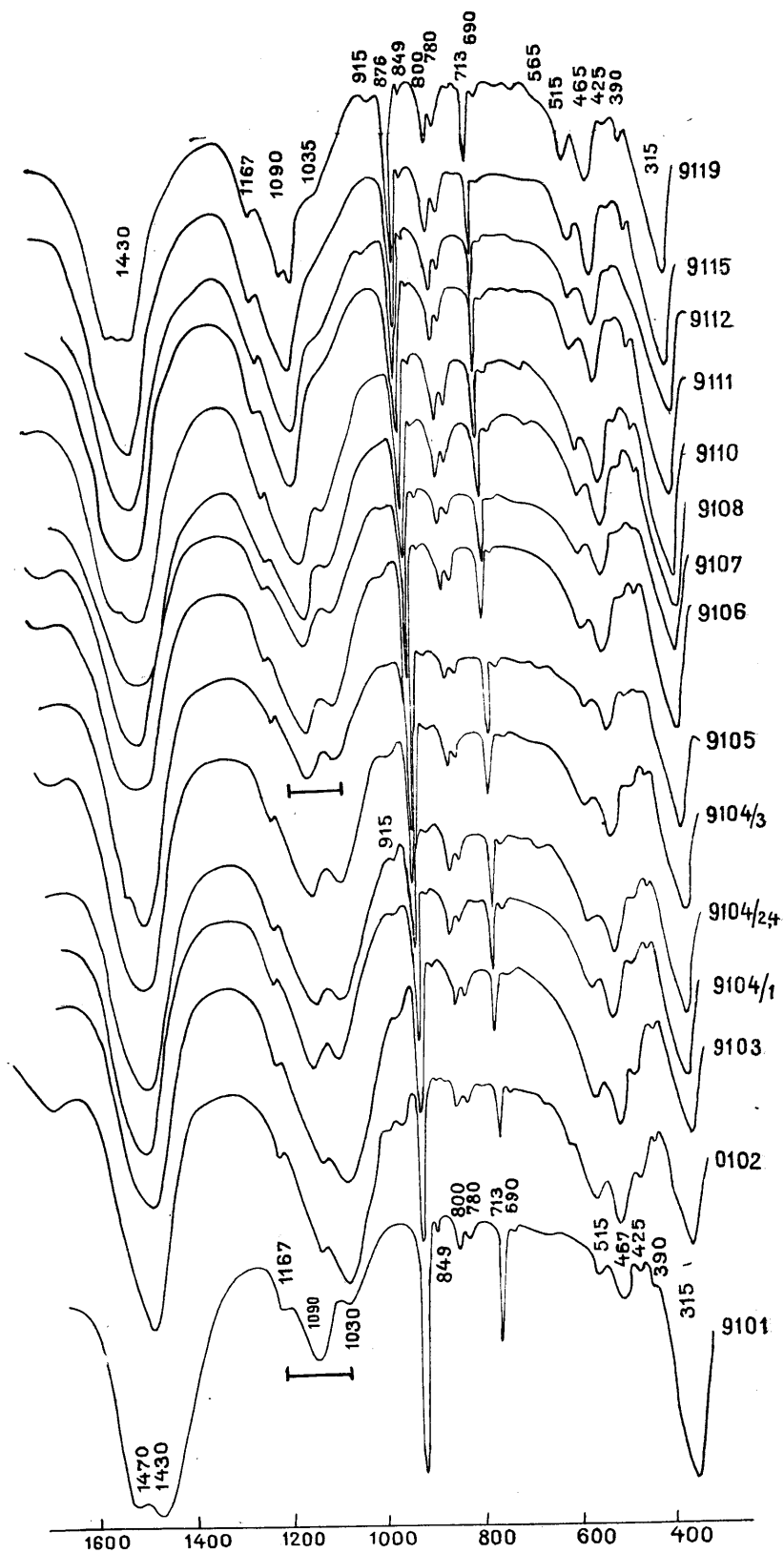


Рис. 4. Инфракрасные спектры пород разреза г. Сельбухра (сверху вниз).
Отмечены циклиты Сельбухринской серии

минералов. Для данного разреза смена пород происходит следующим образом: известняк→мергель→известняк (1-й полуцикл); мергель→известняк (2-й полуцикл). Следует отметить, что в спектрах большинства образцов наблюдается полоса 560 см^{-1} — признак халцедоновидной природы кварца, последнее должно свидетельствовать о его коллоидном генезисе [5].

Таким образом, анализ ИК-спектров разреза Аксудере свидетельствует, во-первых, о том, что в разрезе смена известняк→мергель (сверху вниз растет количество глинистого вещества) в пределах макроциклита происходит постепенно. Резкая граница в макроциклите, деление его на два элементарных цикла и инверсия мергель→известняк наблюдаются в середине и в подошве разреза.

Согласно ИК-спектроскопическим данным (рис. 4), для разреза г. Сельбухра типична следующая смена пород (сверху вниз): известняк→мергелистый известняк; известняк→мергель; известняк→мергелистый известняк; известняк→мергель; известняк→мергелистый известняк; известняк→мергелистый известняк. Эти данные можно рассматривать как возможное свидетельство цикличности (6 циклитов) и в соответствии с литостратиграфическим расчленением [7] считать Сельбухринскую серию макроциклом седиментации.

Исследование экстрагированного органического вещества из разреза Аксудере (обр. 9108, 0,15%) и разреза Сухой Лог (0,04%) обна-

Таблица 2

Отнесение частот ИК-спектра битумоидной компоненты пород, по [1]

Тип химической связи	Частота ν , см^{-1}	Тип соединений	Тип колебаний
CH_2	2958	Нафтеновые пентациклы	ν , валентные колебания
	2927, 2870, 2858	Нафтеновые гексациклы	
ОН, NH	3500	Спирты, кислоты	
	1777, 1740	Насыщенные алифатические эфиры	
$\text{C}=\text{O}$	1710, 1600	Ароматические сложные эфиры	
$\text{C}-\text{H}$	1460		δ , деформационные колебания
CH_3	1378 1280	Непредельные алифатические кислоты	
$\text{S}=\text{O}$	1200—1100 1040, 1030	Сульфокислоты и их эфиры	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$	1165	Алифатические эфиры	
COOH	970	Карбоновые кислоты	ν , валентные колебания
$(\text{CH}_2)_n$	720	Парафиновые структуры	

руживает следующие основные комплексы полос: 1740, 1170, 720; 1710, 1730, 1280, 720 и 1622 см^{-1} , менее интенсивные, но острые полосы 1115, 1075 и 970 см^{-1} (рис. 5, табл. 2). Расшифровка спектральных данных свидетельствует о преимущественном присутствии алифатических кислородных соединений — эфиров непредельных алифатических кислот (1730, 1290, 720 см^{-1}) [1]. К непредельным связям можно отнести также полосы поглощения 1632, 970, 745 см^{-1} . Малоинтенсивное поглощение отмечено в области 1600 см^{-1} . Общее содержание ароматических соединений низкое.

Поглощение около 1290 см^{-1} , сопряженное с более слабыми полосами в области 1200—1000 см^{-1} может также указывать на связи $\text{S}=\text{O}$ (сульфоны, сульфокислоты и их эфиры). В области 1400—1000 см^{-1} поглощение типично для связи $\text{C}-\text{F}$.

Таким образом, в изученных образцах присутствует обычный сапропелевый битумоид — преобразовавшиеся морские организмы (комплекс поглощения 1740—1170—720 см^{-1}) — в смеси с «гидротермальным» битумоидом (комплекс поглощения 1730—1290—720 см^{-1}). Комплекс специфических кислородных соединений с непредельными связями (1730, 1290, 1170, 1080, 970 и 750 см^{-1}) можно отнести к остаточным битумоидам сапропелевого органического вещества, находящегося в резко окислительных условиях диагенеза, присутствует также небольшая гумусовая компонента — из осадков, поставляемых с суши (класс восков, комплекс полос 1620—1600 см^{-1}), см. рис. 2, 5, табл. 2.

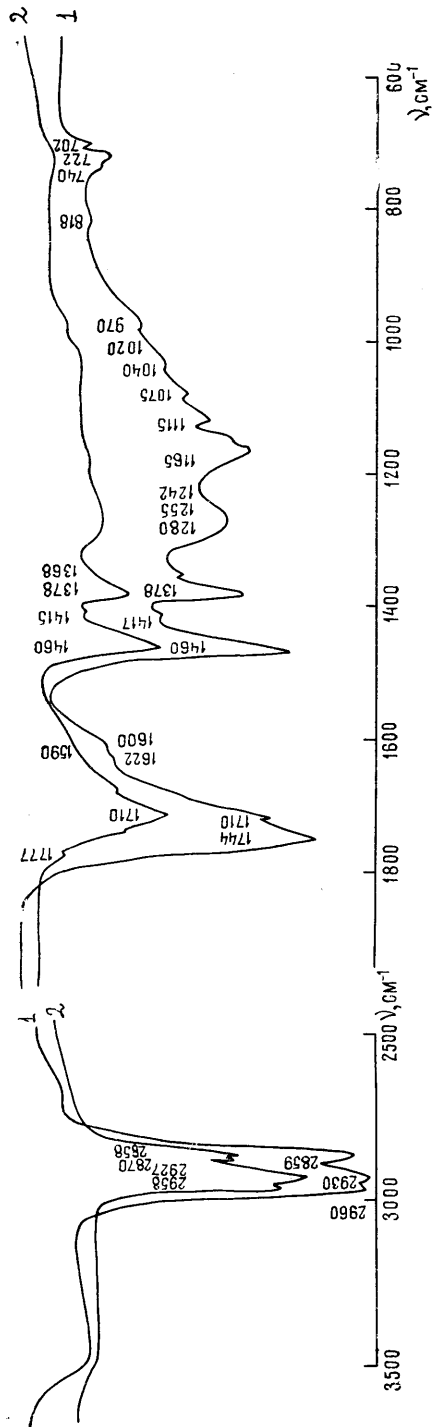


Рис. 5. Инфракрасные спектры экстрагированного органического вещества: 1 — обр. 9108, Аксудере; 2 — образец, Сухой Лог

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глебовская Е. А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. Л.: Недра, 1971.
2. Бушинский Г. И. Литология меловых отложений Днепровско-Донецкой впадины/Тр. ин-та геол. наук АН СССР. 1954. Вып. 156. С. 1—307.
3. Муратов М. В. Геология Крымского полуострова/Руков. по учеб. геол. практике в Крыму. 1973.
4. Найдин Д. П., Алексеев А. С. Разрез отложений сеноманского яруса междуречья Качи и Бодрака (Крым)//Изв. вузов. Геол. и разведка. 1980. № 4. С. 11—25.
5. Плюснина И. И. Инфракрасные спектры минералов. М.: Изд-во МГУ, 1977.
6. Плюснина И. И. Метаморфические реакции низкотемпературного кремнезема в земной коре/М.: Изд-во МГУ, 1983.
7. Фролов В. Т., Джаякришнан С. Циклиты верхнемеловых известняков Горного Крыма и их возможная природа//Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4, Геология (в печати).
8. Infrared Spectra of Minerals/Ed. V. C. Farmer. Mineralogical Society, 41, Queen's Gate. London, SW7 5HR, 1974.

Поступила в редакцию
13.07.93