DOI: 10.19110/geov.2024.10.1

Парагенез доломитов и сепиолитов в отложениях каширского и подольского горизонтов платформенной части Башкортостана: возможное биогенное происхождение

Р. В. Мирнов, А. А. Николаев

ООО «РН-БашНИПИнефть» (ОГ ПАО «НК «Роснефть»), Уфа, Россия

MirnovRV@bnipi.rosneft.ru

Статья посвящена генезису микрокристаллических доломитов каширского и подольского горизонтов московского яруса, которые являются коллекторами для нефти в западной части Башкортостана. Они слагают выдержанные пласты малой мощности, прослеживаемые на десятки километров, что определяет актуальность изучения условий доломитообразования. Доломиты сложены кристаллами размером 1–10 мкм с включениями сульфатов и примесью сепиолитов. Сепиолиты развиты в межкристаллическом пространстве в виде тончайших нитей и пленок, окутывающих кристаллы доломита. Детальное исследование сепиолитов на растровом электронном микроскопе с проведением экспериментов по частичному растворению доломитов кислотой показало обилие бактериоморфов сепиолитового состава. Рассмотрено распределение РЗЭ и Y в доломитах и вмещающих породах. По ряду образцов доломитов отмечается хорошая сходимость по спектрам РЗЭ. В результате проведенного комплекса исследований сделан вывод о микробиально-индуцированном образовании доломита и сепиолита в наиболее мелководной части морского бассейна с повышенной соленостью.

Ключевые слова: первичные доломиты, сепиолиты, микробиально-индуцированное породообразование, РЗЭ

Dolomite-sepiolite interaction in Kashira and Podolsk deposits of platform part of Bashkortostan: possible biogenic origin

R. V. Mirnov, A. A. Nikolaev

RN-BashNIPIneft LLC, Ufa, Russia

The article is devoted to the genesis of microcrystalline dolomites of the Kashira and Podolsk horizons of the Moscow stage, which are oil reservoirs in the western part of Bashkortostan. They form consistent layers of low thickness, traceable for tens of kilometers, which determines the relevance of studying the conditions of dolomite formation. Dolomites are composed of crystals $1-10 \mu m$ in size with sulfate inclusions and sepiolite admixture. Sepiolites are developed in the intercrystalline space as the finest threads and films enveloping dolomite crystals. A detailed study of sepiolites with a scanning electron microscope with experiments on partial dissolution of dolomites with acid showed an abundance of bacteriomorphs of sepiolite composition. The distribution of REE and Y in dolomites and host rocks is considered. Good convergence in REE spectra is noted for a number of dolomite samples. As a result of the conducted complex of studies, a conclusion is made about the microbial-induced formation of dolomite and sepiolite in the shallowest part of the sea basin with high salinity.

Keywords: primary dolomites, sepiolite, microbially-induced rock formation, REE

Введение

Дискуссия о происхождении доломитов и возможных механизмах осаждения «первичных» седиментационных доломитов ведется уже более столетия и остается актуальной в настоящее время. Области образования современных доломитовых осадков крайне ограничены и несопоставимы по масштабам с областями развития выдержанных мощных толщ доломитов, которые мы наблюдаем в геологической летописи докембрия. С совершенствованием лабораторных методов исследования обнаруживается все больше доказательств участия микроорганизмов в кристаллизации пород, в т. ч. доломитов и глинистых минералов. Изучение этого механизма — микробиально-индуцированного породообразования — является одним из возможных ключей для решения «доломитовой проблемы».

Настоящее исследование посвящено микрокристаллическим доломитам каширского и подольского горизонта московского яруса, в которых присутствует примесь магнезиальных силикатов — сепиолитов. Доломиты слагают выдержанные на сотни километров пласты мощностью до 10 м. Большая площадь распространения и однородность пластовых доломитовых тел дают основания предполагать их «первичность», а специфический минералогический состав (примесь сепиолитов) добавляет новую информацию для изучения процессов минералообразования. До настоящего времени геологами, изучавшими отложения каширского горизонта, высказывались предположения об их

For citation: Mirnov R. V., Nikolaev A. A. Dolomite-sepiolite interaction in Kashira and Podolsk deposits of platform part of Bashkortostan: possible biogenic origin. Vestnik of Geosciences, 2024, 10(358), pp. 3–11, doi: 10.19110/geov.2024.10.1

Для цитирования: Мирнов Р. В., Николаев А. А. Парагенез доломитов и сепиолитов в отложениях каширского и подольского горизонтов платформенной части Башкортостана: возможное биогенное происхождение // Вестник геонаук. 2024. 10(358). С. 3–11. DOI: 10.19110/geov.2024.10.1

J.

исключительно метасоматической природе (Виссарионова, 1975), отдельные авторы относили их к хемогенным осадкам лагун (Тюрихин, 1968^{*}, Хазипов, Ступакова, 2017).

Генезис доломитов каширского и подольского горизонтов представляет не только научный, но и практический интерес. На изучаемой территории — платформенной части Башкортостана — каширские и подольские отложения характеризуются промышленной нефтеносностью. Доломиты имеют высокую пористость (до 39 %) и пониженную проницаемость (0.01– 0.1 мкм²). В последние десятилетия пласты микрокристаллических доломитов активно вовлекаются в разработку за счет внедрения бурения горизонтальных стволов с проведением гидроразрыва пласта.

Целью проведенной работы было определение генезиса доломитов каширского и подольского горизонтов на основе комплекса лабораторных методов.

Фактический материал и методы исследования

Основой для исследования послужил керновый материал более 45 скважин, а также каротажные кривые более 3000 скважин, пробуренных в платформенной части Башкортостана. Проведено детальное литологическое изучение керна с выделением литологических типов пород и уровней перерывов, после чего керн был увязан с кривыми ГИС, что позволило проследить изменчивость разреза на большой площади.

Исследования микроструктуры пустотного пространства горных пород и его минерального состава были проведены на сканирующем электронном микроскопе Thermo Scientific Q250 analytical SEM компании FEI (Нидерланды).

Метод сканирующей электронной микроскопии применялся для визуализации морфологических особенностей породы и структуры порового пространства. Предварительно образцы прошли экстракцию в аппаратах Сокслета до образования прозрачного растворителя. Далее для получения свежего скола производилось откалывание образцов на наковальне до размера $2 \times 2 \times 2$ см с целью удобства размещения в камере микроскопа. Затем для предотвращения накопления заряда на поверхности горных пород образцы с помощью напылительной установки были покрыты тонким (10 нм) слоем проводящего материала. Подготовленные образцы были исследованы на сканирующем электронном микроскопе при различных увеличениях с получением изображений при помощи детектора вторичных электронов.

Для геохимических исследований из керна скважин были отобраны образцы различных литологических типов, включая микрокристаллические доломиты, в которых методом ICP-MS определено содержание редких и рассеянных элементов. Полученные значения редкоземельных элементов и иттрия нормированы на PAAS, а затем сопоставлены с современным содержанием этих элементов в поверхностных водах Тихого океана (Zhang, Nozaki, 1996). По пяти образцам микрокристаллических доломитов на массспектрометре DELTA V Advantage в ЦКП «Геонаука» Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (Сыктывкар) был проведен анализ изотопов углерода и кислорода. Основная часть исследований проведена в лаборатории ООО «РН-БашНИПИнефть» (Уфа).

Состав и текстурные особенности доломитов каширского и подольского горизонтов

В результате анализа керна и каротажных данных выявлено, что доломиты каширского горизонта залегают в виде выдержанных на сотни километров по латерали пластовых тел. Они приурочены к верхним частям седиментационных циклитов, а в кровле содержат прослои палеопочв, свидетельствующих о длительных субаэральных перерывах (Мирнов, Алексеева, 2022).

Каширские доломиты имеют микрокристаллическую структуру, массивную, реже неотчетливую горизонтально-слоистую текстуру. Коллекторами для нефти служат прежде всего массивные разности, слоистые же обладают низкой проницаемостью (чаще всего менее 0.01 мкм²). В случае отсутствия нефтенасыщения для доломитов характерен мелоподобный облик — белый цвет и низкая удельная плотность, обусловленная высокой пористостью, доходящей до 30–39 %.

Кристаллы изученного доломита, преимущественно идиоморфные и гипидиоморфные, имеют средний размер от 1 до 10 мкм (встречаются единичные более крупные кристаллы до 20 мкм). В породах полностью отсутствуют органогенные остатки и «теневые» реликтовые структуры, характерные для доломитизированных известняков. Отмечаются включения сульфатов (преимущественно ангидрита, реже гипса), которых практически нет в различных литологических типах известняков.

Часто в доломитах встречаются своеобразные деформационные текстуры, которые, вероятно, образованы за счет движения флюидов снизу вверх: субвертикальные, иногда извилистые прожилки, вдоль которых развиты включения сульфатов (рис. 1, а), и деформированные слойки выпуклой формы (рис. 1, b), отражающие, вероятно, физический процесс давления снизу вверх на нелитифицированный осадок. В микрокристаллических доломитах подольского горизонта наряду с деформированными слойками встречены брекчированные прослои и трещины, частично заполненные ангидритом (рис. 2). Непосредственно под прослоем палеопочвы отмечается более крупное желваковидное включение ангидрита. В перекрывающих палеопочвы известняках включения ангидрита отсут-СТВУЮТ.

Описанные деформации, вероятнее всего, указывают на растворение и удаление гипса в нелитифицированном осадке и на начальной стадии его литификации в результате деятельности сульфатредуцирующих бактерий. Ярким подтверждением тому служат

^{*} Тюрихин А. М. Строение и литолого-фациальные условия развития карбонатных пород-коллекторов верхнего девона, нижнего и среднего карбона платформенной части Башкирии: дис. ... канд. геол.-мин. наук. Уфа, 1968. 494 с.

Tyurikhin A. M. Structure and lithofacies conditions of development of carbonate reservoir rocks of the Upper Devonian, Lower and Middle Carboniferous of the platform part of Bashkiria: diss. Cand. Geol.-Min. Sci., Ufa, 1968, 494 p. (in Russian).



Рис. 1. Микрокристаллические доломиты с включениями ангидрита (показаны белыми стрелками). Фото керна: а следы удаления флюидов (черные стрелки), вдоль которых развиты включения ангидрита; b — деформированные слойки выпуклой формы (черные стрелки); с — ореол рассеянных сульфидов железа (черная стрелка) вокруг желвака ангидрита

Fig. 1. Microcrystalline dolomites with anhydrite inclusions (white arrows). Core photographs: a — traces of fluid removal (black arrows), along which anhydrite inclusions are developed; b — deformed layers of convex shape (black arrows); c — halo of dispersed iron sulfides (black arrow) around an anhydrite nodule

«ореолы» рассеянных сульфидов железа вокруг желваков ангидрита (рис. 1, с). В кровельных частях пачек доломитов встречаются прослои с пятнистой текстурой, также обусловленной рассеянной сульфидной минерализацией. Доломиты схожего облика (patterned dolomites) описаны, например, в отложениях верхнеюрской арабской формации Персидского залива (Kirkham, 2004) — подобные текстуры являются типичным признаком участия в породообразовании сульфатредуцирующих бактерий, трансформирующих сульфаты в сульфиды.

Литолого-геохимическая характеристика изученных отложений

В основании циклитов каширского горизонта залегают прослои наиболее «глубоководных» литологических разностей — известняков пелитоморфных с раковинным детритом, обогащенных органическим веществом (ИЗ), и известняков пелитоморфно-шламовых со спикулами губок (И4). Выше они сменяются характерным элементом — мелководными органогенно-обломочными известняками (И6), в составе которых преобладают окатанные, часто хорошо сортированные раковины фораминифер, а также присутствует незначительное количество обломков зеленых и багряных водорослей, раковин брахиопод, кораллов. Такие известняки обладают высокими фильтрационно-емкостными характеристиками и часто слагают продуктивные пласты совместно с перекрывающими их микрокристаллическими доломитами.

Для анализа среды образования упомянутых доломитов были проведены геохимические исследова-



Рис. 2. Следы растворения сульфатов в доломитах подольского горизонта. Фото керна в дневном (а) и ультрафиолетовом (b) свете. Вг — брекчированные прослои, Pl — текстуры пластической деформации, PS — палеопочва, Ls — известняк, серыми стрелками показаны включения ангидрита. Цена деления линейки — 5 см

Fig. 2. Traces of sulfate dissolution in dolomites of the Podolsk horizon. Photo of the core in daylight (a) and ultraviolet (b) light. Br – brecciated layers, Pl – plastic deformation textures, PS – paleosoil, Ls – limestone, gray arrows show inclusions of anhydrite. The division value of the ruler is 5 cm

ния методами ICP-MS и изотопной геохимии, а затем проанализировано распределение редкоземельных элементов (РЗЭ) и иттрия отдельно по каждому из перечисленных выше литотипов. Содержания РЗЭ и Y приведены в таблице 1. На рисунке 3 показано их распределение после нормировки на PAAS относительно поверхностных вод Тихого океана (Zhang, Nozaki, 1996). Ввиду парагенеза доломитов с мелководными отложениями и палеопочвами для сравнения было выбрано усредненное значение по образцам с глубин от 0 до 30 м.

Органогенно-обломочные известняки показывают очень хорошую корреляцию с современными океаническими водами (рис. 3, Иб), что, вероятно, указывает на их близкий состав с водами каширского бассейна. Образцы наиболее глубоководных литотипов (рис. 3, И3, И4) характеризуются отрицательной Euаномалией, что может быть связано с незначительной примесью глинистого материала и органического вещества. Тем не менее отмечаются низкое суммарное содержание РЗЭ и близкие формы диаграмм по образцам выбранных литотипов.

Исследованные образцы микрокристаллических доломитов в двух скважинах четко разделяются на две группы. Первая группа, по-видимому, несет «сигнал»

Таблица 1. Содержание редкоземельных элементов и У в известняках и доломитах каширского горизонта

Table 1. Content of rare earth elements and Y in limestones and dolomites of the Kashira horizon

№ скважины Borehole No.	№ обр. Sample No.	ЛТ Lithological types	Y, ppm	La, ppm	Ce, ppm	Pr, ppm	Nd, ppm	Sm, ppm	Eu, ppm	Gd, ppm	Tb, ppm	Dy, ppm	Ho, ppm	Er, ppm	Tm, ppm	Yb, ppm	Lu, ppm
11	1	Д	0.683061	0.233659	0.143257	0.039598	0.204516	0.042002	0.015373	0.052145	0.008857	0.054057	0.012351	0.035207	0.004805	0.028525	0.003984
11	2	Д	0.625025	0.287484	0.339788	0.052684	0.262638	0.053491	0.016254	0.063921	0.011076	0.069202	0.014971	0.040266	0.005396	0.031294	0.004371
11	3	Д	0.350751	0.104965	0.122596	0.007188	0.088121	0.015873	0.004362	0.024092	0.003963	0.023246	0.004813	0.012292	0.00188	0.012682	0.001771
11	4	Д	0.579002	0.164343	0.004307	0.018109	0.113895	0.023701	0.007636	0.033843	0.00654	0.045676	0.010553	0.030412	0.004475	0.028992	0.004049
11	5	Д	0.426556	0.223708	0.178442	0.029636	0.176095	0.037706	0.005543	0.029158	0.005431	0.036624	0.007309	0.017801	0.002845	0.02	0.002794
11	6	Д	0.3833	0.480817	0.332193	0.051988	0.273141	0.055736	0.009105	0.05643	0.011258	0.080878	0.016332	0.040399	0.006343	0.04387	0.006127
11	7	Д	1.222719	0.564588	0.9049	0.130365	0.617372	0.133939	0.030621	0.155701	0.026713	0.164994	0.035518	0.094993	0.01416	0.093018	0.012992
11	8	И4	0.71622	0.337236	0.222916	0.047635	0.241436	0.038747	0.005615	0.043447	0.00877	0.063641	0.012904	0.032092	0.004757	0.031065	0.004339
11	9	И4	0.636391	0.277922	0.110292	0.030065	0.173696	0.024341	0.003846	0.036472	0.007305	0.052657	0.010029	0.022851	0.003899	0.028999	0.00405
11	10	И3	0.803935	0.362709	0.198018	0.040162	0.231628	0.0433	0.007744	0.047108	0.009533	0.069324	0.01145	0.02006	0.003964	0.032715	0.004569
11	11	Д	1.11832	0.26062	0.036958	0.026677	0.19255	0.036837	0.00639	0.053696	0.010873	0.079102	0.016425	0.042092	0.00641	0.043038	0.006011
11	12	Д	0.976968	0.232255	0.130485	0.035545	0.212198	0.035965	0.005189	0.048874	0.01003	0.07379	0.016275	0.044715	0.00619	0.037399	0.005224
11	13	Д	1.363867	0.517585	0.879309	0.096159	0.441279	0.076464	0.02154	0.095702	0.0162	0.098478	0.024642	0.076375	0.009626	0.051164	0.007146
11	14	Д	1.527751	0.352353	0.368337	0.068859	0.394113	0.082807	0.022649	0.113045	0.020314	0.13208	0.029327	0.081153	0.010767	0.061607	0.008605
11	15	И6	1.911918	0.659873	0.435184	0.068378	0.391825	0.072335	0.022592	0.118126	0.023975	0.174765	0.038524	0.105776	0.01458	0.087635	0.01224
11	16	И6	2.384829	0.568598	0.800736	0.091307	0.464474	0.096804	0.029836	0.146607	0.026467	0.172932	0.042246	0.128251	0.017365	0.102057	0.014255
11	17	И6	2.869122	1.270743	0.492652	0.120346	0.584914	0.118219	0.034489	0.199491	0.035739	0.231636	0.055484	0.165483	0.023082	0.140755	0.01966
11	18	И6	2.877069	0.713689	0.520487	0.122761	0.590449	0.12645	0.034705	0.194662	0.034005	0.214403	0.053662	0.166348	0.022964	0.13829	0.019315
11	19	И6	3.076916	0.857859	0.654166	0.137953	0.69663	0.149776	0.039254	0.2261	0.039392	0.24763	0.059487	0.177889	0.024376	0.145448	0.020315
11	20	И6	1.253027	0.38189	0.372012	0.065648	0.324534	0.063345	0.017175	0.07877	0.013924	0.088957	0.022343	0.069469	0.008793	0.047042	0.00657
11	21	И6	1.394903	0.433734	0.452785	0.070697	0.359691	0.071589	0.018669	0.094581	0.017031	0.110982	0.026806	0.080559	0.010386	0.057095	0.007975
11	22	И6	0.306577	0.285567	0.152803	0.013008	0.094572	0.024134	0.006669	0.009109	0.002789	0.026047	0.005384	0.013718	0.001188	0.00193	0.00027
19	1	Д	0.755233	0.270671	0.412354	0.06951	0.29264	0.072594	0.012342	0.071495	0.012781	0.079584	0.023649	0.055813	0.007175	0.053771	0.00685
19	2	Д	0.435411	0.201099	0.244236	0.038127	0.142887	0.030885	0.002146	0.028446	0.006676	0.042048	0.013842	0.028655	0.002997	0.024616	0.003489
19	3	Д	0.414163	0.14318	0.221946	0.035578	0.133816	0.039121	0.002075	0.030513	0.005282	0.040495	0.012622	0.028546	0.002884	0.023658	0.003146
19	4	Д	0.422118	0.149285	0.231639	0.034823	0.124278	0.031867	0.002042	0.0296	0.005749	0.041783	0.012396	0.026549	0.003244	0.019523	0.003097
19	5	Д	0.43438	0.156893	0.256364	0.035859	0.144795	0.035043	0.003667	0.029843	0.006159	0.035754	0.01323	0.025926	0.002965	0.022638	0.003028
19	6	Д	0.401464	0.15548	0.276582	0.039768	0.152293	0.035607	0.003632	0.028801	0.006774	0.042604	0.013768	0.025242	0.003033	0.023457	0.002505
19	7	Д	0.583709	0.236132	0.410975	0.057309	0.230212	0.054322	0.009791	0.050496	0.010039	0.069857	0.018843	0.041606	0.005887	0.036146	0.005167
19	8	И6	0.50758	0.250156	0.286424	0.047216	0.192582	0.04576	0.009718	0.050407	0.008104	0.051233	0.015456	0.032477	0.004138	0.025994	0.003115
19	9	И4	0.804879	0.27071	0.27155	0.051549	0.215503	0.052303	0.006994	0.06076	0.01073	0.071457	0.021058	0.051198	0.006706	0.045553	0.006971
19	10	И4	0.88077	0.304657	0.294586	0.057091	0.235753	0.053144	0.007145	0.073386	0.011797	0.081199	0.022668	0.054811	0.007492	0.04911	0.00744
19	11	И4	0.768726	0.232359	0.227061	0.043993	0.188597	0.042243	0.006955	0.05437	0.010272	0.065766	0.019709	0.049657	0.006269	0.038678	0.006165

Примечание. Литологические типы (ЛТ): Д — микрокристаллический доломит, ИЗ — известняк пелитоморфный, обогащенный органическим веществом, И4 — известняк пелитоморфно-шламовый со спикулами губок, И6 — известняк органогенно-обломочный. Образцы пронумерованы сверху вниз.

Note. Lithological types (ЛТ): Д — microcrystalline dolomite, ИЗ — mudstone with organic matter content, И4 — wackstone with sponge spicules, И6 — bioclastic grainstone. Samples are numbered from top to bottom.





Рис. 3. Распределение редкоземельных элементов и иттрия (нормировка на PAAS) в известняках и доломитах каширского горизонта. Красной жирной линией для сравнения показаны значения содержания элементов в поверхностных водах Тихого океана (Zhang, Nozaki, 1996), умноженные на 10⁶

Fig. 3. Distribution of rare earth elements and yttrium (normalized to PAAS) in limestones and dolomites of the Kashira horizon. The red thick line for comparison shows the values of the element content in the surface waters of the Pacific Ocean (Zhang, Nozaki, 1996), multiplied by 10⁶

		1	~	
Скважина Borehole	№ обр Sample No.	δ ¹³ C (‰, PDB)	δ ¹⁸ O (‰, SMOW)	δ ¹⁸ O (‰, PDB) (пересчет) (recalculated)
11	30	5.3	33.8	2.8
11	33	5.9	32.8	1.9
11	36	6.0	32.8	1.8
12	121	5.7	31.2	0.2
12	1043	5.8	31.5	0.6

Табица 2. Значения δ^{13} С и δ^{18} О в образцах микрокристаллических доломитов каширского горизонта **Table 2.** δ^{13} С and δ^{18} O values in samples of microcrystalline dolomites of the Kashira horizon

морской воды палеобассейна (рис. 3, скважина 11). В целом образцы первой группы имеют хорошую сходимость и по конфигурации диаграмм близки к характеристикам современной морской воды и органогенно-обломочных известняков, отличаясь более выраженной отрицательной Се-аномалией. Вторая группа доломитов характеризуется выраженной отрицательной Еu-аномалией и пологими спектрами РЗЭ (рис. 3, скважина 19). Ввиду того, что такие спектры получены из всех образцов доломитов одной скважины, вероятнее всего, доломиты второй группы изменены вторичными процессами и непригодны для фациальных или «редокс»-реконструкций, хотя внешне они ничем не отличаются от первых.

Принимая во внимание лишь первую группу доломитов, распределение спектров РЗЭ можно рассматривать как доказательство первичной седиментационной природы микрокристаллических доломитов каширского горизонта.

Значения и δ^{18} О в микрокристаллических доломитах (таб. 2) варьируют в диапазоне 31.54–33.83 (‰, SMOW), 0.6–2.83 (‰, PDB), довольно существенно от личаясь в разных скважинах, тогда как значения δ^{13} С по пяти изученным образцам лежат в узком диапазоне 5.33–5.99 (‰, PDB). Пересчет значений δ^{18} О в ‰, PDB проведен по формуле:
$$\begin{split} \delta^{18} O_{VPDB} &= 0.9700 \; \delta^{18} O_{SMOW} - 29.99 \; \% \\ & (Clark \; and \; Fritz, \; 1997). \end{split}$$

Вероятно, достаточно высокие значения δ^{13} С в доломитах являются результатом ферментации органического вещества и активного метаногенеза (Hoefs, 2009). δ^{13} С чувствителен к биогенному углекислому газу, поэтому его повышенные значения могут объясняться высокой продуктивностью органики (Calvo, 1995). По значениям δ^{13} С и δ^{18} О на диаграмме распределения стабильных изотопов углерода и кислорода в «органогенных» доломитах (Mazzullo, 2000) изученные образцы занимают область «метаногенных» мелководных доломитов. Если предположение о метаногенезе верно, то следует рассмотреть возможные источники первичного органического вещества в осадке, учитывая полное отсутствие реликтов фауны.

Строение сепиолитов

При изучении доломитов на растровом электронном микроскопе во всех образцах отмечается характерная особенность — повсеместное наличие сепиолитов, которые распространены в виде нанометровых нитей, окутывающих кристаллы и занимающих межкристаллическое пространство, а также в виде пленок на границах пустот шаровидной и трубчатой форм (рис. 4).



Рис. 4. Доломиты и сепиолиты (изображения РЭМ): а — нити сепиолитов (стрелки), развитые между кристаллами доломита; b — пленки сепиолитов (стрелки), развитые по границам пустот в доломите; с — кристаллы галита (стрелки), «подвешенные» на нитях сепиолита; d — кристалл доломита, окутанный плотной сетью из нитей сепиолита

Fig. 4. Dolomites and sepiolites (SEM images): a — sepiolite threads (arrows) developed between dolomite crystals; b — sepiolite films (arrows) developed along the boundaries of voids in dolomite; c — halite crystals (arrows) «suspended» on sepiolite threads; d — dolomite crystal enveloped in a dense network of sepiolite threads



Рис. 5. Изображения РЭМ образцов после травления соляной кислотой: а — решетчатая структура кристаллов доломита (стрелки); b — «сотовая» структура сепиолитовых пленок (стрелки); c, d — бактериоморфы сепиолитового состава (стрелки)
Fig. 5. SEM images of samples after etching with hydrochloric acid: a — lattice structure of dolomite crystals (arrows); b — honeycomb-like structure of sepiolite films (arrows); c, d — bacteriomorphs of sepiolite composition (arrows)

Развиты они относительно равномерно. Не отмечается лишь их повышенное содержание или изменение морфологии вблизи уровней палеопочв. Тем не менее в самих палеопочвах содержатся сепиолиты отличной морфологии в более высоких концентрациях. Следует также отметить, что сепиолиты отсутствуют в известняках, залегающих непосредственно ниже и выше пачек доломитов. Микрозондирование участков скопления сепиолитов ряда образцов показало наличие в их составе кроме Mg и Si также незначительной примеси K, Al.

В породах встречаются кристаллы доломита и галита, «подвешенные» на нитях сепиолита в межкристаллическом пространстве без опоры на смежные кристаллы (см. рис. 4, с), что позволяет интерпретировать их как сингенетичные образования. Кристаллы галита, вероятно, сохранились от растворения при бурении, распиловке керна и пробоподготовке именно благодаря окутывающим их сепиолитовым нитям.

Для более детального изучения морфологии сепиолитов был проведен эксперимент с частичным растворением доломитовой составляющей и последующим исследованием на растровом электронном микроскопе. Наилучшие результаты дало растворение образцов в 10% соляной кислоте при температуре 80–100 °С в течение 30–40 минут. Более высокие температуры и более концентрированная кислота не применялись во избежание изменения структуры сепиолитов.

После растворения основной части доломита проявились многочисленные бактериоморфы нанометрового масштаба (рис. 5, с, d). В отдельных образцах проявились «сотовые» структуры, характерные для гликокаликса (Tomas et al., 2013), — каждый растворенный кристалл доломита находился в «индивидуальной ячейке» (рис. 5, b). Изучение частично растворенных кристаллов доломита позволило выявить важную особенность: нити сепиолита пронизывали кристаллы доломита насквозь, а сами кристаллы доломита приобрели решетчатую структуру (рис. 5, а). Последний факт говорит о химической неоднородности кристаллов доломита, проявленной в результате селективного выщелачивания. Вероятно, в момент образования они представляли собой сростки кристаллов значительно меньшего размера (нанокристаллов).

Результаты и обсуждение

Описанные особенности строения доломитов и сепиолитов указывают на участие в их образовании микробиальных сообществ. Наличие эвапоритовых минералов, а также отсутствие фаунистических остатков связано, вероятно, с их образованием в полуизолированных водоемах с повышенной соленостью. В таких неблагоприятных для жизни условиях могли существовать только неприхотливые микробиальные сообщества.

Чаще всего микробиальные образования ассоциируются со строматолитами и подразумевают тонкослоистую текстуру, тогда как каширские доломиты преимущественно массивны, а слоистые разности не имеют ничего общего со строматолитовой наслоенностью. В опубликованной работе об образовании современных доломитов в Петуховском содовом озере с участием альгобактериальных сообществ (Самылина и др., 2016) приведено следующее описание среды осадконакопления современных доломитовых осадков: «Фототрофные сообщества, эдификатором которых является C. circinnatus, представляют собой плавающие в воде скопления мелких "агрегатов", в которых среди обильно ветвящихся трихомов C. circinnatus массово развиваются цианобактерии, бактерии, диатомовые и некоторые другие водоросли. Такие сообщества не образуют плотных матов, а напротив, представляют собой рыхлую биомассу». Приведенная характеристика среды как нельзя лучше подходит для объяснения накопления массивных доломитов, высокая пористость которых может быть связана с высокой скоростью кристаллизации, а также растворением и удалением из осадка значительных объемов органического вещества и гипса, свидетельства чему приведены выше. В той же работе о «микробиальных» доломитах Петуховского карьера указано, что околоклеточный экзополисахарид (ЭПС) минерализован в первую очередь магнием и кремнием, но практически не содержит кальция.

Нельзя не отметить морфологическое сходство сепиолитовых образований с нитевидными формами бактерий, обнаруживаемых в микробиально-индуцированных доломитах современных водоемов (например, Van Lith et al., 2003). По данным многочисленных исследований карбонатных пород и современных карбонатных осадков, содержащих следы микробиальной активности, большинство биопленок имеют в своем составе Si, Mg, часто они содержат также K, Al, Fe. Опубликованные исследования механизмов микробиального породообразования на примере ооидов (Pacton et al., 2012, Antoshkina, 2018) убедительно доказывают, что непосредственно перед кристаллизацией микробиально-индуцированных карбонатов происходит разложение гликокаликса до аморфного магнезиального силиката. Таким образом, магнезиальные силикаты — сепиолиты — в доломитах московского яруса можно рассматривать как фоссилизированные микробиальные нити. В опубликованной литературе встречаются примеры интерпретации генезиса сепиолитов в парагенезе с доломитами в современных водоемах и в ископаемых отложениях как результат микробиального породообразования (Leguey et al., 2010, Del Buey et al., 2018 и др.).

По региональным данным, а также по результатам исследования палеопочв в каширское и подольское время на изучаемой территории господствовал семиаридный климат. Парагенез сепиолитов и доломитов часто интерпретируют как характерную составляющую отложений эфемерных (плайевых) озер в условиях семиаридного и аридного климата. Куэвас с соавторами (Cuevas et al., 2011) в результате проведенных комплексных исследований миоценовых отложений Мадридского бассейна интерпретирует доломиты с сепиолитами как микробиально-индуцированные отложения эфемерных озер при семиаридном климате, называя необходимым условием для соосаждения этих минералов значительные колебания щелочности в водоеме.

Вероятно, парагенез доломитов и сепиолитов московского яруса является свидетельством бактериального породообразования, а благоприятная среда для такого парагенеза обусловлена палеогеографическим и палеоклиматическим факторами. Источником кремнезема для образования сепиолитов могли служить зерна кварца и полевых шпатов эолового генезиса, растворенные в щелочной среде. Реликты таких растворенных зерен часто встречаются в доломитах при изучении их на электронном микроскопе.

Современное накопление «первичных» доломитов можно видеть в относительно небольших по площади изолированных водоемах с повышенной соленостью: себхах, лагунах, плайях, содовых озерах. Однако для интерпретации условий образования отложений палеозоя и докембрия, где распространены пластовые тела микрокристаллических доломитов, выдержанные на сотни километров по латерали, принцип актуализма применим лишь частично. Существование в палеозойскую эру эпиконтинентальных мелководных морей, занимавших огромные площади и оставивших в геологической летописи выдержанные тонкослоистые отложения, принято объяснять меньшим расстоянием между Землей и Луной по сравнению с современным (Кузнецов, Журавлева, 2019). Как же дать правильное определение палеогеографической зоне в эпиконтинентальном море, где могли формироваться изучаемые микрокристаллические доломиты? Эта зона занимает значительную площадь и характеризуется ограниченной циркуляцией вод (с чем связана повышенная соленость) и постепенным переходом к морю с нормальной соленостью.

При интерпретации обстановок накопления ископаемых доломитовых тел чаще всего применяют термины «плайя», «себха» и «лагуна», в толковании которых отмечается некоторая путаница (Briere, 2000). Плайя (по определению П. Р. Бриере) — это внутриконтинентальный водоем с отрицательным водным балансом, не связанный с морем. Лагуна подразумевает наличие барьера (рифа или косы), отделяющего водоем от открытого моря (Геологический..., 2011). Термин «себха» применим преимущественно к субаэральным прибрежным обстановкам, где происходит накопление эвапоритовых отложений (в геологическом словаре приводится как синоним термину «плайя»).

Как видно, ни одно из рассмотренных определений не подходит для описания обстановки накопления доломитов московского яруса. Эпиконтинентальное мелководное море, простиравшееся на несколько тысяч километров, имело выровненный рельеф дна, что обусловило выдержанность литологически однородных пластов. Зона накопления доломитов, вероятно, находилась в наиболее мелководной части бассейна, в которой был нарушен свободный водообмен с открытым морем при регрессии. Возможно, затрудненный водообмен был связан со сложной системой малоамплитудных баров, которые постепенно гасили приливные волны на протяжении многих километров мелководного моря с крайне низкими углами наклона. Линейная зона баров, которые могли изолировать «лагуну» от открытого моря в каширских и подольских отложениях, не фиксируется ни по материалам сейсморазведки МОГТ-3Д, ни по скважинным данным. Таким образом, в древних эпиконтинентальных морях могли существовать специфические области с затрудненным водообменом большой площади, не ограниченные «барьером».

Заключение

Парагенез доломитов и сепиолитов в отложениях московского яруса является результатом бактериального породообразования в особых условиях среды, обусловленных сочетанием палеогеографического и палеоклиматического факторов. Вероятно, микробные сообщества могли образовывать не только строматолитоподобные слоистые карбонатные породы, но и массивные первичные доломиты. Заслуживает внимания тот факт, что эти доломиты служат коллекторами для нефти и обладают относительно высокими фильтрационно-емкостными свойствами, что обычно нехарактерно для микрокристаллических пород.

Результаты анализа распределения РЗЭ и Y показывают пригодность седиментационных доломитов для фациальных и «редокс»-реконструкций, что особенно актуально для отложений докембрия, в которых отсутствуют фаунистические остатки, а доломиты слагают мощные выдержанные толщи.

Обстановки осадконакопления в эпиконтинентальных морях палеозоя и докембрия могли существенно отличаться от современных, что ограничивает применение принципа актуализма. Доломиты каширского и подольского горизонтов могли быть образованы в наиболее мелководной зоне моря с затрудненным водообменом, не ограниченной полосой рифов, косами или сушей. Такая палеогеографическая зона не может быть описана актуалистическими терминами «плайя», «себха», «лагуна» и т. д. Поэтому при определении древних обстановок осадконакопления необходимо учитывать все особенности среды, характерные для конкретного геологического этапа.

Литература / References

Виссарионова А. Я. Каменноугольные отложения Волго-Уральской нефтегазоносной провинции. М.: Недра, 1975. 263 с.

Vissarionova A. Ya. Carboniferous deposits of the Volga-Ural oil and gas province. Moscow: Nedra, 1975, 263 p. (in Russian).

Геологический словарь. В 3 т. 3-е изд., перераб. и доп. / Гл. ред. О. В. Петров. Т. 2. К–П. СПб.: Изд-во ВСЕГЕИ, 2011. 480 с.

Geological Dictionary. In three volumes. Third edition, revised and enlarged. Ed.-in-chief O. V. Petrov. Vol. 2. K–P. St. Petersburg: VSEGEI Publishing House, 2011, 480 p. (in Russian).

- Кузнецов В. Г., Журавлева Л. М. Пустотное пространство карбонатных тайдалитов — палеоклиматический аспект // Литология и полезные ископаемые. 2019. № 4. С. 351–363. DOI: 10.31857/S0024-497X20194351-363 Kuznetsov V. G., Zhuravleva L. M. Pore space in carbonate tidalites: paleoclimatic aspect. Lithology and Mineral Resources, 2019, V. 54, No. 4, pp. 320-332. (in Russian).
- Мирнов Р. В., Алексеева Т. В. Палеопочвы в отложениях каширского горизонта на юго-востоке Русской платформы (Республика Башкортостан): характеристика, палеоэкологическая и стратиграфическая значимость // Литосфера. Т. 22. № 5. 2022. С. 694–704. DOI: 10.24930/ 1681-9004-2022-22-5-694-704.

Mirnov R. V., Alekseeva T. V. Paleosols in the Kashira deposits in the south of the East European Craton (Republic of Bashkortostan): characteristics, paleoecological and stratigraphic significance. Lithosphere, 2022, V. 22, No. 5, pp. 694–704. (in Russian).

Самылина О. С., Зайцева Л. В., Синетова М. А. Участие альго-бактериального сообщества в формировании современных строматолитов в Петуховском содовом озере (Алтайский край) // Палеонтологический журнал. 2016. Вып. 6. С. 92–101. DOI: 10.7868/S0031031X1 6060131

Samylina O. S., Zaytseva L. V., Sinetova M. A. Participation of algal–bacterial community in the formation of modern stromatolites in cock soda lake, Altai region. Paleontological Journal. 2016, V. 50, No. 6, pp. 635–645 (in Russian).

Хазипов Р. Г., Ступакова А. В. Типы коллекторов каширского горизонта среднего карбона в пределах Мелекесской впадины и Южно-Татарского свода // Георесурсы. 2017. Т. 19. № 3. Ч.2. С. 250–254. DOI: 10.18599/grs.19.3.16

Khazipov R. G., Stoupakova A. V. Reservoir Types of the Kashirian Horizon of the Middle Carboniferous within the Melekess Depression and the South Tatar Arch. Georesursy, 2017, V. 19, No. 3, pp. 250–254 (in Russian).

- Antoshkina A. I. Bacteriomorph Structures in Nodules, a Characteristic of Euxinic Conditions of Nodule Formation. Paleontological Journal. 2018. Vol. 52. № 10. P. 28–39. DOI: 10.1134/S0031030118100040
- *Briere P. R.* Playa, playa lake, sabkha: proposed definitions for old terms. Journal of Arid Environments. 2000. № 45. P. 1–7. DOI:10.1006/JARE.2000.0633.
- *Clark I. D., Fritz P.* Environmental Isotopes in Hydrology. 1997. New York: Lewis Publishers. 328 p.
- *Cuevas J., Leguey S., Ruiz A. I.* Evidence for the Biogenic Origin of Sepiolite. Developments in Clay Science. 2011. Vol. 3. P. 219-238. DOI:10.1016/B978-0-444-53607-5.00009-8
- *Del Buey P., Gabestrero O., Arroyo X., Sanz-Montero M. E.* Microbially induced palygorskite-sepiolite authigenesis in modern hypersaline lakes (Central Spain). Applied Clay Science. 2018. Vol. 160. P. 9-21. DOI:10.1016/J.CLAY.2018. 02.020
- *Hoefs J.* Stable Isotope Geochemistry. Sixth Edition. 2009. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 293 p. DOI:10.1007/978-3-319-78527-1
- Kirkham A. Patterned dolomites: microbial origins and clues to vanished evaporates in the Arab Formation, Upper Jurassic, Arabian Gulf. Geological Society, London, Special Publication. 2004. Vol. 235. P. 301–308. DOI:10.1144/GSL. SP.2004.235.01.12
- *Leguey S., Cuevas J., Ruiz A.I., Ruiz Leon D.* The role of biomineralization in the origin of sepiolite and dolomite. American Journal of Science. 2010. Vol. 310. P. 165–193. DOI:10.2475/ 03.2010.02
- Mazzullo S. Organogenic Dolomitization in Peritidal to Deep-Sea Sediments. Journal of Sedimentary Research. 2000. №70. P. 10-23. DOI:10.1306/2DC408F9-0E47-11D7-86430 00102C1865D
- Pacton V., Ariztegui D., Wacey D., Kilburn M.R., Rollion-Bard C., Farah R., Vasconcelos C. (2012) Going nano: A new step towards understanding the processes governing fresh water ooid formation. Geology. 40(6), P. 547-550. DOI:10.1130/ G32846.1
- Tomás S., Homann M., Mutti M., Amour F., Christ N., Immenhauser A., Agar S. M., Kabiri L. Alternation of microbial mounds and ooid shoals (Middle Jurassic, Morocco): Response to paleoenvironmental changes. Sedimentary Geology. 2013. Vol. 294. p. 68–82.
- Van Lith Y., Warthmann R., Vasconcelos G., Mckenzie J. A. Microbial fossilization in carbonate sediments: a result of bacterial surface involvement in dolomite precipitation. Sedimentology. 2003. Vol. 50. P. 237–245. DOI: 10.1046/j.1365-3091.2003.00550.x
- Zhang J., Nozaki Y. Rare earth elements and yttrium in seawater: ICP-MS determinations in the East Caroline, Coral Sea, and South Fiji basins of the western South Pacific Ocean. Geochim. Cosmochim. Acta. 1996. Vol. 60. P. 4631– 4644. DOI:10.1016/S0016-7037(96)00276-1

Поступила в редакцию / Received 10.09.2024