

А. Н. Скорик, В. В. Байраков

Геолого-геохимические особенности алевролитов майкопа Керченского полуострова

(Представлено академиком НАН Украины Е. Ф. Шнюковым)

Mineralogical, petrographical, and geochemical peculiarities of the Kerch peninsula Maikop aleurolites testify the fact that they had been formed as a result of a washout of the kaolin crust of weathering of Near-Azov shield acid rocks and a delivery of a terrigenous material during the disintegration of Jurassic conglomerates and Cretaceous sandstones of the Upland Crimea.

Майкопские отложения, мощность которых на Керченском полуострове достигает почти 5 км, содержат следующие месторождения и проявления нефти и газа: Владиславовское, Мошкаревское, Войковское, Придорожное, Фонтановское, Керлеутское и др. По ведущей микрофауне вся толща майкопа разделена на горизонты: нижний и верхний планорбелловый, остракодовый, ниже- и верхнекерлеутский и батисифоновый [1]. Петрографический состав пород майкопа весьма однообразен, основной его объем составляют глинисто-кварцевые алевролиты, среди которых эпизодически встречаются чаще мелко- и среднезернистые, реже разномзернистые (с зернами кварца до 2 мм) кварцевые песчаники, содержащие (реже не содержащие) тонкие линзовидные прослои глинистых смешанослойных минералов мощностью до 1 см, преимущественно окрашенные органикой в черный цвет. Минеральный состав пород довольно прост, преобладает кварц, затем смешанослойные глинистые минералы, до 3% мусковита, иногда до 10% глауконита, до 10% олигоклаза.

Среди тяжелых минералов, содержание которых в кварцевых песчаниках составляет сотые и тысячные доли процента, преобладают циркон, турмалин, рутил, ильменит, лейкоксен, реже присутствуют барит, андалузит и роговая обманка. В знаковых количествах установлены минералы, обнаруженные ранее только в аллювиальных отложениях рек Крыма [2, 3], — самородный алюминий, свинцовый сурик, призматический малахит и рубин. Эпизодически в алевролитах встречаются растительные остатки и миоценовые силикатные бактерии, внешняя поверхность оболочек которых покрыта выделениями пирита. Диагенетические изменения майкопских терригенных осадков, погруженных на глубины 3–5 км, обусловили формирование вторичного кварца, который нарастает на субстрате зерен кварца, сохранившегося после образования коры выветривания кислых пород Приазовской части УЩ, впоследствии перенесенного речными потоками в бассейн древнего Азовского моря. Довольно часто вторичный кварц образует сноповидные, ежеподобные агрегаты мелких кристаллов, значительно удлиненных по кристаллографической оси третьего порядка, на гранях которых располагаются выделения битума смоляно-черного цвета. В породах, залегающих на указанных выше глубинах, иногда проявляется их кальцитизация. Кальцит в виде микрозернистых кристаллов замещает глинистые минералы.

Для изучения микро- и макроэлементного состава майкопских отложений был использован полуквантитативный спектральный анализ III класса точности, выполненный на спектрографе СТЭ-1, с приставкой для просыпки анализируемого материала. Применение этой

приставка позволяет производить сжигание материала пробы в области вольтовой дуги, имеющей температуру 3400 °С, что позволяет, уменьшить разброс значений содержания элементов.

Оценка концентрации элементов произведена с учетом значений шкалы $\sqrt[10]{10}$. Для оценки концентрации элементов в исследуемых пробах был использован стандарт РЭП-2 песчано-глинистого сланца, утвержденного в качестве государственного стандарта под номером ГСЗУ 41-002-99, который содержал следующие элементы, % по массе: Cu $3,3 \cdot 10^{-3}$, Pb $24 \cdot 10^{-4}$, Co $16 \cdot 10^{-4}$, Ni $45 \cdot 10^{-4}$, Zn $9,9 \cdot 10^{-3}$, Mo $14 \cdot 10^{-5}$, Cr $93 \cdot 10^{-4}$, V $100 \cdot 10^{-4}$, Ti $47 \cdot 10^{-2}$, Sn $4,7 \cdot 10^{-4}$, Mg $11,5 \cdot 10^{-1}$, Mn $72 \cdot 10^3$, Ba $6,7 \cdot 10^{-2}$, Be $2,6 \cdot 10^{-4}$, Nb $2 \cdot 10^{-3}$, Zr $22 \cdot 10^{-3}$, Ga $12 \cdot 10^{-4}$, La $2,2 \cdot 10^{-3}$, Y $2,6 \cdot 10^{-3}$, Yb $2,8 \cdot 10^{-4}$, Ag $6,3 \cdot 10^{-6}$, W $3,2 \cdot 10^{-4}$, Bi $2,5 \cdot 10^{-4}$, Ge $1,6 \cdot 10^{-4}$, Sc $16 \cdot 10^{-4}$, Sr $2,3 \cdot 10^{-2}$, Li $7,6 \cdot 10^{-3}$, P $6,5 \cdot 10^{-2}$, As $6,9 \cdot 10^{-3}$, Sb $6,5 \cdot 10^{-3}$, Hg $2,5 \cdot 10^{-3}$, B $6,5 \cdot 10^{-3}$, Al $7,55 \cdot 10^0$, Fe $35,3 \cdot 10^{-1}$, Ca $16,7 \cdot 10^{-1}$, Si $32 \cdot 10^0$, Na $8,1 \cdot 10^{-1}$.

В каждой анализируемой пробе майкопских алевролитов определялось 45 элементов. Во всех пробах не обнаружены Sr, W, As, Sb, Hg, Au, Ta, Hf, U, In, Cd, Th. Только в одной пробе Фонтановской площади установлены церий в количестве $10 \cdot 10^{-3}\%$ и повышенное содержание иттрия — $20 \cdot 10^{-3}\%$, обусловленное присутствием в ней редкоземельного апатита, находки которого известны в аксессуарных количествах в интрузивных и метасоматических образованиях Приазовья. О наличии в проанализированной пробе апатита свидетельствует аномальное содержание в ней фосфора — 2%. Всего было проанализировано 129 образцов алевролитов майкопа Керченского полуострова, ранее названных преимущественно аргиллитами, а некоторые образцы — глинами. Результаты определения спектральным анализом микро- и макроэлементов (табл. 1) пород нижнего (66 ан.) и верхнего (13 ан.) планорбеллового, верхнекерлеутского (44 ан.) и батисифонового (6 ан.) горизонтов свидетельствуют об их идентичности.

Самое низкое содержание Al отмечается в наиболее мономинеральных образцах кварцевых песчаников Слосаревской, Фонтановской и Алексеевской площадей — 0,8–1,5%. В преобладающем количестве проб этого горизонта (94%) содержание Al, по данным спектрального анализа, варьирует от 4 до 10%, а пробы с наиболее часто встречающимся содержанием Al — 6,3–8% составляют 66%. В алевролитах верхнего планорбеллового горизонта содержание Al несколько повышается и в 92,3% проб его количество равно 8% по массе. Из 44 верхнекерлеутских проб 85,6% содержат от 8 до 10% по массе Al, а в остальных образцах оно снижается до 4 (2 ан.) и 6,3% (4 ан.). В пробах батисифонового горизонта установлено максимальное содержание Al — 12% (2 ан.), а в остальных четырех оно составляет 8 и 10%.

С целью сопоставления данных по содержанию основных элементов, установленных спектральным анализом, три пробы алевролитов батисифонового и верхнекерлеутского горизонтов были проанализированы также химическим методом на содержание в них следующих компонентов: SiO₂, Al₂O₃ и MgO. Проба скважины № 203, глубина 270–275 м, содержит, % по массе: SiO₂ 54,53; Al₂O₃ 17,85; MgO 2,06, что в перерасчете на элементы составляет: Si 25,44; Al 9,45; Mg 1,24%, а спектральным анализом в них определено Si 32, Al 12 и Mg 1,5%. В пробе скважины № 203, глубина 275–282 м, химическим методом установлено, % по массе: SiO₂ 56,62; Al₂O₃ 16,76; MgO 1,93, что соответствует Si 26,4; Al 8,87 и Mg 1,15%, а содержание этих элементов по спектральному анализу: Si 32; Al 10 и Mg 1,2%. В пробе скв. 205, глубина 218–225 м, установлено: SiO₂ 63,98; Al₂O₃ 13,75; MgO 1,75, что соответствует Si 29,8; Al 7,30; Mg 1,05%, а количество этих элементов по спектральному анализу равно Si 32; Al 8 и Mg 1,2%.

По данным дифрактометрического анализа, отмываемая фракция цемента майкопских песчаников по классу — 5 микрон представлена преимущественно смешанослойным глинистым минералом, ранее называвшимся иллитом, возможно, с небольшой примесью монтмориллонита. ИК-спектр этого же материала также подтверждает, что материал цемента представлен в основном смешанослойным глинистым минералом с примесью монтмориллонита. Спектральным анализом в нем установлены следующие элементы, %: Cu $5 \cdot 10^{-3}$; Pb $15 \cdot 10^{-4}$; Co $12 \cdot 10^{-4}$; Ni $50 \cdot 10^{-4}$; Zn $63 \cdot 10^{-3}$; Mo $10 \cdot 10^{-5}$; Cr $50 \cdot 10^{-4}$; V $120 \cdot 10^{-4}$; Ti $32 \cdot 10^{-2}$; Sn $32 \cdot 10^{-4}$; Mg $10 \cdot 10^{-1}$; Mn $63 \cdot 10^{-3}$; Ba $12 \cdot 10^{-2}$; Be $1,5 \cdot 10^{-4}$; Nb $1,5 \cdot 10^{-3}$; Zr $8 \cdot 10^{-3}$; Ga $15 \cdot 10^{-4}$; La $1,5 \cdot 10^{-3}$; Y $1 \cdot 10^{-3}$; Yb $1,5 \cdot 10^{-4}$; Ag $1500 \cdot 10^{-6}$; Bi $2,5 \cdot 10^{-4}$; Ge $2 \cdot 10^{-4}$; Li $6 \cdot 10^{-3}$; P $6,3 \cdot 10^{-2}$; B- $10 \cdot 10^{-3}$; Al- $10 \cdot 10^0$; Fe $20 \cdot 10^{-1}$; Ca $15 \cdot 10^{-1}$; Si $20 \cdot 10^0$; Na $2,5 \cdot 10^{-1}$. Данные спектрального анализа свидетельствуют, что эти минералы сорбируют цинк, олово и особенно серебро, что также является косвенным подтверждением данных рентгена и ИК-спектроскопии, так как емкость катионного обмена у них составляет соответственно

Таблица 1. Результаты спектрального анализа средних содержаний элементов в глинисто-кварцевых алевролитах Керченского полуострова

Элемент	Горизонт			
	батисифоновый	верхнекерлеутский	верхний планорбелловый	нижний планорбелловый
Cu 10^{-3}	3,2	3,1	3	3,2
Pb 10^{-4}	17	17	20	20,4
Co 10^{-4}	23	18,8	17	17,3
Ni 10^{-4}	48	46,1	48	40,8
Zn 10^{-3}	10	8,7	10	9,3
Mo 10^{-5}	15	18,4	22	20,6
Cr 10^{-4}	100	100,4	99	93,7
V 10^{-4}	113	113	108	117,3
Ti 10^{-2}	45	50,2	48	46,1
Sn 10^{-4}	5	5,2	4	5
Mg 10^{-1}	14	13,2	14	11,4
Mn 10^{-3}	65	57,7	60	47,5
Ba 10^{-2}	5	7,2	3	3,8
Be 10^{-4}	1,8	1,9	2	1,9
Nb 10^{-3}	1,9	1,9	2	1,8
Zr 10^{-3}	18	18	14	17
Ga 10^{-4}	14	12,7	14	13,6
La 10^{-3}	1,7	1,5	1	1,6
Y 10^{-3}	2	2	2	1,9
Yb 10^{-4}	2,5	2,4	3	2,9
Ag 10^{-6}	4,4	4,1	4	4,5
Bi 10^{-4}	2	1,9	2	2
Ge 10^{-4}	1,5	1,6	2	2
Sc 10^{-4}	15	14,4	15	13,1
Li 10^{-3}	8,7	6,9	6	6,2
P 10^{-2}	5,8	5,6	7	6,5
B 10^{-3}	7,7	8,3	8	9
Al 10^0	9,7	7,4	8	6,8
Fe 10^{-1}	48	39,5	38	38,1
Ca 10^{-1}	3,5	5,8	7	8,8
Si 10^0	30,8	30,6	31,4	31,2
Na 10^{-1}	9	8,6	8	8,8

10–40 и 80–150 мг · экв/100 г. Концентрация в цементе песчаников цинка в 7 раз, олова в 8 раз и серебра в 375 раз превышает геохимический фон этих элементов в майкопских породах (см. табл. 1). С учетом накопленных нами данных серебро, вероятно, приносилось водами рек Горного Крыма, а олово — с Приазовского щита. Цинк мог поступать с этих двух провинций.

В связи с тем, что по химическому составу смешанослойные глинистые минералы близки между собой [4], породу, в которой они составляют существенное количество, можно называть глиной (содержание глинистых минералов более 50%), если в ее составе установлено как минимум 10,45% Al или 18,75% Al₂O₃, который не входит в состав других алюминийсодержащих минералов породы — олигоклаза и мусковита. В изученных пробах майкопа отсутствуют образцы, которые можно было бы отнести к глинам.

Натрий установлен во всех майкопских алевролитах преимущественно в пределах 0,5–1%, но в трех пробах мономинеральных песчаников — Слюсаревской, Фонтановской и Алексеевской площадей содержание его понижается до 0,25 и 0,3%, а в одной пробе коллектора Горностаевской площади оно возрастает до 1,5%. Натрий входит в состав двух минералов алевролитов — глинистых и олигоклаза. Содержание натрия в глинистых составляет 0,25%, а в олигоклазе (N25), с учетом его идеального состава, — 6,56%. В целом относительно равномерное содержание натрия в пробах алевролитов свидетельствует о небольших колебаниях в их составе этих двух минералов.

Кроме глауконита, магнийсодержащими минералами в составе алевролитов являются глинистые, в которых, по данным спектрального анализа, его содержится около 1%. Магний присутствует в иллите, но в глауконите и монтмориллоните его количество значительно увеличивается и он может составлять заметную долю катионов, входящую в октаэдрическую группу структуры минералов. Содержание Mg в образцах планорбеллового горизонта колеблется от 0,5 до 1,5%, а количество проб, где его содержание варьирует от 1 до 1,5%, составляет 71%. Для мономинеральных песчаников этого горизонта характерны аномально низкие содержания Mg 0,2–0,5% и соответственно Al 0,8–1,5% в основном при отсутствии в их составе Be, La, Bi, Ge и Sc, что позволяет сделать обоснованный вывод об их сорбции глинистыми минералами. Для трех образцов алевролитов Горностаевской, Слюсаревской и Фонтановской площадей установлены аномальные количества Mg, соответственно равные 2,25 и 2,5%. В пробах алевролитов верхнего планорбеллового, верхнекерлеутского и батисифонного горизонтов содержание Mg находится в довольно узких пределах: от 1,2 до 1,5%. Аномальное количество Mg в 2,5% установлено в одном образце Фонтановской и одном образце Южно-Сивашской площадей.

Количество Fe в майкопских породах характеризуется довольно близким постоянством. Образцы, содержащие этот элемент в интервале от 2,5 до 5%, составляют 95%. Только в трех пробах нижне- и верхнепланорбеллового, верхнекерлеутского горизонтов установлены три аномальные его содержания, соответственно равные — 32, 20 и 15%, вероятно, обусловленные повышенным количеством в них пирита.

Для алевролитов нижнего планорбеллового горизонта характерно довольно непостоянное содержание Ca: от 0,2 до 3,2%, а в единичных образцах Фонтановской, Горностаевской и Северо-Владиславовской площадей отмечается его аномальное количество от 5 до 15%. В 88% образцов верхнекерлеутского горизонта количество Ca колеблется от 0,25 до 0,8%, а в одном образце установлено его аномальное содержание — 3,2%. По результатам определения CO₂, в образцах аномальное содержание Ca обусловлено проявлением процессов кальцитизации, а более низкое его значение отражает колебание олигоклаза в породах.

Содержание Si чаще всего составляет 25–32%, свидетельствуя, прежде всего, о высоком содержании в алевролитах кварца, но в образцах с аномально высоким содержанием пирита и кальцита оно снижается до 15%, а в мономинеральных песчаниках Фонтановской, Слюсаревской и Алексеевской площадей — увеличивается до 40%.

Для Ti, присутствие которого обусловлено нахождением в пробе рутила или ильменита, или лейкоксена характерно довольно равномерное его содержание. В 95% анализов нижнего планорбеллового количество Ti колеблется от 0,32 до 0,63%. Единичные анализы, где содержание Ti уменьшается до 0,15–0,20%, характерны для мономинеральных песчаников. В пробах верхнего планорбеллового количество Ti колеблется от 0,32 до 0,63%, пробы, содержащие Ti 0,5%, составляют 83%.

Марганец встречается постоянно во всех пробах. В нижнем планорбелловом его количество варьирует от 0,03 до 0,08%, что составляет 96% всех проб. В аномальных количествах Mn установлен в трех пробах: от 0,1 до 0,25%. В верхнем планорбелловом количество Mn составляет 0,04–0,08%, а в двух пробах обнаружены его аномальные содержания — 0,12 и 0,5%. В пробах верхнего керлеута количество Mn варьирует от 0,03 до 0,1%, но в 81% проб оно составляет 0,04–0,08%. Установлено одно его аномальное содержание — 0,25%.

Барий, концентрирующийся в барите, присутствует в большинстве проб нижнепланорбеллового от 0,07 до 0,15%, в верхнем планорбелловом — от 0,03 до 0,05%, а в верхнем керлеуте он отсутствует только в четырех пробах, а остальные — содержат Ba от 0,04 до 0,15%. Аномальные количества Ba установлены только в пробах верхнего керлеута — от 0,5 до 3,2%.

Цирконий, входящий в состав циркона, содержится во всех без исключения пробах алевролитов всех горизонтов. В нижнем планорбелловом содержание его варьирует от 0,01 до 0,03%, а в максимальном количестве проб — 90% оно колеблется от 0,012 до 0,025%. В пробах верхнего планорбеллового содержание Zr колеблется от 0,06 до 0,025%, но в основном количестве оно составляет 0,012–0,015%. В пробах верхнего керлеута количество Zr варьирует от 0,008 до 0,032%, но 92,5% проб содержат его в пределах 0,01–0,025%.

Микроэлементы — Cu, Pb, Co, Ni, Zn, Mo, Cr, V, Sn, Be, Nb, Ga, La, Y, Yb, Ag, Bi, Ge, Sc, Li и B — концентрируются в результате сорбции главным образом в глинистых минералах. Аномальные содержания некоторых из них являются одним из доказательств поступления терригенного материала с Приазовского щита или Горного Крыма. Аномалии, обусловленные Mo, Ni и Sn, соответственно — 0,004, 0,08 и 0,1%, свидетельствуют о привносе этих элементов с Приазовья, Ag 0,01% из Горного Крыма, а появление высоких значений Cu, Pb и Zn может быть обусловлено поступлением с обеих областей сноса.

Результаты спектральных анализов по составу микро- и макроэлементов в майкопских алевролитах были сравнены с кларками элементов в глинах и сланцах по А. П. Виноградову [5]. Сравнение показало, что: 1) элементы Pb, Co, Zn, Mo, Cr, V, Ti, Mg, Mn, Nb, Zr, Ge, Sc, Li, P, B, Fe и Na характеризуются кларковыми содержаниями; 2) элементов Cu, Ni, Sn, Ba, Ga, La, Y, Yb и Ag в 2 раза меньше кларка; 3) Al в 1,4 раза меньше кларка; 4) Ca в 4 раза меньше кларка; 5) Si в 1,3 раза больше кларка; 6) Bi в 200 раз больше кларка, а по С. Р. Тейлору [5] его в 20 раз больше кларка.

В связи со значительным количеством кварца в алевролитах данные спектральных анализов были сопоставлены с кларками элементов в песчаниках [6]. Установлено, что: 1) содержание Zn, Ga, La, Y, Yb, Ag, Ge в алевролитах равно кларку; 2) Li, B — в 2 раза больше; 3) Pb, Ti, P, Al, Na — в 3 раза больше; 4) Fe в 4 раза больше; 5) Cr, V — в 5 раз больше; 6) Cu, Mo, Sn, Ba, Be — в 10 раз больше; 7) Co, Sc — в 14 раз больше; 8) Ni, Mg, Nb —

в 20 раз больше; 9) Si — в 1,2 раза меньше; 10) Ca — в 5 раз меньше; 11) данные по Вi отсутствуют.

Сравнивая кларковые значения элементов в изученных алевролитах с эталонами можно сделать вывод, что по содержанию большинства элементов они ближе к группе пород — глины и глинистые сланцы, но характеризуются меньшим содержанием в них Al и большим количеством Si.

Таким образом, алевролиты майкопа Керченского полуострова, сформировавшиеся в течение 17 млн лет, характеризуются минералого-геохимической однородностью, что обусловлено постоянными областями сноса терригенного материала, преимущественно с Приазовского щита, где происходил размыв коры выветривания кислых пород, и конгломератов юры и песчаников мела Горного Крыма. В процессе накопления алевритового материала дважды — в планорбелловом и верхнекерлеутских горизонтах, в результате изменения базиса эрозии или интенсивности атмосферных осадков, происходила транспортировка с этих территорий более крупного обломочного материала, преимущественно полевошпат-кварцевого состава, из которого впоследствии сформировались песчаники. Гидрологические особенности Азовского моря обусловили проявляющуюся в целом однородность обломочного и цементирующего материала в песчаниках и алевролитах.

1. *Маймин З. Л.* Третичные отложения Крыма. — Москва: Гостоптехиздат, 1951. — С. 39.
2. *Байраков В. В., Вишневецкий А. А., Тищенко А. П.* Самородный алюминий в терригенных отложениях Крыма // Доп. НАН України. — 2005. — № 9. — С. 102–106.
3. *Байраков В. В., Ягунов В. С.* Находки новых минералов в Крыму // Там само. — 2005. — № 10. — С. 104–108.
4. *Дир У. А., Хауи Р. А., Зусман Дж.* Породообразующие минералы — Москва: Мир, 1966. — Т. 3. — С. 228–264.
5. *Краткий справочник по геохимии.* — Москва: Недра, 1977. — 54 с.
6. *Turekian K. K., Wedepohl K. H.* Distribution of the elements in some major of the Earth's crust // Bull. Geol. Soc. of Amer. — 1961. — **72**, No 2. — P. 175–190.

*Казенное предприятие “Южэкогеоцентр”,
Симферополь*

Поступило в редакцию 29.03.2007