

УДК 552.578.3:551.781.5(477.8)

МІНЕРАЛОГІЯ І ГЕОХІМІЯ ПІСКУВАТИХ КОНКРЕЦІЙ ЯМНЕНСЬКОЇ СВІТИ ПАЛЕОЦЕНУ УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ

Г. Гавришків, С. Жуков

*Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України
79053 м. Львів, вул. Наукова, 3,а
E-mail: igggk@ah.ipm.ua*

Наведено результати досліджень речовинного складу піскуватих і карбонатно-піскуватих конкрецій ямненської світи.

Ключові слова: конкреція, діагенез, гіпергенез, ямненська світа, Українські Карпати.

Речовинний склад конкрецій є важливим індикатором фізико-хімічних умов середовища, що існували у відкладах під час їхньої седиментації і постседиментаційних перетворень. Конкреції утворюються і розвиваються на всіх стадіях формування осадових порід (седиментогенез, діагенез, катагенез, гіпергенез). Зв'язок формування певних типів конкрецій зі стадійністю літогенезу осадових товщ, а також фізико-хімічні умови і механізм їхнього формування детально розглянуто в багатьох наукових працях [5, 6, 10, 11, 16]. У контексті з'ясування седиментологічних проблем значну увагу як об'єкт досліджень привертають стяжіння діагенетичного або седиментаційно-діагенетичного походження. Мінералогічні особливості цих утворень дають змогу зробити висновки не тільки про фізико-хімічні умови їхнього формування (рН, Eh), а й про газовий режим басейну седиментації (аеробний чи анаеробний). Сама їхня наявність в осадовій товщі є свідченням високої інтенсивності діагенетичних процесів.

У глинистих, карбонатних і кременистих товщах Українських Карпат та навколишніх регіонів представлені різноманітні морфологічні й мінералогічні типи діагенетичних стяжінь, які достатньо добре вивчені з мінералого-петрографічного, геохімічного і літолого-генетичного поглядів [1, 2, 5, 6]. Діагенетичні конкреції найбільше поширені в бітумінозних нижньокрейдових (шипотська, спаська світи) та олігоценевих (менілітова, дусинська світи) відкладах, що є свідченням потужного діагенезу в товщах, збагачених органічною речовиною (ОР). Водночас конкреції, поширені в піщаних відкладах, не вивчали.

Акад. О. Вялов [3, 4] виявив діагенетичні стяжіння в ямненських пісковиках. Учений застосував термін “піскуваті стяжіння”, який означає, що в їхньому складі є велика кількість матеріалу вмісних порід. Зазначимо, що наявність конкреційних тіл у піскуватих породах ямненської світи палеоцену є однією з характерних ознак цієї товщі, за якою вона відрізняється від петрографічно подібних вигодських пісковиків. Однак питання про умови і механізм їхнього утворення у жодній науковій праці карпатських геологів не розглянуто.

У псамітових товщах інших регіонів світу також часто трапляються подібні піскуваті стяжіння. Згідно з [12, 17], такі стяжіння відомі в крейдових пісковиках Дакота поблизу Міннеаполіса (округ Оттава, штат Канзас, США) і в пісковиках Фон-Хілс у Колорадо. На південний захід від Міннеаполіса великі піскуваті конкреції утворюють так зване кам'яне місто. На думку дослідників, вони формувалися внаслідок явища локальної цементації на етапі раннього діагенезу. Звернуто увагу на те, що асоціації важких мінералів конкреційних тіл порівняно з асоціаціями важких мінералів вмісних піскуватих порід збагачені менш стійкими мінералами. Кулеподібні піскувато-вапнисті конкреції описані також у крейдових відкладах Північного Кавказу [15]. Там їхнє походження пояснюють розвитком процесів конкрецієутворення навколо органічних решток (черепашок амонітів, гніздоподібних скупчень перетертого детриту). Проте досить часто в теригенних товщах трапляються і так звані псевдоконкреції, тобто конкрецієподібні тіла типу внутрішньоформаційної гальки [11]. Тому в кожному конкретному випадку з'ясування генезису подібних утворень потребує детальних досліджень.

Літологічна та мінералого-петрографічна характеристика теригенних порід ямненської світи і, зокрема, дані про знахідки піскуватих стяжінь у цих відкладах наведені в працях [7–9, 13, 14]. Наша мета – довести, що такі утворення є продуктом локальної цементації в діагенезі, а не конкрецієподібними тілами іншого походження.

Об'єктом наших досліджень були піскуваті стяжіння, що трапляються в товщі ямненських пісковиків у районі с. Урич поблизу Східниці (Тустанські скелі), а також карбонатно-піскуваті конкреції, виявлені в розрізі по р. Тисьмениця (м. Борислав) у псамітових породах цього ж віку.

Структурно-текстурні ознаки, речовинний склад стяжінь та ямненських пісковиків, які їх уміщують, вивчали в лабораторіях ІГГК НАН України. Один з головних методів – мінералого-петрографічне дослідження зразків порід. Також з'ясовано особливості їхнього хімічного складу (аналітик В. Крижевич). За допомогою рентгенодифрактометричних досліджень препаратів (орієнтованих, неорієнтованих, орієнтованих з етиленгліколем та оброблених розчином HCl) пелітових фракцій порід, виконаних у лабораторії рентгеноструктурного аналізу (аналітик Я. Яремчук), визначено мінеральний склад цементувальної маси пісковиків і конкреційних утворень.

Типові відклади ямненської світи, що відслонені неподалік смт Східниця в околицях с. Урич (г. Камінь, або скелі Тустань), представлені масивними, грубошаруватими, ясно-сірими і жовтуватими пісковиками з прошарками й лінзами гравелітів і дрібногалькових конгломератів. Досліджене відслонення – це ерозійний останець, що має вертикальне залягання порід і “матрацеподібну” окремість. Тут досить часто трапляються своєрідні піскуваті стяжіння (рис. 1, 2), складені некарбонатними жовтоколірними грубо- і середньозернистими крихкими кварцовими пісковиками; вони доволі великі – від 0,2 до 1,5 м і більше. Форми таких утворень майже однотипні, близькі до шароподібної. В поперечному перерізі вони часто утворюють правильне коло, іноді сплющені.

З літогенетичних позицій цікава внутрішня структура і речовинний склад конкрецій. Вони чітко відрізняються за забарвленням і структурно-текстурними ознаками від вмісних порід – пісковиків. Внутрішня будова конкрецій явно концентрична, зумовлена розподілом гідроксидів заліза, вміст яких зменшується від центра до

периферії. В будові конкрецій добре виділена внутрішня частина яскраво-жовтого кольору, крихка, унаслідок механічної дії легко руйнується. В напрямі до периферії її міцність збільшується, спектр кольору змінюється від жовтого до коричневого.



Рис. 1. Масивні яменські пісковики з піщаною конкрецією.



Рис. 2. Піщана конкреція яменської світи.

Мінеральний склад конкрецій подібний до вмісних пісковиків. Однак структурно-текстурні ознаки порід суттєво відрізняються. На відміну від пісковиків, класичний матеріал оболонки конкрецій має значний ступінь цементації і високу міцність, а також інший гранулометричний склад уламкової частини. Це зумовлює збереження конкреційних тіл та їхню стійкість щодо процесів звітрювання й денудації. Внаслідок цього конкреції добре збережені у відслоненнях.

За даними гранулометричного аналізу визначено, що конкреційні утворення мають грубо-, середньозернисту структуру, а вмісні породи – середньо-, дрібнозернисту (рис. 3). Кластичний матеріал конкрецій погано відсортований, з безцементними з'єднаннями. В його складі, крім кварцу (до 96 %), є польові шпати, глауконіт, хлорит, слюда (мусковіт), у меншій кількості – змінені рудні й акцесорні (циркон) мінерали. Вміст цементувальної глинистої маси в породі досить незначний.

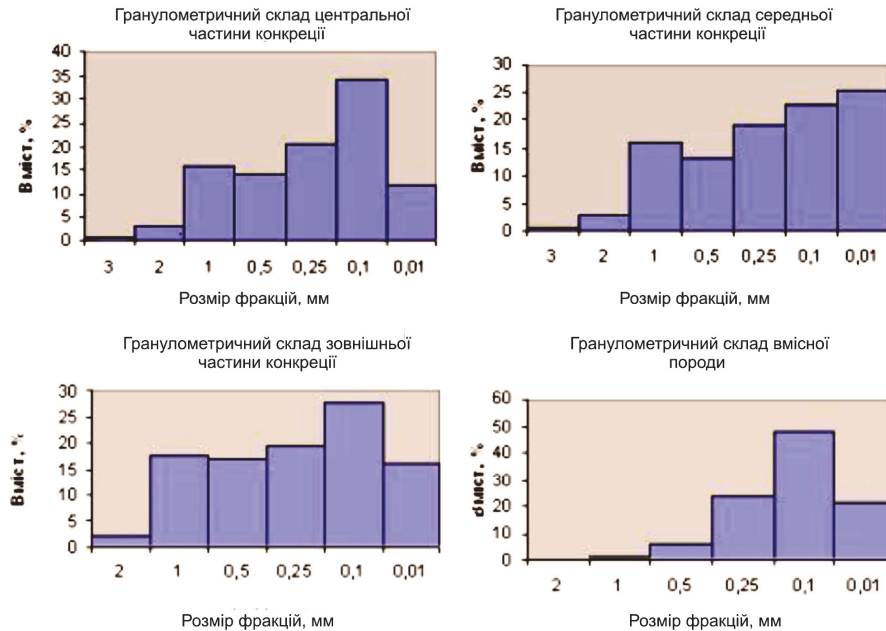


Рис. 3. Гістограми гранулометричного складу конкрецій і вмісних порід.

Головним кластогенним компонентом ямнеських пісковиків є кварц (80–88 %). У тій чи іншій кількості в породах наявні польові шпати (3–13 %), представлені плагіоклазом і мікрокліном, біотит, гідробіотит, мусковіт, глауконіт. Середньо- і крупнозернисті відміни пісковиків містять у значній кількості уламки метаморфічних і кременистих порід (10–16 %) [1].

Для мінералого-петрографічних досліджень з відслонення в околицях с. Урич ми відібрали зразки кварцових дрібно- і різнозернистих пісковиків. Породи щільні, безкарбонатні (з HCl не реагують), ясно-сірого кольору. На звітній озалізненій поверхні пісковики мають жовте до темно-бурого забарвлення і плямисту текстуру. Уламкова частина цих порід погано відсортована. Структура пісковиків алевропсамітова, нерівномірноюзерниста. Розмір зерен коливається від 0,03 до 0,35 мм, а в різнозернистих породах – від 0,02 до 0,9 мм. Переважає дрібнозерниста псамітова фракція (0,1–0,2 мм) з домішкою (~10–20 %) алевритового матеріалу (< 0,1 мм). Форма зерен кутасти, напівокругла, округла. Кластичний матеріал складений, головню, зернами кварцу, деякі з них регеновані. Як домішка (~2–4%) містяться звітрілі, пелітизовані зерна калієвих польових шпатів таблитчасто-призматичної форми, представлені мікрокліном з характерною косою мікрокліновою спайністю. Трапляються поодинокі пластинки мусковіту, хаотично розкидані між зернами кварцу. Акцесорні мінерали – титаніт і поодинокі овальні зерна циркону. Наявні

глауконіт, лейкоксен, магнетит, поодинокі уламки кременистих порід, бурі агрегати гідроксидів заліза, а також рідкісні згусткоподібні включення червоно-бурої бітумної органічної речовини. Цемент глинистий, поровий, місцями простежене конформне з'єднання зерен. На окремих ділянках породи виявлено базальний тип цементациї.

Методом хімічного аналізу з'ясовано, що розподіл сполук заліза в конкреціях змінюється від центра до периферії: вміст Fe_2O_3 зменшується, а вміст FeO збільшується (див. таблицю). Дослідження речовинного складу стяжінь дають підстави припускати, що в їхній центральній частині могла міститися дещо підвищена кількість домішки ОР. Характер забарвлення конкрецій та наявність решток змінених рудних мінералів у їхньому складі свідчать про те, що внаслідок окиснення ОР сульфат-іоном (сульфат-редукції) в діагенезі утворювалися сульфіди заліза, які, відповідно, в зоні гіпергенезу окиснювалися до гідроксидів заліза.

Хімічний склад пісковиків і піскуватих конкрецій
ямненської світи палеоцену Скибової зони Українських Карпат

Оксиди	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	95,31	95,41	96,36	94,17	96,49	92,96	95,86	58,66
TiO ₂	0,05	0,05	0,04	0,12	0,05	0,24	0,17	0,12
Al ₂ O ₃	1,56	1,52	1,34	1,17	1,12	2,96	1,00	3,94
Fe ₂ O ₃	0,78	0,68	0,55	1,68	0,49	0,48	0,10	1,15
FeO	0,01	0,01	0,04	1,33	0,01	0,12	0,65	0,58
CaO	0,21	0,21	0,21	0,28	0,14	0,45	0,58	18,18
MgO	0,25	0,25	0,10	0,15	–	Сліди	0,08	0,60
MnO	0,04	0,07	0,01	0,01	0,01	0,01	Сліди	0,04
K ₂ O	0,65	0,48	0,50	0,41	0,47	Не визн.	0,30	1,32
Na ₂ O	0,32	0,29	0,22	0,28	0,23	Те ж	0,10	0,38
P ₂ O ₅	0,08	0,05	0,09	0,08	0,15	–“–	0,05	0,04
S _{заг}	0,10	0,10	0,10	0,16	0,11	0,27	0,01	0,26
H ₂ O	0,09	0,04	0,02	–	0,04	0,71	0,46	0,40
В.п.п.	0,59	0,52	0,43	0,10	0,42	0,96	–	2,53
CO ₂						Не визн.	0,34	12,13
Сума	100,04	99,68	100,01	99,94	99,73	–	99,70	100,33

Примітки: 1–5 – г. Камінь, Тустань: 1 – центральна частина конкреції, 2 – периферія конкреції, 3 – пісковик, що вміщує конкрецію, 4 – окисна кірка на конкреції, 5 – основна частина конкреції; 6 – пісковик, взірець Тустань-1; 7 – пісковик; 8 – карбонатно-піскувата конкреція, взірець Борислав-3.

Рентгенодифрактометричні дослідження глинистої речовини конкрецій і вмісних пісковиків не виявили ніяких суттєвих розбіжностей у їхньому складі. Мінеральний склад глинистої частини конкрецій представлений невпорядкованими змішаношаруватими утвореннями типу хлорит-монтморилоніт (3,57, 14,6, 18,2, 22,2, 23,1 Å), а також ілітом (9,9 Å), каолінітом (7,1, 4,4, 3,57) і хлоритом (1,53, 7,1 Å). Глинисті мінерали вмісних піщаних порід – іліт-монтморилоніт (8,5, 9,0, 10,9, 12,0, 15,5 Å), хлорит-монтморилоніт (3,57, 14,6, 18,2, 22,2, 23,1), іліт (9,8) і каолініт (7,1, 4,5, 3,57 Å).

В околицях м. Борислав униз по течії р. Тисьмениця від моста дороги Борислав–Східниця простежено майже повний розріз порід палеогенового віку. Відклади ямненської світи (палеоцен) тут представлені ясно-сірими масивними пісковиками, які догори за розрізом набувають шаруватої текстури. Потужність пластів поступо-

во зменшується від кількох до 0,5–1,0 м. У породах іноді трапляються кальцитові прожилки потужністю 0,2–2,0 см. Пісковики містять значну кількість стяжін еліпсоподібної або округлої форми, розміром до 0,5 м. Від подібних утворень, описаних [9] у ямненських відкладах на Тустанських скелях, а також від пісковиків, які їх уміщують, вони відрізняються підвищеною карбонатністю, що свідчить про їхнє діагенетичне походження. На свіжому відколі вони мають ясніше забарвлення і бурхливо реагують із соляною кислотою. Вміст кальциту в карбонатно-піскуватих конкреціях становить близько 30 %.

Отже, за результатами досліджень як діагенетичні утворення однозначно діагностовано карбонатно-піскуваті стяжиння з відслонення на р. Тисьмениця (м. Борислав). Це конкреційні тіла округлої форми, які суттєво відрізняються за речовинним складом, а саме – за підвищеною карбонатністю, від вмісних пісковиків. Вони формувалися шляхом локальної цементації кластичного псамітового матеріалу на ранньому етапі діагенезу.

Дещо ускладнене з'ясування генезису піскуватих стяжін, виявлених нами у відкладах ямненської світи в районі с. Урич (Тустанські скелі) у відслоненні, що є ерозійним останцем, який зазнав інтенсивного впливу процесів фізичного і хімічного звітрявання. Ці утворення відособлені від вмісних пісковиків тільки за структурно-текстурними ознаками. Проте округла форма цих стяжін явно є ознакою їхнього діагенетичного походження. Ймовірно, що внаслідок процесів кислого гіпергенезу відбувалася суттєва зміна первинного мінерального складу цих утворень, а саме – вилуговання карбонатів з цементувальної маси.

На нашу думку [8], важливим чинником формування досліджуваних стяжін були окисно-відновні умови під час седименто- і діагенезу палеоценових відкладів, зумовлені газовим режимом морських вод у Карпатському басейні. Припускаємо, що в палеоцені вони були дещо збіднені киснем. Окисно-відновна межа у відкладах була на незначній глибині (до 1 м), і певна кількість планктоногенної ОР похована в осадах. Виявлялися процеси хемосорбції органікою оксидів і гідроксидів заліза. Розклад ОР спричинював зміни рН і Alk (лужного резерву) мулових вод та концентрацію карбонатів на ділянках, збагачених псамітовим матеріалом грубої розмірності. Тобто відбувалася локальна цементація теригенних осадів, продуктом якої були діагенетичні карбонатно-піскуваті стяжиння. У цьому разі відбувалося захоплення уламкового матеріалу вмісних піскуватих осадів.

Початковим етапом генезису таких утворень були геохімічні процеси з участю органічної речовини, що відбувалися в ранньому діагенезі. В анаеробній зоні осаду тривало відновлення адсорбованого окисного заліза (Fe^{3+}) до закисного (Fe^{2+}) органічним вуглецем і виповнення міжгранулярного простору карбонатними мінералами (імовірно, кальцитом, сидеритом або доломітом) з включеннями сульфідів заліза. Джерелом карбонатних іонів для утворення карбонатних мінералів було окиснення ОР сульфат-іоном (сульфат-редукція). Характерну для більшості відмін досліджених конкрецій симетричну сферичну форму пояснюємо розвитком біохімічних редукційних процесів від ділянок маленького об'єму, що були порівняно збагачені седиментогенною органікою і слугували центрами конкрецієутворення. Найінтенсивніше така локальна цементація піскуватих зерен відбувалася на ділянках, збагачених грубопсамітовим матеріалом, що мав вищу проникну здатність. Так анізотропія теригенного осаду сприяла міграції речовини та її діагенетичному перерозподілу. В пізньому діагенезі досліджувані конкреції вже існували як окремі

тіла, відособлені від вмісної породи. Значно пізніше, уже в зоні гіпергенезу відбувалося окиснення Fe^{2+} до Fe^{3+} і вилуговування карбонатів унаслідок циркуляції кислих вод, збагачених вільним киснем і гумусовими кислотами. Як бачимо, сучасний мінеральний склад досліджуваних конкрецій, виявлених нами у відкладах ямненської світи в районі с. Урич, є наслідком гіпергенних процесів, проте формування їх як окремих конкреційних тіл, відособлених від вмісної породи, починалося на етапі раннього діагенезу у відновному середовищі.

Отже, структурно-текстурні особливості і мінеральний склад досліджених піскуватих конкрецій сформувалися внаслідок теригенного осадоагроадаження та, головню, окисно-відновних реакцій на стадіях діагенезу і гіпергенезу.

1. *Афанасьєва И.М.* Литогенез и геохимия флишевой формации северного склона Советских Карпат. Киев, 1983. 183 с.
2. *Афанасьєва И.М., Ткачук Л.Г.* О карбонатных конкрециях в флишевых отложениях Украинских Карпат // Конкреции и конкреционный анализ. М., 1977. С. 125–128.
3. *Вялов О.С.* Палеогеновый флиш северного склона Карпат. Киев, 1961. 135с.
4. *Вялов О.С., Гавура С.П., Даныш В.В.* и др. Стратотипы меловых и палеогеновых отложений Украинских Карпат. Киев, 1988. 203 с.
5. *Габинет М.П.* Постседиментационные преобразования флиша Украинских Карпат. Киев, 1985. 148 с.
6. *Габинет М.П.* Диагенетические карбонатные конкреции и их распределение во флишевых толщах Украинских Карпат // Геология і геохімія горючих копалин. 2003. Вип. 38. С. 65–74.
7. *Гавришків Г.Я.* Петрографія палеоценових відкладів “екзотичних скель” Скибової зони Українських Карпат // Сучасні проблеми літології і мінерагенії осадових басейнів України та суміжних територій. К., 2008. С. 67–69.
8. *Гавришків Г., Попп І.* Піщані конкреції в палеоценових пісковиках ямненської світи Українських Карпат // Проблемні питання геологічної освіти та науки на порозі ХХІ століття. Львів, 2005. С. 22–23.
9. *Гавришків Г., Гасвська Ю., Жуков С., Попп І.* Глинисті мінерали палеоценоценових теригенних порід Скибової зони Українських Карпат (за даними дифрактометричного аналізу) // Мінерал. зб. 2007. № 57. Вип. 1. С. 93–101.
10. *Зарицький П.* Стадійність та еволюція аутигенного мінералоутворення у вугленосних формаціях (на прикладі Донецького басейну) // Мінерал зб. 2000. № 50. Вип. 2. С. 44–54.
11. *Македонов А.В., Зарицький П.В.* Конкрециеобразование и стадийность литогенеза // Конкреции и конкреционный анализ. М., 1977. С. 5–17.
12. *Петтиджон Ф.Дж.* Осадочные породы. М., 1981. 751 с.
13. *Сеньковський Ю.М., Гавришків Г.Я., Гасвська Ю.П., Семенюк М.В.* До літології псефіто-псамітолітових модулів палеоцену фенових побудов Карпатського седиментаційного басейну // Геология і геохімія горючих копалин. 2004. № 4. С. 27–38.
14. *Сеньковський Ю., Попп І., Гавришків Г.* та ін. Петрографія палеоценових скель давноруської фортеці Тустань на Сколівщині // Проблеми геології та нафтогазоносності Карпат. Львів, 2006. С. 207–209.

15. Шамрай И.А., Кохановский П.П. Некоторые типы песчаных и кремнистых конкреций и их консервирующая роль // Конкреции и конкреционный анализ. М., 1977. С. 39–45.
16. Duan W.M., Hedrick D.B., Pye K. et al. A preliminary study of the geochemical and microbiological characteristics of modern sedimentary concretions // *Limnol. Oceanogr.* 1996. Vol. 41. N 7. P. 1404–1414.
17. Pettijohn F.J., Potter P.E., Siever R. Sand and sandstone. New York, 1972. 618 p.

**MINERALOGY AND GEOCHEMISTRY OF SANDSTONE CONCRETIONS
FROM THE PALEOCENE YAMNA SUITE
OF THE UKRAINIAN CARPATHIANS**

G. Gavryshkiv, S. Zhukov

*Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NASU
Naukova St. 3a, UA – 79053 Lviv, Ukraine
E-mail: igggk@ah.ipm.ua*

The results of different investigations of diagenetic sandstone and carbonate-sandstone concretions composition (Yamna suite, Ukrainian Carpathians) are given.

Key words: concretion, diagenesis, hypergenesis, Yamna suite, Ukrainian Carpathians.

**МИНЕРАЛОГИЯ И ГЕОХИМИЯ КОНКРЕЦИЙ
ЯМНЕНСКОЙ СВИТЫ ПАЛЕОЦЕНА УКРАИНСКИХ КАРПАТ**

Г. Гаврышків, С. Жуков

*Институт геологии и геохимии горючих ископаемых НАН Украины
79053 г. Львов, ул. Научная, 3,а
E-mail: igggk@ah.ipm.ua*

Приведены результаты исследований вещественного состава песчаных и карбонатно-песчаных конкреций ямненской свиты палеоцена (Украинские Карпаты).

Ключевые слова: конкреция, диагенез, гипергенез, ямненская свита, Украинские Карпаты.

Стаття надійшла до редколегії 09.06.2009

Прийнята до друку 15.09.2009