

УДК 549:550.4:552.5:551.763:551.781(477-924.52)

МІНЕРАЛОГІЧНІ ТА ГЕОХІМІЧНІ ІНДИКАТОРИ УМОВ ФОРМУВАННЯ КРЕЙДОВО-ПАЛЕОГЕНОВИХ ВІДКЛАДІВ КАРПАТО-ЧОРНОМОРСЬКОГО СЕГМЕНТА ОКЕАНУ ТЕТИС

І. Попп, Г. Гавришків, Ю. Гаєвська, О. Кохан, П. Мороз

*Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79060 м. Львів, Україна
E-mail: iggk@mail.lviv.ua*

Виділено три головні літолого-геохімічні типи крейдово-палеогенових відкладів Карпатського сегмента океану Тетис: сірі вапняковисто-глинисто-теригенні (тип I) товщі, невапняковисті або слабковапняковисті глинисто-теригенні (тип II) і чорні вуглецевмісні скременілі теригенно-глинисті (тип III), які відрізняються за вмістом органічної речовини, кремнезему і карбонатів. Відклади першого типу зачислено до лужно-окисних, другого – до кислих і слабколужних окисних, третього – до відновних мінералого-геохімічних фацій. Формування барем-альбських (шипотська, спаська світи) і олігоценових (менлітова, дусинська світи) ми пов'язуємо з фазами океанічних безкисневих подій ОАЕ-1 і ОАЕ-4 у Карпатському сегменті Тетису, під час яких анаеробне відновне середовище сприяло фосилізації величезної кількості розсіяної органічної речовини. Структурно-текстурні ознаки та речовинний склад окремих літологічних типів силіцитів і діагенетичних конкрецій нижньої крейди й олігоцену Українських Карпат свідчать про те, що їхній седиментогенез і діагенез відбувалися за умов значного дефіциту кисню. Досліджені кременисті породи можна вважати індикаторами безкисневих подій. На підставі вивчення складу аутигенних мінералів та кореляційних залежностей між вмістом фосфору, мангану, сульфідних заліза й сірки та кількістю органічного вуглецю зроблено висновок, що барем-альбські й олігоценові відклади Українських Карпат формувалися в анаеробній зоні, у порівняно глибоководнішій мезопелагічній частині басейну, тоді як седиментація досліджених майкопських олігоценових відкладів Причорномор'я відбувалася в епіпелагіалі, близько до верхньої межі анаеробної зони.

Ключові слова: кремнезем, карбонати, сульфідні, органічна речовина, океанічні безкисневі події, седиментогенез, діагенез, крейда, палеоген, Тетис.

Парагенезис мінералів діагенетичного походження, вміст у породах біогенних компонентів (SiO_2 , карбонати, $\text{C}_{\text{орг}}$, P) та елементів, що беруть активну участь в окисно-відновних процесах з участю органічного вуглецю (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mn^{4+} , Mn^{2+} , $\text{S}_{\text{сульфід}}$), є важливими індикаторами фізико-хімічних умов середовища осадоагломерації. У контексті цієї проблеми цікавим об'єктом досліджень з літолого-генетичного та геохімічного поглядів є крейдово-палеогенові відклади Карпато-Чорноморського сегмента океану Тетис, речовинний склад яких – це свідчення їхнього формування за різних геохімічних умов. Зазначимо, що в досліджуваних осадових утвореннях наявні як нафтогазома-теринські, так і нафтогазоносні товщі, що зумовлює актуальність вивчення їхнього генезису.

У крейдово-палеогеновому фліші Українських Карпат ми [17, 18] виділили три головні літолого-геохімічні типи (ЛГХТ) осадових утворень, що відрізняються за вмістом породоутворювальних інгредієнтів біогенного походження ($\text{SiO}_{2\text{біог}}$, CaCO_3 , $\text{C}_{\text{орг}}$): сірі вапняковисто-глинисто-теригенні (ЛГХТ I); невапняковисті або слабковапняковисті, часто строкаті глинисто-теригенні (ЛГХТ II); чорні вуглецевмісні скременілі теригенно-глинисті (ЛГХТ III). Седиментація відкладів цих трьох типів відбувалася за різних фізико-хімічних умов середовища (окисних, відновних), спричинених змінами характеру океанічної циркуляції й, відповідно, газового режиму придонних вод (аеробний, анаеробний). Формування відкладів третього типу, а саме – осадових утворень шипотської, спаської (барем–альб) та менілітової й дусинської (олігоцен–нижній міоцен) світу, пов'язуємо з так званими океанічними безкисневими подіями (загальновідомою [14] глобальною фазою ОАЕ-1 і виділеною згідно з [2, 8] регіональною фазою ОАЕ-4), які спричинили нагромадження й фосилізацію величезної кількості седиментогенної органічної речовини (ОР). Під час проявів фази ОАЕ-4 нагромаджувалися також вуглецевмісні глинисті майкопські відклади Причорномор'я.

У праці [18] сірі вапняковисто-глинисто-теригенні відклади (ЛГХТ I) схарактеризовано як утворення лужно-окисних фацій. Слабковапняковисті, часто строкаті глинисто-теригенні відклади (ЛГХТ II) зачисляємо до окисних слабкоокислих, нейтральних і слабкоколужних фацій. Серед чорних вуглецевмісних скременілих теригенно-глинистих товщ (ЛГХТ III) виділено відновні й сильновідновні фації. Зокрема, нижньокрейдові кремєністі породи шипотської і спаської світу зачисляємо до сульфідно-глинисто-кременистої підфації, яка є різновидом первинно-сульфідної або сірководневої фації, кремєністі породи олігоцену (менілітова й дусинська світи) – до сульфідно-кременисто-кальцитової підфації (також різновид первинно-сульфідної фації), іноді до сульфідно-глинисто-кременистої підфації, діагенетичні сульфідно-карбонатно-кременисті й карбонатні конкреції – до сульфідно-кременисто-кальцитової підфації, а також до сидеритової, доломітової або феродоломітової та слабковідновної кальцитової мінералого-геохімічних фацій. Первинно-сульфідна фація є індикатором сильновідновного середовища, сидеритова й феродоломітова характеризують відновні та слабковідновні умови. Індикаторами лужних і слабколужних значень рН в осадах є феродоломітова фація й сульфідно-кременисто-кальцитова підфація, які домінують у бітумінозних породах менілітової світи олігоцену. Слабкоокислі й нейтральні умови характеризують сидеритова фація і сульфідно-глинисто-кремениста підфація, які притаманні головно нижньокрейдовим відкладам шипотської світи. Лужно-відновні умови, які є найсприятливішими для діагенетичної трансформації седиментогенної ОР у нафтові вуглеводні, переважали у вуглецевмісних відкладах олігоценового віку.

Нижче детальніше висвітлено мінералогічні та геохімічні індикатори умов седиментогенезу й діагенезу крейдово-палеогенових відкладів Карпато-Чорноморського сегмента океану Тетис. У контексті цієї проблеми мінералого-петрографічними й фізико-мінералогічними (рентгенодифрактометричний, ІЧ-спектроскопічний) методами ми дослідили включення аутигенних мінералів, а також карбонатні, кремєністі та сульфідні діагенетичні конкреції. Зазначимо, що діагенетичні мінеральні утворення найширше розвинені в бітумінозних скременілих товщах (ЛГХТ III), що є свідченням вищої інтенсивності діагенетичних процесів в осадах, збагачених розсіяною органічною речовиною (РОР). Вивчено кореляційні залежності між вмістом фосфору, мангану, сульфідних заліза й сірки та кількістю органічного вуглецю.

Також обчислено коефіцієнти стагнації $Mo/Mn \times 100$ і $Mn/Fe_{\text{сульф}}$ для відкладів різного типу. Тут особливу увагу приділено вмісту в породах елементів, поведінка яких є найбільш контрастною за окисних і відновних умов.

Наголосимо, що осадові утворення “чорносланцевих формацій”, тобто вуглецевмісні відклади (ЛГХТ III), нагромадження яких відбувалося в басейнах різного типу (евксинний, апвелінговий та ін.), мають дуже подібні літолого-геохімічні ознаки – високий вміст $C_{\text{орг}}$, широкий розвиток шаруватих текстур, відсутність бентосної фауни. Тому ідентифікація типу басейну в кожному конкретному випадку можлива тільки за допомогою детальних мінералогічних і геохімічних досліджень. Ми провели мінералого-геохімічне вивчення вуглецевмісних порід спаської й шипотської світ барем-альбу та менілітової й дусинської світ олігоцену Українських Карпат, які в седиментаційному басейні Карпатського сегмента континентальної окраїни океану Тетис нагромаджувалися за аноксичних умов.

З метою з’ясування критеріїв визначення різних типів безкисневих умов для порівняння [20] використано окремі дані з мінералогії та геохімії верхньокрейдових, палеоценових і еоценових флішових утворень Карпат [1, 4–6], які формувалися за окиснювальних умов, а також вуглецевмісних відкладів майкопської світи Причорномор’я, сучасних окиснених та відновлених осадів Чорного моря [25] і Каліфорнійського басейну [16].

Мінералогічні індикатори. Основними діагенетичними мінералами, характерними для порід крейдово-палеогенового флішу Українських Карпат, є аутигенні кремнезем і карбонати, а також пірит (табл. 1). Пірит найчастіше трапляється у вуглецевмісних відкладах барем-альбу й олігоцену (ЛГХТ III). Глауконіт, який у значних кількостях знайдено в окремих різновидах уламкових порід ЛГХТ II і III, найімовірніше, перевідкладений. Він є типовим аутигенним мінералом для шельфових утворень, і його наявність у глибоководних відкладах карпатського флішу пов’язуємо зі скиданням кластичного матеріалу з шельфу в підніжжя континентального схилу на другий рівень лавинної седиментації під час евстатичних знижень рівня Світового океану.

Карбонати осадових порід мають седиментаційне або діагенетичне походження. Поряд зі складом форма їхньої наявності у відкладах є важливим критерієм фізико-хімічних умов, які існували на стадіях седименто- й діагенезу. Седиментаційні карбонати надходили в осади зі скелетними рештками карбонатних організмів або з кластичним матеріалом порід карбонатного складу і містяться у відкладах у розсіяному вигляді. У карпатському фліші розсіяна форма карбонатів найбільше характерна для верхньокрейдових (ЛГХТ I), рідше – для палеоцен-еоценових (ЛГХТ II) відкладів, тобто для осадових утворень окисних мінералого-геохімічних фацій, яким властивий менш інтенсивний діагенетичний перерозподіл речовини.

Концентрація карбонатів у вигляді діагенетичних конкрецій є характерною ознакою вуглецевмісних відкладів (ЛГХТ III), седименто-, діагенез яких відбувався за аноксичних відновлювальних умов. Аутигенні карбонатні мінерали є породоутворювальними в багатьох пластових і конкреційних утвореннях нижньої крейди й олігоцену Карпат. Найчастіше вони представлені сидеритом, кальцитом і доломітом. Результати фізико-мінералогічних досліджень цих утворень наведені в працях [12, 17, 18, 21, 23]. Зафіксовано прямо пропорційну залежність між кількістю в осадовій товщі діагенетичних карбонатних конкрецій та вмістом у ній POP.

За мінералогічним складом і морфологічними ознаками М. Габінет [3, 4] виділив у крейдово-палеогеновому фліші Українських Карпат три групи карбонатних конкрецій:

Таблиця 1

Мінералогічна характеристика крейдово-палеогенових відкладів
Українських Карпат і Причорномор'я

Вік	Літолого-геохімічний тип відкладів	Фізико-хімічні умови седименто-, діагенезу	Характерні аутигенні мінерали
Відклади карпатського флішу			
Барем-альб	III	Відновлювальні	Сидерит, сидероплезит, анкерит, кальцит, халцедон, ранньодіагенетичний пірит
Верхня крейда, олігоцен	I	Лужно-окиснювальні	Кальцит, доломіт
Верхня крейда, палеоцен, еоцен	II	Слабкокислі, слабко-лужні окиснювальні	Олігоніт, родохрозит, кальцит
Олігоцен	III	Відновлювальні	Анкерит, сидероплезит, халцедон, ранньодіагенетичний пірит
Майкопські відклади Причорномор'я			
Олігоцен	Близькі до типу III	Слабковідновлювальні, субвідновлювальні	Сидерит, фосфати, глауконіт, пірит, марказит

1) стяжіння кулеподібної та неправильної округлої форми, невеликого розміру (10–30 см), олігонітового або родохрозитового складу, приурочені до пелагічних глинистих відкладів, які нагромаджувалися за окиснювальних умов, пов'язані з доброю аерацією морських вод;

2) великі лінзоподібні тіла, складені доломітом (зазвичай залізистим), сидеритом, рідше – кальцитом, розвинені у вуглецевмісних відкладах нижньої крейди й олігоцену, де домінували анаеробні відновлювальні умови;

3) пластові подібні тіла й тонкі конкреційні карбонатні прошарки в ритмічних флішових товщах.

У складі великих пластові подібних конкреційних утворень переважними мінералами є анкерит, сидероплезит (у пластах бітумінозних порід), кальцит і доломіт. Тонкі конкреційні прошарки в ритмічному вапнистому піщано-глинистому фліші складені кальцитом. На рентгенодифрактограмах кальцит ідентифікують за рефlekсами 0,3019–0,3036, 0,2477–0,2491, 0,2270–0,2277 і 0,1899–0,1907 нм, доломіт – 0,2871–0,2901, 0,2187–2196, 0,2015–2022 нм, сидерит – 0,357–0,361, 0,2775–0,2818, 0,2118–2123 нм.

Кальцитові конкреції формувалися в осадах з лужними умовами середовища (рН = 7,8–8,7) у басейні з нормальним або прискореним темпом седиментації. В цих конкреціях у парагенезисі з кальцитом перебуває доломіт, іноді сидерит, а також поодинокі зерна глауконіту й піриту. Кальцитові конкреції найбільше характерні для флішових порід K_2 (ЛГХТ I) та палеоцен-еоцену (ЛГХТ II). У збагачених РОР осадах спаської світи K_1 (ЛГХТ III) конкреції, у складі яких переважний кальцит перебуває в парагенезисі з сидеритом, утворювалися в слабколужному середовищі.

Серед конкреційних утворень, складених кальцитом, також згадаємо своєрідні стяжіння, які трапляються в товщі пісковиків ямненської світи, у відслоненнях біля Борислава й на скелях Тустань у районі с. Урич. Вони, на нашу думку [7], є результатом локальної цементації міжзернового простору піскуватих відкладів аутигенними карбона-

тами. Наслідком цих процесів було формування “карбонатно-піщаних” і “піщаних конкрецій”. У розрізі по р. Тисьмениця в ямненських пісковиках виявлено стяжіння округлої або видовженої форми розміром до 10–50 см. Характерною їхньою особливістю є суттєво підвищений вміст кальциту порівняно з вмісними пісковиками (близько 30,54 %). “Піщані конкреції” виявлено в ямненських пісковиках у районі с. Урич, поблизу Східниці (Тустанські скелі); це утворення, представлені некарбонатними жовтоколірними грубо- й середньозернистими крихкими кварцовими пісковиками, достатньо великі за розміром – від 0,2 до 1,5 м і більше. Форма конкрецій майже однотипна, близька до кулеподібної в поперечному перерізі, іноді сплющена. Внутрішня структура і речовинний склад досліджених стяжінь дають змогу ідентифікувати їх як власне конкреції (тобто як мінеральні утворення, що сформувалися внаслідок певних геохімічних процесів), а не як конкрецієподібні тіла типу внутрішньоформаційної гальки. Вони чітко відрізняються за забарвленням і структурно-текстурними ознаками від вмісних пісковиків. Конкреції мають явноконцентричну будову, зумовлену нерівномірним розподілом гідроксидів заліза. Вміст Fe_2O_3 збільшується від 0,49 % у центрі конкреції до 1,68 % у кірці звітрювання. У напрямі до периферії міцність конкрецій збільшується, а забарвлення змінюється від жовтого до коричневого. У будові конкрецій добре виділяється крихка внутрішня частина яскраво-жовтого кольору, яка в разі механічної дії легко руйнується.

“Піщані конкреції” ямненської світи в районі с. Урич мають головні ознаки діагенетичних утворень, що зазнали впливу кислого гіпергенезу. Початковим етапом генезису цих утворень були геохімічні процеси з участю ОР (ранній діагенез). Упродовж діагенезу в анаеробній зоні осаду відбувалося відновлення Fe^{3+} до Fe^{2+} органічним вуглецем і виповнення міжгранулярного простору карбонатними мінералами (імовірно, кальцитом, сидеритом або залізистим доломітом). 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.

На нашу думку, наявність “карбонатно-піщаних” і “піщаних конкрецій” може бути індикатором субвідновних умов ($Eh \approx 0$), тобто дуже близького розташування окисно-відновної межі до межі вода–осад на окремих ділянках морського дна в палеоцені. Зазначимо, що в подібних до ямненських за літологічними й мінералого-петрографічними ознаками вигодських пісковиках еоценового віку подібні конкреційні утворення не виявлені. Припускаємо, що під час седиментації палеоценових теригенних відкладів морські води були дещо збіднені киснем і певна кількість планктоногенної органіки зазнавала захоронення в осадах. Її розкладання спричинювало зміни водневого потенціалу рН і лужного резерву Alk мулових вод, перерозподіл речовини та концентрацію карбонатів у вигляді діагенетичних стяжінь. Окисно-відновна межа в палеоценових відкладах була на значно меншій глибині, ніж у подібних осадових утвореннях середньоеоценового віку.

Доломітові конкреції приурочені до верхньокрейдових (березнянська світа) і олігоценових (кросненські, середньоменлітові й поляницькі шари) відкладів, які містять підвищену кількість розсіяного седиментаційного кальциту (ЛГХТ I). Вони є індикатором існування сильнолужного середовища в осадах ($pH > 8,4$). У парагенезисі з доломітом у конкреціях міститься кальцит, є незначна домішка сидериту й піриту.

Зі збільшенням в осадах вмісту РОР і глинистої речовини та зменшенням карбонатної складової, що характерно для відкладів ЛГХТ III, у них унаслідок окиснення значної кількості ОР знижувалося рН до слабколужного, нейтрального та слабкокислого, і фор-

мувалися *сидеритові, сидероплезитові й залізо-доломітові (анкеритові) конкреції*. Такі утворення розвинені у вуглецевмісних відкладах, де часто досягають великого розміру. Конкреції залізного доломіту характерні для бітумінозних порід нижньо- та верхньомелітової підсвіт, а сидероплезиту (сидерит з підвищеним вмістом Mg) – для бітумінозних порід шипотської й силіцитових горизонтів менілітової світ. Поряд із залізистим доломітом у конкреціях міститься кальцит, іноді невелика кількість сидериту, піриту, примазки і включення бітумів. Такі стяжіння формувалися в лужному і слабколужному середовищі ($pH = 7,2-8,4$). Умови утворення сидероплезитових конкрецій мали значення $pH = 6,2-7,2$, рідше – $7,2-7,8$. У парагенезисі з сидероплезитом у конкреціях фіксують доломіт, кальцит, пірит, примазки і включення бітумів. Суттєво сидероплезитовий склад карбонатних конкрецій, які значно поширені в бітумінозних аргілітах шипотської світи, підтверджений у праці [12]. На рентгенодифрактограмах цих утворень фіксують інтенсивні рефлекси сидероплезиту (0,1713, 0,1953, 0,212, 0,233, 0,278, 0,357 нм). Манганцевистий кальцит (0,185, 0,189, 0,207, 0,226, 0,246, 0,297 нм), родохрозит (0,1776, 0,200, 0,217, 0,238, 0,286, 3,64 нм) і кварц (0,332, 0,42 нм) наявні у вигляді домішок. За результатами ІЧ-спектроскопії конкреції складені карбонатами, зокрема, сидеритом ($415, 730-740, 2\ 620\text{ см}^{-1}$), а також кварцом ($475, 800, 1\ 095-1\ 100\text{ см}^{-1}$).

Олігонітові та родохрозитові конкреції формувалися в глибоководних морських осадах, де панували сильноокислювальні ($Eh > 200\text{ мВ}$) та слабко- й сильнолужні ($pH = 7-9$) умови. Конкреції звичайно приурочені до глинистих пачок яловецької (сеномантурон), манявської (нижній еоцен) і бистрицької (верхній еоцен) світ (ЛГХТ II). Кулеподібні конкреції карбонатів мангану й заліза в цих відкладах мають невеликий розмір і розміщені за нашаруванням, іноді мають приплюснуту форму або утворюють тонкі (2–3 см) лінзоподібні прошарки. Властивість Mn нагромаджуватися в осадах за сильноокиснювальних умов є загальновідомою [15, 26]. Її наслідком є, зокрема, формування залізо-манганових конкрецій у глибоководних червоних океанічних глинах.

Отже, за мінеральним складом у карпатському фліші можна виділити такі типи карбонатних конкрецій: кальцитові й доломіт-кальцитові, доломітові і кальцит-доломітові, анкеритові та сидероплезитові, олігонітові й родохрозитові. Великі лінзи та лінзоподібні тіла кальциту, доломіту, анкериту й сидероплезиту формувалися у відновному середовищі за умов, сприятливих для нагромадження великої кількості ОР. В осадах, у яких домінували сильноокиснювальні умови, утворювалися олігонітові й родохрозитові конкреції.

Мінеральні форми *кремнезему* також можна розглядати як один з індикаторів фізико-хімічних умов середовища, яке було в осадах на стадіях седименто- і діагенезу. Згідно з [21, 23], у відкладах карпатського флішу виявлено існування генетичного ряду кремністих порід: від складених опалом-А діатомітів з чітко вираженою біоморфною структурою до силіцитів, які іноді мають численні реліктові ознаки такої структури і складені опалом-СТ або кварцом (халцедоном) низької структурної впорядкованості з домішкою опалу-СТ, і, нарешті, до фтанітів, породоутворювальна речовина яких містить лише спорадичні рештки кремнеорганізмів і складена халцедоном (кварцом) високої структурної впорядкованості. Серед літологічних типів силіцитів флішу Карпат структурна неупорядкованість породоутворювального кремнезему характерна для діатомітів менілітової світи олігоцену. За даними ІЧ-спектроскопії ($1\ 240-1\ 060, 800, 475\text{ см}^{-1}$) і рентгенодифрактометрії (сильно дисперсний рефлекс $0,430-0,340\text{ нм}$) вони складені опалом-А. Слабкоінтенсивна смуга 620 см^{-1} на ІЧ-спектрах і рефлекси $0,247$ та $0,410\text{ нм}$ на ренге-

нодифрактограмах діатомітів характерні для низькотемпературного кристобаліту (α -кристобаліту). Рефлекси кварцу 0,332, 0,420 нм пов'язані з наявністю в породах його класичної домішки. На ІЧ-спектрах виділяються смуги коливань ОН-груп молекул води (3 450, 1 640 cm^{-1}) і силанольних груп Si–ОН (970 cm^{-1}).

Основним породоутворювальним мінералом кремнезему більшості літологічних типів силіцитів флішу Карпат (фтанітів, вапнистих силіцитів), за даними ІЧ-спектроскопії (смуги 1 170, 1 090, дублет 800–780, 695, 520, 475 cm^{-1}) і рентгенодифрактометрії (рефлекси 0,420, 0,332 нм), є низькотемпературний кварц (халцедон) різного ступеня структурної впорядкованості.

У праці [22] обґрунтовано тісний генетичний зв'язок між мезопелагічним кремененагромадженням і седиментацією ОР. Порівняння мінерального складу силіцитів карпатського флішу, платформних крейдових карбонатних відкладів Волино-Поділля і титон-неокомових пелагічних вапняків Пенінської зони [23] дало змогу зробити висновок, що трансформація біогенного кремнезему найшвидше відбувалася в кременистих відкладах мезопелагічних відновних фацій, які сьогодні є складовою частиною товщі карпатського флішу. Опал-кристобалітова стадія перетворень мінералів низькотемпературного SiO_2 у цьому випадку була дуже короткочасною. Такий феномен пояснюємо фізико-хімічними умовами на стадії діагенезу: у зоні кисневого мінімуму їх визначали процеси анаеробного розкладання седиментогенної ОР, а кислотно-лужний режим середовища був дуже мінливий.

Результатом цього був інтенсивний перебіг процесів діагенетичного перерозподілу речовини вже на етапі раннього діагенезу. Складені опалом-А скелетні рештки кремнієвих організмів розчинялися у верхніх шарах осаду, де існувало лужне середовище, спричинене бактеріальною сульфат-редукцією. Унаслідок зниження рН на пізніших етапах післяседиментаційних перетворень (у пізньому діагенезі–ранньому катагенезі) кремнезем осаджувався з колоїдних розчинів у вигляді мінеральних агрегатів з абіогенною глобулярною структурою, складених структурно невпорядкованим халцедоном з включенням кристобаліт-тридимітових пакетів, характерних для опалу-СТ. Під час катагенетичних перетворень відбувалася трансформація халцедону в більш упорядковані структурно мінеральні модифікації.

Ранньодіагенетичний пірит є важливим індикатором відновного середовища. Ми визначили мінерал у менілітових фтанітах і вапняковистих силіцитах, де його мікровключення локалізовані вздовж меж між різними елементами мікрошаруватої текстури порід. Пірит у бітумінозних породах флішу Карпат, згідно з [1, 4], розвинутий у вигляді мікроконкрецій, іноді утворює цемент у пісковиках, а також заміщує уламки вуглефікованих рослинних решток, формує ікроподібні агрегати, мікрооліти, неправильні включення, більші утворення, витягнуті за нашаруванням. Часто трапляються псевдоморфози піриту по зоо- і фітопланктону, наприклад, по черепашках форамініфер, радіолярій, діатомей, спікулах губок, рештках червоних і зелених водоростей. У бітумінозних скременілих аргілітах і аргілітах менілітової світи іноді простежуються сильно піритизовані ділянки породи, складені оолітами піриту діаметром 5–6 мм, які є піритовими діагенетичними мікроконкреціями концентрично-зональної будови.

Ми вивчили сульфідно-карбонатно-кременисті конкреції концентрично-зональної будови, які спорадично трапляються в аргілітах шипотської й дусинської світ. На дифрактограмах мінеральної речовини конкрецій фіксують рефлекси кальциту (0,248, 0,303, 0,383 нм та ін.), кварцу (0,332, 0,420) і піриту (0,242, 0,271, 0,331 нм). Для ІЧ-спектрів

конкрецій шипотської світи характерні смуги карбонатів ($1\ 470, 880, 720\ \text{см}^{-1}$) і кварцу ($1\ 185, 1\ 105$, дублет $805\text{--}785, 520, 470\ \text{см}^{-1}$). Отже, мінеральному складу вивчених конкрецій притаманний високий вміст піриту в ядрі, який поступово зменшується в напрямі до зовнішньої оболонки конкреції, що свідчить про існування в осадах безкисневого відновного середовища вже на етапі раннього діагенезу. Такі утворення зачисляємо до сильновідновної (первинно-сульфідної) мінералого-геохімічної фації. Дослідження цих своєрідних мінеральних агрегатів дало змогу відтворити послідовність діагенетичного мінералоутворення в бітумінозних скременілих відкладах, яка була наслідком зміни кислотно-лужного режиму середовища, спричиненої бактеріальним відновленням сульфатів (сульфат-редукцією) за відновних умов.

Отже, не тільки мінеральний склад, а й форма виділень та морфологія аутигенних утворень, ступінь їхньої розкristалізації (як у випадку з мінералами кремнезему) мають важливе значення для визначення фізико-хімічних умов, які існували в осадах на стадіях седименто- й діагенезу.

Вуглецевмісна глиниста товща майкопської світи олігоцену Причорномор'я за речовинним складом близька до осадових утворень, які ми в карпатській флішовій формації зачисляємо до третього літолого-геохімічного типу. Проте, на відміну від барем-альбських і олігоценових вуглецевмісних відкладів Карпат, у них не виявлено силіцитових горизонтів. У породах лише спорадично трапляються рештки організмів з кременевою функцією (скелети діатомей, спікули губок), ще рідше – діагенетичні карбонатні конкреції. Сидерит у породах майкопської світи перебуває як у розсіяному, так і в конкреційному стані, що є свідченням порівняно нижчої інтенсивності процесів діагенетичного перерозподілу речовини. Сидеритові конкреції мають еліпсоподібну, дещо видовжену яйцеподібну форму, їхній розмір – кілька десятків сантиметрів, складені вони добре розкristалізованим дрібно- й середньокristалічним глинистим сидеритом [10]. Досить типовими аутигенними мінеральними утвореннями для порід майкопської світи є глауконіт і фосфати, формування яких найінтенсивніше відбувається на межі окисної й відновної зон. Трапляються пірит-марказитові конкреції, які є індикатором відновного анаеробного середовища. Мінералогічні особливості майкопських відкладів свідчать про те, що вони формувалися за слабковідновлювальних і субвідновлювальних умов, в епіпелагіалі, близько до верхньої межі зони кисневого мінімуму (див. табл. 1).

Геохімічні індикатори. Ми виконали порівняльну геохімічну характеристику аргілітів нижньокрейдових і олігоценових чорних вуглецевмісних товщ відновних фацій (ЛГХТ III) та верхньокрейдових (ЛГХТ I), палеоценових і еоценових (ЛГХТ II) осадових утворень окисних фацій, а також сучасних окиснених і відновлених осадів Чорного моря й Каліфорнійського басейну.

Як важливі геохімічні індикатори використано дані щодо вмісту в досліджених відкладах та осадах сучасних морських басейнів елементів, для яких характерна різна поведінка в окисних і відновних умовах – $\text{Fe}_{\text{сульфід}}$, Mn, Mo. Загальновідомою є властивість заліза нагромаджуватися в сульфідній формі у відновлених осадах. Молібден і манган, згідно з [25], в анаеробному середовищі є антагоністами. У сірководневій зоні Чорного моря манган відновлюється і переходить у розчин. В окиснених глинистих осадах Каспійського моря вміст Mo зазвичай коливається в межах $(4\text{--}7)\cdot 10^{-4}\%$ у перерахунку на карбонатну речовину, а у вуглецевмісних глинистих мулах Чорного моря його концентрація досягає $(18\text{--}59)\cdot 10^{-4}\%$. За даними [15], у сучасних седиментаційних басейнах найінтенсивніший перерозподіл між відновленими й окисненими осадами простежується-

ся у Mn. Окиснений шар порівняно з відновленим, зазвичай, збагачений манганом у середньому в 40 разів.

Досить складну залежність зафіксовано між вмістом фосфору і $C_{\text{орг}}$ у сучасних осадах Чорного моря [25], тому що фосфор наявний у складі органічних сполук, однак його мінеральна форма, подібно до мангану, у відновному середовищі переходить у розчин. Тому пряма кореляційна залежність між кількістю P і $C_{\text{орг}}$ простежується тільки у взірцях, порівняно слабше збагачених ОР ($C_{\text{орг}} < 3\%$), а у відкладах зони сірководневого зараження, які містять більшу кількість ОР ($C_{\text{орг}} > 3\%$), вміст фосфору різко знижується до значень близько 0,01 %.

Визначено підвищений рівень нагромадження у вуглецевмісних осадах аутигенного SiO_2 , сульфідних форм Fe й S та знижений – Mn (табл. 2).

Вміст фосфору в чорних аргілітах барем-альбу Карпат досягає 0,106 %, а олігоцену – 0,246 %, проте у взірцях, сильно збагачених $C_{\text{орг}}$, він різко знижується до значень 0–0,01 %, що характерно для відновлених глибоководних осадів Чорного моря. У відкладах майкопської світи вміст P більш рівномірний (0,025–0,08 %), подібно до відкладів шельфу Чорного моря, вище від зони сірководневого зараження. На підставі вивчення кореляційних залежностей між вмістом P, Mn, сульфідних заліза й сірки та кількістю $C_{\text{орг}}$ ми [20] зробили висновок, що нижньокрейдові й олігоцені відклади Карпат формувалися в анаеробній зоні, у порівняно глибоководнішій мезопелагічній частині басейну, тоді як седиментація майкопських відкладів відбувалася в епіпелагалі, близько до верхньої межі анаеробної зони.

З метою вивчення фізико-хімічних умов, що існували в наддонних водах на стадії седиментогенезу барем-альбських і олігоценових вуглецевмісних кременисто-глинистих відкладів Карпатського басейну, обчислено коефіцієнти стагнації (табл. 3), зокрема коефіцієнт $\text{Mo/Mn} \times 100$, який широко використовують у геологічній літературі [26] і застосовують для з'ясування генезису осадових утворень, наприклад, шипотської світи [13]. Геохімічна суть цього співвідношення полягає в контрастній поведінці зазначених елементів за анаеробних умов, а саме – у здатності Mn нагромаджуватися у розчиненій формі в наддонних водах у зоні сірководневого зараження, а Mo – в осадах, збагачених POR. У досліджених чорних аргілітах його значення зазвичай становить > 5 , що притаманно осадам, які формувалися за анаеробних умов. У відкладах шипотської світи Чорногірської зони значення цього коефіцієнта змінюються від 6,6 до 28,7, а Дуклянської – від 7,3 до 10,1, у породах менілітової світи, згідно з отриманими даними, вони досягають 10–100.

Як коефіцієнт стагнації поряд зі співвідношенням $\text{Mo/Mn} \times 100$ пропонуємо використовувати співвідношення $\text{Mn/Fe}_{\text{сульфід}}$, стандартні значення якого ми обчислили для сучасних сильновідновлених, слабкоокиснених і слабковідновлених, а також сильноокиснених осадів Каліфорнійського басейну з використанням даних, наведених у праці [16]. Отримані дані свідчать про те, що в барем-альбі та олігоцені в Карпатському басейні періодично існувало стабільне сірководневе зараження.

Еволюція умов осадоного нагромадження в Карпатському сегменті північної континентальної окраїни океану Тетис упродовж крейди–палеогену виражена зміною в розрізі порід різного речовинного складу, а саме – чорних вуглецевмісних скременілих теригенно-глинистих товщ (ЛГХТ III) та парагенних до них сірих вапняковисто-глинисто-теригенних (ЛГХТ I) і невапняковистих або слабковапняковистих, часто строкатих глинисто-теригенних (ЛГХТ II) відкладів.

Таблиця 2

Геохімічна характеристика аргілітів крейдово-палеогенового флішу
Українських Карпат і сучасних осадів Каліфорнійського басейну

Вік	C _{орг}	SiO ₂ _{вільн}	FeS ₂	CO ₂	Fe _{сульфід} :Fe _{вал}	Mn:Fe _{сульфід}
Українські Карпати						
ЛГХТ I. Сірі вапняковисто-глинисто-теригенні відклади. Окисні фації						
Верхня крейда	0,55–1,47	28,03–38,48	0–0,41	0,25–6,23	0–0,07	1,02–1,28
Олігоцен	0–2,86	11,41–31,70	0,36–4,88	0–9,51	0,04–0,39	до 0,41
ЛГХТ II. Невапняковисті і слабковапняковисті глинисто-теригенні відклади. Окисні фації						
Палеоцен	0,47	38,48	0	2,07	0	–
Нижній еоцен	0,06–1,38	1,55–57,73	0–1,85	0–8,91	0–0,22	0,21–3,95
Середній еоцен	0,09–0,50	17,06–54,13	0,08–4,11	0–2,67	0,01–0,32	До 1,55
Верхній еоцен	0,13–2,73	12,15–61,37	0–2,86	0,13–7,50	0–0,37	До 1,55
ЛГХТ III. Чорні вуглецевмісні скременілі теригенно-глинисті відклади. Відновні фації						
Барем–альб	0,40–5,47	32,02–48,39	1,39–1,74	0–0,38	0,18–0,22	0,02–0,04
Олігоцен	0,71–16,73	7,82–59,68	0–8,53	0–23,32	0–0,93	0–0,11
Каліфорнійський басейн						
Відновні фації						
Четвертинні епіпелагічні відклади	0,75–1,61	–	1,09–2,99	0,18–10,11	0,17–0,33	0,03–0,12
Четвертинні мезопелагічні відклади	2,90–5,80	–	1,47–4,10	5,57–12,91	0,24–0,53	0,02–0,04
Окисні фації						
Четвертинні мезопелагічні відклади	0,87–1,88	–	0,11–0,55	0,12–2,86	0,008–0,05	1,12–15,28

Вивчення літологічних, мінералого-петрографічних та геохімічних особливостей порід у зонах контактів цих товщ дає змогу ліпше зрозуміти причини зміни газового режиму в седиментаційному басейні, зокрема, дослідити умови прояву в ньому океанічних безкисневих подій.

У контексті цієї проблеми зазначимо, що дуже важливою ознакою порід карпатського флішу є їхнє забарвлення, зумовлене наявністю тих чи інших мінеральних або органічних домішок, які можуть слугувати індикаторами геохімічних умов седиментації (РОР, карбонати, різні мінеральні форми окисного, закисного й сульфідного заліза). Насамперед це стосується глинистих відкладів. Інформація про геохімічні умови осадо-нагромадження в алевро-псамітових товщах, на відміну від глинистих, літологічно замаскована, що зумовлено переважанням у їхньому складі уламкового кварцу, унаслідок чого вони мають здебільшого сіре забарвлення.

Таблиця 3

Коефіцієнт стагнації сучасних осадів окисних і відновних фацій
 та крейдово-палеогенових відкладів Українських Карпат

Відклади та геохімічні умови їхнього формування		Mo/Mn × 100	Mn/Fe _{сульфід}
Сучасні осад	Сильновідновлювальні	> 5	До ~ 0,2
	Слабоокиснювальні та слабковідновлювальні	1–5	0,2–0,4
	Сильноокиснювальні	< 1	> 0,4
Відклади Українських Карпат			
Сірі вапняковисті глинисто-теригенні (ЛГХТ I). Переважали окиснювальні умови			0,41–1,28
Невапняковисті і слабковапняковисті глинисто-теригенні відклади (ЛГХТ II). Переважали окиснювальні умови			0,21–3,95
Чорні вуглецевмісні скременілі теригенно-глинисті відклади (ЛГХТ III): шипотська світа (барем–альб) менілітова світа (олігоцен). Переважали відновлювальні умови. Періодично існувало стабільне сірководневе зараження		6,6–28,7 1–10–100	0–0,11

Чорний колір аргілітів з нижньокрейдових і олігоценових бітумінозних відкладів односторонньо спричинений наявністю в їхньому складі POP і піриту. Ясно-сіре забарвлення порід стрийської (K₂) і кросненської (олігоцен) світи пов'язане зі значним вмістом у цих товщах розсіяних пелітоморфних карбонатів. У строкатих горизонтах верхньокрейдового й палеоцен-еоценового віку для зелених аргілітів характерний значний вміст силікатів двовалентного заліза, а для червоних – оксидів заліза. Чорні глинисті відклади, збагачені C_{орг} і сульфідами заліза, утворюються в сильновідновному й відновному, а темно-сірі та зелені – у слабковідновному, субвідновному і слабокислому середовищах. Такі геохімічні умови в седиментаційному басейні усталювалися, якщо в морських водах існувала зона кисневого мінімуму. Окисно-відновна межа в цьому випадку була або вище від межі вода–осад, або в осаді на дуже незначній глибині (максимум до 1 м). Сірі вапнисті або червоні (збагачені Fe₂O₃) глинисті відклади нагромаджувалися за окиснювальних і сильноокиснювальних умов, зумовлених дуже інтенсивною аерацією морських вод.

Зміну в розрізі карпатського флішу речовинного складу і, відповідно, забарвлення глинистих утворень пояснюємо флуктуаціями нижньої межі зони кисневого мінімуму в морському седиментаційному басейні. Зокрема, цікавими є розрізи, у яких чорні й темно-сірі аргіліти верхньошипотської підсвіти (альб) змінені спочатку зеленими, а потім червоними аргілітами нижньояловецької підсвіти (турон). Під час польових спостережень не зафіксовано жодного випадку, щоб чорні або темно-сірі глинисті породи були перешаровані з червоними. У відслоненнях простежується тільки чергування чорних аргілітів з темно-сірими й зеленими або зелених з червоними, що свідчить про зв'язок забарвлення порід з геохімічними умовами седиментації, а не з періодичним надходженням у басейн вулканогенного чи осадового матеріалу певного складу.

Ми вивчили породи із зони стратиграфічного контакту між верхньоеоценовими відкладами і чорною бітумінозною товщею нижньоменілітової підсвіти, яка фіксує досить

важливий етап у седиментологічній історії формування карпатського флішу. На початку олігоценової епохи в Карпатському морському басейні відбулася зміна гідрогеохімічних умов – від нормального газового режиму наддонних вод до умов, для яких характерний сильний дефіцит кисню і які сприятливі для нагромадження вуглецевмісних кременистих відкладів (що було початковим етапом регіональної фази океанічних безкисневих подій ОАЕ-4 у Карпато-Чорноморському сегменті океану Тетис). Породи шешорського горизонту, представлені чергуванням чорних і зеленкувато-сірих аргілітів, сірих мергелів і пісковиків, згідно перекриті чорними менілітоподібними аргілітами з прошарками силіцитів рибницького (“підроговикового”) горизонту та поступово змінені кількадеметровою пачкою фтанітів і вапняковистих силіцитів у підшві менілітової світи.

У працях [9, 17] наведено результати геохімічних досліджень порід, розвинених на контактні верхньооценових і нижньоолігоценних відкладів. Вміст $C_{орг}$ в осадових утвореннях пізньооценового часу не перевищує його кларкових значень (< 1 %) і тільки в мергелях та аргілітах шешорського й рибницького горизонтів суттєво підвищений. Загалом простежується позитивна кореляція між $C_{орг}$ та P_2O_5 і відновленими формами заліза й сірки ($Fe^{2+}_{пір}$, $S^{2-}_{пір}$). Привертає увагу низький вміст Mn^{2+} у багатьох збірках аргілітів, сильно збагачених РОР.

Результати досліджень можуть свідчити про сірководневе зараження менілітового басейну на певних етапах його седиментологічної історії. Дещо підвищений вміст піриту у вапнисто-глинистих породах шешорського й рибницького горизонтів пояснюємо міграцією H_2S і сульфідів заліза у колоїдній формі вниз у верхньооценові відклади на стадії їхнього діагенезу у зв'язку з усталенням анаеробних умов седиментації в менілітовому басейні. Подібним способом, згідно з [24], відбувалося збагачення гідротролітом верхньої частини новоевксинських відкладів Чорного моря внаслідок розвитку в ньому сірководневої зони протягом давньочорноморського часу.

Поступовий перехід від чорних скременілих бітумінозних порід (ЛГХТ III) до сірих вапняковисто-глинисто-теригенних (ЛГХТ I) відкладів зафіксований в осадовій товщі олігоценового віку в південних скибах Скибової зони і в Кросненській зоні. Перехідна товща представлена перешаруванням сірих вапняковистих аргілітів, алевролітів і пісковиків кросненського типу з чорними вуглецевмісними аргілітами менілітового типу. Чергування в розрізі порід, які містять підвищену кількість седиментаційного кальциту, з осадовими утвореннями зі значним вмістом РОР і піриту пояснюємо флуктуаціями нижньої межі зони кисневого мінімуму, а також критичної глибини карбонато-нагромадження у водах Карпатського басейну впродовж ранньоменілітового часу.

Отже, детальне мінералого-петрографічне і геохімічне вивчення порід, приурочених до стратиграфічних меж між осадовими комплексами карпатського флішу, зачислених до трьох названих вище літолого-геохімічних типів, дає змогу деталізувати й ширше відтворити геолого-палеоокеанографічну та седиментологічну історію Карпатського Тетидного басейну.

Зазначимо, що реакції деструкції ОР значно посилювали інтенсивність процесів аутигенного мінералоутворення та діагенетичного перерозподілу речовини. На пізньо-діагенетичні й катагенетичні перетворення досліджуваних вуглецевмісних товщ вплив процесів трансформації РОР був дещо іншим. На цих етапах післяседиментаційних перетворень домішка РОР ставала інгібітором розкristалізації глинистих і кремнеземових мінералів у структурно досконаліші модифікації. Відбувалося утворення органо-мінеральних комплексів, у яких біогенний кремнезем покривався плівкою з органічних і

кремній-органічних сполук. Такий феномен підтверджений зворотною кореляцією між вмістом ОР у силіцитах і ступенем розкristалізованості породоутворювального аутигенного кремнезему цих порід, що виявляють під час петрографічних досліджень окремих літологічних відмін силіцитів Українських Карпат [11, 21]. Наявність органічної домішки гальмувала розкristалізацію породоутворювальних глинистих і кремнеземових мінералів тільки на пізньодіагенетичному й ранньокатагенетичному етапах післяседиментаційних перетворень. У пізньому катагенезі відбувалося руйнування органіко-мінеральних комплексів, виштовхування органіки в пори і тріщини породи та подальша її трансформація у нафтові вуглеводні.

У праці [17] ми довели, що літогенетична еволюція відкладів крейдово-палеогенового карпатського флішу на стадіях діа-, ката- і гіпергенезу мала успадкований характер залежно від первинного речовинного складу осадів, зумовленого геолого-палеоокеанографічними й геохімічними умовами седиментації в мезопелагіалі давньої континентальної окраїни Карпатського сегмента океану Тетис. Особливо чітко ця залежність виявилася під час післяседиментаційних перетворень вуглецевмісних скременілих товщ нижньої крейди й олігоцену, формування яких пов'язане з фазами "океанічних подій" ОАЕ-1 і ОАЕ-4. Їхній літогенез на всіх стадіях відбувався під суттєвим впливом геохімічних процесів з участю седиментогенної ОР, і їх характеризують як нафтогазоматеринські відклади. За сприятливих умов у таких товщах могли формуватися "нетрадиційні" колектори нафти й газу тріщинного і змішаного типів. Унаслідок гідрослюдизації монтморилоніту відбувалося, по-перше, скременіння порід, що робило їх більш крихкими і здатними до розтріскування в зонах тектонічних напружень, по-друге, вивільнення величезних мас кристалізаційної води, виникнення аномально високих пластових тисків, розущільнення порід та формування катагенетичної тріщинуватості. Ці процеси відбувалися у вуглецевмісних відкладах (ЛГХТ III) дещо пізніше, ніж у товщах з низьким вмістом РОР (ЛГХТ I і II), а саме – у зоні мезокатагенезу МК₂–МК₃, що збігається з головною фазою нафтоутворення.

Зазначимо про специфічний характер гіпергенезу у вуглецевмісних скременілих теригенно-глинистих товщах (ЛГХТ III). Наявність у чорних бітумінозних аргілітах значної кількості домішки РОР і піриту зумовлює геохімічні умови, сприятливі для інтенсивного гіпергенного мінералогенезу [11, 19]. Найпоширенішими мінералами зони гіпергенезу чорних аргілітів менілітової світи є оксиди й гідроксиди заліза (лімоніт, гематит), гідросульфати кальцію, калію, заліза, алюмінію й магнію (ярозит, керамогаліт, фіброферит, галотрихит, мелантерит, гіпс), а також вторинний опал. Їхній генезис пов'язаний з окисненням атмосферним киснем сульфідної сірки до сульфатної та двовалентного заліза до тривалентного в породах, збагачених розсіяною органічною речовиною та піритом.

Отже, виконані дослідження є важливими з погляду вивчення умов формування нафтогазоматеринських і нафтогазоносних товщ Карпато-Причорноморського регіону.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Афанасьєва И. М. Литогенез и геохимия флишевой формации северного склона Советских Карпат / И. М. Афанасьєва. – Киев : Наук. думка, 1983. – 183 с.
2. Безкисневі події океану Тетис / Ю. М. Сеньковський, Ю. В. Колтун, К. Г. Григорчук [та ін.]. – К. : Наук. думка, 2012. – 183 с.

3. Габинет М. П. Диагенетические карбонатные конкреции и их распределение во флишевых толщах Украинских Карпат / М. П. Габинет // Геология и геохимия горючих ископаемых. – 1974. – Вып. 38. – С. 65–74.
4. Габинет М. П. Постседиментационные преобразования флиша Украинских Карпат / М. П. Габинет. – Киев : Наук. думка, 1985. – 148 с.
5. Габинет М. П. К геохимии органического вещества битуминозных аргиллитов флишевой формации Карпат / М. П. Габинет, Л. М. Габинет // Геология и геохимия горючих ископаемых. – 1991. – Вып. 76. – С. 23–31.
6. Габинет М. П. Геология и полезные ископаемые Украинских Карпат. Ч. 1. Стратиграфия и литология / М. П. Габинет, Я. О. Кульчицкий, О. И. Матковский. – Львов : Изд-во Львов. ун-та, 1976. – 200 с.
7. Гавришків Г. Піщані конкреції в палеоценових пісковиках ямненської світи Українських Карпат / Г. Гавришків, І. Попп // Проблемні питання геологічної освіти та науки на порозі ХХІ століття : наук. конф., присвячена 60-річчю геол. ф-ту ЛНУ імені Івана Франка : тези доп. – Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2005. – С. 22–23.
8. Геологічна палеоокеанографія океану Tetis / Ю. Сеньковський, К. Григорчук, В. Гнідець, Ю. Колтун. – К. : Наук. думка, 2004. – 172 с.
9. Геолого-палеоокеанографічні і геохімічні аспекти літогенезу еоцен-олігоценових відкладів Українських Карпат (у контексті проблеми “oceanic anoxic events”) / І. Т. Попп, Ю. М. Сеньковський, Ю. П. Гаєвська, М. В. Семенюк // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2004. – № 1. – С. 41–56.
10. Корниенко С. П. Особенности строения и генезиса карбонатных и сульфидных конкреций майкопских отложений Керченского полуострова / С. П. Корниенко, С. П. Усенко // Конкреции и конкреционный анализ. – М. : Наука, 1977. – С. 136–139.
11. Лазаренко Є. К. Мінералогія осадочних утворень Прикарпаття / Є. К. Лазаренко, М. П. Габинет, О. П. Сливко. – Львів : Вид-во Львів. ун-ту, 1962. – 481 с.
12. Мороз П. Речовинний склад діагенетичних конкрецій шипотської світи Українських Карпат / П. Мороз, Н. Манжар, І. Пивовар // Мінерал. зб. – 2007. – № 57, вип. 1. – С. 102–107.
13. Мороз П. В. Особливості розподілу мікроелементів у бітумінозних крейдових відкладах шипотської світи Українських Карпат / П. В. Мороз // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2003. – № 3–4. – С. 83–89.
14. Меловой период. Палеогеография и палеоокеанология / Д. П. Найдин, В. П. Похпайнен, Ю. И. Кац, В. А. Красилов. – М. : Наука, 1986. – 262 с.
15. Океанология. Химия океана. Геохимия донных осадков / [Под ред. А. С. Монины]. – М. : Наука, 1979. – Т. 2. – 536 с.
16. Окислительно-восстановительные процессы в осадках Калифорнийского залива и прилегающей части Тихого океана / А. Г. Розанов, И. И. Волков, В. С. Соколов [и др.] // Биогеохимия диагенеза осадков океана. – М. : Наука, 1976. – С. 96–135.
17. Попп І. Геохімічні умови седиментогенезу і діягенезу крейдово-палеогенових відкладів Українських Карпат / І. Попп // Праці НТШ. – 2012. – Т. 30 [Геол. зб.] – С. 162–182.
18. Попп І. Мінералого-геохімічні фації відкладів крейдово-палеогенового флішу Українських Карпат / І. Попп // Мінерал. зб. – 2012. – № 62, вип. 2. – С. 206–215.

19. Попп І. Нові дані з мінералогії зони гіпергенезу чорних аргілітів менілітової світи Українських Карпат / І. Попп, А. Бубняк // Мінералогія: історія, теорія і практика : міжнар. наук. конф., присвячена 140-річчю кафедри мінералогії ЛНУ імені Івана Франка : тези доп. – Львів, 2004. – С. 55–56.
20. Попп І. Мінералого-геохімічні особливості олігоценових вуглецьвмісних відкладів Українських Карпат і Причорномор'я / І. Попп, О. Кохан // Стан і перспективи сучасної геологічної освіти та науки : наук. конф., присвячена 65-річчю геол. ф-ту ЛНУ імені Івана Франка : тези доп. – Львів : Видавничий центр ЛНУ ім. І. Франка, 2010. – С. 172–173.
21. Попп І. Т. Біогенні вуглецьвмісні силіцити барем-альбу і олігоцену Українських Карпат – свідчення океанічних безкисневих подій. Ч. 1. Петрографія і стадійні перетворення / І. Т. Попп, Ю. М. Сеньковський // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2003. – № 3–4. – С. 65–82.
22. Попп І. Т. Біогенні вуглецьвмісні силіцити барем-альбу і олігоцену Українських Карпат – свідчення океанічних безкисневих подій. Ч. 2. Палеоокеанографічні умови кремненагромадження / І. Т. Попп, Ю. М. Сеньковський, Ю. П. Гаєвська // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2004. – № 2. – С. 95–107.
23. Сеньковський Ю. М. Геохімічні аспекти мінералогенезу силіцитів Карпато-Подільського сегмента континентальної окраїни Тетіса (крейда, палеоген) / Ю. М. Сеньковський, І. Т. Попп // Геол. журн. – 2010. – № 4. – С. 25–35.
24. Страхов Н. М. Геохимическая эволюция Черного моря в голоцене / Н. М. Страхов // Литология и полезные ископаемые. – 1971. – № 3. – С. 3–17.
25. Холодов В. Н. Черное море – геохимическая модель фосфатонакопления / В. Н. Холодов, Р. К. Пауль // Литология и полезные ископаемые. – 1995. – № 6. – С. 563–581.
26. Холодов Н. М. О геохимических критериях появления сероводородного заражения в водах древних водоемов / Н. М. Холодов, Р. И. Недумов // Изв. АН СССР. Сер. геол. – 1991. – № 12. – С. 74–82.

*Стаття: надійшла до редакції 03.09.2014
прийнята до друку 02.12.2014*

**MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL INDICATORS
OF FORMATION CONDITIONS
OF THE TETHYS OCEAN CARPATHIAN-BLACK SEA SEGMENT
CRETACEOUS–PALAEOGENE DEPOSITS**

I. Popp, H. Havryshkiv, Yu. Hayevska, O. Kohan, P. Moroz

*Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NAS of Ukraine,
3a, Naukova St., 79060 Lviv, Ukraine
E-mail: igggk@mail.lviv*

There are three main lithological-geochemical types of Cretaceous–Paleogene deposits of the Tethys Ocean Carpathian segment: gray limestone-clay-terrigenous sequences (Type I), non-carbonate or low-carbonate-clay-clastic (Type II) and black carbonaceous silicified clastic-clay (Type III). They differ in the content of organic substances, silica and carbonates. Deposits of the first type belong to the alkaline-oxidative mineralogical-geochemical facies, the second – to acidic and low-alkaline oxidative, the third – to reduction facies. We associate the formation of Barremian–Albian (Shypotska, Spaska suites) and Oligocene carbonaceous deposits with the phases of oceanic anoxic events OAE-1 and OAE-4 in the Tethys ocean Carpathian segment. At this time, anaerobic reducing environment contributed to the fossilization of a large number of dispersed organic matters. Structural-textural features of individual lithological types of silicides and diagenetic nodules of the Lower Cretaceous and Oligocene in the Ukrainian Carpathians indicate that their sedimentogenesis and diagenesis occurred in the conditions of strong oxygen deficiency. Studied siliceous rocks can be considered as indicators of anoxic events. The conclusion is made (based on the study of authigenic minerals composition and correlations among the contents of P, Mn, sulphide iron and sulphur and the amount of organic carbon) that the Barremian–Albian and Oligocene sediments of the Ukrainian Carpathians have been formed in the anaerobic zone – in a relatively deep-mesopelagic part of the basin. Sedimentation of studied Pontic Mai-kop deposits (Oligocene) have been occurred in epipelagic zone, near the upper boundary of the anaerobic zone.

Key words: silica, carbonate, sulphides, organic matter, oceanic anoxic events, sedimentogenesis, diagenesis, Cretaceous, Palaeogene, Tethys.

**МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ИНДИКАТОРЫ
УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ
МЕЛ-ПАЛЕОГЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ
КАРПАТО-ЧЕРНОМОРСКОГО СЕГМЕНТА ОКЕАНА ТЕТИС**

И. Попп, Г. Гавришків, Ю. Гаевская, О. Кохан, П. Мороз

*Институт геологии и геохимии горючих ископаемых НАН Украины,
ул. Наукова, 3а, 79060 г. Львов, Украина
E-mail: igggk@mail.lviv.ua*

Выделено три главных литолого-геохимических типа мел-палеогеновых отложений Карпатского сегмента океана Тетис: серые известняково-глинисто-терригенные (тип I) толщи, неизвестняковые или слабоизвестняковые глинисто-терригенные (тип II) и черные углеродсодержащие окремнелые терригенно-глинистые (тип III); они отличаются содержанием органического вещества, кремнезема и карбонатов. Отложения первого типа отнесены к щелочно-окислительным минералого-геохимическим фациям, второго – к кислым и слабощелочным окислительным, третьего – к восстановительным. Формирование баррем-альбских (шипотская, спасская свиты) и олигоценых углеродсодержащих отложений мы связываем с фазами океанических бескислородных событий ОАЕ-1 и ОАЕ-4 в Карпатском сегменте океана Тетис, во время которых анаэробная восстановительная среда способствовала фоссилизации большого количества рассеянного органического вещества. Структурно-текстурные признаки отдельных литологических типов силицитов и диагенетических конкреций нижнего мела и олигоцена Украинских Карпат указывают на то, что их седиментогенез и диагенез происходили в условиях сильного дефицита кислорода. Исследованные кремнистые породы можно считать индикаторами бескислородных событий. На основании изучения состава аутигенных минералов и корреляционных зависимостей между содержанием фосфора, марганца, сульфидных железа и серы и количеством органического углерода сделано вывод, что баррем-альбские и олигоценые отложения Украинских Карпат формировались в анаэробной зоне, в относительно более глубоководной мезопелагической части бассейна, тогда как седиментация исследованных майкопских олигоценых отложений Причерноморья происходила в эпипелагиали, вблизи верхней границы анаэробной зоны.

Ключевые слова: кремнезем, карбонаты, сульфиды, органическое вещество, океанические бескислородные события, седиментогенез, диагенез, мел, палеоген, Тетис.