

УДК 549.623:551.781.3/4 (477.8)

**ГЛИНИСТІ МІНЕРАЛИ ПАЛЕОЦЕН-ЕОЦЕНОВИХ ТЕРИГЕННИХ ПОРІД
СКИБОВОЇ ЗОНИ УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ
(ЗА ДАНИМИ ДИФРАКТОМЕТРИЧНОГО АНАЛІЗУ)**

Г. Гавришків¹, Ю. Гаєвська¹, С. Жуков², І. Попп¹

¹*Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України
79053 м. Львів, вул. Наукова, 3а
E-mail: igggk@ah.ipm.ua*

²*Львівський національний університет імені Івана Франка
79005 м. Львів, вул. Грушевського, 4
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

За даними рентгенодифрактометричних аналізів з'ясовано, що глиниста фракція теригенних порід Скибової зони Українських Карпат має значний вміст змішаношаруватих мінералів (іліт–монтморилоніт, хлорит–монтморилоніт). Зроблено висновок, що досліджені породи зазнали постседиментаційних перетворень етапу мезокатагенезу МК₁–МК₃.

Ключові слова: монтморилоніт, іліт, хлорит, рентгенодифрактометрія, катагенез, Українські Карпати.

Глинисті мінерали є головним компонентом не тільки аргілітів, а й цементувальної маси уламкових порід палеоцен-еоценових відкладів Скибової зони Українських Карпат. Поряд з іншими мінералого-петрографічними ознаками порід їхня точна діагностика, а саме: визначення кількісного співвідношення монтморилоніту, хлориту, іліту (гідрослюди) та змішаношаруватих мінералів типу іліт–монтморилоніт і хлорит–монтморилоніт, є дуже важливою з погляду визначення ступеня катагенетичних перетворень осадової товщі. Актуальність таких досліджень зумовлена тим, що палеоцен-еоценові відклади Карпат у глибинному заляганні є нафтогазоносними і теригенні породи внаслідок трансформації мінералів глинистої фракції на різних етапах катагенезу можуть бути флюїдоупорами або колекторами порового, тріщинного і змішаного типів.

Згідно зі схемою стратиграфічного поділу крейдово-палеогенового флішу Українських Карпат, прийнятою в ІГГК НАН України [2], у складі палеоценових відкладів Скибової зони виділяють яремчанський горизонт, складений піщано-глинистими породами строкатого (червоного й зеленого) забарвлення, і товщу масивних пісковиків ямненської світи. Типовий розріз еоцену поділено на три частини: нижню (нижній еоцен) – зелений піщано-глинистий фліш (манявська світа) зі строкатим і кременистим горизонтами у підшві; середню (верхи нижнього еоцену–середній еоцен) – масивні й грубошаруваті пісковики (вигодська світа); верхню (верхній еоцен) – зелений піщано-глинистий фліш (бистрицька світа). Фаціальним різновидом вигодських пісковиків є ритмічна товща пісковиків з великою кількістю біогліфів і малопотужними прошарками аргілітів, що відслонена в межах скиб

Скольської, Парашки і Зелем'янки в басейнах Оряви й Опору (орявська світа). В околицях Борислава товщу еоцену розділено тільки на дві частини. Нижня (вигодська світа) складена тонкоритмічним піщано-глинистим флішем і стратиграфічно відповідає манявським і вигодським відкладам. Верхня (попельська світа) представлена глинисто-мергелистою товщею, яка є фаціальним аналогом відкладів бистрицької світи. У верхній частині еоценової товщі простежено горизонт глобігерінових мергелів (шешорський горизонт). Вище залягають чорні бітумінозні кремністо-глинисті відклади менілітової світи олігоцену.

З мінералого-петрографічного погляду палеоцен-еоценові відклади Скибової зони Українських Карпат детально вивчали М.П. Габінет зі співавт. [3, 4, 6] та І.М. Афанасєва [1]. Найновіші дані про мінеральний склад і структурно-текстурні особливості порід цього віку в досліджуваному регіоні викладені в працях [5, 8–10].

Для діагностики мінералів глинистої фракції порід палеоцен-еоценового віку в лабораторії рентгеноструктурного аналізу ІГГК НАН України (аналітик Я.В. Яремчук) проведено рентгенодифрактометричні дослідження препаратів пелитових фракцій: орієнтованих, неорієнтованих, орієнтованих з етиленгліколем (рис. 1–3). Досліджували цементувальну масу ямненських піковиків (палеоцен), аргіліти манявської (нижній еоцен) і вигодської (середній еоцен) світ, вапнисті аргіліти орявської (середній еоцен) і попельської (верхній еоцен) світ та глобігерінові мергелі шешорського горизонту (верхній еоцен). Виконані в лабораторії ІГГК НАН України хімічні аналізи (аналітик В.Л. Крижевич) дали змогу визначити вміст породоутворювальних оксидів у головних літологічних типах порід палеоцен-еоценового віку (табл. 1). Методом перерахунку даних хімічних аналізів зроблено наближену кількісну оцінку мінерального складу вапнистих аргілітів манявської, орявської і попельської світ та глобігерінових мергелів шешорського горизонту, а також обчислено геохімічні коефіцієнти (табл. 2). Під поляризаційним мікроскопом вивчено шліфи головних літологічних типів порід. Такий комплекс досліджень дав змогу детально вивчити речовинний склад порід і визначити ступінь постседиментаційних перетворень, яких зазнала палеоцен-еоценова осадова товща.

З'ясовано, що в теригенних породах палеоцен-еоцену у значній кількості наявні кварц, а також глинисті й карбонатні мінерали (див. табл. 1, 2, рис. 1–3). Кремнезем (SiO_2) міститься у таких мінеральних формах: уламковий кварц; аутигенний кварц; хімічно зв'язаний кремнезем алюмосилікатів. Геохімічний коефіцієнт $(\text{SiO}_{2\text{зв}} + \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{SiO}_{2\text{вільн}}$ відображає співвідношення в цих осадових утвореннях алюмосилікатних (глинистих) мінералів і кварцу (див. табл. 2). Найвищим цей коефіцієнт є в глобігерінових мергелях шешорського горизонту (3,33), дещо нижчим – у вапнистих аргілітах манявської (1,39) і орявської (0,66–0,69) світ, найнижчим – у вапнистих аргілітах попельської світи.

Інший геохімічний коефіцієнт $\text{FeO} / \text{Fe}_2\text{O}_3$ ми обчислили для оцінювання відновленості речовини порід (див. табл. 2). Найвищі значення цього коефіцієнта мають глобігерінові мергелі шешорського горизонту (0,31). Зазначимо, що ці глинисто-карбонатні відклади утворилися під час перехідної епохи в седиментологічній історії Карпатського басейну, коли відбулася зміна газового режиму басейну від аеробного до анаеробного.

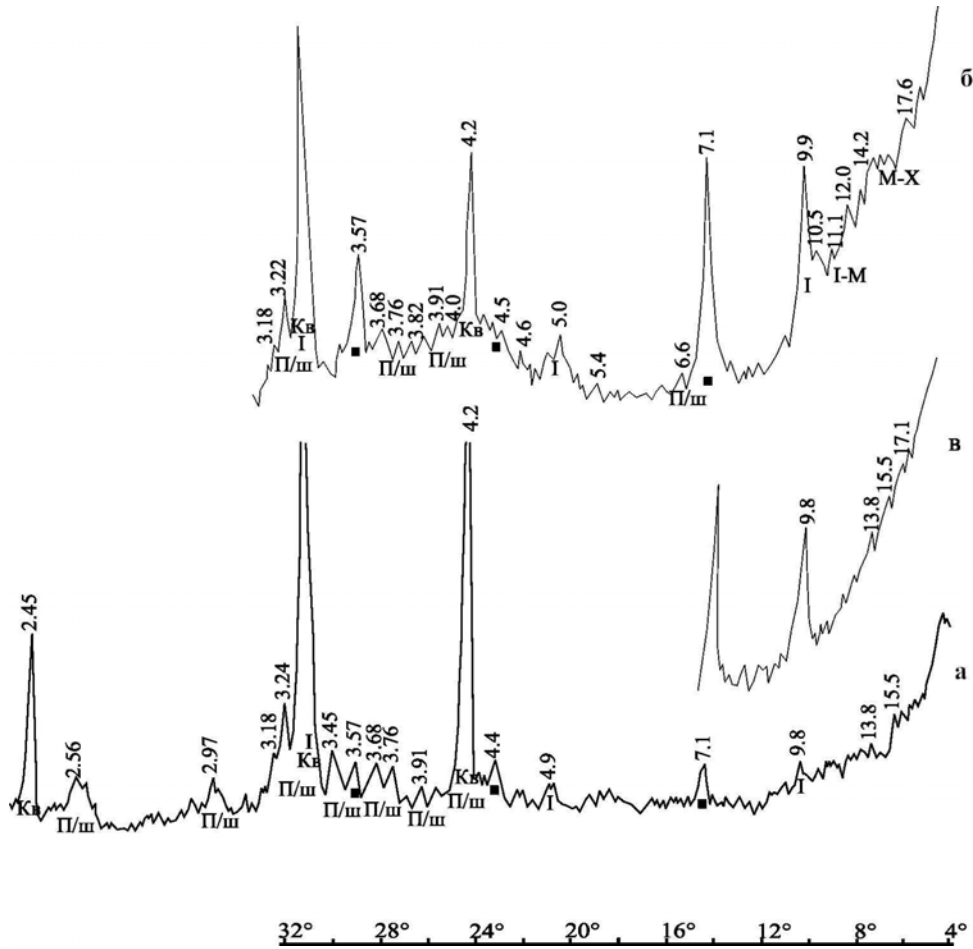


Рис. 1. Рентгенодифрактограми цементувальної маси ямненських пісковиків.

Препарати: *а* – неорієнтований; *б* – орієнтований; *в* – орієнтований з етиленгліколем; І – іліт; Хл – хлорит; ■ – каолінит; І-М – іліт-монтморилоніт; М-Х – монтморилоніт-хлорит; Кв – кварц; Кл – кальцит; П/ш – польові шпати.

Детально літолого-геохімічні особливості та умови формування верхньоєоценових–нижньоолігоценових відкладів розглянуті в праці [8]. Вважаємо, що в осадах цього віку містилась дещо підвищена кількість органічної речовини та були слабкоокисні й слабководновні умови. На стадії діагенезу органічна речовина була витрачена під час окисно-відновних хімічних реакцій. Наслідком цих процесів стало аутигенне мінералоутворення, зокрема, формування включень аутигенного піриту в основній глинисто-карбонатній масі глобігеринових мергелів. Збагачені біогенним карбонатним матеріалом і збіднені розсіяною органічною речовиною верхньоєоценові відклади змінилися в розрізі скременілою бітумінозною товщею нижньомелітової підсвіти олігоцену, формування якої ми пов'язуємо з олігоценовою фазою так званих океанічних безкисневих подій (ОАЕ-4).

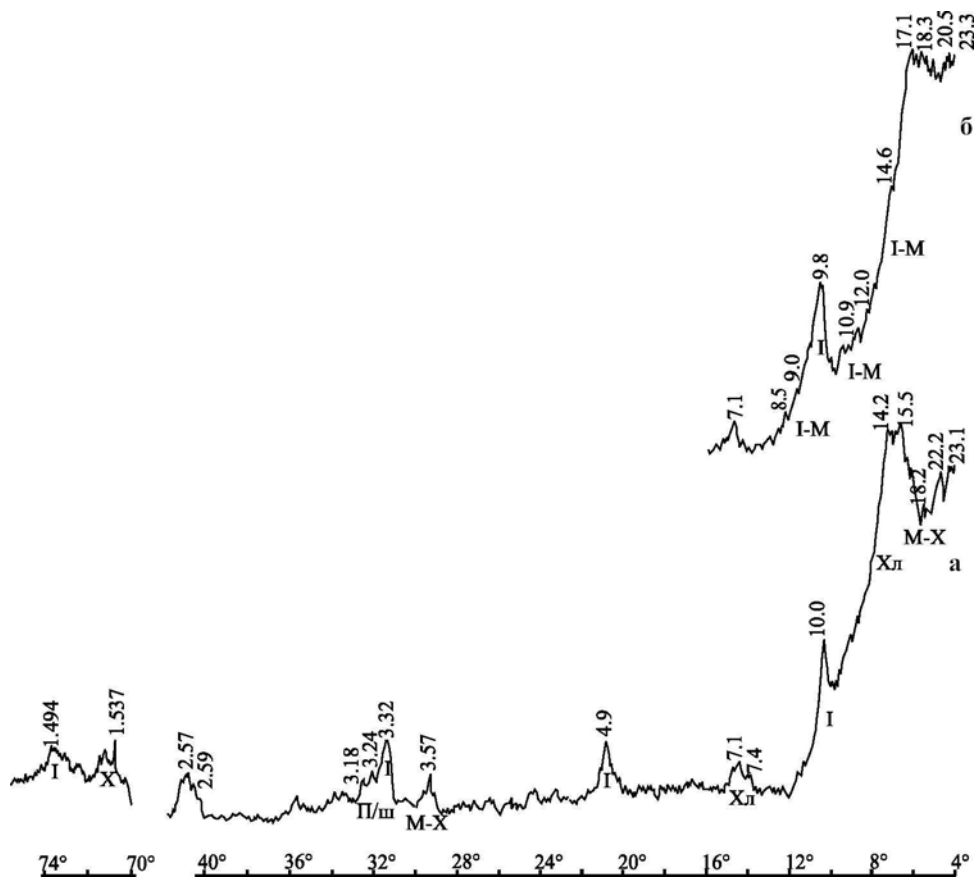


Рис. 2. Рентгенодифрактограми аргілітів манявської світи.

Позначення ті ж, що й на рис. 1.

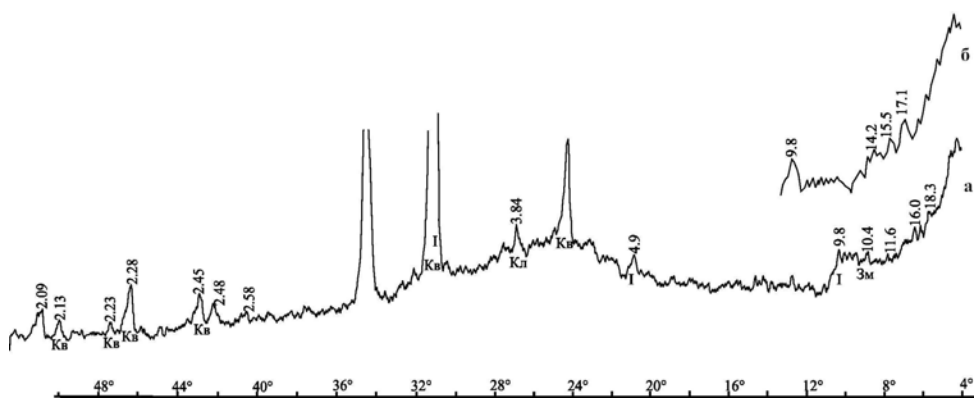


Рис. 3. Рентгенодифрактограми вапнистих аргілітів шипотської світи.

Позначення ті ж, що й на рис. 1.

Таблиця 1

Хімічний склад карбонатно-глинистих порід палеоцен-еоцену
Скибової зони Українських Карпат

Компонент	1	2	3	4	5
SiO ₂	56,50	53,29	57,39	73,49	6,77
TiO ₂	0,49	0,39	0,39	0,10	0,07
Al ₂ O ₃	13,58	8,14	9,02	7,41	2,33
Fe ₂ O ₃	4,99	4,86	3,73	1,74	2,75
FeO	0,77	0,53	0,40	0,06	0,85
MnO	0,12	0,12	0,14	0,01	0,09
MgO	2,20	1,20	1,11	0,97	0,60
CaO	7,39	14,29	11,53	4,53	46,60
Na ₂ O	0,86	0,48	0,54	0,20	0,08
K ₂ O	1,84	1,31	1,34	1,17	0,35
P ₂ O ₅	0,10	0,10	0,10	0,04	0,06
S _{зарт}	0,07	0,09	0,07	0,62	1,22
CO ₂	4,76	9,85	7,66	3,44	32,73
H ₂ O	3,53	2,44	2,65	2,80	0,83
В.п.п.	3,27	3,37	4,36	3,39	4,56
Сума	100,47	100,46	100,43	99,97	99,89

Примітка. 1–3 – аргіліти вапнисті, с. Коростів, р. Орява: 1 – манявська світа, над'яменський строкатий горизонт нижнього еоцену; 2, 3 – орявська світа середнього еоцену; 4, 5 – м. Борислав, р. Тисмениця: 4 – аргіліт вапнистий, попельська світа верхнього еоцену; 5 – глобгіриновий мергель шешорського горизонту верхнього еоцену.

Таблиця 2

Мінералого-геохімічна характеристика глинисто-карбонатних порід
палеоцен-еоцену Скибової зони Українських Карпат

Взріць*	Геохімічні коефіцієнти		Мінеральний склад				
	(SiO _{2зв} +Al ₂ O ₃): SiO _{2вільн}	FeO : Fe ₂ O ₃	SiO _{2вільн} **	гідрослюда	монтморилоніт, каолініт, хлорит	кальцит	доломіт
1	1,39	0,15	29,34	26,31	28,74	12,41	–
2	0,66	0,11	37,01	18,73	16,62	24,01	0,42
3	0,69	0,11	39,35	19,16	17,81	19,37	–
4	0,38	0,03	58,67	16,71	12,37	7,61	0,46
5	3,33	0,31	2,11	5,01	7,47	78,29	0,39

* Місцезнаходження і стратиграфічну належність взірців див. у табл. 1.

** Уламковий і аутигенний кварц.

Методом рентгенодифрактометрії виявлено, що характерною особливістю пелітової фракції досліджених порід є значний вміст у її складі поряд з ілітом та хлоритом змішаношаруватих глинистих мінералів (іліт–монтморилоніт, хлорит–монтморилоніт). Як відомо [4, 6, 7], наявність таких утворень в основній масі аргілітів і цементі пісковиків є індикатором певного етапу постдіагенетичних перетворень, а саме – градації мезокатагенезу МК₁–МК₃ (середнього катагенезу за [4, 6]), що супроводжується зникненням монтморилоніту з асоціації глинистих мінералів.

Серед теригенних порід ямненської світи палеоцену переважають темно-сірі щільні масивні кварцові пісковики. Для мінералого-петрографічних досліджень ми відібрали взірці кварцових дрібно- і різнозернистих пісковиків з відслонення в околицях с. Урич. Породи щільні, безкарбонатні, ясно-сірого кольору. На звітреній озалізненій поверхні пісковики мають жовте до темно-бурого забарвлення і плямисту текстуру. Уламкова частина порід погано відсортована. Структура пісковиків алевро-псамітова, нерівномірнотзерниста. Розмір зерен коливається від 0,03 до 0,35 мм, а в різнозернистих відмінах порід – від 0,02 до 0,90 мм. Переважає дрібнозерниста псамітова фракція (0,1–0,2 мм) з домішкою алевритового (< 0,1 мм) матеріалу (10–20 %). Форма зерен кутаєста, напівокруглена, округлена. Кластичний матеріал складений, головню, зернами кварцу, деякі з яких регенеровані. Як домішка (2–4%) наявні звітрілі, пелітизовані зерна калієвих польових шпатів таблитчасто-призматичної форми, представлених мікрокліном з характерною косою мікрокліновою спайністю. Трапляються поодинокі пластинки мусковіту, хаотично розкидані між зернами кварцу. Породи мають поровий і базальний типи цементації, місцями простежено конформне з'єднання зерен. Головною складовою цементу є глинисті мінерали. В цементувальній масі є також певна кількість кремнезему.

Отже, у вивчених взірцях уламкових порід різко переважають кластичні структури. Це свідчить, що палеоцен-еоценова осадова товща в досліджуваному регіоні не зазнала глибоких катагенетичних перетворень. Згідно зі схемою катагенетичної зональності крейдово-палеогенового флішу Українських Карпат [4], ця товща перебуває в зоні раннього і середнього катагенезу (прото- і мезокатагенезу ПК₁–МК₃).

Рентгенодифрактометричні дослідження препаратів глинистої частини цементу пісковиків ямненської світи (фракція <0,001 мм) (див. рис. 1) дали такі результати. На рентгенодифрактограмах є рефлекси іліту (9,8 Å) і каолініту (7,1 Å). Крім того, на дифрактограмах орієнтованого препарату та орієнтованого препарату з етиленгліколем чітко виділені слабкоінтенсивні рефлекси (10,0; 10,5; 12,0; 14,2; 15,5; 17,6 Å), які свідчать про наявність у глинистій фракції порід незначної кількості змішаношаруватих мінеральних утворень іліт-монтморилонітового і хлорит-монтморилонітового складу. Є також рефлекси кварцу (1,98; 2,12; 2,23; 2,28; 2,45; 3,32; 4,24 Å) і плагіоклазів (альбіту, анортиту) (3,07; 3,18; 3,24; 3,47; 3,67; 3,76; 4,00 Å).

Дуже подібні результати отримані внаслідок дифрактометричних досліджень глинистих порід еоценового віку. Наприклад, на рентгенодифрактограмах аргілітів манявської світи (див. рис. 2), крім рефлексів іліту (1,494; 4,9; 9,8–10,0 Å) і хлориту (1,537; 7,1 Å) чітко зафіксовані рефлекси змішаношаруватих мінералів типу іліт-монтморилоніт (8,5; 9,0; 10,9; 12,0; 15,5 Å) та хлорит-монтморилоніт (3,57; 14,6; 18,2; 22,2; 23,1 Å). Незначні домішки кварцу і польових шпатів зареєстровані, відповідно, рефлексами 3,32 і 3,24 Å.

Головна маса аргілітів вигодської світи (середній еоцен) складена глинистим матеріалом з домішкою лусочок серициту й карбонатів. У породі наявні численні алевритові уламки, які утворюють невеликі скупчення і представлені кварцом та поодинокими зернами плагіоклазу. Форма уламків гострокутна, зрідка напівобкатана. Рентгенодифрактометричне дослідження вапнистих аргілітів вигодської світи (див. рис. 3) засвідчило, що вони складені ілітом (4,9; 9,8 Å) та змішаношаруватими 3М-утвореннями (10,4; 11,6; 16,0; 18,3 Å). Є також рефлекси кварцу (2,13; 2,23; 2,45; 3,34; 4,2 Å) і кальциту (3,02 Å).

Аналогічний мінеральний склад глинистої фракції визначений у вапнистих аргілітах орявської світи середнього еоцену, які є фаціальним аналогом вигодських відкладів. На рентгенодифрактограмах неорієнтованого препарату цих порід чітко виділені рефлекси іліту (2,55; 3,32; 4,5; 9,8 Å), хлориту (3,52; 7,0 Å), кварцу (1,912; 1,980; 2,12; 2,23; 2,28; 2,45; 3,32; 4,2 Å), кальциту (1,864; 1,980; 2,08; 2,23; 2,28; 2,48; 2,84; 3,02; 3,82 Å). Простежено рефлекси польових шпатів (3,18; 3,64 Å), а також нечітко виражені рефлекси змішаношаруватих 3М-утворень (14,2; 16,0 Å). Детальнішу рентгенодифрактометричну характеристику 3М-утворень отримано внаслідок аналізу орієнтованих препаратів. Зокрема, на дифрактограмі орієнтованого препарату (без етиленгліколю) зафіксовано рефлекси змішаношаруватих 3М₁-утворень (хлорит–монтморилоніт) (15,1 Å) і 3М₂-утворень (іліт–монтморилоніт) (10,9; 11,4; 12,8 Å), а також іліту (3,34; 4,5; 5,0; 10,0 Å), хлориту (7,1 Å), кварцу (3,34; 4,2 Å). На дифрактограмах орієнтованих препаратів з етиленгліколем 3М₁-утворення виявляють себе рефлексами 22,2 і 17,1 Å, а 3М₂-утворення – 12,8 Å, іліт – 9,8 Å.

Вапнисті аргіліти попельської світи (верхній еоцен) мають алевропелітову структуру і переважно масивну, а на окремих ділянках плямисту текстуру. Головна маса породи складена пелітоморфною карбонатно-глинистою речовиною з включеннями уламкових зерен кварцу (близько 7 %) дрібнопіскуватої й алевритової розмірності (0,02–0,25 мм) та кутастої, напівобкатої форми. Кластичний матеріал розподілений у породі нерівномірно і на окремих її ділянках утворює скупчення (до 10 %). Глауконіт (близько 3–5 %) наявний як у складі алевритової фракції, так і у вигляді мінеральних агрегатів неправильної форми. З акцесорних мінералів є поодинокі зерна циркону. Карбонатна речовина основної маси вапнистих аргілітів представлена тонкорозпилим у породі криптокристалічним кальцитом і скелетними рештками карбонатних організмів (форамініфер, іноді голкошкірих), трапляються ооліти, складені тонко-, дрібнокристалічним кальцитом. В основній масі порід є значна кількість сферичних мікростяжінь піриту.

На неорієнтованих препаратах взірців вапнистих аргілітів попельської світи зафіксовано рефлекси іліту (2,55; 3,32; 4,4; 4,9; 9,8 Å), кварцу (1,98; 2,12; 2,23; 2,28; 2,45; 3,32; 4,2 Å), кальциту (2,28; 2,49; 3,02; 3,85 Å) і польових шпатів (3,64; 3,72; 4,1 Å). Нечітко виражені рефлекси в інтервалі 2θ 4–8° свідчать про наявність у глинистій фракції змішаношаруватих 3М-утворень. На дифрактограмі орієнтованого препарату (без етиленгліколю) є рефлекси змішаношаруватих 3М₁-утворень (хлорит–монтморилоніт) (14,6; 16,5 Å) і 3М₂-утворень (іліт–монтморилоніт) (12,2; 12,8 Å), а також іліту (3,34; 4,5; 9,8 Å), кварцу (3,34; 4,24 Å) і кальциту (3,02 Å). На дифрактограмах орієнтованих препаратів з етиленгліколем фіксують рефлекси 3М-утворень (17,1; 19,7 Å) та іліту (9,8 Å).

Отже, на підставі рентгенодифрактометричних досліджень можна зробити висновок, що породи з досліджуваних розрізів палеоцен-еоценових відкладів зазнали постседиментційних перетворень етапу мезокатагенезу МК₁–МК₃. Свідченням цього є наявність у складі глинистої фракції змішаношаруватих мінеральних утворень гідрослюда-монтморилонітового і хлорит-монтморилонітового складу. Це підтверджено також петрографічними ознаками порід, зокрема, переважанням кластичних структур у пісковиках. У глибинному заляганні глинисті відклади такого мінерального складу зазвичай є флюїдоупорами. Внаслідок глибших катагенетичних перетворень (на етапі мезокатагенезу МК₄–МК₅), що супроводжуються повною

літтизацією (гідрослюдизацією) монтморилоніту, в них можуть виникати сприятливі умови для утворення зон порід-колекторів тріщинного типу.

1. *Афанасьєва И.М.* Литогенез и геохимия флишевой формации северного склона Советских Карпат. Киев, 1983.
2. *Вялов О.С., Гавура С.П., Даньш В.В.* и др. Стратотипы меловых и палеогеновых отложений Украинских Карпат. Киев, 1988.
3. *Габинет М.П.* К минералогии и геохимии верхнеэоценового флиша Украинских Карпат // Вопр. минералогии осадочных образований. 1966. Кн. 7. С. 129–146.
4. *Габинет М.П.* Постседиментационные преобразования флиша Украинских Карпат. Киев, 1985.
5. *Гасвська Ю.* Літолого-фаціальні та мінералого-петрографічні особливості нижньоэоценових відкладів північного схилу Українських Карпат // Проблемні питання геологічної освіти та науки на порозі ХХІ століття: Тези доп. наук. конф. Львів, 2005. С. 23–24.
6. *Гуржий Д.В., Габинет М.П., Киселев А.Е.* и др. Литология и породы-коллекторы на больших глубинах в нефтегазоносных провинциях Украины. Киев, 1983.
7. *Мак-Юан, Рунз Амил А., Браун Г.* Смешанослойные глинистые минералы // Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов. М., 1965. С. 452–506.
8. *Попп І.Т., Сеньковський Ю.М., Гасвська Ю.П., Семенюк М.В.* Геолого-палеоокеанографічні і геохімічні аспекти літогенезу еоцен-олігоценових відкладів Українських Карпат (у контексті проблеми “Oceanic Anoxic Events”) // Геологія і геохімія горючих копалин. 2004. № 1. С. 41–56.
9. *Сеньковський Ю.М., Гавришків Г.Я., Гасвська Ю.П., Семенюк М.В.* До літології псефіто-псамітолітових модулів палеоцену фенових побудов Карпатського седиментційного басейну // Геологія і геохімія горючих копалин. 2004. № 4. С. 27–38.
10. *Сеньковський Ю., Попп І., Гавришків Г.* та ін. Петрографія палеоценових скель давноруської фортеці Тустань на Сколівщині // Проблеми геології та нафтогазоносності Карпат: Тези доп. Міжнарод. наук. конф. Львів, 2006. С. 207–209.

**CLAY MINERALS OF SKYBOVA ZONE PALAEOCENE-EOCENE
TERRIGENOUS ROCKS, UKRAINIAN CARPATHIANS
(ACCORDING TO THE RESULTS OF DIFFRACTOMETRIC ANALYSES)**

G. Gavryshkiv¹, Yu. Gayevs'ka¹, S. Zhukov², I. Popp¹

¹*Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NASU
Naukova St. 3a, UA – 79053 Lviv, Ukraine
E-mail: igggk@ah.ipm.ua*

²*Ivan Franko National University of Lviv
Hrushevs'kogo St. 4, UA – 79005 Lviv, Ukraine
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Clay fraction of the terrigenous rocks from the Skybova zone (Ukrainian Carpathians) contains some mixed-layered minerals (illite–montmorillonite, chlorite–montmorillonite). Due to the results of X-ray diffractometric analysis the conclusion is made, that the rocks have underwent some postsedimentation transformations of the mesokatagenesis МК₁–МК₃ stage.

Key words: montmorillonite, illite, chlorite, X-ray diffractometric analysis, katagenesis, Ukrainian Carpathians.

Стаття надійшла до редколегії 30.04.2007
Прийнята до друку 26.06.2007