

УДК 549.905.1:551.763.1 (477.8)

РЕЧОВИННИЙ СКЛАД ДІАГЕНЕТИЧНИХ КОНКРЕЦІЙ ШИПОТСЬКОЇ СВИТИ УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ

П. Мороз, Н. Манжар, І. Пивовар

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

Наведено результати дослідження речовинного складу діагенетичних карбонатних конкрецій шипотської світи (Українські Карпати) рентгенодифрактометричним, ІЧ-спектроскопічним та спектральним методами. Конкреції містять значну кількість сидероплезиту і ранньодіагенетичного піриту, які є індикаторами існування в осадах відновного середовища.

Ключові слова: конкреції, сидероплезит, пірит, діагенез, відновне середовище, крейда, Українські Карпати.

Серед осадкових нашарувань крейдового флішу Українських Карпат породи шипотської світи вирізняються підвищеним вмістом розсіяної органічної речовини і біогенного кремнезему. Характерними ознаками цих відкладів є наявність у їхньому складі прошарків силіцитів, а також діагенетичних конкрецій різного мінерального складу, розміру й форми, приурочених, зазвичай, до пластів чорних бітумінозних аргілітів.

Досліджені відклади поділяють на нижньо- і верхньошипотську підсвіти [3]. Нижньошипотська представлена ритмічним перешаруванням темно-сірих до чорних аргілітів, малопотужних склистих пісковиків і алевролітів. У складі верхньошипотської підсвіти переважають середньо- та грубошаруваті склисті пісковики, що перешаровані з малопотужними прошарками чорних і темно-сірих з зеленкуватим відтінком аргілітів та алевролітів. Згідно з [6], діагенетичні конкреції представлені карбонатними, іноді кременисто-карбонатними утвореннями. Коефіцієнт конкреційності нижньошипотської світи становить від 0,5 до 3,5 % [5]. У бітумінозних аргілітах найчастіше трапляються конкреції, складені магнезійним сидеритом (сидероплезитом). У піскувато-алевритових пластах переважають доломітові й кальцитові стяжіння. Карбонатні конкреції, зазвичай, мають лінзоподібну форму і довжину від кількох десятків сантиметрів до кількох метрів. Трапляються також стяжіння округлої форми діаметром до 1 м.

Вивчення мінерального складу діагенетичних конкрецій дає змогу реконструювати геохімічні умови формування осадкових товщ. Тому в наукових працях карпатських геологів цій проблемі приділено досить багато уваги. Вперше конкреції у так званих шипотських серіях дослідив З. Суйковський [10]. У складі “першої серії” (нижньошипотської підсвіти) цей автор описав карбонатні (переважно сидеритові) й манганові стяжіння, у “другій серії” (верхньошипотській підсвіті) – піритові конкреції. Дані про мінеральний і хімічний склад карбонатних конкрецій шипотської

світи є також у працях М.П. Габінета [4, 5], І.М. Афанасьевої та Л.Г. Ткачука [1, 2], І.Г. Пивовара [6]. У літературних джерелах обґрунтовано діагенетичне походження цих утворень. Зокрема, М.П. Габінет [4, 5] зачислив їх до групи конкрецій фільтраційно-дифузійного походження, а І.Г. Пивовар [6] вважає, що вони сформувалися як окремі тіла на етапі раннього діагенезу й зазнали певних змін у речовинному складі внаслідок кремнієвого метасоматозу під час постдіагенетичних перетворень.

Головним об'єктом виконаних нами мінералогічних досліджень були діагенетичні карбонатні конкреції з відслонень порід шипотської світи Чорногірської зони Українських Карпат. Взірці конкрецій відібрані у відслоненні шипотських відкладів поблизу с. Шепіт, на правому борті р. Сучава, за 260 м від водоспаду. Між пластами чорних бітумінозних аргілітів тут є конкреційні утворення куле- (40 см) та еліпсоподібної (60×15 см) форм. Вони мають прихованокристалічну структуру породоутворювальної карбонатної речовини і масивну текстуру. Речовинний склад діагенетичних карбонатних конкрецій вивчали за допомогою рентгенодифрактометричного (аналітик Л.Й. Скульська), ІЧ-спектроскопічного (аналітик Н.І. Манжар) та спектрального (аналітик В.О. Гаєвський) аналізів.

З'ясовано, що головним породоутворювальним мінералом конкрецій є сидероплезит, тобто сидерит з підвищеним вмістом магнію. Це підтверджене наявністю на дифрактограмах (рис. 1) рефлексів, характерних для цього мінералу (1,713; 1,953; 2,12; 2,33; 2,78; 3,57 Å). Також у конкреціях зафіксовано домішки манганістого кальциту (1,85; 1,89; 2,07; 2,26; 2,46; 2,97 Å), родохрозиту (1,776; 2,00; 2,17; 2,38; 2,86; 3,64 Å) і незначну кількість кварцу (3,32; 4,2 Å).

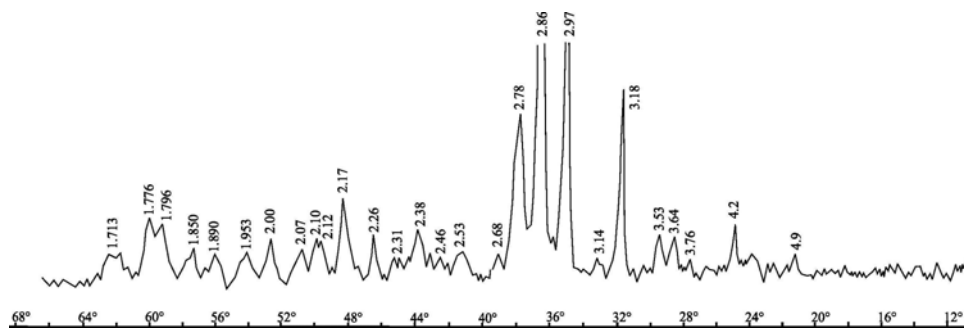


Рис. 1. Рентгенодифрактограма діагенетичної карбонатної конкреції шипотської світи.

Для порівняння зазначимо, що на дифрактограмах карбонатних стяжін шипотської світи, що їх досліджував М.П. Габінет [4, 5], зафіксовано рефлекси сидериту (1,723; 1,95; 2,33; 2,77–2,79; 3,55–3,56 Å), доломіту (1,805; 2,01–2,02; 2,17–2,18; 2,88 Å), кальциту (2,06–2,07; 2,26; 2,99–3,01 Å). Як мінерали-домішки в конкреціях наявні кварц (3,32; 4,2 Å), гідрослюда (літ) (9,8–10,0 Å), хлорит (3,52–3,56; 6,9; 13,2 Å) і змішаносаруваті невідсорбовані агрегати гідрослюди й монтморилоніту (11,6 Å). За даними хімічних аналізів, наведених у працях цього дослідника, вміст FeO в конкреціях становить 19,27–33,13 %, CaO – 5,91–13,58, MgO – 5,29–8,02 і MnO – 0,81–1,4 %. Зазначено, що Mn і Mg є в складі породоутворювальних карбонатних мінералів діагенетичних стяжін як ізоморфні домішки.

Полімінеральний склад конкрецій підтверджують також результати досліджень, проведених методом інфрачервоної спектроскопії (рис. 2). За характерними смуга-

ми поглинання виявлено карбонати ($880, 1450 \text{ см}^{-1}$), зокрема, сидерит ($415; 730\text{--}740; 2620 \text{ см}^{-1}$), а також кварц ($475, 800, 1095\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$).

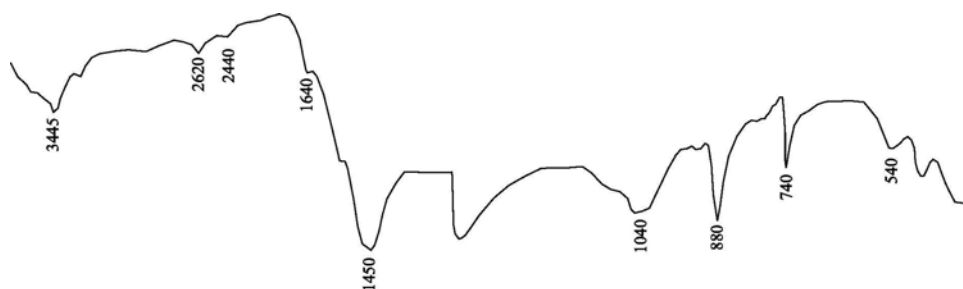


Рис. 2. Інфрачервоний спектр діагенетичної карбонатної конкреції шипотської світи.

Дослідження методом спектрального аналізу засвідчило, що вміст низки мікроелементів у сидеритових конкреціях перевищує їхні кларкові значення (порівняно з даними К. Таркяна і К. Ведеполя [11]): Ag – у 140–160 разів, Co – у 120–140, Mo – у 42,5–60,0, Ti – у 24,2–25,0, Yb – у 7,6–38,0, La – у 13–16, Sc – у 10–11, Ga – у 3,8–4,8, Ba – у 3,2–3,7, Zn – у 3,1, Cu – в 1,6–1,9 раза (див. таблицю). У межах кларкових значень є домішки Zr, Cr, Ni, V, Y. Порівняльне вивчення мікроелементного складу конкрецій і вмісних глинистих порід дало змогу з'ясувати, що їхньою спільною особливістю є високий вміст Ag, Mo, Ti, Sc, Ga, Ba. Підвищений вміст цих домішок у бітумінозних породах і сидеритових конкреціях шипотської світи ми пов'язуємо з концентрацією їх у розсіяній органічній речовині і захопленням колоїдними частинками дисульфіду заліза. Отже, фізико-хімічні умови формування бітумінозних шипотських відкладів не тільки привели до нагромадження в них великої кількості органічної речовини, а й сприяли концентрації у глинистих породах і конкреціях домішок деяких мікроелементів (Ag, Mo, Ti, Sc, Ga та Ba).

У працях [7, 8] описано своєрідні сульфідно-карбонатно-кременисті конкреції зональної будови, що трапляються серед чорних аргілітів шипотської світи. Характерною мінералогічною ознакою цих утворень є підвищений вміст у їхній центральній частині ранньодіагенетичного піриту. Зазначимо, що дуже подібні за мінеральним складом і внутрішньою будовою стяжіння, ядро яких складене ранньодіагенетичною піритовою конкрецією, виявлені у бітумінозних кременисто-глинистих відкладах дусинської світи олігоцену. Найчіткіше на дифрактограмах мінеральної речовини конкрецій фіксують рефлекси кальциту ($1,59; 1,50; 1,44; 1,42; 1,44; 1,50; 1,59; 1,86; 1,90; 1,91; 2,08; 2,27; 2,46; 2,48; 3,03; 3,83 \text{ \AA}$), кварцу ($1,45; 1,54; 1,66; 1,67; 1,82; 1,98; 2,24; 2,27; 2,46; 3,35; 4,26 \text{ \AA}$) і піриту ($2,42; 2,71; 3,31 \text{ \AA}$). Іноді виявляють незначні домішки доломіту ($2,83 \text{ \AA}$) і хлориту ($3,19; 4,42; 10,18; 14,26; 15,73 \text{ \AA}$). Інфрачервоні спектри конкрецій шипотської світи мають смуги карбонатів ($1470, 880, 720 \text{ см}^{-1}$) і кварцу ($1185, 1105, \text{ дублет } 805\text{--}785, 520, 470 \text{ см}^{-1}$). Наявність піриту визначають смугою 1660 см^{-1} .

Вміст мікроелементів у карбонатних конкреціях
і вмісних бітумінозних аргілітах шипотської світи

Елемент	Вміст мікроелементів у конкреціях, р. Сучава	Вміст мікроелементів у вмісних бітумінозних аргілітах (кларк концентрації)
---------	--	--

	взірець 216	взірець 276	р. Сучава	р. Бистрець
Zr	1	1,4	3,7–5,9 (4,60)	4,70
Co	140	120	0,45–1,30 (0,70)	0,99
Mn	0,09	0,15	0,08–0,16 (0,10)	0,07
Cr	1,4	1,6	0,25–0,53 (0,35)	0,21
Be	–	–	0,27–1,30 (0,40)	0,30
Ga	3,8	4,8	0,10–2,60 (2,70)	0,70
Ni	1,15	1	0,40–1,00 (0,60)	0,60
Mo	42,5	60	1,00–10,40 (3,10)	2,73
V	1,1	1	0,30–0,64 (0,50)	0,50
Y	0,9	1	1,10–1,70 (1,40)	0,96
Yb	38	7,6	0,54–1,50 (0,86)	0,90
La	16	13	0,10–0,30 (0,20)	0,10
Cu	1,9	1,6	0,10–0,40 (0,23)	0,20
Ag	140	160	12,10–23,70 (15,40)	12,9
Zn	3,1	3,2	0,50–0,70 (0,60)	0,60
Ti	24,2	25	0,04–0,20 (0,12)	0,09
Sc	10	11	0,70–2,30 (1,60)	1,90
Ba	3,7	3,2	0,60–1,50 (0,90)	0,98
Sr	0,3	0,2	0,80–2,10 (1,20)	1,00
Sn			0–1,50 (0,80)	
As			Сліди–0,50	

М.П. Габінет [5] зачислив глинисті відклади з сидероплезитовими конкреціями до сидеритової геохімічної фації зі значною кількістю сульфідів заліза, яка є індикатором існування відновного середовища на різних стадіях літогенезу порід. За таких умов утворювались бітуми нафтового ряду, виявлені не лише у вмісних породах, а й у вигляді включень різної форми у самих конкреціях. У праці [7] на підставі результатів мінералогічного вивчення різних відмін конкрецій у відкладах шипотської світи виділено два типи мінералого-геохімічних фацій: 1) пірито-кременисто-кальцитову; 2) сидеритову і феродоломітову. Перша відповідає первинно-сульфідній фації (згідно з класифікацією Г.І. Теодоровича [9]), що є індикатором сильновідновного середовища. Сидеритова й феродоломітова фації характеризують умови, що існували в осадах, як відновні та слабковідновні. Формування скременілих вуглецевмісних шипотських відкладів у [7] пов'язане з барем-альбською фазою так званих океанічних безкисневих подій (ОАЕ–1).

Отже, вивчення речовинного складу діагенетичних конкрецій шипотської світи засвідчило, що мінералого-геохімічні особливості дослідженої осадової товщі є типовими для відкладів, седиментація й діагенез яких відбувались у відновному середовищі, пов'язаному з дефіцитом кисню в морській воді. Фізико-хімічні умови, що існували в цих осадових утвореннях упродовж діагенезу й катагенезу, сприяли трансформації розсіяної органічної речовини у вуглеводні нафтового ряду і, відповідно, реалізації нафтогазогенераційного потенціалу вуглецевмісних порід барем-альбського віку.

1. *Афанасьева И.М.* Геохимия процессов конкрециеобразования в углеродистых отложениях Карпат и Крыма // Конкреции и конкреционный анализ нефтеносных формаций: Материалы Всесоюз. науч. конф. Тюмень, 1983. С. 90–91.

2. *Афанасьева 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., Гавура С.П., Даныш В.В.* и др. Стратотипы меловых и палеогеновых отложений Украинских Карпат. Киев, 1988.
4. *Габинет М.П.* О карбонатных конкрециях в меловом флише Карпат // Минерал. сб. 1974. № 28. Вып. 3. С. 51–62.
5. *Габинет М.П.* Постседиментационные преобразования флиша Украинских Карпат. Киев, 1985.
6. *Пивовар И.Г.* Геохимия конкреционных образований из шипотских отложений нижнего мела Советских Карпат // Конкреции и конкреционный анализ нефтеносных формаций: Материалы Всесоюз. науч. конф. Тюмень, 1983. С. 89.
7. *Попп І.Т., Сеньковський Ю.М.* Біогенні вуглецьвісні силіцити барем-альбу і олігоцену Українських Карпат – свідчення океанічних безкисневих подій. Частина 1. Петрографія і стадійні перетворення // Геологія і геохімія горючих копалин. 2003. № 3–4. С. 65–82.
8. *Сеньковський Ю.М., Попп І.Т., Мороз П.В.* Геохімічні умови утворення сульфідно-кременисто-карбонатних конкрецій в бітумінозних нижньокрейдових і олігоценових відкладах Українських Карпат // Праці НТШ. 2001. Т. 5. Геол. зб. на пошану Северина Пастернака. С. 71–76.
9. *Теодорович Г.И.* Новые данные о минералого-геохимических фациях // Минералогия и фации битуминозных свит ряда областей СССР. М., 1962. С. 3–60.
10. *Sujkowski Z.* Serie shypotskie na Huculszczyinie. Warszawa, 1938.
11. *Turekian K.K., Wedepohl K.H.* Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust // Bull. Geol. Soc. of Amer. 1961 Vol. 72. N 2.

MINERAL COMPOSITION OF DIAGENETIC CONCRETIONS FROM THE SHYPOT SUITE, UKRAINIAN CARPATHIANS

P. Moroz, N. Manhzar, I. Pyvovar

*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 carbonate concretions composition (Shypot suite, Ukrainian Carpathians) are given. Concretions contain a great number of sideroplesite and early-diagenetic pyrite, which are the indicators of reducing medium in sediments.

Key words: concretions, sideroplesite, pyrite, diagenesis, reducing medium, Cretaceous system, Ukrainian Carpathians.

Стаття надійшла до редколегії 30.04.2007

Прийнята до друку 26.06.2007