

УДК [549+550.4]:552.5:[551.763+551.781](477.8)

## МІНЕРАЛОГО-ГЕОХІМІЧНІ ФАЦІЇ ВІДКЛАДІВ КРЕЙДОВО-ПАЛЕОГЕНОВОГО ФЛІШУ УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ

І. Попп

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

Виділено мінералого-геохімічні фації, притаманні трьом головним літолово-геохімічним типам відкладів крейдово-палеогенового флішу Українських Карпат: сірим вапністо-глинисто-теригенним (перший тип), невапністим або слабковапністим глинисто-теригенним (другий) і чорним вуглецевмісним скременілім теригенно-глинистим (третій) товщам, що відрізняються за вмістом органічної речовини, кремнезему і карбонатів. Відклади першого типу зачислено до лужно-окисних, другого – до кислих і слабколужних окисних, третього – до відновних і сильновідновних фацій. З'ясовано, що у вуглецевмісних відкладах олігоцену переважали лужно-відновні умови, які є найсприятливішими для діагенетичної трансформації седиментогенної органічної речовини у нафтові вуглеводні.

**Ключові слова:** кремнезем, карбонат, сульфід, органічна речовина, діагенез, мінералого-геохімічна фація, крейдово-палеогеновий фліш, Українські Карпати.

Мінерали діагенетичного походження є важливим індикатором фізико-хімічних умов середовища осадонагромадження. Тому вивчення процесів діагенезу й аутигенного мінералоутворення має важливе значення для фаціального аналізу. Поряд зі структурно-текстурними особливостями порід та органічними рештками парагенезис діагенетичних мінералів дає важливу інформацію про умови формування осадових товщ. Відомі дослідники [2, 11] довели, що процеси деструкції седиментогенної органічної речовини (ОР) є важливим чинником діагенетичних перетворень осадових відкладів і аутигенного мінералоутворення. На підставі вивчення зміни речовинного складу відкладів за профілями окисно-відновного і водневого потенціалів (pH і Eh) Г. Теодорович [12, 13] створив уччення про мінералого-геохімічні фації.

У контексті проблеми з'ясування умов формування давніх осадових товщ дуже цікавим об'єктом дослідження з літолово-генетичного та геохімічного поглядів є відклади крейдово-палеогенового флішу Українських Карпат. Седиментогенез цих осадових утворень відбувався за різко змінних геологічно-палеоокеанографічних і геохімічних умов – від умов басейну з доброю аерацією морських вод до обстановок, для яких характерний сильний дефіцит розчиненого в них кисню. Такі умови існували на різних етапах розвитку Карпатського сегмента давньої континентальної окраїни океану Тетис, що не могло не вплинути на речовинний склад відкладів. Породи, що залягають на різних стратиграфічних горизонтах карпатського філю, суттєво відрізняються за вмістом інгрідієнтів біогенного походження, а саме: карбонатів, аутигенного кремнезему і розсіяної

ОР (POP). Серед цих осадових утворень можна виділити всю гаму седиментаційно-діагенетичних мінералого-геохімічних фацій (від сильноокисних до сильновідновних), що є показником досить різких змін геохімічної обстановки в басейні осадонагромадження впродовж його седиментологічної історії. Фізико-хімічні умови седиментації відкладів значно вплинули на інтенсивність діагенетичних перетворень відкладів і парагенез аутигенних мінералів.

Нижче узагальнено результати мінералого-petрографічного, геохімічного й літолого-генетичного вивчення крейдово-палеогенових відкладів Українських Карпат, виконаного нами [7–10 та ін.]. Використано також дані, викладені в працях М. Габінета [3], І. Афанасьєвої [1] та інших відомих геологів. За результатами досліджень з'ясовано фізико-хімічні умови седименто-, діагенезу в Карпатському седиментаційному басейні та виділено мінералого-геохімічні фації.

У крейдово-палеогеновому філії Українських Карпат ми виділили [7] три головні літолого-геохімічні типи осадових відкладів, що відрізняються за вмістом тріади породоутворювальних інгредієнтів біогенного походження ( $\text{SiO}_{2\text{біог}}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{C}_{\text{опр}}$ ): сірі вапнисто-глинисто-теригенні (перший тип); невапнисті або слабковапнисті, часто строкаті глинисто-теригенні (другий тип); чорні вуглецевмісні скременілі теригенно-глинисти (третій тип) товщі.

Седиментація відкладів цих трьох типів відбувалася за різних фізико-хімічних умов середовища (окисних, відновних), спричинених змінами характеру океанічної циркуляції і, відповідно, газового режиму придонних вод (аеробного, анаеробного), що суттєво вплинуло на речовинний склад відкладів. Детальне мінералого-геохімічне вивчення зазначених осадових утворень дало змогу з'ясувати фізико-хімічні умови їхнього седиментогенезу та діагенезу.

До осадових утворень першого типу (сірі вапнисто-глинисто-теригенні відклади) зачисляємо осадові утворення головнінської (сеноман–турон), стрійської (верхній турон–низи палеоцену), пасічнянської (середній еоцен), лоп'янецької (верхній олігоцен), кросненської (олігоцен–нижній міоцен) світі, а також шешорського горизонту (верхній еоцен). Їхніми характерними ознаками є сіре та ясно-сіре забарвлення, високий вміст карбонатів (до 40–50 %) та низький –  $\text{C}_{\text{опр}}$  і  $\text{SiO}_{2\text{біог}}$ , наявність прошарків вапняків і мергелів. Аутигенный кальцит є породоутворювальним мінералом карбонатних порід та головним компонентом основної маси аргілітів і цементу уламкових порід (пісковиків і алевролітів).

Невапнисті або слабковапнисті глинисто-теригенні товщі (другий тип) звичайно мають сіре, зеленкувато-сіре, в окремих горизонтах червонувате забарвлення. Типовим їхнім прикладом є палеоцен-еоценові відклади Скибової зони, виділені в ямненську (палеоцен), манявську (нижній еоцен), вигодську (верхи нижнього–середній еоцен), бистрицьку (верхи середнього–верхній еоцен) світи. До них також зачисляємо строкаті товщі сеноман-туронського віку (яловецька світа, ілемкінський горизонт). За речовинним складом такі утворення є проміжними між товщами першого і третього типів. Загалом вміст  $\text{C}_{\text{опр}}$ ,  $\text{SiO}_{2\text{біог}}$  та карбонатів у цих породах досить низький, однак трапляються окремі пласти й малопотужні прошарки теригенних порід, збагачених  $\text{CaCO}_3$ . У строкатах глинистих пачках іноді наявні темно-сірі до чорних аргіліти, у яких вміст  $\text{C}_{\text{опр}}$  досягає значень, вищих від кларкових (1–2 %). Виявлено також породи з підвищеним вмістом  $\text{SiO}_{2\text{біог}}$  (скременілі аргіліти, фтаніти). У нижній частині еоценових відкладів, зачислених до манявської світи, вони утворюють кременистий горизонт кількаметрової потуж-

жності. У цементі уламкових порід та основній масі аргілітів часто є глауконіт у вигляді округлих зерен і включень неправильної форми.

Головним об'єктом наших досліджень були породи з підвищеним вмістом  $C_{\text{орг}}$  і  $\text{SiO}_{2\text{біор}}$  (відклади третього типу), розвинені в товщах шипотської, спаської (барем–альб), менілітової та дусинської (олігоцен) світ. Формування цих товщ пов'язуємо з так званими океанічними безкисневими подіями (загальновідомою глобальною фазою ОАЕ-1 [6] і регіональною фазою ОАЕ-4, виділеною згідно з [5]), які спричинили нагромадження і фосилізацію величезної кількості седиментогенної ОР.

Осадовим утворенням третього типу притаманне темно-сіре до чорного або темнобуре забарвлення, зумовлене підвищеним вмістом РОР і піриту. Головним літологічним типом порід у цих товщах є бітумінозні аргіліти (так звані чорні сланці). Характерною особливістю відкладів є наявність вуглецевмісних силіцитів, які часто утворюють регіонально витримані маркувальні кременисті горизонти. Згідно з результатами наших досліджень, у бітумінозних скременілих відкладах Українських Карпат наявний генетичний ряд кременистих порід: від явнобіогенних опалових силіцитів (діатомітів) до кварц-халцедонових кременистих порід (фтанітів, халцедонолітів), у яких лише спорадично трапляються рештки кременеорганізмів. Вміст РОР у чорних аргілітах становить до 25 %, у фтанітах – до 6 %, піриту – до 8 % в аргілітах і до 4 % у фтанітах. Головними аутигенними мінералами, характерними для бітумінозних порід нижньої крейди й олігоцену Українських Карпат, є пірит, криптокристалічний та віялоподібний халцедон і карбонати (кальцит, сидерит, доломіт), зрідка опал і глауконіт. Особливості речовинного складу досліджених нижньокрейдових і олігоценових відкладів (підвищений вміст РОР, наявність аутигенних мінералів, характерних для відновних мінералого-геохімічних фазій) є свідченням того, що седиментогенез і діагенез відкладів відбувалися за умов значного дефіциту кисню.

У бітумінозних скременілих товщах (відклади третього типу) широко розвинені різноманітні діагенетичні конкреції. У відкладах першого і другого типів такі утворення трапляються значно рідше, що є доказом вищої інтенсивності процесів діагенетичного перерозподілу речовини в осадах, збагачених РОР. Серед порід шипотської світи звичайно поширені сидеритові стяжіння, а в мінеральному складі аналогічних утворень спаської, менілітової та дусинської світи домінує залізистий доломіт, рідше – кальцит [3]. Фізико-мінералогічними методами ми вивчили [8, 9] сульфідно-карбонатно-кременисті конкреції зональної будови, які спорадично трапляються в аргілітах шипотської (барем–альб) і дусинської (олігоцен) світ. Для мінерального складу вивчених конкрецій характерний високий вміст піриту в ядрі; він поступово зменшується в напрямі до зовнішньої оболонки конкреції, що є свідченням існування в осадах безкисневого відновного середовища вже на етапі раннього діагенезу.

Процеси деструкції седиментогенної ОР є основним джерелом енергії аутигенного мінералогенезу під час діагенетичних перетворень аутигенних осадових відкладів [2, 11]. Згідно з методикою, розглянутою в праці [4], ми обчислили стандартну вільну енергію утворення ( $\Delta F^\circ_{\text{реакції}}$ ) реакцій аутигенного мінералоутворення та аеробного й анаеробного розкладання ОР (окиснення ОР вільним киснем, нітрат-іоном (денітрифікація), сульфат-іоном (сульфат-редукція), метанотрофний розклад ОР) (табл. 1). З'ясовано, що головна з них, яка визначає окисно-відновний потенціал середовища (Eh), а саме – сульфат-редукція, під час діагенезу може відбуватися винятково біохімічним способом.

Таблиця 1

Процеси деструкції органічної речовини й аутигенного мінералоутворення  
під час діагенезу осадових відкладів  
(складено з урахуванням даних [2, 13])

Окисно-відновні умови	Реакції деструкції ОР	Діагенетичне мінералоутворення
Окисні умови (Eh > 0)	1. Окиснення органічної речовини вільним киснем: $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ; $\Delta F^\circ_{\text{реакції}} = -118,0$ ккал; продукти реакції стійкі щодо реагентів. В окисному середовищі реакція інтенсивно відбувається як хімічним, так і біохімічним способом.	
Субвідновні (Eh ~ 0), слабковідновні (Eh < 0) умови	2. Окиснення органічної речовини нітрат-іоном (денітрифікація): $3\text{CH}_2\text{O} + 2\text{NO}_3^- = \text{N}_2 + 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ; $\Delta F^\circ_{\text{реакції}} = -578,07$ ккал; продукти реакції стійкі щодо реагентів. Під час раннього діагенезу за наявності денітрифікувальних бактерій реакція відбувається біохімічним способом.	Утворення аутигенних карбонатів: $\text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (кальцит); $\Delta F^\circ_{\text{реакції}} = -5,98$ ккал; продукти реакції стійкі щодо реагентів (близько до стану рівноваги); $\text{Fe}^{2+} + 2\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{FeCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (сидерит); $\Delta F^\circ_{\text{реакції}} = -9,14$ ккал; продукти реакції стійкі щодо реагентів (близько до стану рівноваги).
Відновні, сильновідновні умови (Eh < 0)	3. Окиснення органічної речовини: <ul style="list-style-type: none"> <li>– сульфат-іоном (сульфат-редукція): <math>2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} = 2\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{S}</math>; <math>\Delta F^\circ_{\text{реакції}} = 129,52</math> ккал; стійкі реагенти щодо продуктів реакції;</li> <li>– з утворенням вільної сірки: <math>2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} = 2\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{S}^0 + \text{S}^{2-}</math>; <math>\Delta F^\circ_{\text{реакції}} = 74,76</math> ккал; стійкі реагенти щодо продуктів реакції;</li> <li>– вільним воднем: <math>\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}_2 = \text{H}_2\text{S} + 4\text{OH}^-</math>; <math>\Delta F^\circ_{\text{реакції}} = 20,42</math> ккал; стійкі реагенти щодо продуктів реакції. Під час раннього діагенезу реакція може відбуватися винятково біохімічним способом (за участю сульфат-редукуючих бактерій).</li> </ul> 4. Метанотрофне розкладання ОР: $2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{CO}_3$ ; $\Delta F^\circ_{\text{реакції}} = -42,76$ ккал; продукти реакції стійкі щодо реагентів. Під час раннього діагенезу за наявності метаноутворювальних бактерій реакція відбувається біохімічним способом.	Утворення аутигенних сульфідів та дисульфідів: $2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}_2\text{O} = 4\text{FeS} + 9\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$ ; $\Delta F^\circ_{\text{реакції}} = -240,27$ ккал; продукти реакції стійкі щодо реагентів; $2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{FeS} + \text{FeS}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (nipum) $\text{FeS} + \text{S}^0 = \text{FeS}_2$ ; (nipum) $\Delta F^\circ_{\text{реакції}} = -12,68$ ккал; продукти реакції стійкі щодо реагентів.

П р и м і т к а. Стандартні вільні енергії утворення ( $\Delta F^\circ_{\text{реакції}}$ ) реакцій обчислено згідно з [4].

Зазначимо, що, згідно з [2], кінетичні параметри хімічного відновлення сульфатів допускають помітне утворення сірководню за температури не нижче 150 °C. За участі сульфат-редуктувальних бактерій ця реакція в значних масштабах відбувається навіть за  $T \approx 2$  °C. Щодо інших реакцій деструкції ОР, то її аеробне розкладання в окисному середовищі інтенсивно відбувається як хімічним, так і біохімічним способом; за анаеробних умов органічні сполуки руйнуються під впливом не тільки сульфат-редуктувальних, а й денітрифікувальних і метаноутворювальних бактерій. Геохімічні процеси розкладання седиментогенної ОР суттєво впливають на водневий потенціал (pH) і лужний резерв (Alk) середовища, у якому відбувається аутигенне мінералоутворення [2, 14]. Отже, діагенез потрібно трактувати як значною мірою біохімічний процес, інтенсивність якого залежить від кількості реакційно-здатної ОР, яка фосилізується в осадах.

Процеси формування речовинного складу крейдово-палеогенових відкладів Українських Карпат на стадії діагенезу визначав газовий режим басейну (аеробний чи анаеробний), від якого залежали фізико-хімічні умови аутигенного мінералоутворення.

Товщі першого типу (сірі вапнисто-глинисто-теригенні) ми зачислили до лужно-окисних мінералого-геохімічних фацій (табл. 2, див. рисунок). Найхарактернішою для них є окисна кальцитова фація (теригенно-кальцитова, кальцитово-теригенна, кальцитово-глиниста підфації). Ці осадові утворення нагромаджувалися за сильноокисних і окисних умов ( $Eh > 0$ ), у седиментаційній обстановці, якій була притаманна інтенсивна аерація морських вод. Окисно-відновна межа була значно нижче від межі вода–осад (окисні умови), або ж відновної зони діагенезу взагалі не було (сильноокисні умови). Значний вміст карбонатної складової в осадах зумовив високе значення водневого потенціалу (pH = 7,8–9,0).

Товщі другого типу (невапністі або слабковапністі глинисто-теригенні) належать до слабокислих і слабколужних окисних фацій (див. табл. 2, рисунок). Для них досить характерна окисна фація з перевідкладеним глауконітом (теригенна, теригенно-кремениста, кременисто-глиниста підфації). Нагромадження таких відкладів відбувалося переважно в окисній обстановці ( $Eh > 0$ ), однак за дещо нижчих значень водневого потенціалу (pH ~ 7) порівняно з відкладами першого типу. Проте під час седиментації таких утворень на певних ділянках морського дна в наддонних водах існував дефіцит кисню, окисно-відновна межа була досить близько від межі вода–осад. Свідченням цього є, зокрема, спорадична наявність у товщах другого типу порід, збагачених  $C_{opr}$  і  $SiO_{2biot}$ : окремих прошарків темно-сірих і чорних аргілітів у строкатих горизонтах та фтанітів у кременистому горизонті манявської світи. Утворення аутигенного глауконіту відбувалося за умов зовнішнього шельфу, близько до окисно-відновної межі. Пізніше глауконіт разом із теригенним матеріалом зазнавав занесення в глибоководнішу частину Карпатського седиментаційного басейну, де нагромаджувалися філішові відклади.

Під час діагенезу товщ першого і другого типів сольовий склад та фізико-хімічні характеристики (pH, Eh, Alk) мулових розчинів не зазнавали значних змін порівняно з хімічним складом морської води. Відповідно, процеси діагенетичного перерозподілу речовини і конкрецієутворення розвивалися дуже слабко. Тому карбонати в цих товщах здебільшого наявні в розсіяному стані, а не сконцентровані у вигляді діагенетичних стяжок.

Товщі третього типу (чорні вуглецевмісні скременілі теригенно-глинисті), седиментація яких відбувалася за аноксичних умов, належать до відновних фацій (див. табл. 2, рисунок).

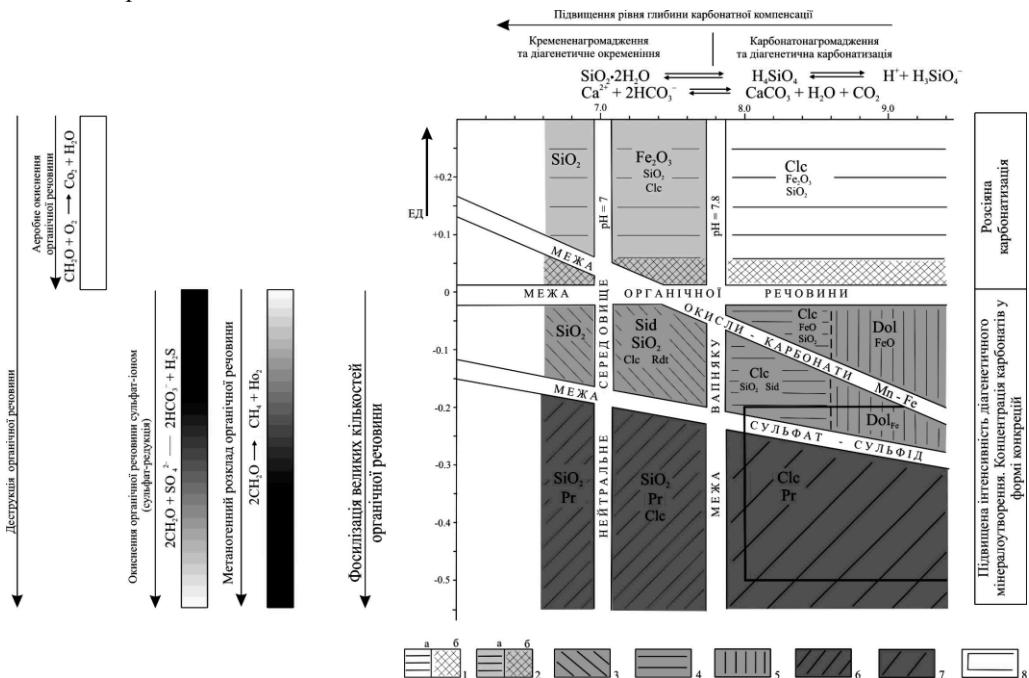
Таблиця 2

Фізико-хімічні умови седименто-діагенезу та мінералого-геохімічні фації  
крейдово-палеогенових відкладів Українських Карпат

Літолого-геохімічний тип відкладів	Світа (вік)	Фізико-хімічні умови седименто-діагенезу	Мінералого-геохімічна фація
Басейни з доброю аератією морських вод: незначні зміни сольового складу і фізико-хімічних характеристик (pH, Eh, Alk) молових розчинів порівняно з хімічним складом морської води під час діагенезу; слабко розвинені процеси діагенетичного перерозподілу речовини і конкреціїутворення			
Перший тип: сірі вапнисто-глинисто-теригенні	Головнінська (сено-ман-турон), стрийська (верхній турон-нижній палеоцен), пасічнянська (середній еоцен), лоп'янецька (верхній олігоцен), кросненська (олігоцен-нижній міоцен)	Сильно окисні й окисні, лужні; окисно-відновна межа нижче від межі вода-осад	Лужно-окисні: найхарактерніша окисна кальцитова фація (теригенно-кальцитова, кальцитово-теригенна, кальцитово-глиниста підфації)
Другий тип: невапнисті або слабковапнисті, часто строкаті глинисто-теригенні	Яловецька, ілемкінський горизонт (сено-ман-турон), ямненська (палеоцен), манявська (нижній еоцен), вигодська (середній еоцен), бистрицька (верхній еоцен)	Переважно окисні, слабколужні, нейтральні, слабокислі; окисно-відновна межа звичайно нижче від межі вода-осад	Слабокислі та слабколужні окисні: характерна окисна фація з перевідкладеним глауконітом (теригенна, теригенно-кремениста, кременисто-глиниста підфації)
Басейни з сильним дефіцитом кисню в морських водах, пов'язані з фазами “океанічних безкисневих подій” ОАЕ-1 і ОАЕ-4: значні зміни сольового складу і фізико-хімічних характеристик (pH, Eh, Alk) молових розчинів порівняно з хімічним складом морської води під час діагенезу; інтенсивний діагенетичний перерозподіл речовини і конкреціїутворення			
Третій тип: чорні вуглецевмісні скременілі теригенно-глинисті	Шипотська, спаська (барем-альб), менілітова, дусинська (олігоцен)	Переважно відновні й сильновідновні, лужні, нейтральні, слабокислі; окисно-відновна межа звичайно вище від межі вода-осад	Сильновідновні й відновні: первинносульфідна або сірководнева (сульфідно-глинисто-кремениста, сульфідно-кременисто-кальцитова підфації), сидеритова, доломітова або феродоломітова, слабковідновна кальцитова фації

Іхній генезис, як зазначено вище, ми пов'язуємо з океанічними безкисневими подіями в барем-альбський (ОАЕ-1) і олігоценовий (ОАЕ-4) часи. Седиментація таких товщ відбувалася у відновному і сильновідновному середовищі ( $Eh < 0$ ), яке було спричинене значним дефіцитом кисню в наддонних водах. Окисно-відновна межа звичайно була вище від межі вода-осад. Унаслідок окиснення ОР сульфат-іоном у придонних водах

формувалася зона сірководневого зараження. Іноді у верхньому шарі осадів існували слабкоокисні, субвідновні й слабковідновні умови, і тоді утворювалася зона вуглекислотного зараження.



Мінералого-геохімічні фації крейдово-палеогенових відкладів Українських Карпат.

Літологіко-геохімічні типи осадових відкладів: 1 – сірі вапнисто-глинисто-теригенні; 2 – невапністі або слабковапністі, часто строкаті глинисто-теригенні; 3–7 – чорні вуглецевімісні скременілі теригенно-глинисті товщи. Мінералого-геохімічні фації (підфації): 1a, 2a – сильноокисні та окисні (окисна кальцитова; теригенно-кальцитова, кальцитово-теригенна, кальцитово-глиниста); 1b, 2b – слабоокисні та субвідновні (окисна з перевідкладенім глауконітом: теригенна, теригенно-кременіста, кременісто-глиниста); 3–5 – слабковідновні та відновні: 3 – сидеритова або кременісто-сидеритова, 4 – слабковідновна кальцитова, 5 – доломітова або феродоломітова; 6, 7 – сильновідновні (первинно-сульфідні): 6 – сульфідно-глинисто-кременіста, 7 – сульфідно-кременісто-кальцитова; 8 – фізико-хімічні умови (pH, Eh) сучасних вуглецевімісних кременістих осадів зон апвелінгу за А. Конюховим (1987); Clc – кальцит; Sid – сидерит; Dol – доломіт; Dol<sub>Fe</sub> – залізистий доломіт; Rdt – родохрозит. Склад I. Попп на підставі діаграм Р. М. Гарелса, У. Л. Крайста [4].

За геохімічних умов, які були під час формування вуглецевімісних осадів, важливим чинником діагенезу стала еволюція хімічного складу мулових вод. Їхній сольовий склад і фізико-хімічні характеристики (pH, Eh, Alk) змінювалися достатньо широко, що сприяло інтенсивному діагенетичному перерозподілу речовини, утворенню конкрецій різного морфологічного типу й мінерального складу та інтенсивній трансформації біогенного кремнезему від опалу-А у структурно досконаліші форми (опал-СТ, халцедон).

Нижньокрейдові кременісті породи шипотської і спаської світі зачисляємо до сульфідно-глинисто-кременістої підфації, яка є різновидом первинно-сульфідної або сірководневої фації, кременісті породи олігоцену (менілітова й дусинська світи) – до сульфідно-кременісто-кальцитової підфації (також різновиду первинно-сульфідної фації),

іноді до сульфідно-глинисто-кременистої підфації. Діагенетичні сульфідно-карбонатно-кременисті й карбонатні конкреції належать до сульфідно-кременисто-кальцитової підфації, а також до сидеритової, доломітової або феродоломітової та слабковідновної кальцитової мінералого-геохімічної фазій. Зональність речовинного складу окремих конкрецій зумовлена зміною кислотно-лужного режиму середовища впродовж діагенезу. Первінносульфідна фазія є індикатором сильновідновного середовища, сидеритова і феродоломітова – відновного й слабковідновного. Індикаторами лужних і слабколужних значень pH в осадах є феродоломітова фазія і сульфідно-кременисто-кальцитова підфація, які домінують у бітумінозних породах менілітової світи олігоцену. Слабокислі й нейтральні умови характеризують сидеритова фазія і сульфідно-глинисто-кремениста підфація, які притаманні, головно, нижньокрейдовим відкладам шипотської світи. Формування характерних текстурних особливостей силіцитів менілітової світи, виражених чергуванням кременистих (сульфідно-глинисто-кремениста підфація) і вапнисто-кременистих (сульфідно-кременисто-кальцитова підфація) прошарків, пояснююмо ритмічними змінами значень pH в осадах від слабокислих і нейтральних до лужних у басейні з високим дефіцитом кисню.

Отже, згідно з даними вивчення мінералого-геохімічних фазій осадових утворень Українських Карпат, у вуглецевмісних відкладах олігоценового віку переважали лужновідновні умови, які є найсприятливішими для діагенетичної трансформації седиментогенної ОР у нафтові вуглеводні.

Проблема визначення мінералого-геохімічних фазій крейдово-палеогенових відкладів Українських Карпат має теоретичне і практичне значення та потребує подальшого вивчення. Мінералогічні особливості порід, які залягають на різних стратиграфічних горизонтах досліджуваного комплексу, відображають еволюцію геохімічних умов седименто- й діагенезу впродовж історії осадонагромадження в Карпатському басейні. Їх можна використовувати як важливу ознаку для діагностики нафтотеринських товщ.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Афанасьева И. М. Литогенез и геохимия флишевой формации северного склона Советских Карпат / И. М. Афанасьева. – Киев : Наук. думка, 1983. – 183 с.
2. Волков И. И. Геохимия серы в осадках океана / И. И. Волков. – М. : Наука, 1984. – 272 с.
3. Габинет М. П. Постседиментационные преобразования флиша Украинских Карпат / М. П. Габинет. – Киев : Наук. думка, 1985. – 148 с.
4. Гаррелс Р. М. Растворы, минералы, равновесия / Р. М. Гаррелс, Ч. Л. Крайст. – М. : Мир, 1968. – 387 с.
5. Геологічна палеоокеанографія океану Тетіс / Ю. Сеньковський, К. Григорчук, В. Гнідець, Ю. Колтун. – К. : Наук. думка, 2004. – 172 с.
6. Меловой период. Палеогеография и палеоокеанология / Д. П. Найдин, В. П. Похпайлен, Ю. И. Кац, В. А. Красилов. – М. : Наука, 1986. – 262 с.
7. Попп I. T. Okremi aspekti problemy litogenetu naftogazonosnykh vіdkladiv kreydovo-paleogenovogo flishovogo kompleksu Peredkarpat'skogo progynu ta Ukrains'kih Karpat. Ch. 1. Sedimentogenet i postsedimentatsiyni peretvorrenya / I. T. Popp // Geologiya i geoхimia горючих копалин. – 2005. – № 3–4. – С. 43–59.

8. Попп І. Аутигенне мінералоутворення в бітумінозних скременілих відкладах нижньої крейди й олігоцену Українських Карпат / І. Попп // Мінерал. зб. – 2007. – № 57, вип. 1. – С. 108–115.
9. Попп І. Т. Біогенні вуглецьвмісні силіцити баррем-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.
10. 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.
11. Страхов Н. М. Основы теории литогенеза / Н. М. Страхов. – М. : Изд-во АН СССР, 1960. – Т. 1. – 212 с.
12. Теодорович Г. И. Осадочные минералого-геохимические фации / Г. И. Теодорович // Вопросы минералогии осадочных образований. – 1956. – Кн. 3–4. – С. 39–56.
13. Теодорович Г. И. Новые данные о минералого-геохимических фациях / Г. И. Теодорович // Минералогия и фации битуминозных свит ряда областей СССР. – М. : Изд-во АН СССР, 1962. – С. 3–60.
14. Щелочной резерв поровых вод Охотского моря в местах выделения метана / П. Я. Тищенко, Г. Ю. Павлова, Е. Зюсс [и др.] // Геохимия. – 2001. – № 6. – С. 658–664.

*Стаття: надійшла до редакції 15.05.2012  
прийнята до друку 29.05.2012*

## MINERALOGICAL-GEOCHEMICAL FACIES OF THE UKRAINIAN CARPATHIANS CRETACEOUS-PALEOGENE FLYSCH

**I. Popp**

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

It has been set that mineralogical-geochemical facies in Cretaceous-Paleogene flysch of the Ukrainian Carpathians are characterized by three main lithological and geochemical types of sedimentation: grey limestone-clayey-terrigenous (type I), non-carbonate or low-carbonate-clayey-terrigenous (type II), and black carbonate-silica-terrigenous-clayey (type III). They differ in content of organic matter, silica and carbonates. The deposits of the first type belong to alkaline-oxidizing (oxidizing-calcitic), the second – to acid and low-alkaline oxidizing (oxidizing with redeposited glauconite), the third – to reducing (siderite, dolomite or ferrodolomite and low-reducing calcitic) and strong by reducing (primary-sulphide or hydrogen sulphide) facies. The alkaline-reducing environment which is the most favourable for the diagenetic transformation of sedimentary organic matter into petroleum hydrocarbons prevailed in the organic-rich deposits of Oligocene age.

*Key words:* silica, carbonate, sulphide, organic matter, diagenesis, facies, Cretaceous–Paleocene flysch, Ukrainian Carpathians.

## МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ФАЦИИ ОТЛОЖЕНИЙ МЕЛ-ПАЛЕОГЕНОВОГО ФЛИША УКРАИНСКИХ КАРПАТ

И. Попп

*Институт геологии и геохимии горючих ископаемых НАН Украины,*

*ул. Научная, 3а, 79060 Львов, Украина*

*E-mail: iggg@mail.lviv.ua*

Выделено минералого-геохимические фации, характерные для трех главных литолого-геохимических типов отложений мел-палеогенового флиша Украинских Карпат: серые известково-глинисто-теригенные (первый тип), неизвестковые или слабоизвестковые глинисто-теригенные (второй тип) и черные углеродсодержащие окременелые теригенно-глинистые (третий тип) отложения. Они отличаются содержанием органического вещества, кремнезема и карбонатов. Отложения первого типа отнесено к щелочно-окислительным (окислительная кальцитовая), второго – к кислым и слаботщелочным (окислительная с переотложенным глауконитом), третьего – к восстановительным (сидеритовая, доломитовая или ферродоломитовая и слабовосстановительная кальцитовая) и сильновосстановительным (первично-сульфидная или сероводородная) фациям. Показано, что в углеродсодержащих отложениях олигоценового возраста преобладали щелочно-восстановительные условия, которые являются наиболее благоприятными для диагенетической трансформации седиментогенного органического вещества в нефтяные углеводороды.

*Ключевые слова:* кремнезем, карбонат, сульфид, органическое вещество, диагенез, минералого-геохимическая фация, мел-палеогеновый флиш, Украинские Карпаты.