УДК 552.54/55:551.76/781(477.8)

Ю. М. Сеньковський, І. Т. Попп

ГЕОХІМІЧНІ АСПЕКТИ МІНЕРАЛОГЕНЕЗУ СИЛІЦИТІВ КАРПАТО-ПОДІЛЬСЬКОГО СЕГМЕНТА КОНТИНЕНТАЛЬНОЇ ОКРАЇНИ ТЕТІСА (КРЕЙДА, ПАЛЕОГЕН)

Главной причиной накопления кремнистых осадков в седиментационном бассейне континентальной окраины Карпато-Черноморского сегмента океана Тетис в мелу и палеогене были вспышки мощного развития кремнеорганизмов во время периодических проявлений действия прибрежного апвеллинга. Кинетика трансформации биогенного кремнезема в осадочных толщах, кроме геологического времени, определялась геохимическими условиями на стадиях диа- и катагенеза и была разной в осадках эпи- и мезопелагических бассейнов.

The main reason of silica sediments accumulation in the sedimentary basin of the continental margin of Carpathian-Black Sea segment of Tethys ocean in Cretaceous and Paleogene were the flashes of huge development of silica organisms during the periodical action of coastal upwelling. Kinetics of the biogenic silica transformation in sedimentary sequence apart from geological time has been determined by physical-chemical conditions at diagenesis and catagenesis stages and was different in sediments of epi- and mesopelagic basins.

Проблема походження силіцитів (кременистих порід) залишається досить дискусійною. Однозначно вирішується лише питания про генезис явнобіогенних силіцитів, тобто кременистих порід з чітко вираженою біоморфною структурою (діатоміти, радіолярити, спонголіти, гези). Але в осадових товщах як платформних, так і складчастих областей широко розповсюджені криптогенні кременисті породи опал-кристобалітового (опоки, трепели) і кварц-халцедонового складу (фтаніти, яшми, порцеланіти, халцедоноліти тощо). Ці породи зазнали значних змін внаслідок постседиментаційних процесів, і тому їх структурно-текстурні ознаки не несуть вичерпної інформації про їх первинні генетичні особливості. Породоутворювальний кремнезем цих порід характеризується криптобіогенними структурами (глобулярна, кристаломорфна та ін.), що досить часто дослідники використовують як основний аргумент у доказах, заперечуючи провідну роль біогенного способу осадження SiO_2 у фанерозойському морському кремненагромадженні.

Найновіші седиментолого-палеоокеанографічні та літолого-мінералогічні дослідження показали, що основним механізмом кремненагромадження протягом мезозою—кайнозою в епі- та мезопелагіалі Карпато-Чорноморського сегмента континентальної окраїни океану Тетіс була біогенна седиментація SiO_2 [5—12]. Вивченням кремнеземвмісних порід крейдово-палеогенового віку центральної частини Європейської платформи (терени між Віслою та Дніпром) та Карпатського орогену з'ясована стадійність постседиментаційних перетворень явно- і криптобіогенних силіцитів та висвітлена роль головних факторів, що спричинили руйнування первинної біоморфної структури кременистих осадів і трансфомацію $SiO_{2\ біог}$, представленого рентгеноаморфним опалом або опалом-А (тут і далі фази окристалізованості кремнезему подаються відповідно до класифікації J. B. Jones, E. R. Segnit [15]) у структурно досконаліші мінеральні модифікації (в опал-СТ (опал-кристобаліт) і низькотемпературний кварц у формі халцедону). Мета даної праці — порівняти кінетику мінералогенезу і трансформацію породоутворювального кремнезему, що складає силіцити певних генетичних типів епі- та мезопелагічних тетидних фацій.

Обгрунтовуючи провідну роль біогенної седиментації SiO_2 у формуванні кремнеземвмісних товщ, виходимо з того, що можливість хімічного осадження SiO_2 в широких масштабах у фанерозойський час заперечувалася несприятливими для цього процесу фізико-хімічними умовами середовища, тоді як кремнеорганізми з кремнієвою функцією (радіолярії, губки, діатомеї, силікофлагеляти та ін.) здатні для побудови своїх скелетів засвоювати кремнезем із сла-

© Ю. М. Сеньковський, І. Т. Попп, 2010

болужних сильно недонасичених кремнекислотою морських вод [2, 13]. Головною причиною нагромадження кременистих осадів у седиментаційному басейні континентальної окраїни Карпато-Чорноморського сегмента океану Тетіс у крейдово-палеогеновий час були спалахи потужного розвитку зоо- і фітопланктону та бентосної фауни (Silicospongia, Foraminifera) з кремнієвою функцією. Проходження цих процесів тісно пов'язане з періодичними проявами дії прибережного апвелінгу, наслідком якої був підйом холодних океанських вод, багатих SiO_2, в зону фотосинтезу [8—12]. Кременисті породи типу опок, трепелів, пластових халцедонолітів, фтанітів та вапнистих силіцитів розглядаємо як продукт глибоких діа- і катагенетичних перетворень біогенних кременистих осадів переважно діатомового, радіолярієвого і спонгієвого складу та відносимо їх до групи криптобіогенних силіцитів. Конкреційні кремені в карбонатних відкладах сформувалися за рахунок біогенного кремнезему внаслідок діагенетичного перерозподілу речовини.

Згідно з даними S. Mizutani [16], кінетика трансформації біогенного кремнезему за схемою аморфний кремнезем (опал) → кристобаліт → кварц під час літогенезу осадових товщ у регіонах зі спокійним тектонічним режимом залежить від температури і геологічного часу. При цьому рентгеноаморфний опал і опал-кристобаліт характеризуються певними періодами існування в осадових формаціях. Для опалу він становить $(3—4)\cdot10^7$ років, а для фаз опал-кристобаліт → низькотемпературний кристобаліт — близько $12\cdot10^7$ років. Ю. М. Сеньковським [10] показано (рис. 1), що осадовий кристобаліт розповсюджений у відкладах крейдового і навіть пізньоюрського віку. На підставі цього зроблено висновок, що закономірності розвитку метастабільних фаз аутигенного кремнезему є показником інтенсивності постседиментаційних перетворень осадової товщі.

В даній роботі вивчали силіцити платформних і флішевих крейдового та палеогенового віку формацій Центральної Європи (басейни між ріками Дніпро, Дністер і Вісла). Літологічними, мінералого-петрографічними і фізико-мінералогічними (рентгенодифрактометричним, ІЧ-спектроскопічним, електронномікроскопічним) методами в досліджуваних відкладах встановлено існування широкого спектра біо- і криптобіогенних кременистих порід (діатомітів, спонголітів, гезів, опок, трепелів, конкреційних кременів, халцедонолітів, фтанітів, вапнистих силіцитів), кремнезем яких відрізняється за ступенем катагенетичної перетвореності. З метою порівняльної характеристики силіцитів різних літологічних типів нами використані також дані про мінеральний склад діатомітів неогенових платформних фацій і титон-неокомових конкреційних кременів Пенінської зони Карпат.

На досліджуваній території у крейдових відкладах південно-західного схилу української частини Європейської платформи силіцити належать до найпоширеніших осадових утворень після карбонатних порід. Найбільш розповсюджені вони у товщах альбу, сеноману, турону і маастрихту. У верхньоальбських відкладах домінують біогенні та криптобіогенні силіцити, представлені спонголітами, опоками і трепелами. У товщах сеноману дуже поширені спонголіти, гези, спікуліти і кременеві конкреції. Трапляються також пластові кремені альбського і сеноманського віку. В туронських карбонатних відкладах конкреційні кремені є домінуючим літологічним типом силіцитів. З осадовою товщею маастрихту пов'язані потужні поклади гіпергенних силіцитів, які слугують продуктом звітрювання кремнеземвмісних карбонатних порід, що зазнали денудації після регресії крейдового моря. Нагромадження кремнезему, який був джерелом для формування цих порід, відбувалося в умовах епіпелагіалі континентальної окраїни Карпато-Чорноморського сегмента океану Тетіс у періоди бурхливого розвитку спонгієвої фауни, спричинені дією апвелінгового ефекту. Верхня межа зони кисневого мінімуму знаходилася в області зовнішнього шельфу, глибше зони нагромадження епіпелагічних кременистих відкладів. В осадах чітко виділялася окисна та відновна зони, що визначило головні особливості постседиментаційних перетворень цих осадових товщ (рис. 2). Сприятливі фізико-хімічні умови для розчинення скелетних решток кремнеорганізмів і перерозподілу речовини (коливання значень pH) проявилися у відновній зоні на етапі пізнього діагенезу. Тому міне-

ралогічна трансформація біогенного кремнезему мала досить поступовий характер. Це відобразилося в головних закономірностях розвитку окремих модифікацій аутигенних мінералів кремнезему у верхній частині зони раннього катагенезу досліджуваних відкладів, в яких, згідно з даними Ю. М. Сеньковського [10], чітко виділяються опалова, кристобалітова і кварц-халцедонова підзони.

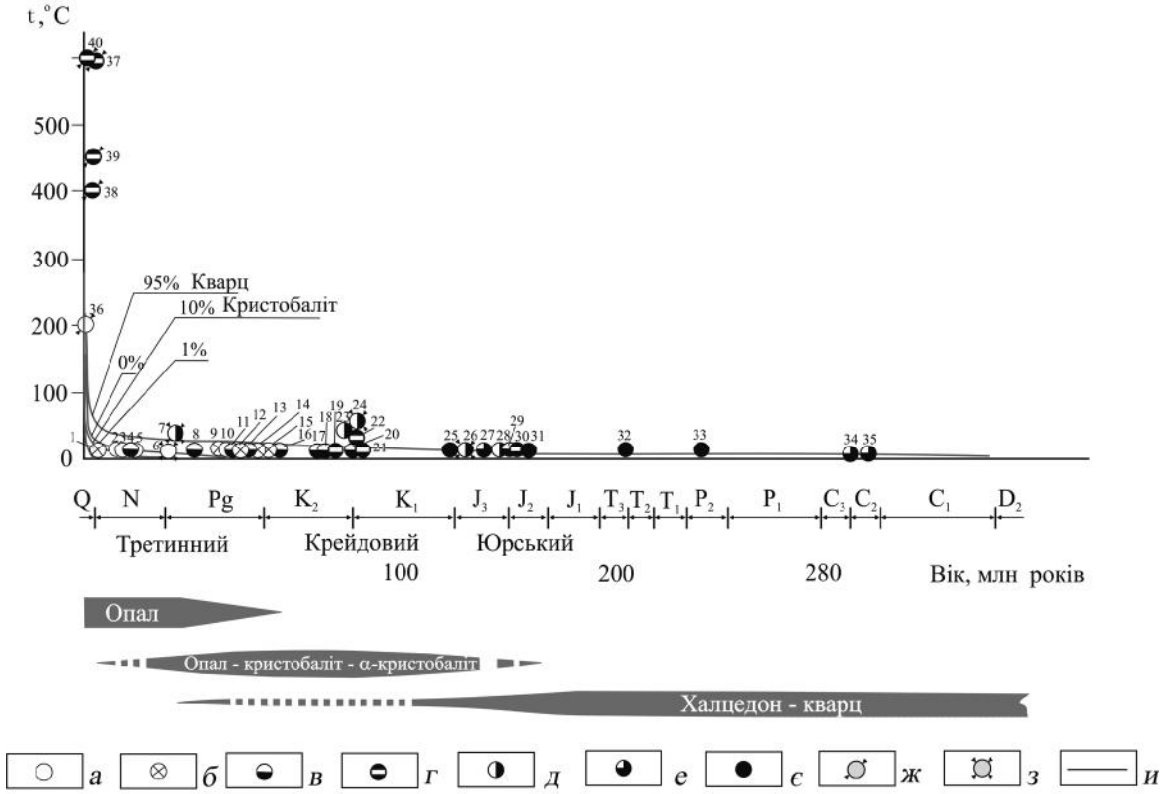

Рис. 1. Кінетика трансформації аутигенних мінералів кремнезему в розрізі верхнього фанерозою (платформні умови) і порівняння їх з формами гідротермального кремнезему [10]. Використано дані Д. Бардоші та ін., 1965; Г. І. Бушинського і В. А. Франк-Каменецького, 1954; В. В. Власова та ін., 1959; І. Гендерсона та ін., 1971; С. Е. Кальверта, 1972; С. Міцутані, 1967; А. Моравецького, 1956; Ю. М. Сеньковського (1977); І. В. Хворової, 1958, а також авторів з інтерпретацією окремих рентгенодифрактограм

а — опал; *б* — опал-кристобаліт-I; *в* — опал-кристобаліт-II; *г* — низькотемпературний кристобаліт: *д* — халцедон; *е* — халцедон, кварц; *є* — кварц; *ж* — гідротермальний кремнезем; *з* — кремнезем силіцитів мезопелагічних фацій; *і* — криві фазового перетворення кремнезему в природі (за С. Міцутані, 1967). *1* — діатоміт, пліоцен (Вірменія); *2* — діатоміт, сармат, Рибниця; *3* — діатоміт, тортон, Сурдокпюпекі (Угорщина); *4* — діатоміт, міоцен, Каліфорнія (США); *5* — діатоміт, міоцен (Японія); *6* — діатоміт, олігоцен, Карпати; *7* — фтаніт, олігоцен, Карпати; *8* — порцеланіт, еоцен, Північна Атлантика, св. 12; *9* — діатоміт, палеоген, Сінегей; *10* — діатоміт, палеоцен, Інза; *11* — порцеланіт, еоцен, Північна Атлантика, св. 6; *12* — опока, палеоцен, Лопухів; *13* — трепел, палеоцен, Павлівка; *14* — трепел, маастрихт, Кутейніков; *15* — гез, маастрихт, Потеличі; *16* — порцеланіт, сантон—еоцен, Північна Атлантика, св. 6; 17 — шерт, турон, Аннополь (Польща); 18 — сеноман—турон, Придністров'я; *19* — кремнеземний вапняк, верхній сеноман, р. Дністер; *20* — опока, верхній альб, Придністров'я; 21 — опока, верхній альб, Нестерів; *22* — опока, верній альб, Рава-Руська; *23* — спонголіт, альб, свердловина Гільче (Буковина); *24* — фтаніт, нижня крейда, Карпати; *23* — кремінь, юра, Мазури (Польща); *24* — спонголіт, оксфорд, середня юра, гори Баконь (Угорщина); *25* — кремінь, титон—валанжин, Північна Атлантика, св. 5А; *26* — кремінь, титон—неоком, Карпати; *27* — кремінь, юра, Мазури (Польща); *28* — спонголіт, оксфорд, середня юра, гори Баконь (Угорщина); *29* — радіолярит, середня юра, гори Баконь (Угорщина); *30* — радіолярит, середня юра, гори Баконь (Угорщина); *31* — спонголіт, юра, р. Піліція (Польща); *32* — окременіле дерево, тріас; *33* — кремінь, перм; *34* і *35* — кремінь, карбон, Підмосковний басейн; *36* — сучасний вулканічний сублімат SiO_2 (Японія); *37* — сублімат гідротермального кремнезему, Тайпеї (Тайвань); *38* — виділення SiO_2 в газовому включенні в базальтах, Гайдарабад (Індія); *39* — виділення SiO_2 в газовому включенні в обсидіані, Ініє, Каліфорнія (США); *40* — осад сучасного вулканічного сублімату (Японія)

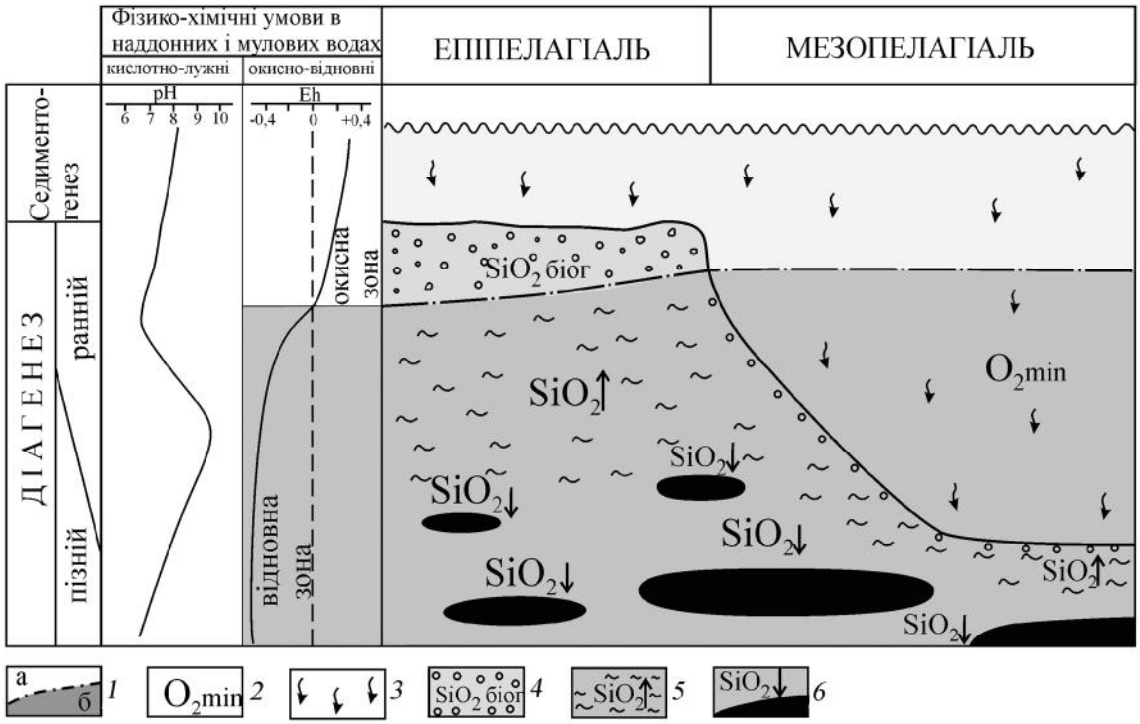

Рис. 2. Схема діагенетичних перетворень біогенного кремнезему в епі- і мезопелагічних відкладах

Фізико-хімічні умови: 1 — окисно-відновна границя; середовище: *а* — окисне, *б* — відновне; *2* — зона кисневого мінімуму в товщі морської води. *Седиментогенез і ранній діагенез: 3* — біогенна седиментація кремнезему; *4* — фосилізація скелетних решток кременевих організмів у верхніх шарах осадів. *Діагенетичний перерозподіл біогенного кремнезему: 5* — розчинення скелетних решток кремневих організмів у відновно-лужному середовищі; *6* — осадження в кислому середовищі аутигенного кремнезему у формі опалу-СТ і халцедону (кварцу) та формування тіл пластових і конкреційних силіцитів

Серед силіцитів, що поширені в межах Європейської платформи, рентгеноаморфним опалом (опалом-А) складені неогенові діатоміти Рибницького родовища (Молдова). Аналогічним мінеральним складом характеризуються діатоміти цього ж віку Джрадзорського і Гндевазького родовищ Вірменії [9, 10]. Рентгенодифрактограми таких кременистих утворень характеризуються наявністю сильно дисперсного рефлексу ("гало") в діапазоні 18—26° 2θ (близько 0,490—0,340 нм). На ІЧ-спектрах поглинання відмічається широка дифузна смуга в області 1240—1090 $см^{-1}$. В окремих випадках у ній виділяється екстремум 1140 $см^{-1}$. Значно розширена також смуга 485 $см^{-1}$. Смуга 1650 $см^{-1}$ пов'язана з коливаннями молекул води в опалі (рис. 3).

Спонголіти, опоки, трепели крейди Європейської платформи складені опалом-СТ. Проведені рентгенодифрактометричні та ІЧ-спектроскопічні дослідження [4, 9, 10] свідчать про наявність поступового переходу між опалом рентгеноаморфним (опалом-А) і опал-кристобалітом (опалом-СТ). Виділені три характерні відміни опал-кристобалітового кремнезему, що відрізняються за ступенем структурної впорядкованості: опал-кристобаліт-І, опал-кристобаліт-ІІ і низькотемпературний кристобаліт. На рентгенодифрактограмах опал-кристобаліту-І відмічається сильно дисперсний рефлекс ("гало"), вісь якого знаходиться в області 0,400—0,410 нм. Він ускладнений піками кристобаліту (0,409—0,412 нм) і тридиміту (0,428—0,430 нм). Рентгенодифрактограми опал-кристобаліту-ІІ характеризуються чітко вираженими кристобалітовими рефлексами 0,249—0,251 і 0,409—0,412 нм. Останній ускладнений тридимітовим піком 0,430 нм. Низькотемпературний кристобаліт відмічається тільки в окремих зразках досліджуваних порід. Його рентгенодифрактограми відзначаються зміщеннями головного піка

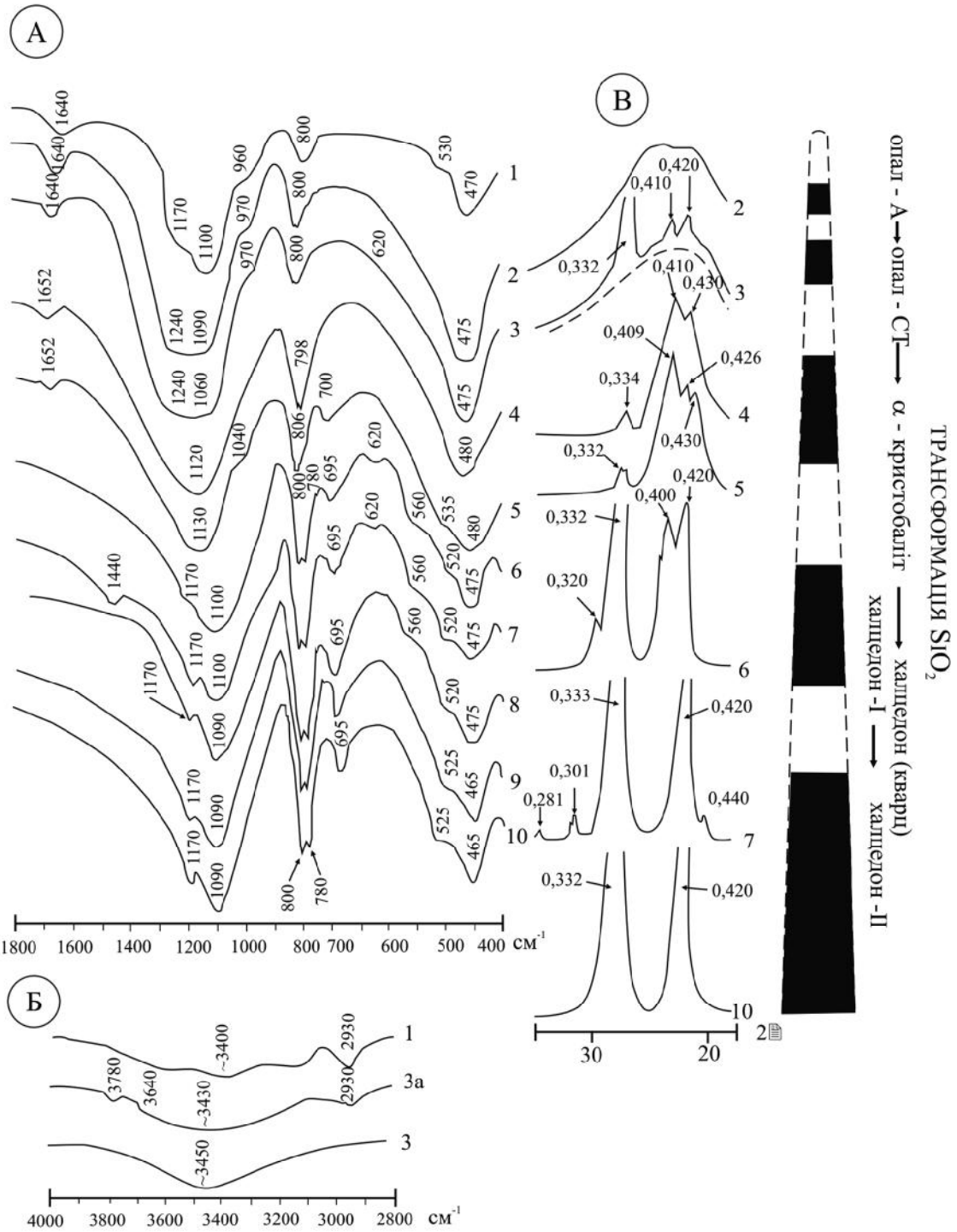

Рис. 3. Інфрачервоні спектри і рентгенодифрактограми аутигенних породоутворювальних мінералів кремнезему [5]

Опал-А. *1* — кремнезем четвертинних діатомових водоростей [3]; *2* — діатоміт, пліоцен, Гндевазське родовище (Вірменія) [10]; *3* — діатоміт, менілітова світа, олігоцен, м. Добромиль (*3а* — різновид діатоміту, збагачений розсіяною органічною речовиною) [5, 7]. ***Опал-СТ***. *4* — трепел, верхній сеноман—турон, с. Голошниці, р. Дністер [10]; *5* — опока, верхній альб, с. Китайгород, р. Тарнава [10]. ***Халцедон-І***. *6—7* — кременеві конкреції, свалявська світа, титон—неоком, Приборжавський кар'єр [5, 7]. *8* — фтаніт, шипотська світа, нижня крейда, с. Шипот, р. Сучава [5, 7]. ***Халцедон-ІІ***. Менілітова світа, олігоцен, фтаніти: *9* — р. Чечва [5, 7]; *10* — м. Борислав, р. Тисьмениця [5, 7]

в бік менших кутів (0,406—0,409 нм). На всіх ІЧ-спектрах опал-кристобаліту чітко простежується екстремум смуги поглинання 1120—1110 $см^{-1}$. ІЧ-спектри низькотемпературного кристобаліту характеризуються наявністю смуги 625—630 $см^{-1}$ (рис. 3). За даними електронної мікроскопії породоутворювальний кремнезем трепелів має глобулярну, а опок — пластівцеподібну, нечітко-глобулярну ультрамікроструктуру [9, 10].

У фліші Українських Карпат породи з підвищеним вмістом $SiO_{2\ біог}$ і $C_{орг}$ (фтаніти, вапнисті силіцити, діатоміти і кремнеаргіліти) значно поширені в нижньокрейдових (шипотська, спаська світи) і олігоценових (менілітова, дусинська світи) відкладах [1, 5—8], що дає підставу виділяти баремальбську та олігоценову вуглецево-кременисто-глинисту формації. Формування осадів нижньокрейдового і олігоценового бітумінозного флішу пов'язуємо з океанічними безкисневими подіями (OAE) у баремі—альбі (фаза OAE-1) та олігоцені (фаза OAE-4) [8, 12]. В товщі нижньої крейди домінуючим літологічним типом силіцитів є фтаніти. В кременистих горизонтах олігоцену, крім фтанітів, досить часто трапляються діатоміти і вапнисті силіцити. Сучасними аналогами відкладів такого типу вважаємо збагачені органікою і біогенним кремнеземом осади Перуано-Чілійської, Каліфорнійської та інших апвелінгових систем. Седиментація біогенних кременистих осадів у барем-альбський та олігоценовий час відбувалася в анаеробному морському середовищі в зоні кисневого мінімуму, що охоплювала зовнішній шельф і значну частину континентального схилу Карпатського сегмента океану Тетіс (інтервал глибин від 100—150 м до 1,5—2 км). Дефіцит кисню в морських водах був пов'язаний як з глобальними причинами кліматичного й океанологічного характеру, так і з високою біопродукцією в зоні регіонального Карпатського апвелінгу. Окисно-відновна границя на морському дні знаходилася вище межі вода—осад. Впродовж стадії діагенезу існували відновне і сильно відновне середовища ($Eh < 0$). Активна участь в геохімічних процесах розсіяної органічної речовини та продуктів її деструкції спричиняла коливання значень pH в осадах у досить широких межах (від лужного середовища до нейтрального і кислого), що сприяло міграції малорухомих за інших обставин елементів, зокрема кремнію. В цих геохімічних умовах особливо інтенсивно відбувалися процеси діагенетичного перерозподілу речовини й аутигенного мінералоутворення та досить швидка мінералогічна трансформація біогенного кремнезему вже на стадії раннього діагенезу (рис. 2).

Серед літологічних типів силіцитів флішу Карпат структурною невпорядкованістю породоутворювального кренезему характеризуються діатоміти менілітової світи олігоцену [1, 5—8, 10]. За даними ІЧ-спектроскопії (смуги 1240—1060, 800, 475 $см^{-1}$) і рентгенодифрактометрії (сильно дисперсний рефлекс 0,430—0,340 нм) вони складені опалом-А (рис. 3). Слабоінтенсивна смуга 620 $см^{-1}$ на ІЧ-спектрах і рефлекси 0,247 та 0,410 нм на ренгенодифрактограмах діатомітів характерні для низькотемпературного кристобаліту (α-кристобаліту). Рефлекси кварцу 0,332, 0,420 нм пов'язані з наявністю в породах кластичної домішки. На ІЧ-спектрах виділяються смуги коливань OH-груп молекул води (3450, 1640 $см^{-1}$) і силанольних груп Si—OH (970 $см^{-1}$). Трапляються різновиди діатомітів, збагачені домішками розсіяної органічної речовини (понад 1—2%) та глинистого матеріалу. На ІЧ-спектрах таких порід присутні слабоінтенсивні смуги кремнійорганічних сполук 3770, 3635, 2930 $см^{-1}$, що є свідченням хімічної взаємодії органічної і мінеральної речовини. Подібну хвильову характеристику, згідно з даними І. І. Плюсніної [3], мають ІЧ-спектри кремнезему четвертинних діатомей, радіолярій і губок. Діатоміти мають чітко виражену органогенну структуру, а за даними електронної мікроскопії [1, 7, 8] виявляють пластівцеподібну і коломорфну ультрамікроструктури (відповідно до класифікації ультрамікроструктур силіцитів І. В. Хворової і А. Л. Дмитрик [14]).

Основним породоутворювальним мінералом кремнезему більшості літологічних типів силіцитів флішу Карпат (фтанітів, вапнистих силіцитів), за даними ІЧ-спектроскопії (смуги 1170. 1090, дублет 800—780, 695, 520, 475 $см^{-1}$) і рентгенодифрактометрії (рефлекси 0,420; 0,332 нм), є низькотемпературний кварц (халцедон) різного ступеня структурної впорядкованості [1,

5—8]. Фізико-мінералогічні дослідження показали, що нижньокрейдові фтаніти складені халцедоном низької структурної впорядкованості. В породоутворювальній кремнеземній речовині цих порід присутня певна кількість кристобаліт-тридимітових пакетів, яка встановлюється за появою на ІЧ-спектрах слабоінтенсивних смуг 620 і 560 $см^{-1}$, властивих α-кристобаліту і α-тридиміту, відповідно (рис. 3). Кристобалітових і тридимітових рефлексів на рентгенодифрактограмах цих кременистих утворень не виявлено. Отримані дані свідчать про наявність в силіцитах дуже незначної кількості домішки опалу-СТ. За даними електронної мікроскопії [1, 6, 7], в нижньокрейдових фтанітах переважають глобулярна, агрегатно-глобулярна і гранулярна ультрамікростуктури, в олігоценових — кристаломорфна. Таким чином, найвищою структурною впорядкованістю серед досліджуваних порід характеризується халцедон фтанітів менілітової світи олігоцену.

Кременистих утворень, основним породоутворювальним мінералом яких був би опал-СТ, в осадових комплексах Українських Карпат не виявлено. Найнижчим ступенем розкристалізованості до халцедону (кварцу) характеризуються кристобаліт-халцедонові конкреції свалявської світи титон-неокомових пелагічних карбонатних відкладів Пенінської зони. На рентгенодифрактограмах породоутворювальної речовини цих силіцитів (рис. 3) наявні рефлекси низькотемпературного кристобаліту (0,400; 0,247; 0,211; 0,200 нм), під поляризаційним мікроскопом фіксуються численні релікти первинної органогенної структури осаду [5, 8], що узгоджується з наведеною схемою (рис. 1) закономірностей розвитку в осадових товщах різного віку метастабільних модифікацій кремнезему.

Для досліджуваних силіцитів були визначені коефіцієнти кристалічності кварцу [4, 5, 7] за методикою, запропонованою І. І. Плюсніною [3]. ІЧ-спектроскопічний коефіцієнт кристалічності (КІЧ) обчислено за зміною інтесивності смуги 780 $см^{-1}$. Для визначення рентгенівських коефіцієнтів ($Кр_1$, $Кр_2$, $Кр_3$) використано зміни інтенсивності рефлексів 0,222, 0,227 і 0,244 нм. Отримано ряди коефіцієнтів, які непогано корелюють між собою (див. таблицю). Встановлено, що найнижчою структурною впорядкованістю характеризується породоутворювальний халцедон кременевих конкрецій титону—неокому Пенінської зони, найвищою — фтанітів менілітової світи олігоцену.

Отже, трансформація біогенного кремнезему найшвидше відбувалася в кременистих відкладах мезопелагічних фацій, які на даний час складають товщу карпатського флішу. Опал-кристобалітова стадія перетворень мінералів низькотемпературного SiO_2 у цьому випадку була дуже короткочасною. Такий феномен ми пояснюємо фізико-хімічними умовами на стадії діагенезу, які у зоні кисневого мініміму визначалися процесами анаеробного розкладу седиментогенної розсіяної речовини і характеризувалися дуже мінливим кислотно-лужним режимом середовища (рис. 2). Результатом цього було інтенсивне проходження процесів діагенетичного перерозподілу речовини вже на етапі раннього діагенезу. Складені опалом-А скелетні рештки кремнеорганізмів розчинялися у верхніх шарах осаду, де існувало лужне середовище, спричинене реакцією окиснення органічної речовини сульфат-іоном, тобто сульфат-редукцією [6, 8]. Внаслідок пониження pH на більш пізніх етапах постседиментаційних перетворень (в 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 впорядковані у структурному відношенні мінеральні модифікації. На цій стадії постседиментаційних перетворень на швидкості трансформації кремнезему, крім впливу геологічного часу, позначалися дія геостатичного і геодинамічного (тектонічного) факторів, які визначали термобаричні умови цього процесу [4, 5, 7]. В силіцитах встановлено існування ряду халцедонів, який обмежений певними мінеральними відмінами SiO_2, між якими немає чіткої межі [3]. З одного боку, це кремнезем порід, що зазнали постседиментаційних перетворень раннього етапу катагенезу, який характери-

Інфрачервоноспектроскопічні та рентгенодифрактометричні коефіцієнти кристалічності породоутворювального кремнезему крейдово-палеогенових силіцитів Українських Карпат і Європейської платформи

№ п/п	Порода, світа, вік	Місце-знаходження	Породо-утворювальний мінерал	$K_{ч}$	Kp_1	Kp_2	Kp_3
Епіпелагічні фації Південно-західний схил української частини Європейської платформи							
1	Стяжіння кахолонгу в гезах, крейда-палеоген	с. Васьківці	Низько-температурний кристобаліт	1,0	Н.в.	Н.в.	Н.в.
2	Спонголіт, сеноман*	с. Миньківці	Халцедон	1,6	Н.в.	Н.в.	Н.в.
3	Халцедоноліт, сантон	с. Журавко	>>	2,9	Н.в.	Н.в.	Н.в.
4	Кремінь, сеноман	с. Калюс	>>	2,9	Н.в.	Н.в.	Н.в.
5	Конкреційний кремінь, турон	м. Кременець	>>	3,1	Н.в.	Н.в.	Н.в.
6	Пластовий халцедоноліт, сеноман-турон	с. Козлів	>>	3,6	Н.в.	Н.в.	Н.в.
7	Спонголіт, сантон	с. Журавко	>>	6,0	Н.в.	Н.в.	Н.в.
8	Пластовий халцедоноліт, альб	с. Гринчук	>>	6,3	Н.в.	Н.в.	Н.в.
9	>>	>>	>>	7,1	Н.в.	Н.в.	Н.в.
10	Халцедоноліт, сеноман	св. Нестерів-1, гл. 799 м	>>	7,5	Н.в.	Н.в.	Н.в.
Піднасувна частина Українських Карпат							
11	Конкреційний кремінь, коньяк	св. Красно-їльськ-1, гл. 1325 м	Халцедон	5,6	Н.в.	Н.в.	Н.в.
Пелагічні фації Зона Пенінських скель Українських Карпат							
12	Конкреційний кремінь, свалявська світа, титон-неоком	Приборжавський кар'єр	Халцедон-I	1,36	6,84	7,05	3,06
13	>>	>>	>>	5,6	Н.в.	Н.в.	Н.в.
14	>>	>>	>>	6,06	6,89	6,26	3,36
Мезопелагічні фації Складчаста споруда Українських Карпат							
15	Фтаніт, шипотська світа, нижня крейда	с. Шипот, р. Сучава	Халцедон-I	5,68	7,20	7,08	3,25
16	Вапнистий силіцит, менілітова світа, олігоцен	м. Сколе, р. Опір	>>	6,14	7,06	7,40	3,40
17	Фтаніт, менілітова світа, олігоцен	р. Черва	Халцедон-II	7,10	7,50	8,02	4,04
18	>>	р. Рибниця	>>	7,5	Н.в.	Н.в.	Н.в.
19	>>	м. Борислав, р. Тисьмениця	>>	8,52	8,44	8,60	3,83
20	>>	с. Воловець	>>	9,4	Н.в.	Н.в.	Н.в.

Примітка. Коефіцієнти кристалічності SiO_2: $K_{ч}$ — інфрачервоноспектроскопічний, K_1, K_2, K_3 — рентгенодифрактометричні, Н.в. — коефіцієнти не підлягають визначенню. Аналізи 1—11, 13, 18, 20 взято з роботи [4], аналізи 12, 14—17, 19 — з [5, 7].

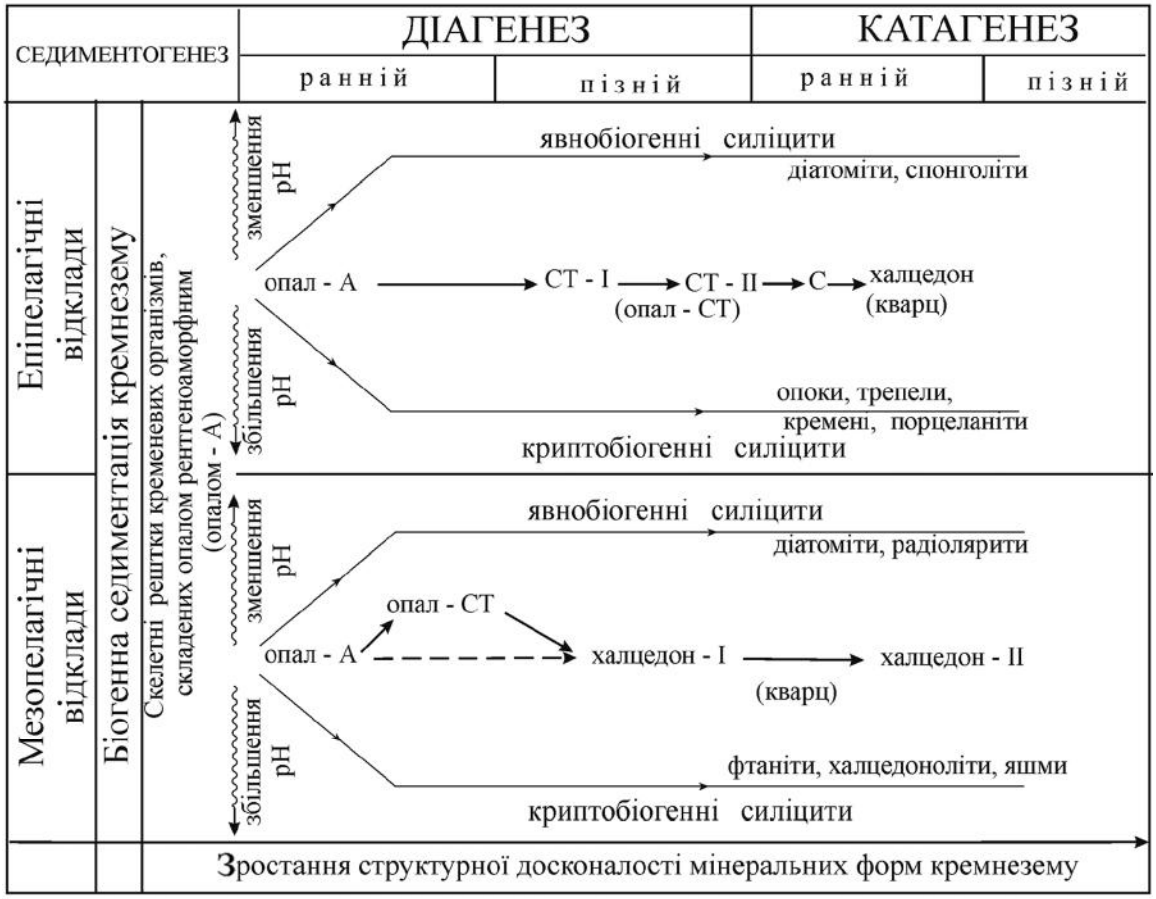

Рис. 4. Схема постседиментаційної трансформації епі- і мезопелагічних біогенних кременистих відкладів

СТ-I — опал-кристобаліт-I; СТ-II — опал-кристобаліт-II; С — низькотемпературний кристобаліт

зується погано впорядкованою α-кварцовою структурою кристалічної решітки, у якій на дефектних ділянках присутні силанольні групи Si-OH, а також невпорядковані пакети кристобаліт-тридиміту (мінеральні включення опалу-СТ). З іншого боку, цей ряд обмежений кварцом (халцедоном) високої структурної впорядкованості, який є основним породоутворювальним мінералом кремнезему в зоні пізнього катагенезу. Пропонуємо виділяти ці дві відміни кремнезему відповідно під назвами халцедон-I і халцедон-II. Описаний ряд халцедонів (халцедон-I → халцедон-II) встановлений фізико-мінералогічними методами досліджень (рентгенодифрактометричним, ІЧ-спектроскопічним, електронномікроскопічним) в породоутворювальній кременистій речовині досліджених мезозой-кайнозойських силіцитів Українських Карпат.

Проблемою залишається пояснення дуже низького ступеня розкристалізації породоутворювального кремнезему добромильських діатомітів. Вважаємо [10], що олігоценові опалові діатомітові породи Карпат протягом своєї геологічної історії ніколи не опускалися на значні глибини, на яких їх породоутворювальна кремениста речовина могла би розкристалізуватися у більш стабільні мінеральні фази SiO_2. У геологічному заляганні вони знаходяться в опаловій підзоні раннього катагенезу. М. П. Габінет [1] звертає увагу на те, що діатоміти в районі м. Добромиль залягають серед некарбонатних і слабокарбонатних глинистих порід. На його думку, протягом діагенезу в осадах існувало слабокисле і нейтральне середовище (pH 6—7), в умовах якого скелетні рештки діатомових водоростей не розчинялися. Але під час глибших ніж початкова фа-

за раннього катагенезу постдіагенетичних перетворень могли би відбутися розкристалізація опалового біогенного кремнезему у твердій фазі та утворення халцедонових параморфоз по скелетах діатомей. Також не зрозуміло, чому в нижній частині добромильського розрізу менілітової світи діатоміти перешаровуються з фтанітами, тобто з силіцитами, що характеризуються вищим ступенем розкристалізованості SiO_2. На нашу думку, мінералого-петрографічні особливості менілітових діатомітів зумовлені як діагенетичними, так і катагенетичними чинниками. Специфічні фізико-хімічні умови діагенетичних перетворень в певній частині седиментаційного басейну сприяли збереженню первинної біоморфної структури діатомових осадів. Низький ступінь структурної впорядкованості породоутворювального кремнезему досліджуваних порід пояснюється тим, що дана осадова товща не зазнала глибоких катагенетичних перетворень. Проте проблема генезису добромильських олігоценових діатомітів вимагає додаткових досліджень.

Отже, у вивчених відкладах встановлено існування генетичного ряду кременистих порід: від складених опалом-А діатомітів з чітко вираженою біоморфною структурою до силіцитів, які іноді характеризуються численними реліктовими ознаками 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.

Постседиментаційна трансформація продоутворювальної речовини епіпелагічних біогенних кременистих осадів, згідно з даними [10], відбувалася за такою схемою: опал-А (опал рентгеноаморфний) → опал-СТ (опал-кристобаліт-I → опал-кристобаліт-II → низькотемпературний кристобаліт) → кварц (халцедон). Відповідно до проведених досліджень, для мезопелагічних кременистих утворень подібна схема набуває такого вигляду: опал-А → опал-СТ → кварц (халцедон-I → халцедон-II) (рис. 4).

Літогенез досліджуваних нами нижньокрейдових і олігоценових вуглецьвмісних відкладів був тісно пов'язаний з процесами деструкції і трансформації седиментогенної розсіяної органічної речовини [6, 8]. На етапі раннього діагенезу реакції аеробного й анаеробного розкладу органічних сполук зумовили суттєві коливання кислотно-лужного режиму середовища, які спричинили перерозподіл речовини в осаді та інтенсивне аутигенне мінералоутворення, зокрема осадження кремнезему з колоїдних розчинів у вигляді мінеральних агрегатів з абіогенною глобулярною структурою, складених структурно невпорядкованим халцедоном з включеннями фази опалу-СТ (халцедоном-I). Розкристалізація фаз SiO_2 за схемою халцедон-I → халцедон-II відбувалася вже під час катагенетичних перетворень.

Таким чином, вивчення кінетики трансформації біогенного кремнезему в осадових товщах показало, що швидкість цього процесу була різною в осадах епі- та мезопелагічних басейнів. Головними чинниками постседиментаційних перетворень кременистих відкладів слугувала геохімічна обстановка (кислотно-лужний і окисно-відновний режими) на стадії діагенезу і термобаричні умови під час катагенетичних перетворень.

1. *Габинет М. П.* Постседиментационные преобразования флиша Украинских Карпат. — Киев: Наук. думка, 1985. — 148 с.
2. *Лисицын А. П.* Процессы океанской седиментации. — М.: Наука, 1978. — 392 с.
3. *Плюснина И. И.* Метаморфические реакции низкотемпературного кремнезема в земной коре. — М.: Изд-во МГУ, 1983. — 226 с.
4. *Плюсніна І. І., Сеньковський Ю. М., Васильєва О. Р.* Інфрачервоні спектри аутигенних мінералів кремнезему мезозой-кайнозойських силіцитів Східно-Європейської платформи і Карпат // Доп. АН УРСР. Сер. Б. — 1983. — № 12. — С. 22—25.
5. *Попп І. Т.* Мінерали кремнезему біогенних силіцитів Карпат // Мінерал. зб. — 1994. — № 47, вип. 1. — С. 67—71.
6. *Попп І.* Аутигенне мінералоутворення в бітумінозних скременілих відкладах нижньої крейди й олігоцену Українських Карпат // Там же. — 2007. — № 57, вип. 1. — С. 108—115.
7. *Попп І.Т., Сеньковський Ю. М.* Постседиментаційні перетворення біогенних силіцитів Українських Карпат // Геологія і геохімія горючих копалин. — 1996. — № 3—4 (96—97). — С. 40—51.

8. *Попп І. Т., Сеньковський Ю. М.* Біогенні вуглецьвмісні силіцити барем-альбу і олігоцену Українських Карпат — свідчення океанічних безкисневих подій. Ч. 1. Петрографія і стадійні перетворення // Геологія і геохімія горючих копалин. — 2003. — № 3—4. — С. 65—82.
9. *Сеньковський Ю. М.* Силіцити крейди південно-західного схилу Східно-Європейської платформи. — К.: Наук. думка, 1973. — 155 с.
10. *Сеньковский Ю. Н.* Литогенез кремнистых толщ юго-запада СССР. — Киев: Наук. думка, 1977. — 128 с.
11. *Сеньковський Ю. М.* Палеоокеанографія альб-сеноманського кремненагромадження // Доп. АН УРСР. Сер. Б. — 1979. — № 3. — С. 175—177.
12. *Сеньковський Ю., Григорчук К., Гнідець В., Колтун Ю.* Геологічна палеоокеанографія океану Тетіс. — К.: Наук. думка, 2004. — 172 с.
13. *Страхов Н. М.* О некоторых вопросах геохимии кремнезема // Геохимия кремнезема. — М.: Наука, 1966. — С. 5—8.
14. *Хворова И. В., Дмитрик А. Л.* Микроструктуры кремнистых пород. — М.: Наука, 1972. — 102 с. — (Тр. ГИН АН СССР; Вып. 246).
15. *Jones J. B., Segnit E. R.* The nature of opal. 1. Nomenclature and constituent phases // J. Geol. Soc. Austr. — 1971. — Vol. 18, p. 1. — P. 57—88.
16. *Mizutani S.* Kinetic aspects of diagenesis of silica in sediments // J. Earth Sci. — 1967. — Vol. 15, № 2. — P. 99—111.

Ін-т геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів
E-mail: igggk@ mail.lviv.ua

Стаття надійшла 13.10.08