

Ю. М. Сеньковський, Ю. В. Колтун, І. Т. Попп, Н. Я. Радковець, П. В. Мороз

**ОКЕАНОГРАФІЧНИЙ ЛІТОПИС АНОКСИЧНИХ ОКЕАНІЧНИХ ПОДІЙ
КАРПАТО-СХІДНОЄВРОПЕЙСЬКОГО СЕГМЕНТУ TETISU***(Рекомендовано акад. НАН України П. Ф. Гожиком)*

Рассмотрены древние седиментационные бассейны с проявлениями аноксического седиментогенеза в пределах Карпато-Восточноевропейского сегмента Тетиса. В седиментационной летописи этой обширной территории идентифицирован ряд древних океанических бескислородных событий, которые охватывают стратиграфический диапазон от докембрия до кайнозоя и представлены фазами ОАЕ- (венд), ОАЕ-1 (баррем – апт), ОАЕ-2 (турон) и ОАЕ-4 (олигоцен – ранний миоцен). Впервые обоснована геолого-палеоокеанографическая специфика проявления разновозрастных фаз аноксических событий. Наряду с глобальными и региональными геолого-палеоокеанографическими реконструкциями описаны геохимические процессы формирования биогенных диагенетических образований в связи с деструкцией органического вещества в седиментогенезе – раннем диагенезе. Дана характеристика нефтегенерационного потенциала основных черносланцевых толщ, образованных в результате аноксических событий.

Ancient anoxic sedimentary basins with the development of anoxic sedimentogenesis of the Carpathian-East European segment of Tethys are considered. In sedimentary record of this vast territory several ancient oceanic anoxic events have been identified, which cover the stratigraphic range from Pre-Cambrian to Cenozoic and are represented by the phases OAE-V (Vendian), OAE-1 (Barremian–Aptian), OAE-2 (Turonian) and OAE-4 (Oligocene–Early Miocene). For the first time the geological-paleoceanographic peculiarities of different-age phases of anoxic events are substantiated. Along with the global and regional geological-paleoceanographic reconstructions the geochemical processes resulting from the postsedimentary transformation of organic matter in sedimentogenesis-early diagenesis are described. The characteristics of the oil-generating potential of the main black shale sequences, formed as a result of the anoxic events is given.

Вступ

Завдячуючи широко розгорнутим у кінці минулого століття океанографічним дослідженням Світового океану та його морських басейнів, виконаних за міжнародними програмами ("Deep Sea Drilling Project", "Tethys" та ін.), перед седиментологами виникли нові проблеми, які стосуються вивчення не тільки сучасних, але й давніх процесів морського (океанічного) осадоакумуляції. Адекватно цьому в науковій дисципліні "палеоокеанографія" почали виділяти чотири фундаментальних наукових напрями – *геологічна, хімічна, фізична та біологічна* палеоокеанографія.

В Україні наукові підвалини становлення і розвитку наукового напрямку "геологічна та хімічна палеоокеанографія давніх континентальних окраїн і пов'язані з ними корисні копалини" були закладені науковими інститутами Відділення наук про Землю НАН України.

Охопивши дослідженням один з найскладніших за геологічним розвитком регіон Центральної Європи – Карпато-Східноєвропейський сегмент океану Тетис, монографічно була описана його геологічна палеоокеанографія [7]. Наступним завданням дослідників стало вивчення хімічної палеоокеанографії даного Тетидного регіону, зокрема розвитку ситуацій "аноксичних океанічних подій", що спричинили спорадичне лавинне випадання в осади первинних форм органічної речовини – ОР ($C_{\text{орг}}$, $P_{\text{орг}}$, $N_{\text{орг}}$, $SiO_{2\text{біог}}$ та ін.). Концепція седиментогенезу в періоди океанських аноксичних подій визначає нові підходи до вивчення процесів формування та розміщення покладів паливних та інших корисних копалин у межах давніх континентальних окраїн.

В історії геологічного розвитку Карпатської континентальної окраїни Тетису протягом пізнього докембрію–фанерозою окремі геологічні інтервали позначилися аноксичними подіями в його седиментаційному басейні. Вони впливали на хід седименто- і літогенезу, а сформовані під

© Ю. М. Сеньковський, Ю. В. Колтун, І. Т. Попп,
Н. Я. Радковець, П. В. Мороз, 2012

впливом цих подій відклади відповідного вікового проміжку в процесі постседиментаційних трансформацій привели до формування певних корисних копалин. Аноксичні океанічні події в розглянутому регіоні були зумовлені в ряді випадків процесами берегового апвелінгу, що спричинило формування генетично специфічних апвелінгових формацій.

Палеоокеанографічні ситуації розвитку аноксії в басейнах Карпато- Східноєвропейського сегменту океану Тетіс встановлено у венді, крейді та палеогені (рис. 1). В контексті хімічної палеоокеанографії основну увагу було приділено біохімічним процесам, що відбувалися в осадах на стадії седименто- та діагенезу і, зокрема, привели до формування ряду "чорносланцевих" товщ, з якими пов'язані корисні копалини (вуглеводні, фосфорити, "чорні сланці"). В результаті досліджень вперше було промодельовано палеоокеанологічні ситуації в пізньому венді, ранній та пізній крейді, олігоцені – ранньому міоцені, зокрема, встановлено віковий розвиток океанських безкисневих подій у венді (OAE-v), баремі-альбі (OAE-I), туроні (OAE-II) та олігоцені (OAE-IV). Ці аноксичні процеси спричинили формування нафтогазоносних, "чорносланцевих", фосфорито- та силіцитоносних товщ. Згідно з концепцією "Апвелінгова геологія давніх континентальних окраїн та їх нафтогазоносність" [7], встановлено просторово-вікову дискретність лавинної садки ОР (C_{org} , P, SiO_{2bioG}), що пояснює мозаїчний характер нафтогазоагромадження в стратисфері Карпатського регіону.

Східноєвропейський сегмент океану Тетіс. Платформні відклади Подоло-Молдовський регіон

Аноксична подія OAE-v. Найдавніша аноксична подія, яка зафіксувалася в седиментологічному літописі дослідженого регіону, зафіксована у пізньовендський час у межах Подоло-Молдовського сегменту континентальної окраїни Палеотетісу. Вперше вона була виділена і проіндексована авторами під знаком OAE-v [8].

Вивчення пізньовендського седиментогенезу дало можливість змодельувати певні палеоокеанографічні умови формування

верхньовендських "чорносланцевих" фосфоритоносних відкладів та обґрунтувати думку про розвиток "безкисневих океанічних подій" в одному з найдавніших басейнів Тетісу.

Відклади верхнього венду, так звані калюські верстви (миньковецький горизонт), поширені в межах південно-західного краю Східноєвропейської платформи (Волино-Подільська монокліналь, Північно-Молдовське підняття, Молдовська монокліналь), які залягають на рифей-нижньовендських утвореннях або безпосередньо на породах докембрійського фундаменту Українського щита. Потужність нашарувань калюського віку досягає 70 м.

Калюські верстви представлені тонкошаруватими темно-сірими – чорними аргілітами і характеризуються підвищеним вмістом P_2O_5 (0,1–2,8%) та C_{org} ($\approx 1\%$). Підвищений вміст C_{org} в основному зумовлений наявністю в породах обвуглених решток водоростей – вендотенід і безструктурних бітумоїдних утворень. Наявність в розрізі калюських верств понад десяти самостійних горизонтів конкреційних кулястих фосфоритів, що відзначаються вузьким віковим інтервалом утворення, зумовлена розвитком окремих періодів приберегового апвелінгу та змін палеоокеанографічних умов пізньовендського басейну [9].

Седиментологічний аналіз геолого-палеоокеанографічних умов формування верхньовендських відкладів показав, що їх нагромадження пов'язано з "могилів-подільським етапом" – тектонічно важливим віковим рубежем пізнього докембрію. Цей геологічний проміжок часу відповідає початку формування Дністровського перикратону. Сформований в межах перикратону Подоло-Молдовський осадовий басейн становив епіконтинентальну водойму, тісно пов'язану з динамічною системою Палеотетісу.

Характерною особливістю пізньовендських відкладів є парагенез фосфатів і планктоногенної ОР. До речі, у Світовому океані лавинне випадання сполук фосфору та органічного вуглецю і в теперішній час відбувається в зонах дії приберегового апвелінгу [7]. Отже, фосфорити калюської "чорносланцевої" товщі слід розглядати як характерні індикатори давніх хіміко-палеоокеа-

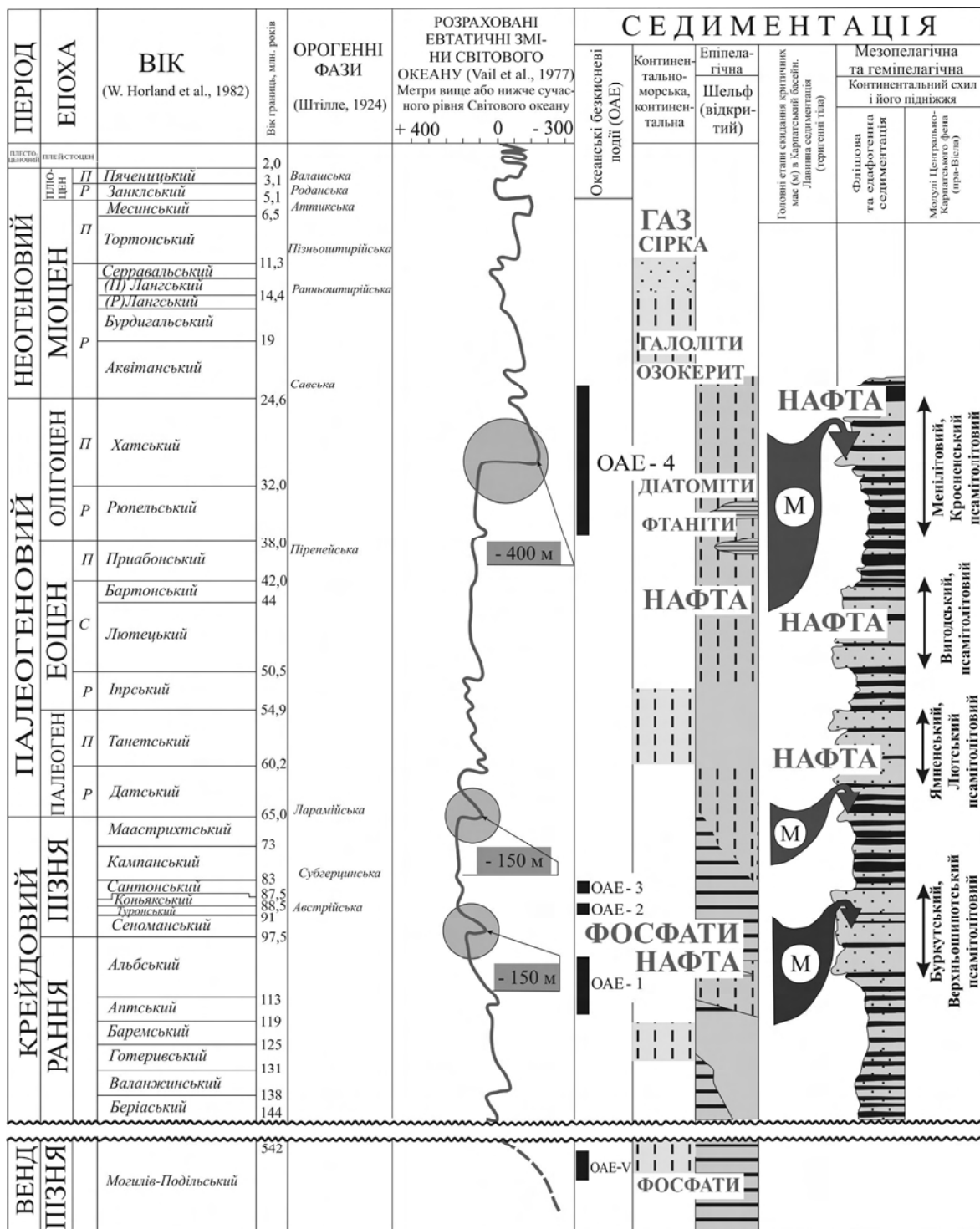


Рис. 1. Модель геохронологічного літопису анокисних океанічних подій, типів седиментації, парагенез корисних копалин. Карпато-Східноєвропейський сегмент океану Тетис (Ю. М. Сеньковський, 2006; Н. Я. Радковець, 2012)

нографічних умов пізньовендського седиментогенезу осадових товщ Подоло-Молдовського сегменту континентальної окраїни Палеотетису.

Під дією приберегового апвелінгу глибинні океанічні води, збагачені P, SiO₂, C_{орг} та ін., проникали в зону епіпелагіалі, спричиняючи бурхливий розвиток багатоклітинних і безскелетних метазое [11]. Вивчення сучасних зон апвелінгів показало, що будь-який тривалий розлад в їх гідродинамічних системах (зміна тропосферних течій, коливання рівня Світового океану тощо) зумовлює незворотні і катастрофічні наслідки, а саме масове вимирання більшої частини популяцій зоо- та фітопланктону. Все це дає підстави вважати, що вказаний процес відбувався в калюському басейні. Внаслідок закриття Дністровського прогину припинився зв'язок з динамічною системою океану. Подоло-Молдовський басейн, зазнавши регресії, став внутрішньоконтинентальним, поступово зменшуючи свої акваторії, що привело до виведення осадової товщі в зону гіпергенезу. Вплив тектонічних перебудов Дністровського перикратону на природу седиментаційних процесів підтверджується літолого-стратиграфічними дослідженнями верхньовендської товщі Подільського схилу Східноєвропейської платформи [2].

Вивчення постседиментаційних змін "чорносланцевих" фосфоритонесних відкладів калюських верств дозволяє констатувати про їх знаходження в даний час на стадії прото-мезакатагенезу. Дослідженням "чорносланцевих" порід методом піролізу Rock-Eval було встановлено кероген типу II, який вважається потенційно нафтогенеруючим для більшості нафтоматеринських порід.

Покутсько-Буковинський регіон (піднасув Карпат)

Аноксична подія OAE-1. Для нашарувань ранньокрейдного віку зафіксовано аноксичну подію (OAE-1), що проявилася в межах епіпелагічної частини Східноєвропейського сегменту океану Тетіс. Ці палеошельфові відклади – "чорні глини" простежуються у верхній частині нижньокрейдного розрізу (потужність 0,5–3,5 м) автохтону Східних Карпат. Порооди предс-

тавлені катагенетично зміненими аргілітами, в яких вміст C_{орг} досягає 1,6%. У складі розсіяної ОР "чорних глин" встановлено такий комплекс мікрокомпонентів: наземного генезису, серед яких значно переважають гумусові (до 95%) та в незначній кількості (5–7%) ліпоїди, а також поодинокі фрагменти планктоногенного походження. Підвищена кількість C_{орг} (>1%) в седиментах "чорних глин" обумовлена акумуляцією алохтонних та автохтонних фіторешток, їх фосилізацією та постседиментаційним захороненням.

Аналіз біогеохімічних та літолого-генетичних даних, з палеоокеанографії Карпатського Тетидного сегменту, а також відомих літературних джерел з проблеми аноксії Світового океану [13, 4] дає підстави стверджувати, що первинним матеріалом гумусових мікрокомпонентів платформних нашарувань ранньокрейдного віку Східних Карпат була мангрова рослинність.

Проведені палеоокеанографічні реконструкції процесів осадонагромадження в баремі-апті в межах Східноєвропейського палеошельфового басейну дозволили констатувати, що кліматично-ландшафтні умови, які встановилися в цьому регіоні (гумідний клімат з температурою поверхневих вод 26–28°C, мілководний шельфовий басейн, припливний берег, ускладнений річковим стоком), сприяли розвитку мангрової рослинності. Є підстави вважати, що внаслідок імпульсивних трансгресивних процесів у апті відбулося затоплення мангрових екосистем. Лавинний скид решток наземної рослинності в Східноєвропейській седиментаційній басейн зумовлював евксінічний режим водного середовища прибережної зони внутрішнього шельфу.

Сформована внаслідок аноксичних подій нижньокрейдного товща вуглецьмісних аргілітів становить седиментологічний репер ранньокрейдного океанічної безкисневої події (oceanic anoxic event – OAE-1), яка проявилася в палеошельфовому басейні Східнокарпатського сегменту океану Тетіс.

Аноксична подія OAE-2. Осади "чорних глин" фази OAE-2, глобальне поширення яких за даними Проекту DSDP (1977) зафіксовано на границі сеноману–турону, вперше на території Східноєвропейської платформи авторами були встановлені і в стратиграфічному відношенні відповідають

нашаруванням зони *Inoceramus labiatuis* Schloth. [12] в розрізі вапнякової товщі нижнього турону (с. Золотники, р. Стрипа, Поділля). Породи мономінеральні – монтморилонітові, складені залістим монтморилонітом (70–80%) з домішкою гідрослюди, каолініту і кварцу. Утворюють окремі верстви потужністю 0,2–0,5 м (рис. 2). Їх хімічний склад відрізняється підвищеним вмістом (в %) Fe_2O_3 (6,72–7,47); CaO (2,28–2,34); K_2O (1,39), H_2O^- (10,32–10,54); H_2O^+ (8,17–8,24) і дуже низьким вмістом Na_2O (0,09–0,12). Кількість SiO_2 коливається в межах 47,56–48,42%, Al_2O_3 – 20,14–20,66%, MgO – 1,78–2,03%. За обмінним комплексом ці монтморилоніти належать до кальцієвих різновидностей. Вміст $C_{орг}$ в цих глинах становить 0,73–1,09% [10]. Наявність в епіконтинентальних туронських вапняках текстур "hard ground" з вкладками "чорних глин" вважаємо свідченням короткотривалих підфаз фази ОАЕ-2. В осадах карпатського флішу, які нагромаджувались в глибоководній частині мезопелагічного басейну, туронська "океанічна безкиснева подія" (фаза ОАЕ-2) не знайшла яскравого вираження. В автохтоні Карпат, а також в платформних фаціях суміжних районів Східноєвропейської платформи відклади цього ж віку збагачені ОР ("чорні глини"), які виповнюють стилолітові шви (пітонелова фація вапняків) [6]. Можливо, це обумовлено періодичним короткотривалим встановленням анаеробного режиму в басейні навіть в межах внутрішнього шельфу. Існування ж збагачених морською ОР літофацій в межах зовнішнього палеошельфу, які зараз знаходяться під насупом Карпат, є цілком ймовірним, особливо, беручи до уваги дію апвелінгу. Його дія і спричинила фосфатонагромадження в межах внутрішньої аерованої частини шельфу, і у такий спосіб могла забезпечувати інтенсивну поставку ОР в осади зовнішнього шельфу, що відкладались в зоні кисневого мінімуму.

Карпатський сегмент океану Тетис. Флішеві відклади

Аноксична подія ОАЕ-1. Мезопелагічні барем-альбські чорносланцеві відклади представлені шипотською та спаською світами, що залягають в основі розрізу Кар-

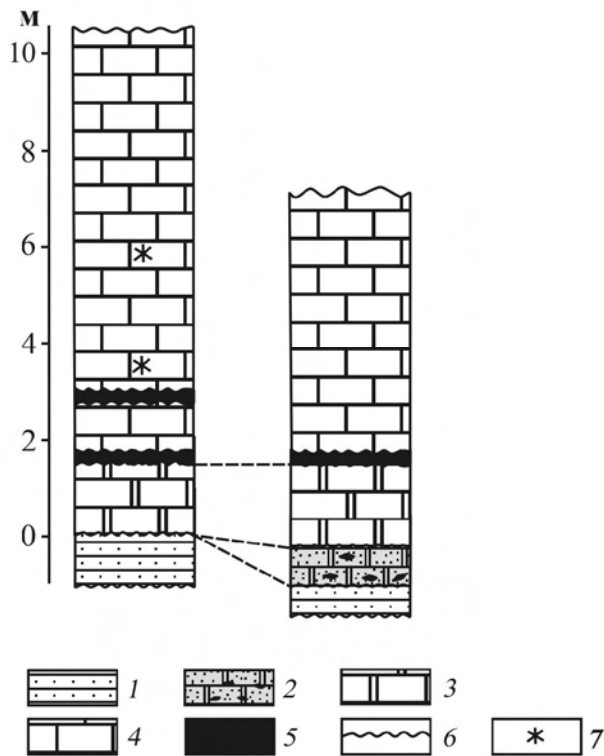


Рис. 2. Перетин відслонень туронських відкладів з шарами "чорних глин" – свідчення аноксичної події ОАЕ-2. Тернопільська область, с. Золотники, р. Стрипа (Стратиграф., за Пастернаком та ін., 1968)
1 – нижньодевонський пісковик; 2 – зеленувато-сірий верхньосенонманський піщаний іноцерамовий вапняк; 3 – білий верхньосенонманський іноцерамовий вапняк; 4 – нижньотуронський крейдяний вапняк; 5 – верства "чорних глин"; 6 – перерва в осадонагромадженні; 7 – місця знахідок *Inoceramus labiatuis* Schloth.

патського флішу і, як і у випадку описаних вище епіпелагічних відкладів, є відображенням у літологічному літописі карпатської частини Мезотетису глобальної апт-альбської безкисневої події (ОАЕ-1), що охоплювала значну частину Світового океану.

Вміст загального органічного вуглецю ($C_{орг}$) в чорних аргілітах шипотської світи досягає 8%, складаючи задебільшого від 2 до 4%. Аналогічні породи спаської світи вміщують, як правило, понад 2%, в окремих випадках – майже 7% $C_{орг}$.

Аноксична подія ОАЕ-IV. Мезопелагічні відклади олігоценового віку представлені менілітовою світою і завершують розріз флішу Карпат, відображають в літологічному літописі карпатської частини Мезотетису глобальну безкисневу подію (ОАЕ-IV). Вміст $C_{орг}$ в чорних аргілітах менілітової

світі здебільшого знаходиться в межах від 4 до 8%, досягаючи в окремих місцях понад 20%. Палеоокеанографічні умови формування цих відкладів розглянуті нами раніше [3]. Процеси аноксичного діагенезу осадів відіграли вирішальну роль у формуванні первинного нафтогазогенераційного потенціалу цих відкладів. Кількісні дослідження нафтогенераційного потенціалу порід менілітової світи олігоцену [14, 15], що завершують розріз флішу Карпат, підтверджують, що ці відклади є основною нафтоматеринською товщею досліджуваного регіону.

Анаеробний режим в осадах, який створився в результаті переважання рівня споживання кисню над його надходженням, не тільки забезпечував ефективне захоронення ОР, але й визначав хід її подальшої деградації. Власне тоді, на стадії раннього діагенезу, під впливом активних мікробіологічних процесів відбувалося подальше формування хімічного складу, а отже, і нафтогенераційного потенціалу цих відкладів. Ізотопні дослідження цих порід показали (рис. 3) збагачення діагенетичних карбонатних конкрецій важким ізотопом вуглецю ($\delta^{13}\text{C}$ від $-0,9$ до $+7,4\text{‰}$), що вказує на інтенсивність біохімічних процесів при діагенетичній трансформації органічної речовини на стадії бактеріального метаногенезу. Органічна речовина характеризується легким ізотопним складом і подібними діапазонами $\delta^{13}\text{C}$ для керогену (від $-23,5$ до $-28,2\text{‰}$) і бітумоїдів (від $-23,1$ до $-27,5\text{‰}$), що свідчить про те, що вона значною мірою складається з продуктів перетворення морського планктону з домішкою залишків наземної рослинності. Результатом переробки ОР анаеробними мікроорганізмами було руйнування ізотопно

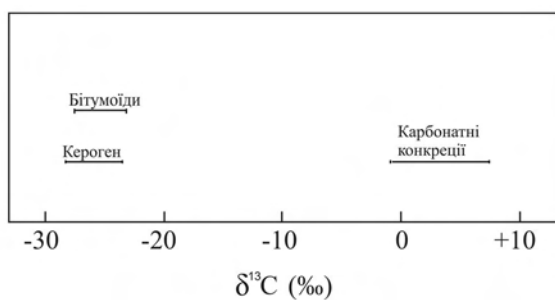


Рис. 3. Склад стабільних ізотопів вуглецю в керогені і бітумоїдах аргілітів та в мінералах класу карбонатів діагенетичних конкрецій (олігоцен, менілітова світа Українських Карпат)

важкої білково-вуглеводної фракції, полімеризація ліпідного матеріалу і збагачення осадів біомасою мікроорганізмів, а отже, підвищення нафтогенераційного потенціалу вихідної ОР.

Як відомо, одними із визначальних факторів для формування потенційно нафтоматеринських порід є вміст ОР та її генетичний тип. Обидва фактори були обумовлені палеоокеанографічними умовами на стадії седиментогенезу. Є підстави вважати, що названі вище "чорносланцеві" товщі формувалися в морських басейнах в умовах, що сприяли активній седиментації ОР в основному морського походження та її ефективній фосилізації, а отже, забезпечували високу концентрацію в осадах потенційно нафтогенеруючої ОР.

Геохімічні параметри та хід термального дозрівання згаданих "чорносланцевих" відкладів були вивчені методом Rock Eval. Відклади менілітової світи олігоцену широко розвинуті в межах Внутрішньої зони Передкарпатського прогину та зовнішньої частини Скибової зони. В цих зонах вони досягають найбільшої потужності та найвищого вмісту загального органічного вуглецю ($C_{\text{орг}}$) і до них приурочені основні поклади нафти Карпатської нафтогазоносною провінції. Це зумовило проведення більш детальних геохімічних досліджень цих порід [15].

Параметр S_2 – нафтовий потенціал, в досліджуваних зразках порід менілітової світи знаходиться в межах 2,33–97,3 мг вуглеводнів/г породи. Згідно з класифікацією (Espitalie et al., 1985), більшість зразків характеризується хорошим і дуже хорошим нафтогенераційним потенціалом. Водневий індекс (HI) здебільшого демонструє значення понад 250 мг вуглеводнів/г $C_{\text{орг}}$, часто перевищуючи 500 мг вуглеводнів/г $C_{\text{орг}}$. Інші параметри піролізу дозволяють оцінити генетичний тип ОР та ступінь її термальної зрілості.

На рис. 4 показана діаграма "водневий індекс (HI) – температура піролізу при максимальному виході продуктів крекінгу керогену ($T_{\text{макс}}$)", на якій продемонстровані результати дослідження зразків порід менілітової світи різних нафтогазоносних районів Внутрішньої зони Передкарпатського прогину. Діаграма показує, що переважна кількість досліджуваних зразків порід

вміщує кероген типу II, тобто морського походження. На діаграмі також видно, що термальна зрілість досліджуваних зразків знаходиться в діапазоні від незрілих порід до нижньої межі зони утворення нафти.

В напрямку до більш внутрішніх структурно-тектонічних зон Карпат зменшується потужність відкладів менілітової світи. Зменшується і їхній нафтогенераційний потенціал, проте на значних територіях він залишається на середньому рівні.

Широке площинне розповсюдження олігоценових відкладів та їх значна потужність вказують на можливість їх участі в формуванні нафтогазових систем на всій території Зовнішніх Карпат, включаючи райони, які ще не охоплені детальними пошуково-розвідувальними роботами на нафту і газ.

Седиментація і діагенез кременистих відкладів в аноксичних умовах. Аноксичні умови седименто- і діагенезу, спричинені проявами "океанічних безкисневих подій" (ОАЕ-1, ОАЕ-4) в Карпатському седиментаційному басейні, істотно вплинули на літологічні і мінералого-геохімічні особливості нижньокрейдових і олігоценових відкладів. Характерною їх особливістю є парагенез вуглецьвмісних кременисто-глинистих і кременистих порід. Дослідженнями було встановлено [5], що структурно-текстурні ознаки і речовинний склад окремих літологічних типів силіцитів – фтанітів, вапнистих силіцитів, халцедонолітів, сульфідно-карбонатно-кременистих конкрецій нижньої крейди та олігоцену Українських Карпат (шаруваті седиментаційно-діагенетичні текстури, відсутність бентосної фауни та слідів біотурбації, підвищений вміст розсіяної органічної речовини, наявність певних аутигенних мінералів-індикаторів відновних мінерало-геохімічних фацій) є свідченням формування цих осадових утворень в умовах високого дефіциту кисню. Досліджені силіцити вважаємо індикаторами "океанічних безкисневих подій", під час яких анаеробне відновне середовище сприяло фосилізації величезної кількості розсіяної ОР і в подальшому – вірогідному формуванню нафтомаєринських відкладів.

Аналіз палеоокеанографічних умов кременагромадження в Карпатському седиментаційному басейні проведений з ураху-

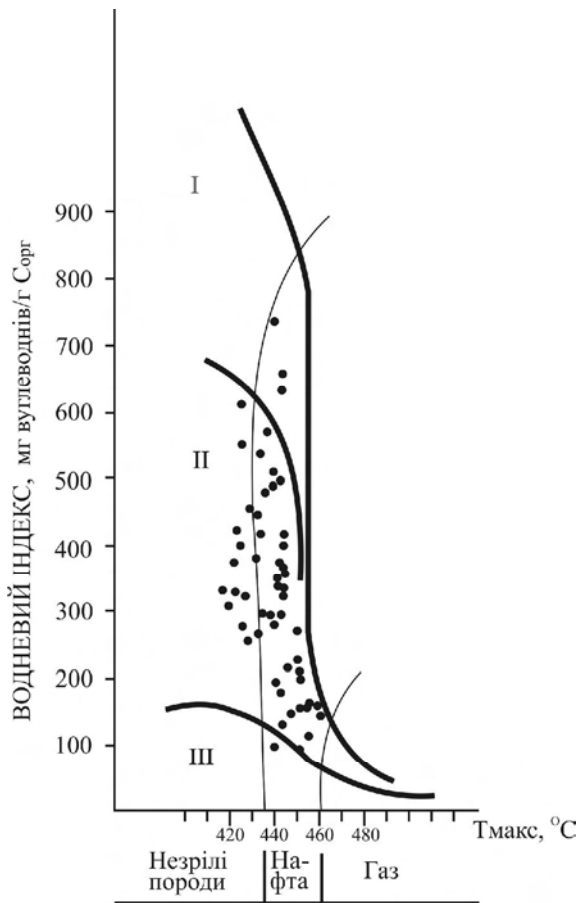


Рис. 4. Діаграма "водневий індекс – T_{\max} " для порід менілітової світи (олігоцен, Внутрішня зона Передкарпатського прогину)

ванням глобальних закономірностей кількісного розподілу SiO_2 , CaCO_3 і O_2 , розчинених у водах Світового океану, а також ймовірних флуктуацій глибини карбонатної компенсації (ГКК) впродовж його седиментологічної історії. Є підстави вважати, що глибинні води океану Тетіс, підйом яких відбувався в зоні апвелінгу, були не тільки збагачені поживними речовинами, а й початково збіднені вільним киснем внаслідок геохімічного фракціонування розчинених речовин між морськими басейнами. Аеробне окиснення ОР сприяло підвищенню рівня ГКК і посиленню інтенсивності біогенного кременагромадження в мезопелагіалі Карпатського седиментаційного басейну. Розширення зони кисневого мінімуму і бурхливий розквіт планктонних організмів з кремнієвою функцією (діатомей, сілікофлагелат, радіолярій) відбувалися одночасно і

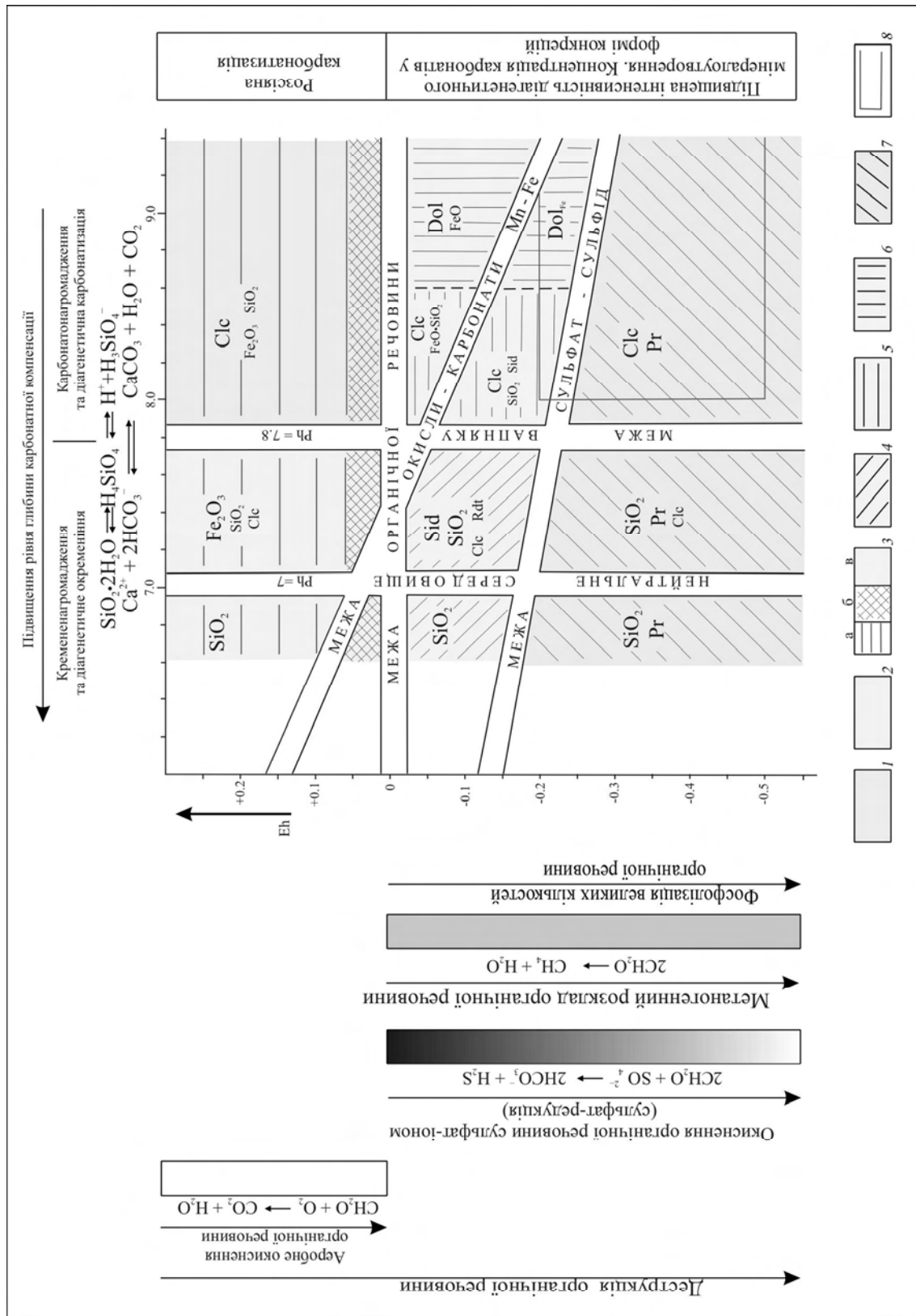


Рис. 5. Мінералого-геохімічні фації крейдово-палеогенових відкладів Українських Карпат

Літолого-геохімічні типи осадових відкладів: 1 – сірі вапнисто-глинисто-теригенні; 2 – невапнисті, слабковапнисті, часто строкаті глинисто-теригенні; 3–7 – чорні вуглецьвмісні скременілі теригенно-глинисті товщі. Мінералого-геохімічні фації і підфації: 1а, 2а – сильноокисні та окисні, 1б, 2б – слабоокисні та субвідновні, 3–5 – слабовідновні та відновні; 3 – сидеритова або кременисто-сидеритова, 4 – кальцитова, 5 – доломітова, феродоломітова, 6–7 – сильновідновні (первинно-сульфідна): 6 – сульфідно-глинисто-кремениста, 7 – сульфідно-кременисто-кальцитова; 8 – фізико-хімічні умови (pH, Eh) сучасних вуглецьвмісних кременистих осадів зон апвелінгів, за А. І. Конюховим (1987). Clc – кальцит, Sid – сидерит, Dol – доломіт, Dol_{Fe} – залізистий доломіт, Rdt – родохрозит. Складено І. Т. Поппом (2012) на основі діаграми Р. М. Гарелса, У. Л. Крайста (1968)

були взаємопов'язаними процесами, внаслідок яких нагромаджувалися мезопелагічні кременисті мули з підвищеним вмістом розсіяної ОР.

Послідовні реакції деструкції ОР (окиснення вільним киснем, бактеріальні денітрифікація, сульфат-редукція, метаногенез) спричиняли коливання окисно-відновного (Eh) і водневого (pH) потенціалів та лужного резерву (Alk) середовища і були основним джерелом енергії аутигенного мінералогенезу та діагенетичних перетворень біогенних кременистих осадів [5]. В аноксичних умовах, які характеризувалися мінливим кислотно-лужним режимом, значно підсилювалася міграційна здатність SiO₂ та інтенсивність його перетворень за схемою [6]: опал-А (опал рентгеноаморфний) → опал-СТ (низькотемпературний кристобаліт-тридиміт) → кварц (халцедон-I → халцедон-II). Проведені фізико-мінералогічні та літолого-генетичні дослідження показали, що трансформація біогенного кремнезему найшвидше відбувалася у відновних фаціях відкладів Карпатського седиментаційного басейну, нагромадження яких спостерігалось в зоні кисневого мінімуму. Опал-кристобалітова стадія перетворень мінералів низькотемпературного SiO₂ у цьому випадку була дуже короткочасною. На етапі раннього діагенезу складені опалом-А (рентгеноаморфним SiO₂) скелетні рештки кремнеорганізмів розчинялися у верхніх шарах осаду, де існувало лужне середовище, спричинене реакцією анаеробного окиснення ОР сульфат-іоном, тобто бактеріальною сульфат-редукцією. 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 невпо-

рядкованим халцедоном з включенням кристобаліт-тридимітових пакетів, характерних для опалу-СТ (халцедон-I). Під час глибших катагенетичних перетворень відбувалася трансформація халцедону в більш впорядковану у структурному відношенні мінеральну модифікацію (халцедон-II).

Таким чином, отримані результати досліджень дозволяють припускати тісний генетичний зв'язок між мезопелагічним кремененагромадженням і кременеутворенням та процесами седиментації і трансформації ОР.

Мінералого-геохімічні фації. У крейдово-палеогеновому фліші Українських Карпат нами виділені три головних літолого-геохімічних типи осадових утворень, що відрізняються вмістом тріади породоутворювальних інгредієнтів біогенного походження (SiO₂_{біог}, CaCO₃, C_{орг}): сірі вапнисто-глинисто-теригенні (I тип), невапнисті або слабковапнисті, часто строкаті глинисто-теригенні (II тип), а також чорні вуглецьвмісні скременілі теригенно-глинисті товщі (III тип), генезис яких безпосередньо пов'язаний з "океанічними безкисневими подіями" в барем-альбський і олігоценний час (фази OAE-II, OAE-IV).

Мінералого-геохімічні фації, характерні для цих відкладів, показані на рис. 5, побудованому на основі діаграми [1]. Остання характеризує фізико-хімічні умови седименто- і діагенезу за значеннями pH та Eh. Товщі першого типу (сірі вапнисто-глинисто-теригенні) попадають в поле лужно-окисних мінералого-геохімічних фацій, товщі другого типу (невапнисті або слабковапнисті глинисто-теригенні) відносяться до кислих і слабколужних окисних фацій. Товщі третього типу (чорні вуглецьвмісні окременілі теригенно-глинисті), седиментація яких відбувалася в аноксичних умовах, належать до відновних і сильновідновних фацій.

Діапазон змін значень pH в цих осадових утвореннях є досить широкий. На підставі

мінералого-геохімічного вивчення силіцитів Українських Карпат нижньокрейдові кремєністі породи шипотської і спаської світ можна віднести до сульфідно-глинисто-кремєністої підфації, яка є різновидом первинно-сульфідної або сірководневої фації. Кремєністі породи олігоцену (менілітова і дусинська світи) здебільшого відносимо до сульфідно-вапнисто-кремєністої підфації (також різновиду первинно-сульфідної фації), іноді до сульфідно-глинисто-кремєністої підфації. Згідно з даними дослідження діагенетичних сульфідно-карбонатно-кремєністих і карбонатних конкрецій, їх можна віднести до згаданої вище сульфідно-вапнисто-кремєністої підфації, а також до сидеритової та феродоломітової мінералого-геохімічної фацій. Первинно-сульфідна фація є індикатором сильновідновного середовища, сидеритова і феродоломітова – характеризують відновні і слабковідновні умови. Індикаторами лужних і слабколужних значень рН в осадах є феродоломітова фація і сульфідно-вапнисто-кремєніста підфація, які домінують в бітумінозних породах менілітової світи олігоцену. Слабокислі і нейтральні умови характеризують сидеритову фацію і сульфідно-глинисто-кремєністу підфацію, які головним чином притаманні для нижньокрейдових відкладів шипотської світи. Формування характерних текстурних особливостей силіцитів менілітової світи, виражених чергуванням кремєністих (сульфідно-глинисто-кремєніста підфація) і вапнисто-кремєністих (сульфідно-вапнисто-кремєніста підфація) прошарків пояснюємо ритмічними змінами значень рН в осадах від слабкислих і нейтральних до лужних в басейні з високим дефіцитом кисню. Отже, згідно з даними вивчення мінералого-геохімічних фацій осадових утворень Українських Карпат, лужно-відновні умови, які є найбільш сприятливими для діагенетичної трансформації седиментогенної ОР у нафтові вуглеводні, переважали у вуглецьвмісних відкладах олігоценового віку.

Список літератури

1. Гаррелс Р. М., Крайст Ч. Л. Растворы, минералы, равновесия. – М.: Мир, 1968. – 368 с.
2. Великанов В. А., Асеева Е. А., Федонкин М. А. Венд Украины. – Киев: Наук. думка, 1983. – 164 с.
3. Карпато-Чорноморський сегмент океану Тетіс. Процеси седиментогенезу в періоди "океанічних безкисневих подій" / Сеньковський Ю., Григорчук К., Гнідець В. та ін. // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2006. – № 3–4. – С. 76–95.
4. Красилов В. А., Леви З., Нево Э. Сингенез и макроэволюция в мангровых сообществах из меловых отложений пустыни Негев (Израиль) // Экосистемные перестройки и эволюция биосферы. – М.: ПИН РАН, 2004. – С. 23–39.
5. 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.
6. Сеньковский Ю. Н. Литогенез кремнистых толщ юго-запада СССР. – Киев: Наук. думка, 1977. – 128 с.
7. Сеньковский Ю. М., Григорчук К., Гнідець В., Колтун Ю. Геологічна палеоокеанографія океану Тетіс. – К.: Наук. думка, 2004. – 172 с.
8. Сеньковский Ю. М., Григорчук К., Гнідець В. та ін. Карпато-Чорноморський сегмент океану Тетіс. Процеси седиментогенезу в періоди "океанічних безкисневих подій" // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2006. – № 3–4. – С. 76–95.
9. Сеньковский Ю. Н., Глушко В. В., Сеньковский А. Ю. Фосфориты запада Украины. – Киев: Наук. думка, 1989. – 144 с.
10. Сеньковский Ю. Н., Габинет М. П. Монтмориллонитовые глины в известковой толще юго-запада Восточно-Европейской платформы // Состав и свойства глинистых минералов и пород: Тез. докл. XIV Всесоюз. совещ., 27–29 сент. 1988 г. – Новосибирск: Изд-во АН СССР, Сиб. отд-ние, Ин-т геологии и геофизики, 1988. – С. 57–59.
11. Сеньковский Ю. М., Палій В. М., Радковець Н. Я., Колтун Ю. В. Палеоокеанографічні умови седиментації верхньовендських "чорносланцевих" фосфоритонесних відкладів південно-західної окраїни Східно-Європейської платформи // Геол. журн. – 2012. – № 1. – С. 22–30.
12. Стратиграфія і фауна крейдових відкладів

- заходу України / С. І. Пастернак, В. І. Гаврилишин, В. А. Гинда та ін. – К.: Наук. думка, 1968. – 272 с.
13. *Hogarth P. J.* The Biology of Mangroves. – Oxford: Oxford University Press, 1999. – 228 p.
14. *Koltun Y. V.* Organic matter in Oligocene Menilite formation rocks of the Ukrainian Carpathians: palaeoenvironment and geochemical evolution // *Organic geochemistry*. – 1992. – Vol. 18, No. 4, – P. 423–430.
15. *Koltun Y., Espitalie J., Kotarba M. et al.* Petroleum generation in the Ukrainian External Carpathians and the adjacent foreland // *Journal of Petroleum Geology*. – 1998. – Vol. 21(3). – P. 265–288.

Ін-т геології і геохімії
горючих копалин НАН України,
Львів
E-mail: spgk100j@gmail.com

Стаття надійшла
27.04.12