

УДК 552.14:551.763/781(477.8)

Ігор ПОПП, Петро МОРОЗ, Михайло ШАПОВАЛОВ

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів,
e-mail: igggk@mail.lviv.ua

**ЛІТОЛОГО-ГЕОХІМІЧНІ ТИПИ
КРЕЙДОВО-ПАЛЕОГЕНОВИХ ВІДКЛАДІВ
УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ
ТА УМОВИ ЇХНЬОГО ФОРМУВАННЯ**

Наведено результати літологічних, мінералогічних і геохімічних досліджень відкладів крейдово-палеогенового флішу Українських Карпат. Виокремлено три головні літолого-геохімічні типи цих відкладів: сірі вапняковисто-глинисто-теригенні (I тип), невапняковисті або слабковапняковисті глинисто-теригенні (II тип) і чорні вуглецьвмісні скременілі теригенно-глинисті (III тип) товщі, що відрізняються за вмістом органічної речовини, кремнезему і карбонатів. Відклади першого типу належать до лужно-окисних (окисної кальцитової), другого – до кислих і слабколужних окисних (окисної з перевідкладенням глауконітом), третього – до відновних (сидеритової, доломітової або ферродоломітової та слабковідновної кальцитової) і сильновідновних (первинно-сульфідної або сірководневої) мінералого-геохімічних фацій. Формування баррем-альбських (шипотська, спаська світи) та олігоценових (менілітова, дусинська світи) ми пов'язуємо з фазами океанічних безкисневих подій ОАЕ-1 та ОАЕ-4 у Карпатському сегменті Тетису, під час яких анаеробне відновне середовище сприяло фосилізації величезної кількості розсіяної органічної речовини. Структурно-текстурні ознаки і речовинний склад окремих літологічних типів силіцитів та діагенетичних конкрецій нижньої крейди й олігоцену Українських Карпат вказують на те, що їхній седименто- та діагенез відбувалися в умовах сильного дефіциту кисню. Досліджені кременисті породи можна вважати індикаторами безкисневих подій у Карпатському сегменті океану Тетис. Показано, що лужно-відновні умови, які є найбільш сприятливими для діагенетичної трансформації седиментогенної органічної речовини в нафтові вуглеводні, переважали у вуглецьвмісних відкладах олігоценового віку.

Ключові слова: седиментогенез, діагенез, кремнезем, карбонати, сульфідні, органічна речовина, мінералого-геохімічні фації, крейдово-палеогеновий фліш, Українські Карпати.

Постановка проблеми. Важливими індикаторами фізико-хімічних умов середовища осадоагромадження є парагенез мінералів діагенетичного походження, вміст у породах біогенних компонентів (кремнезему, карбонатів,

© Ігор Попп, Петро Мороз, Михайло Шаповалов, 2019

ISSN 0869-0774. Геологія і геохімія горючих копалин. 2019. № 4 (181)

органічних вуглецю і фосфору) та елементів, що беруть участь в окисно-відновних реакціях за участі $C_{\text{орг}}$ (заліза, марганцю, сірки). У цьому контексті дуже цікавим об'єктом для літолого-геохімічного вивчення є відклади крейдово-палеогенового флішу Українських Карпат, які на різних стратиграфічних горизонтах істотно відрізняються вмістом біо- та аутигенних компонентів, притаманних в одних випадках окисним, в інших – відновним умовам.

Мета роботи – на основі результатів власних досліджень і літературних даних показати вплив геохімічних умов седименто-діагенезу на речовинний склад порід карпатського флішу.

Огляд попередніх досліджень. У працях М. П. Габінета (Габинет и др., 1976; Габинет, 1985; Габинет М. П., Габинет Л. М., 1991) та І. М. Афанасьєвої (Афанасьєва, 1983) найбільш повно наведено літологічну, мінералого-петрографічну і геохімічну характеристику відкладів крейдово-палеогенового флішу Українських Карпат. Результати дослідження геохімії органічної речовини (ОР) і нафтоматеринських властивостей нижньокрейдових й олігоценових бітумінозних порід карпатського флішу описані в працях (Габинет и др., 1976; Габинет, 1985; Габинет М. П., Габинет Л. М., 1991; Koltun, 1993; Колтун, 2000). Ми (Попп, Сеньковський, 2003; Попп, Сеньковський, Гаєвська, 2004; Попп, Сеньковський, Гаєвська, Семенюк, 2004; Попп, 2012а, 2012б; Сеньковський та ін., 2012) детально розглядаємо процеси біогенного кремененагромадження в Карпатському седиментаційному басейні і постседиментаційного перетворення кременистих порід (силіцитів). Особливу увагу приділяємо впливу реакцій деструкції седиментогенної ОР на аутигенне мінералоутворення.

Методи досліджень. Щоб з'ясувати зміни геохімічних умов у Карпатському басейні впродовж його геологічної історії, ми провели детальне седиментологічне, літологічне, а також мінералого-геохімічне вивчення осадових утворень з використанням фізико-мінералогічних (рентгенодифрактометрія, інфрачервона спектроскопія) і хімічних методів досліджень. Літологічну характеристику карпатського флішу наводимо за схемою стратиграфічного поділу (Вялов и др., 1981, 1988) (рис. 1–3). Використано та узагальнено літературні дані з мінералогії та хімічного складу крейдово-палеогенових відкладів Українських Карпат (Габинет и др., 1976; Афанасьєва, 1983; Габинет, 1985; Габинет М. П., Габинет Л. М., 1991), а також для порівняння – дані геохімічних досліджень сучасних відновлених й окислених осадів Каліфорнійського басейну (Розанов и др., 1976) (табл. 1). Розраховано коефіцієнти стагнації для відкладів різного типу (табл. 2).

Літолого-геохімічні типи відкладів. Ми (Попп, 2012а; Сеньковський та ін., 2012; Сеньковський та ін., 2018) виокремили три головні літолого-геохімічні типи відкладів карпатського флішу, що відрізняються вмістом тріади породотворних інгредієнтів біогенного походження (SiO_2 біог., $CaCO_3$, $C_{\text{орг}}$): сірі вапняковисто-глинисто-теригенні (*I tun*), невапняковисті або слабовапняковисті, часто строкаті глинисто-теригенні (*II tun*), а також чорні вуглецьвмісні скременілі теригенно-глинисті (*III tun*) товщі.

До осадових утворень *I тупу* (сірі вапняковисто-глинисто-теригенні відклади) належать осадові утворення головнінської (сеноман–турон), стрийської (верхній турон–нижній палеоцен), пасічнянської (середній еоцен),

лоп'янецької (верхній олігоцен), кросненської (олігоцен–нижній міоцен) світ. Їхніми характерними ознаками є сіре і ясно-сіре забарвлення, пов'язане з високим вмістом у них карбонатної складової, який у теригенних породах досягає 40–50 %. У розрізі товщ першого типу присутні також прошарки вапняків і мергелів. Вміст C_{org} та $SiO_2_{биог}$ у цих відкладах, зазвичай, дуже незначний (див. табл. 1, рис. 3).

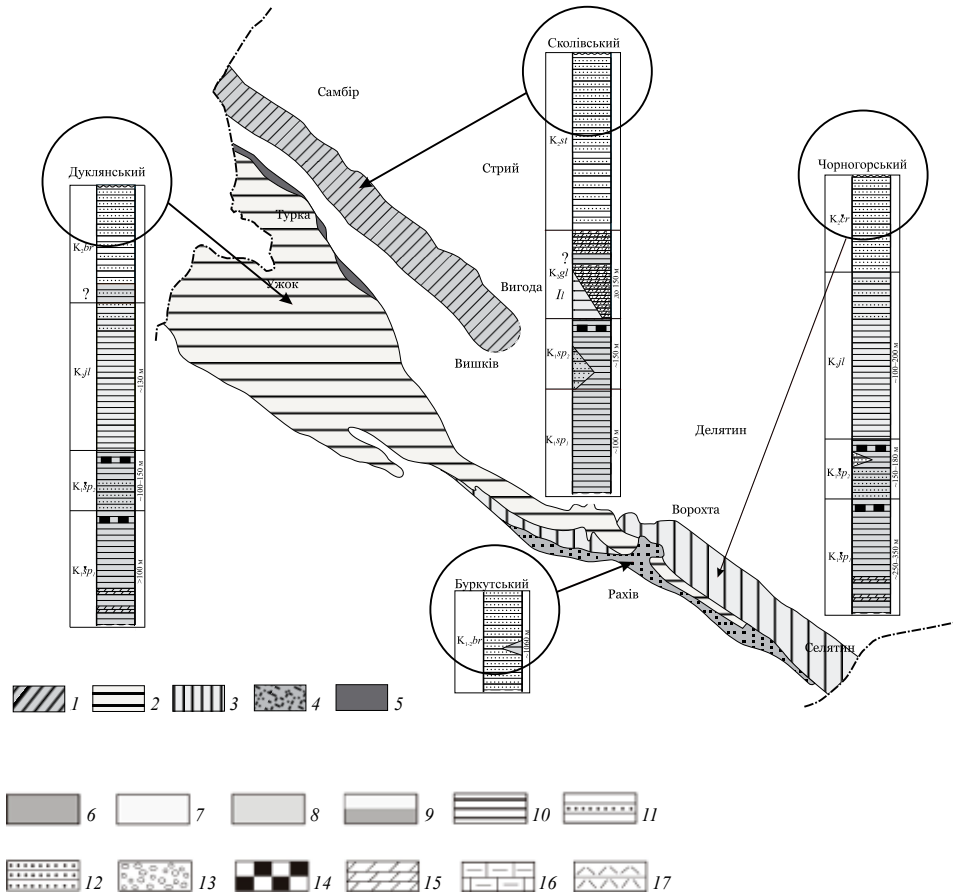


Рис. 1. Карта-схема поширення баррем-альбських відкладів Українських Карпат (фаза океанічних безкисневих подій ОАЕ-1).

Літолого-фаціальні типи розрізів: 1 – сколівський; 2 – дуклянський; 3 – черногорський; 4 – буркутський; 5 – венгловецький. Літолого-геохімічні типи відкладів: 6 – чорні вуглецьвмісні скременілі теригенно-глинисті; 7 – сірі глинисто-теригенні карбонатні; 8 – зеленувато-сірі і строкаті глинисто-теригенні безкарбонатні та слабкокарбонатні, іноді з мергелистими верствами; 9 – товщі перехідного типу. Літофації: 10 – аргілітова і піщано-аргілітова; 11 – ритмічна аргілітово-піщана; 12 – масивних та товстощаруватих пісковиків з поодинокими прошарками аргілітів. Порооди: 13 – конгломерати і гравеліти; 14 – силіцити; 15 – мергелі; 16 – скременілі смугасті вапняки; 17 – туфи. Світи: *sp* – спаська, *šp* – шипотська, *bk* – буркутська, *gl* – головнінська, *jl* – яловецька, *st* – стрийська, *br* – березнянська, *čr* – черногорська, *bs* – бистрицька, *mt* – метовська, *ml* – менілітова, *ds* – дусинська, *tr* – турицька, *lz* – лузька. Горизонти: П – ілемкінський, G – глобігерінових мергелів, кременисті; S_1 , S_2 – нижньоменілітової, S_3 – верхньоменілітової підсвіт, K_v – клівських пісковиків, C – смугастих вапняків (головецький), T – чечвинських туфів. Критична глибина карбонатагромадження: КГК – у Світовому океані, КГК(КО) – на континентальній окраїні

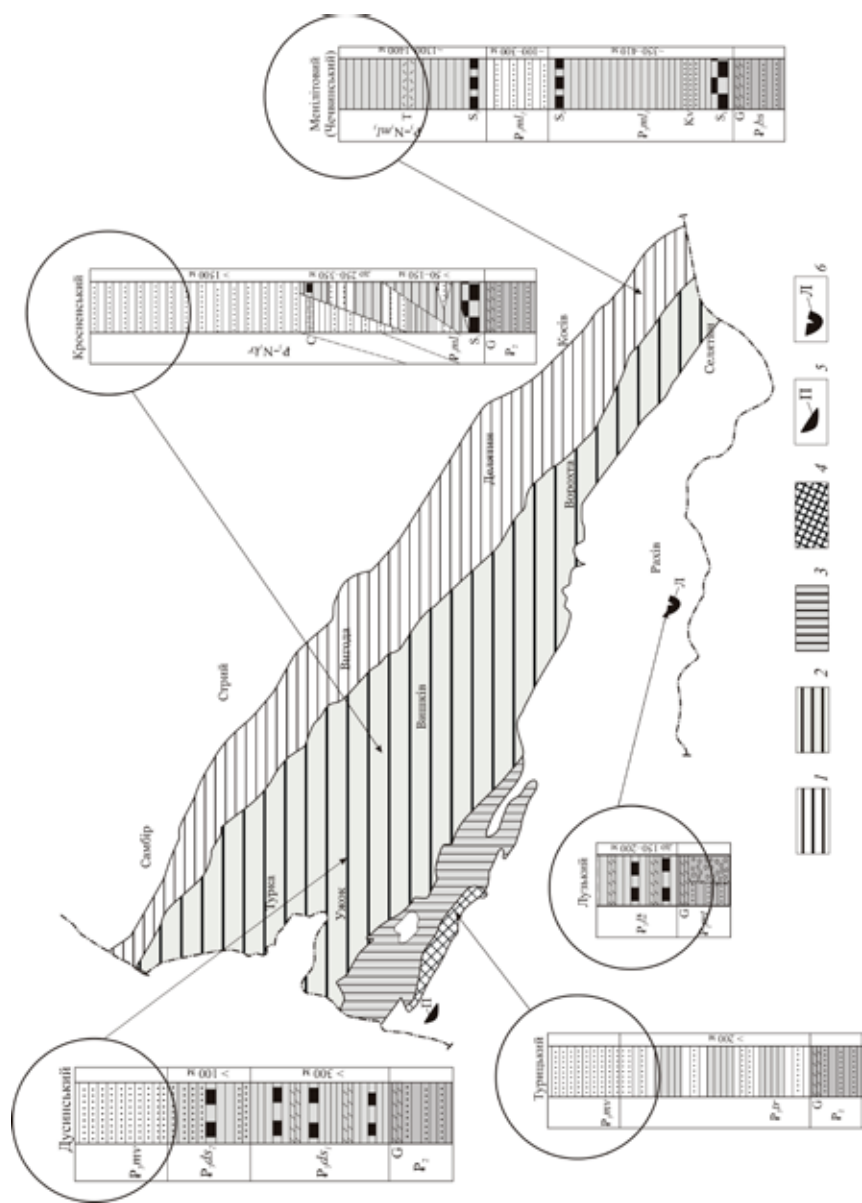


Рис. 2. Карта-схема поширення олігоценових відкладів Українських Карпат (фаза океанічних безкисневих подій ОАЕ-4). Літолого-фаціальні типи розрізів: 1 – ментітовий (чечинський); 2 – кросненський; 3 – душинський; 4 – туршівський; 5 – підгальський фліш; 6 – луцька світа. Решту умовних позначень див. рис. 1

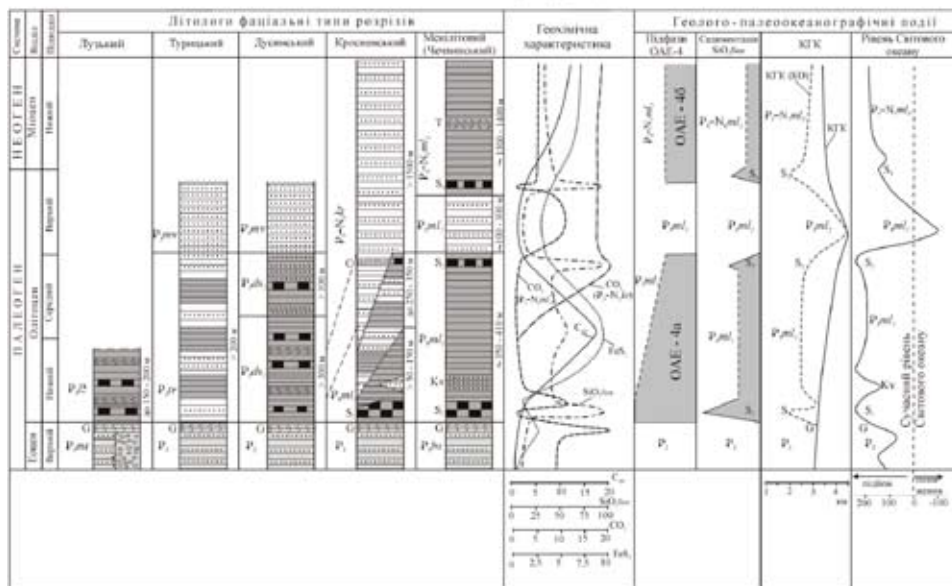
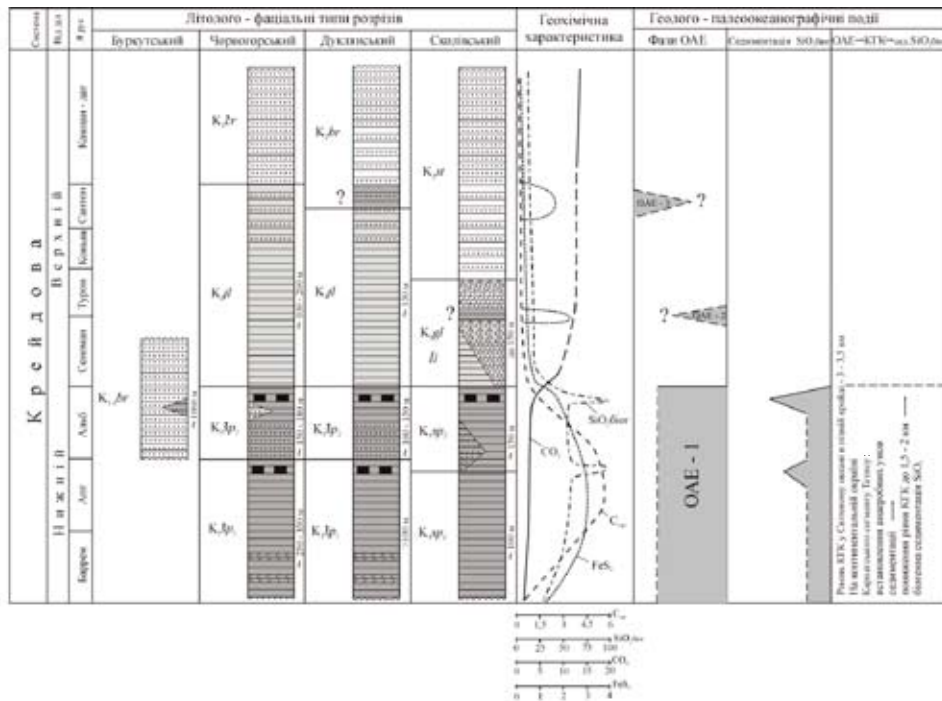


Рис. 3. Літолого-геохімічна характеристика та умови седиментогенезу крейдових й олігоценових відкладів Українських Карпат (фази океанічних безкисневих подій OAE-1, 2, 3, 4). Умовні позначення див. рис. 1

Таблиця 1. Геохімічна характеристика крейдово-палеогенових кременисто-глинистих відкладів Українських Карпат та сучасних осадів Каліфорнійського басейну (вміст компонентів (ваг. %) та геохімічні коефіцієнти)

Вік, світа	Порода	C _{орг}	SiO ₂ вліпн	FeS ₂	CO ₂	$\frac{Fe_{\text{сульф}}}{Fe_{\text{вал}}}$	$\frac{Fe_{\text{сульф}}}{C_{\text{орг}}}$	$\frac{Mn_{\text{сульф}}}{Fe_{\text{сульф}}}$
<i>Українські Карпати</i>								
<i>Літолого-геохімічні типи осадових відкладів</i>								
<i>I тип. Сірі вапняковисті глинисто-теригенні відклади. Окисні фації</i>								
Сантон–нижній палеоцен, стрийська світа	Аргіліт	<u>0,55–1,47</u> 1,12	<u>28,03–38,48</u> 27,24	<u>0–0,41</u> 0,20	<u>0,25–6,23</u> 4,18	<u>0–0,07</u> 0,03	<u>0–0,33</u> 0,14	<u>1,02–1,28</u> 1,15
Олігоцен, кросненська світа	–”–	0–2,86	11,41–31,70	0,36–4,88	0–9,51	0,04–0,39	0–1,60	до 0,41
<i>II тип. Зеленовато-сірі, часто строкагі, невапняковисті і слабовапняковисті глинисто-теригенні відклади. Окисні фації</i>								
Палеоцен, ямненська світа	–”–	0,47	38,48	0	2,07	0	0	–
Нижній еоцен, манявська світа	–”–	0,06–1,38	1,55–57,73	0–1,85	0–8,91	0–0,22	0–8,91	0,21–3,95
Середній еоцен, вигодська світа	–”–	0,09–0,50	17,06–54,13	0,08–4,11	0–2,67	0,01–0,32	0,08–10,66	до 1,55
Верхній еоцен, бистрицька світа	Аргіліт	0,13–2,73	12,15–61,37	0–2,86	0,13–7,50	0–0,37	0–10,30	до 1,55
<i>III тип. Чорні вуглецьмісні скременілі теригенно-глинисті відклади. Відновні фації</i>								
ОАЕ-1	Аргіліт	<u>1,40–2,04</u> 2,72	<u>32,02–48,39</u> 40,21	<u>1,39–1,74</u> 1,56	<u>0–0,38</u> 0,19	<u>0,18–0,22</u> 0,20	<u>0,32–0,58</u> 0,45	<u>0,02–0,04</u> 0,03
Верхній баррем–альб, спаська світа	–”–	0,71–16,73	7,82–59,68	0–8,53	0–23,32	0–0,93	0–1,93	0–0,11

Продовження табл. 1

Вік, світа	Порода	C _{орг}	SiO ₂ вільн	FeS ₂	CO ₂	$\frac{Fe_{сульф}}{Fe_{вал}}$	$\frac{Fe_{сульф}}{C_{орг}}$	$\frac{Mn}{Fe_{сульф}}$
Каліфорнійський басейн								
Відновні фації								
Четвертинні осад.	Темно-сірі відновлені мули з карбонатними конкреціями	0,75–1,61	–	1,09–2,99	0,18–10,11	0,17–0,33	0–1,24	0,03–0,12
Епіпелагічні відклади (гл. 120 м)	Темно-зелені відновлені мули	2,90–5,80	–	1,47–4,10	5,57–12,91	0,24–0,53	0,12–0,45	0,02–0,04
Мезопелагічні відклади (гл. 1170 м)	Сірі окислені мули	0,87–1,88	–	0,11–0,55	0,12–2,86	0,008–0,05	0,03–0,36	1,12–15,28
Мезопелагічні відклади (гл. 3150 м)	Окисні фації							

Примітка. Використано дані (Габинет и др., 1976; Розанов и др., 1976; Афанасьєва, 1983; Габинет М. П., Габинет Л. М., 1991).

Т а б л и ц я 2. Коефіцієнти стагнації сучасних осадів окисних і відновних фацій та крейдово-палеогенових відкладів Українських Карпат

Відклади. Геохімічні умови формування	Mo/ Mn ×100	Mn/ Feсульф
Сучасні осад		
Сильноокислені	< 1	> 0,4
Слабкоокислені і слабковідновлені	1–5	0,2–0,4
Сильновідновлені	> 5	до ~ 0,2
Відклади Українських Карпат		
Сірі вапняковисті глинисто-теригенні відклади (I тип). Переважає окисні умови		0,41–1,28
Невапняковисті і слабковапняковисті глинисто-теригенні відклади (II тип). Переважає окисні умови		0,21–3,95
Чорні вуглецевмісні скременілі теригенно-глинисті відклади (III тип): шипотська світа (баррем–альб); менілітова світа (олігоцен). Переважає відновні умови. Періодично існувало стабільне сірководневе зараження	6,6–28,7 1–10–100	0–0,11

Примітка. Використано дані (Розанов и др., 1976; Холодов, Недумов, 1991; Мороз, 2003).

Невапняковисті або слабковапняковисті глинисто-теригенні товщі (*II типу*) переважно мають сіре, зеленувато-сіре, в окремих горизонтах червонувате забарвлення. Типовим їхнім прикладом є палеоцен-еоценові відклади Скибової зони Українських Карпат (ямненська, манявська, вигодська, бистрицька світи). До них також належать сеноман-туронські строкаті товщі яловецької світи та ілемкінського горизонту. За своїм речовинним складом вони займають проміжне становище між товщами першого і третього типів. Вміст як $C_{орг}$, $SiO_{2\ біог}$, так і карбонатів у цих породах, зазвичай, досить низький (див. табл. 1, рис. 3). Але в розрізах трапляються окремі пласти і малопотужні прошарки теригенних порід, збагачених $CaCO_3$. У строкатих глинистих пачках іноді присутні прошарки темно-сірих до чорних аргілітів, вміст $C_{орг}$ у яких досягає значень, вищих від кларкових (1–2 %). Трапляються також породи з підвищеним вмістом $SiO_{2\ біог}$, представлені скременілими аргілітами і бітумінозними силіцитами (фтанітами). У нижній частині еоценових відкладів, які належать до манявської світи, вони утворюють кременистий горизонт потужністю кілька метрів.

Основним об'єктом наших досліджень були породи з підвищеним вмістом $C_{орг}$ та $SiO_{2\ біог}$ (відклади *III типу*), розвинені в товщах шипотської, спаської (баррем–альб) та менілітової і дусинської (олігоцен) світи (див. табл. 1, рис. 1–3). Їхньою характерною ознакою є парагенез кременистих і теригенно-глинистих порід, сильно збагачених біогенним кремнеземом та ОР (чорних скременілих аргілітів, чорних вапняковистих аргілітів і мергелів, фтанітів, діатомітів, вапняковистих силіцитів, бітумінозних пісковиків та алевролітів).

Походження цих осадових утворень пов'язується із загальновідомою (ОАЕ-1) (Schlanger, Jenkyns, 1976; Найдин и др., 1986; Кеннет, 1987) і регіональною (ОАЕ-4) (Сеньковський та ін., 2012) фазами океанічних безкисневих подій, які спричинили нагромадження і фосилізацію в осадах величезної кількості планктоногенної ОР. Вони розглядаються як нафтогазоматеринські відклади (Габинет, 1985; Габинет М. П., Габинет Л. М., 1991; Koltun, 1993; Колтун, 2000). Подібні осадові утворення значно поширені в багатьох регіонах світу (баженовська світа в Західному Сибірі, формація Монтерей у Каліфорнії та ін.).

Вуглецьвісні відклади баррем-альбського віку, які формувалися під час проявів аноксичного седиментогенезу в мезопелагічній частині Карпатського сегменту океану Тетис (фаза океанічних безкисневих подій ОАЕ-1), широко розвинені в межах Українських Карпат (сколівський, чорногорський, дуклянський, буркутський типи розрізу крейдових відкладів) та виокремлені в шипотську і спаську світи.

Фази океанічних безкисневих подій у сеномані–туроні (ОАЕ-2) та коньяк–сантоні (ОАЕ-3), на відміну від епох аноксичного седиментогенезу в барремі–альбі (ОАЕ-1) та олігоцені (ОАЕ-4), у Карпатському седиментаційному басейні проявили себе дуже слабо, і тому в розрізі флішових відкладів вуглецьвісні породи цього віку не мають широкого розвитку. У сколівському типі розрізу в середній частині головнінської світи на межі сеноману і турону виявлена пачка чорних аргілітів (Вялов и др., 1988). Н. І. Маслакова (1986) пов'язує формування цих порід із сеноман-туронською фазою океанічних безкисневих подій (ОАЕ-2). У нижній частині нижньоберезнянської підсвіти сантону (дуклянський тип розрізу) виявлена пачка темно-сірих до чорних аргілітів, середній вміст розсіяної ОР у яких становить приблизно 1,17 % (Габинет и др., 1976). Нагромадження підвищеної кількості ОР у цих відкладах, імовірно, спричинене коньяк-сантонською фазою океанічних безкисневих подій (ОАЕ-3). Описані товщі сеноман-туронського та коньяк-сантонського віку потребують детальнішого літолого-геохімічного і палеонтологічного вивчення, так як і встановлення зв'язку їхнього формування з фазами океанічних безкисневих подій ОАЕ-2 та ОАЕ-3. Припускаємо, що в морських водах мезопелагіалі Карпатського пізньокрейдного басейну в сеноман-туронський і коньяк-сантонський час анаеробна зона була мало поширена. Її нижня межа могла бути на глибинах, які відповідають верхній частині континентального схилу, що зумовило локальне поширення мезопелагічних вуглецьвісних осадів.

Вуглецьвісні відклади олігоценового віку, формування яких пов'язане з аноксичним седиментогенезом у Карпатському сегменті Паратетису (регіональна фаза океанічних безкисневих подій ОАЕ-4), поширені у Внутрішній зоні Передкарпатського прогину і Складчастих Карпатах та виокремлені в менілітову і дусинську (лузьку) світи (менілітовий (чечвинський), кросненський, дусинський, турицький, лузький типи розрізу, верхня частина «підгальського флішу») (див. рис. 2, 3).

Осадовим утворенням *III туну* притаманне темно-сіре до чорного або темно-буре забарвлення, зумовлене підвищеним вмістом розсіяної ОР і піриту. Головним літологічним типом порід у цих товщах є бітумінозні аргіліти

(т. зв. «чорні сланці»). Встановлено два основні різновиди бітумінозних аргілітів: некарбонатні кременисто-глинисті та карбонатно-глинисті. Останні мають підпорядковане значення і трапляються тільки у верхньоменілітовій підсвіті у вигляді окремих пачок. Бітумінозні аргіліти складені оптично-орієнтованим тонколукуватим агрегатом глинистих мінералів (гідрослюди, монтморилоніту, хлориту), забарвленим у темно-бурий і бурий кольори розсіяною ОР. Її нерівномірний розподіл в основній масі аргілітів зумовлює чергування чорних та темно-бурих нитко- і лінзоподібних хвилястих мікросмуг з яснішими (бурими та ясно-бурими) мікросмугами і прошарками, які не мають чітких обмежень та орієнтовані в одному напрямку з нашаруванням. Трапляються дрібні сфероліти і віялоподібні агрегати халцедону, а також мікростяжіння криптокристалічного SiO_2 (опалу, халцедону). Рештки організмів з кремнієвою функцією представлені халцедоновими параморфозами по скелетах діатомей, черепашках радіолярій і спікулах губок. Хімічний склад скременілих некарбонатних аргілітів характеризується значним коливанням кількості SiO_2 – від 41,0 до 68,77 %, за вмісту Al_2O_3 – 9,01–16,41 %. У разі підвищеної кількості аутигенного кремнезему (халцедон, опал) загальний вміст SiO_2 іноді підвищується до 74,37 %, а вміст Al_2O_3 становить лише 8,01 %. Кремнезем присутній у вигляді різних мінеральних форм: 1) аутигенний SiO_2 біогенного походження; 2) аутигенний SiO_2 , що утворився внаслідок катагенетичної трансформації глинистих мінералів (гідрослюдизації монтморилоніту); 3) уламковий кварц; 4) SiO_2 , що входить до складу алюмосилікатів. Вміст розсіяної ОР у чорних і коричнювато-чорних скременілих аргілітах становить 3–16 %, іноді досягає 25 %. Серед мінералів важкої фракції аргілітів різко переважає пірит (75–95 %). Чорні аргіліти, сильно збагачені розсіяною ОР, зазвичай, характеризуються низьким вміст Mn^{2+} (<0,1 %). Згідно з (Холодов, Недумов, 1991) цей елемент нагромаджується в анаеробній зоні, але не мінералізується і перебуває в розчиненому стані за умови відсутності в осадах окисленого шару.

Для вивчення фізико-хімічних умов, що існували в наддонних водах на стадії седиментогенезу баррем-альбських та олігоценових вуглецьвмісних кременисто-глинистих відкладів Карпатського басейну, розраховували коефіцієнти стагнації (див. табл. 2), зокрема коефіцієнт $\frac{\text{Mo}}{\text{Mn}} \times 100$, який широко використовується в геологічній літературі (Холодов, Недумов, 1991) і застосований для з'ясування походження осадових утворень шипотської світи (Мороз, 2003). Геохімічна суть цього співвідношення полягає в контрастній поведінці цих елементів в анаеробних умовах, а саме в здатності марганцю нагромаджуватися в розчиненій формі в наддонних водах у зоні сірководневого зараження, а молібдену – в осадах, збагачених розсіяною ОР. У досліджених чорних аргілітах його значення, зазвичай, вище 5, що притаманно осадам, сформованим в анаеробних умовах. Як коефіцієнт стагнації поряд зі співвідношенням $\frac{\text{Mo}}{\text{Mn}} \times 100$ пропонуємо використовувати співвідношення $\frac{\text{Mn}}{\text{Fe}_{\text{сульф}}}$ стандартні значення якого розраховані нами для сучасних сильновідновлених, слабкоокислених і слабковідновлених та сильноокислених осадів Каліфорнійського басейну з використанням даних, наведених у роботі (Розанов и др., 1976). Отримані дані свідчать про те, що в барремі-альбі та олігоцені в Карпатському басейні періодично існувало стабільне сірководневе зараження.

Особливою ознакою відкладів *III типу* є присутність у їхньому складі силіцитів, які часто утворюють регіонально витримані маркувальні кременисті горизонти. Основним літологічним типом силіцитів є фтаніти, тобто кременисті породи, збагачені органічною домішкою. Вміст розсіяної ОР в них досягає 6 %, сульфідної сірки – 2 %. За результатами наших досліджень (Попп, Сеньковський, 2003; Попп, Сеньковський, Гаєвська, 2004) у бітумінозних скременілих відкладах Українських Карпат встановлено існування генетичного ряду кременистих порід: від явнобіогенних опалових силіцитів (діатомітів) до кварц-халцедонових кременистих порід (фтанітів, халцедонолітів), у яких лише спорадично трапляються рештки кременеорганізмів. Верхня частина нижнього кременистого горизонту менілітової світи представлена товщею карбонатно-кременистих порід, що належать до перехідного ряду: силіцит – вапняковистий силіцит – скременілий вапняк – вапняк. Фтаніти, вапняковисті силіцити і скременілі вапняки характеризуються своєрідними седиментаційно-діагенетичними тонкошаруватими та лінзоподібно-плямистими текстурами. Наявність таких текстур зумовлена нерівномірним розподілом у породах карбонатного і кременистого компонентів. Їхнє походження пов'язуємо з діагенетичним підсиленням первинних неоднорідностей біогенних карбонатно-кременистих осадових умовах відновного середовища та дуже мінливого кислотно-лужного режиму.

У бітумінозних скременілих товщах (відкладах *III типу*) широко розвинені розмаїті діагенетичні конкреції. У відкладах *I і II типів* такі утворення трапляються значно рідше, що є свідченням вищої інтенсивності діагенетичних процесів в осадах, збагачених розсіяною ОР.

У породах шипотської світи, зазвичай, поширені сидеритові стягіння, а в мінеральному складі аналогічних утворень спаської, менілітової і дусинської світи домінує залізистий доломіт, рідше кальцит (Габинет и др., 1976; Габинет, 1985). Фізико-мінералогічними методами (Сеньковський та ін., 2001; Попп, Сеньковський, 2003) вивчені сульфідно-карбонатно-кременисті конкреції зональної будови, які спорадично трапляються в аргілітах шипотської (баррем–альб) та дусинської (олігоцен) світи. За даними рентгенодифрактометричного аналізу, конкреції складені кальцитом (рефлекси 0,303; 0,383 нм), кварцом (0,335; 0,426 нм) та піритом (0,242; 0,271; 0,331 нм). Це підтверджується і результатами інфрачервоної спектроскопії: карбонати (смуги поглинання 1470, 880, 720 cm^{-1}), кварц (1185, 1105, дублет 805–785, 520, 470 cm^{-1}), пірит (1660 cm^{-1}). Для останнього характерний високий вміст у ядрі конкреції та поступове його зменшення до її зовнішньої частини. Це засвідчує існування в осадах безкисневого середовища, у якому інтенсивно відбувалося бактеріальне відновлення сульфатів (сульфат-редукція), уже на етапі раннього діагенезу.

Літолого-петрографічні й мінералого-геохімічні особливості (седиментаційно-діагенетичні текстури, збереженню яких сприяла відсутність бентосної фауни і біотурбацій, підвищений вміст розсіяної ОР, наявність аутигенних мінералів, характерних для відновних мінералого-геохімічних фацій) окремих літологічних типів силіцитів (фтанітів, вапняковистих силіцитів та ін.) і діагенетичних конкрецій нижньої крейди та олігоцену Українських Карпат свідчать, що їхній седименто- та діагенез відбувалися в умовах сильного

дефіциту кисню. Досліджені кременисті породи вважаємо (Попп, Сеньковський, 2003; Попп, Сеньковський, Гаєвська, 2004; Сеньковський та ін., 2012) індикаторами вищезгаданих океанічних безкисневих подій (фази ОАЕ-1 та ОАЕ-4), під час яких анаеробне відновне середовище сприяло фосилізації великої кількості ОР.

Вивчення літологічних, мінералого-петрографічних і геохімічних особливостей порід у зонах контактів товщ різних літолого-геохімічних типів дає змогу краще зрозуміти причини зміни газового режиму в седиментаційному басейні, зокрема, дослідити умови прояву в ньому океанічних безкисневих подій. У нижньокрейдових відкладах (фаза ОАЕ-1) це розрізи, у яких альб-ські чорні і темно-сірі аргіліти верхньошипотської підсвіти (*III tun*) змінюються сеноманськими зеленими, а потім червоними аргілітами нижньооловської підсвіти (*II tun*). Для верецької та турицької світ олігоцену (фаза ОАЕ-4) характерне перешарування чорних бітумінозних (*III tun*) і сірих вапнянистих теригенно-глинистих (*I tun*) порід. Ми пов'язуємо формування таких перехідних товщ з коливаннями значень окисно-відновного потенціалу (*Eh*) в осадах під час переходу від аноксичної обстановки до умов басейну з доброю аерацією морських вод.

Різка зміна характеру біогенної седиментації і встановлення безкисневих відновних умов у Карпатському седиментаційному басейні на початку раннього олігоцену (фаза ОАЕ-4) чітко фіксується в розрізах флішу, де глобігеринові мергелі шешорського (еоцен) і рибницького, або «підроговикового», (олігоцен) горизонтів перекриваються кількадеметровою пачкою бітумінозних силіцитів (переважно фтанітів) нижнього кременистого горизонту менілітової світи (Попп, Сеньковський, Гаєвська, 2004; Попп, Сеньковський, Гаєвська, Семенюк, 2004). Її головним чинником було відновлення дії Карпатського апвелінгу в ранньому олігоцені, яке призвело до різкої зміни геохімічних умов у седиментаційному басейні, а саме до розвитку зони кисневого мінімуму, що спричинило нагромадження відкладів з високим вмістом $C_{\text{орг}}$ та $SiO_2^{\text{біог}}$. У часі початок формування вуглецьвмісних олігоценових відкладів (*III tun*) корелюється із т. зв. «завершальною еоценовою подією» (38 млн років тому) (Кеннет, 1987; Pearson et al., 2008; Olszewska, Szydło, 2017), до якої приурочені ізоляція Паратетису як окремого басейну, глобальна зміна клімату й океанічної циркуляції, флуктуації рівня глибини карбонатної компенсації, а також біотична криза, яка кваліфікується як еоцен-олігоценове масове вимирання морських та наземних організмів.

Геохімічні умови седименто-діагенезу та аутигенне мінералоутворення. Умови седиментогенезу й діагенезу трьох виокремлених нами літолого-геохімічних типів крейдово-палеогенових мезопелагічних відкладів Карпатського сегменту континентальної окраїни океану Тетис значно відрізнялися газовим режимом (аеробним або анаеробним) басейну, який визначав умови фосилізації в осадах розсіяної ОР і відповідно інтенсивність діагенетичних процесів.

Сірі вапняковисто-глинисто-теригенні товщі (*I tun*) нагромаджувалися в сильноокисних та окисних умовах, у седиментаційній обстановці з інтенсивною аерацією морських вод. Окисно-відновна границя була значно нижче від межі вода–осад (окисні умови), або відновна зона діагенезу взагалі

була відсутня (сильноокисні умови). Значний вміст карбонатної складової в осадах зумовив високі значення водневого потенціалу (pH). У переважно окисних умовах, але за нижчих значень pH , нагромаджувалися невапняковисті або слабковапняковисті глинисто-теригенні відклади (*II tun*). Проте під час їхньої седиментації на певних ділянках морського дна в наддонних водах існував дефіцит кисню й окисно-відновна границя була досить близько від межі вода–осад. Свідченням того є, зокрема, спорадична присутність у товщах другого типу порід, збагачених $C_{орг}$ і $SiO_2^{биог}$, а саме: окремих проверстків темно-сірих і чорних аргілітів у строкатих горизонтах та фтанітів у кременистому горизонті манявської світи. Під час діагенезу товщ першого і другого типу сольовий склад та фізико-хімічні характеристики мулових розчинів – водневий (pH), окисно-відновний потенціали (Eh) і лужний резерв (Alk) – зазвичай не зазнавали значних змін порівняно з хімічним складом морської води, що встановлено під час геохімічного вивчення сучасних морських осадів, у яких домінують окисні умови. Відповідно були дуже слабо розвинені процеси діагенетичного перерозподілу речовини і конкрецієутворення. Тому карбонати в цих товщах здебільшого присутні в розсіяному стані, а не сконцентровані у вигляді діагенетичних стяжінь.

Щодо чорних вуглецьвмісних скременілих теригенно-глинистих відкладів (*III tun*), то їхнє походження безпосередньо пов'язане з океанічними безкисневими подіями. Седиментація таких товщ відбувалася у відновному і сильновідновному середовищі, яке було спричинене сильним дефіцитом кисню в наддонних водах. Окисно-відновна границя, зазвичай, була вище від межі вода–осад. Унаслідок окислення органічної речовини сульфат-іоном у придонних водах утворювалася зона сірководневого зараження. В окремих випадках окисна зона утворювалася на локальних ділянках морського дна, але мала дуже незначну потужність (слабкоокисні умови). Коли окисно-відновна границя була майже на межі вода–осад (слабковідновні і субвідновні умови), утворювалася зона вуглекислотного зараження. Сольовий склад, водневий (pH) й окисно-відновний (Eh) потенціали та лужний резерв (Alk) під час діагенезу вуглецьвмісних осадів змінювалися в досить широких межах, що сприяло інтенсивному діагенетичному перерозподілу речовини, утворенню конкрецій різного морфологічного типу та мінерального складу. Особливо інтенсивно трансформувалася біогенний кремнезем за схемою опал-А → опал-СТ → опал-С → кварц (халцедон), оскільки вже у верхніх шарах осаду існували геохімічні умови, сприятливі для розчинення і перекристалізації біогенного кремнезему.

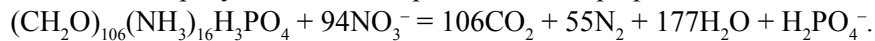
Реакції аеробного та анаеробного розкладу седиментогенної ОР різному впливають на кислотно-лужний режим середовища (Волков, 1984; Тищенко и др., 2001) і, відповідно, на розчинення скелетних решток кремневих та карбонатних організмів й аутигенне кремене- та карбонатутворення. Для запису рівнянь цих реакцій як «формули» органічної речовини ми використовуємо стехіометричну модель Редфілда $((CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4)$.

У добре аерованих морських водах та окисній зоні діагенезу відбувається окислення ОР вільним киснем:



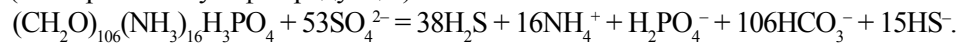
Ця реакція спричиняє зниження pH та Alk . Згідно з (Кеннет, 1987), її наслідком є підвищення рівня критичної глибини карбонатагромадження (КГК) на континентальних окраїнах. Це зумовлювало посилення інтенсивності біогенного кремененагромадження в мезопелагічній частині Карпатського басейну, а також розчинення скелетних решток карбонатних організмів в осадах та, відповідно, кращих умов для збереження скелетних решток кремeneвих організмів (Попп, Сеньковський, Гаєвська, 2004).

Унаслідок різкого зниження концентрації вільного кисню починається окислення ОР за рахунок кисню нітратів або денітрифікація:



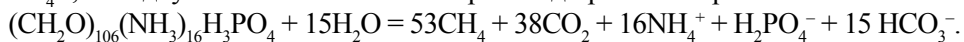
Ця реакція відбувається в перехідній аеробно-анаеробній зоні, і з нею не пов'язані значні геохімічні наслідки для процесів кремене- та карбонатутворення.

Коли вичерпується вільний кисень та кисень нітратів, окислення ОР відбувається у відновному середовищі ($Eh < 0$) уже за рахунок кисню сульфатів (бактеріальна сульфат-редукція):



У цьому випадку відбувається підвищення лужності (Alk) мулових розчинів унаслідок заміни аніонів сильної кислоти (сірчаної – SO_4^{2-}) гідрокарбонатними аніонами. Слід відзначити, що зміщення значень pH у бік великих (до 9 і вище), спричинене сульфат-редукцією, фіксується в сучасних осадах на глибині 1–3 м (Розанов и др., 1976; Волков, 1984). Геохімічні умови в сучасних вуглецьмісних слабкодіатомових мулах апвелінгових систем характеризуються від'ємними Eh (від –200 до –500 мВ) і високими pH (на окремих ділянках зафіксовані значення 8–9 і навіть 10) (Конюхов, 1987), завдяки чому стають рухливими елементи, стабільні в інших умовах, до прикладу, кремній.

Якщо в мулових розчинах унаслідок сульфат-редукції вичерпується йон SO_4^{2-} , то відбувається метаногенний розклад органічної речовини:



Це призводить до зростання парціального тиску вуглекислого газу ($p\text{CO}_2$) у мулових розчинах і, відповідно, до зниження pH .

Одним із головних геохімічних наслідків реакцій розкладу ОР в описаній послідовності є діагенетичний перерозподіл кремнезему і карбонатів, пов'язаний зі змінами кислотно-лужного режиму середовища в окремих ділянках осаду. Коли основною реакцією деструкції органічної речовини стає її метаногенний розклад, то це зумовлює зростання парціального тиску вуглекислого газу ($p\text{CO}_2$) у мулових розчинах і, відповідно, зниження pH . Отже, у збагачених розсіяною ОР осадах на ранньому етапі діагенезу існують відновно-лужні умови, сприятливі для розчинення біогенного кремнезему. Його осадження у формі опалу-СТ і халцедону відбувається в нижчих шарах осаду, коли зменшується концентрація сульфат-іонів та послаблюється інтенсивність сульфат-редукції, що призводить до пониження значень pH . Більш детально геохімія цих процесів описана в працях (Сеньковський та ін., 2001; Попп, Сеньковський, 2003; Попп, Сеньковський, Гаєвська, 2004; Сеньковський та ін., 2012). Зокрема, під час формування сульфідно-кременисто-карбонатних конкрецій в анаеробному відновному середовищі спочатку відбувалося формування ранньодіагенетичного ядра конкрецій, збагаченого

сульфідами. Подальший ріст конкреційних тіл відбувався через осадження SiO_2 та CaCO_3 , кількісне співвідношення яких контролювалося зміною pH і Alk середовища та концентрації кальцієвих, карбонатних, гідрокарбонатних і сульфатних іонів. Подібні геохімічні процеси відбувалися під час діагенезу олігоценових карбонатно-кременистих відкладів і стали причиною формування седиментаційно-діагенетичних текстур вапняковистих силіцитів та фтанітів. Отже, структурно-текстурні ознаки і речовинний склад окремих літологічних типів силіцитів та діагенетичних конкрецій нижньої крейди й олігоцену Українських Карпат вказують на те, що їхні седименто- та діагенез відбувалися в умовах сильного дефіциту кисню. Досліджені кремністі породи можна вважати індикаторами безкисневих подій у Карпатському сегменті океану Тетис, під час яких анаеробне відновне середовище сприяло фосилізації величезної кількості розсіяної органічної речовини.

Мінералого-геохімічні фації. Виокремлені нами (Попп, 2012б) у крейдово-палеогенових відкладах Українських Карпат мінералого-геохімічні фації характеризують фізико-хімічні умови седименто- й діагенезу цих осадкових утворень за значеннями pH та Eh (див. табл. 3). Товщі *I туну* (сірі вапняковисто-глинисто-теригенні) належать до лужно-окисних фацій. Найбільш характерною для них є окисна кальцитова фація (теригенно-кальцитова, кальцитово-теригенна, кальцитово-глиниста підфації). Товщі *II туну* (невапняковисті або слабковапняковисті глинисто-теригенні) належать до кисло- і слабколужних окисних фацій. Для них характерна окисна фація з перевідкладеним глауконітом (теригенна, теригенно-кремениста, кременисто-глиниста підфації). Товщі *III туну*, або чорні вуглецьвісні скременілі теригенно-глинисті, належать до відновних і сильновідновних фацій. Діапазон змін значень pH у цих осадкових утвореннях доволі широкий. Нижньокрейдові кремністі породи шипотської та спаської світ належать до сульфідно-глинисто-кременистої підфації, яка є різновидом первинно-сульфідної або сірководневої фації, кремністі породи олігоцену (менілітова і дусинська світи) – до сульфідно-кременисто-кальцитової підфації (також різновиду первинно-сульфідної фації), іноді до сульфідно-глинисто-кременистої підфації. Діагенетичні сульфідно-карбонатно-кременисті та карбонатні конкреції – до сульфідно-кременисто-кальцитової підфації, а також до сидеритової, доломітової або ферродоломітової та слабковідновної кальцитової мінералого-геохімічних фацій. Зональність речовинного складу окремих конкрецій зумовлена зміною кислотно-лужного режиму середовища впродовж діагенезу. Первинно-сульфідна фація є індикатором сильновідновного середовища (від -200 до -500 мВ), сидеритова і ферродоломітова – характеризують відновні і слабковідновні умови (від 0 до -200 мВ). Індикаторами лужних та слабколужних значень pH (> 7) в осадах є ферродоломітова фація і сульфідно-кременисто-кальцитова підфація, які домінують у бітумінозних породах менілітової світи олігоцену. Слабкокислі та нейтральні умови (≤ 7) характеризують сидеритову фацію і сульфідно-глинисто-кременисту підфацію, які головним чином притаманні нижньокрейдовим відкладам шипотської світи. Формування характерних текстурних особливостей силіцитів менілітової світи, виражених чергуванням кременистих (сульфідно-глинисто-кремениста підфація) та вапняковисто-кременистих (сульфідно-кременисто-кальцитова

підфация) прошарків, пояснюємо ритмічними змінами значень pH в осадах від слабкокислих і нейтральних до лужних у басейні з високим дефіцитом кисню.

Висновки. Седиментогенез відкладів крейдово-палеогенового флішу Українських Карпат відбувався в доволі мінливих геохімічних умовах (від басейну з доброю аерацією морських вод до умов з різким дефіцитом кисню), які були зумовлені геолого-палеоокеанографічними і кліматичними чинниками на окремих етапах розвитку Карпатського сегменту давньої континентальної окраїни океану Тетис та істотно вплинули на речовинний склад осадових утворень. Тому в досліджених відкладах можна виокремити всю гаму седиментаційно-діагенетичних мінералого-геохімічних фаций (від сильно-окисних до сильновідновних). Лужно-відновні умови, найбільш сприятливі для діагенетичної трансформації планктоногенної ОР у нафтові вуглеводні, переважали у вуглецьвмісних відкладах олігоценового віку (менілітова, дусинська світа), які є основною нафтогазоматеринською товщею Карпатської провінції.

- Афанасьєва, И. М. (1983). *Литогенез и геохимия флишевой формации северного склона Советских Карпат*. Киев: Наукова думка.
- Волков, И. И. (1984). *Геохимия серы в осадках океана*. Москва: Наука.
- Вялов, О. С., Гавура, С. П., Даныш, В. В. и др. (1981). *История геологического развития Украинских Карпат*. Киев: Наукова думка.
- Вялов, О. С., Гавура, С. П., Даныш, В. В. и др. (1988). *Стратотипы меловых и палеогеновых отложений Украинских Карпат*. Киев: Наукова думка.
- Габинет, М. П. (1985). *Постседиментационные преобразования флиша Украинских Карпат*. Киев: Наукова думка.
- Габинет, М. П., Габинет, Л. М. (1991). К геохимии органического вещества битуминозных аргиллитов флишевой формации Карпат. *Геология и геохимия горючих ископаемых*, 76, 23–31.
- Габинет, М. П., Кульчицкий, Я. О., Матковский, О. И. (1976). *Геология и полезные ископаемые Украинских Карпат* (Ч. 1). Львов: Издательство Львовского университета.
- Кеннет, Дж. (1987). *Морская геология* (Т. 2). Москва: Мир.
- Колтун, Ю. В. (2000). Генерація вуглеводнів у флішових відкладах Внутрішньої зони Передкарпатського прогину. *Геологія і геохімія горючих копалин*, 4, 26–33.
- Конюхов, А. И. (1987). *Осадочные формации в зонах перехода от континента к океану*. Москва: Недра.
- Маслакова, Н. И. (1986). Планктонные фораминиферы опорного разреза головнинской свиты Советских Карпат. *Палеонтологический сборник*, 23, 5–11.
- Мороз, П. В. (2003). Особливості розподілу мікроелементів у бітумінозних крейдових відкладах шипотської світи Українських Карпат. *Геологія і геохімія горючих копалин*, 3–4, 83–89.
- Найдин, Д. П., Похпалайнен, В. П., Кац, Ю. И., Красилов, В. А. (1986). *Меловой период. Палеогеография и палеоокеанология*. Москва: Наука.
- Попп, І. (2012а). Геохімічні умови седиментогенезу і діягенезу крейдово-палеогенових відкладів Українських Карпат. *Праці Наукового товариства ім. Шевченка. Геологічний збірник*, 30, 162–182.
- Попп, І. (2012б). Мінералого-геохімічні фация відкладів крейдово-палеогенового флішу Українських Карпат. *Мінералогічний збірник*, 2 (62), 206–215.

- Попп, І. Т., Сеньковський, Ю. М. (2003). Біогенні вуглецьвмісні силіцити баррем-альбу і олігоцену Українських Карпат – свідчення океанічних безкисневих подій. Частина 1. Петрографія і стадійні перетворення. *Геологія і геохімія горючих копалин*, 3–4, 65–82.
- Попп, І. Т., Сеньковський, Ю. М., Гаєвська, Ю. П. (2004). Біогенні вуглецьвмісні силіцити баррем-альбу і олігоцену Українських Карпат – свідчення океанічних безкисневих подій. Частина 2. Палеоокеанографічні умови кремненагромадження. *Геологія і геохімія горючих копалин*, 2, 95–107.
- Попп, І. Т., Сеньковський, Ю. М., Гаєвська, Ю. П., Семенюк, М. В. (2004). Геолого-палеоокеанографічні і геохімічні аспекти літогенезу еоцен-олігенових відкладів Українських Карпат (у контексті проблеми “oceanic anoxic events”). *Геологія і геохімія горючих копалин*, 1, 41–56.
- Розанов, А. Г., Волков, И. И., Соколов, В. С. и др. (1976). Окислительно-восстановительные процессы в осадках Калифорнийского залива и прилегающей части Тихого океана. В *Биогеохимия диагенеза осадков океана* (с. 96–135). Москва: Наука.
- Сеньковський, Ю. М., Григорчук, К. Г., Колтун, Ю. В., Гнідець, В. П., Радковець, Н. Я. (2018). *Літогенез осадових комплексів океану Тетіс. Карпато-Чорноморський сегмент*. Київ: Наукова думка.
- Сеньковський, Ю. М., Колтун, Ю. В., Григорчук, К. Г., Гнідець, В. П., Попп, І. Т., Радковець, Н. Я. (2012). *Безкисневі події океану Тетіс*. Київ: Наукова думка.
- Сеньковський, Ю. М., Попп, І. Т., Мороз, П. В. (2001). Геохімічні умови утворення сульфідно-кременисто-карбонатних конкрецій у бітумінозних нижньокрейдових і олігенових відкладах Українських Карпат. *Праці Наукового товариства ім. Шевченка. Геологічний збірник*, 5, 71–76.
- Тищенко, П. Я., Павлова, Г. Ю., Зюсс, Е. и др. (2001). Щелочной резерв поровых вод Охотского моря в местах выделения метана. *Геохимия*, 6, 658–664.
- Холодов, Н. М., Недумов, Р. И. (1991). О геохимических критериях появления сероводородного заражения в водах древних водоемов. *Известия АН СССР, сер. геологическая*, 12, 74–82.
- Koltun, Y. V. (1993). Source rock potential of the black shale formations of the Ukrainian Carpathians. *Acta Geologica Hungarica*, 3 (36), 251–261.
- Olszewska, B., & Szydło, A. (2017). Environmental stress in the northern Tethys during the Paleogene: a review of foraminiferal and geochemical records from the Polish Outer Carpathians. *Geological Quarterly*, 3 (61), 682–695.
- Pearson, P. N., McMillan, I. K., Wade, B. S., Jones, T. D., Coxall, H. K., Bown, P. R., & Lear, C. H. (2008). Extinction and environmental change across the Eocene-Oligocene boundary in Tanzania. *Geology*, 2 (36), 179–182.
- Schlanger, S. O., & Jenkyns, H. C. (1976). Cretaceous oceanic anoxic events: causes and consequences. *Geologie en Mijnbouw*, 55 (3–4), 179–184.

Стаття надійшла:
30.11.2019

Ihor POPP, Petro MOROZ, Mykhailo SHAPOVALOV

**LITHOLOGICAL-GEOCHEMICAL TYPES OF DEPOSITS
OF CRETACEOUS-PALEOGENE FLYSCH
OF THE UKRAINIAN CARPATHIANS
AND CONDITIONS OF THEIR FORMATION**

The results of lithological, mineralogical and geochemical investigation of Cretaceous-Paleogene flysch deposits of the Ukrainian Carpathians are cited here. There are three main lithological-geochemical types of these deposits which differ in the composition of rock-forming ingredients of biogenic origin (SiO_2 _{biog}, CaCO_3 , C_{org}): grey limestone-clayey-terrigenous (type-I), non-carbonate or low-carbonate-clayey-terrigenous (type-II), and black carbonate-silica-terrigenous-clayey (type-III). The deposits of the first type are attributed to alkaline-oxic (oxic-calcitic), the second – to acid and low-alkaline oxic (oxic with redeposited glauconite), the third – to reducing (siderite, dolomite or ferrodolomite and low-reducing calcitic) and strong by reducing (primary-sulfidic or hydrogen sulfidic) mineralogical-geochemical facies. The forming of the Barremian-Albian (Shypot suite; Spas suite) and Oligocene (Menilite suite; Dusynska suite) organic-rich sediments in the Ukrainian Carpathians we associate with the phase of oceanic anoxic events OAE-1 and OAE-4 in the Carpathian segment of the Tethys, where anoxic reducing environments favoured to fossilization of huge amount of the dispersed organic matter. The structural-fabric features and composition of separate lithological types of silicites and diagenetic concretions of the Lower Cretaceous and Oligocene of the Ukrainian Carpathians show that their sedimentogenesis and diagenesis took place in conditions of strong oxygen deficit. The studied siliceous rocks can be considered as indicators of the anoxic events in the Carpathian segment of Tethys ocean. It is shown, that alkaline-reducing environments which was the most favourable for the diagenetic transformation of sedimentary organic matter in to petroleum hydrocarbons, prevailed in the organic-rich deposits of Oligocene age.

Keywords: sedimentogenesis, diagenesis, silica, carbonate, sulfides, organic matter, mineralogical-geochemical facies, Cretaceous-Paleocene flysch, Ukrainian Carpathians.