

M. P. GABINET, J. M. JURCZAKIEWICZ

CHARAKTERYSTYKA MINERALOGICZNO-GEOCHEMICZNA WARUNKÓW FACJALNYCH TWORZENIA SIĘ SKAŁ SERII MENILITOWEJ WSCHODNICH KARPAT

Минералого-геохимические факторы фациальных условий образования пород
менилитовой серии Восточных Карпат

Mineralogical and geochemical characteristics of facial conditions of deposition of the Menilite series in the Eastern Carpathians

Treść. Autorzy na podstawie przeprowadzonych analiz chemicznych i badań mineralogicznych oznaczyli rozmieszczenie węgla pochodzenia organicznego, zawartość poszczególnych związków żelaza i siarki i ich wzajemne stosunki oraz charakter węglanów w badanych skałach. Na tej podstawie starają się określić warunki facjalne i geochemiczne, w jakich skały powstały.

WSTĘP

W Karpatach Radzieckich skały serii menilitowej rozciągają się na dużej przestrzeni. Większość geologów karpackich zalicza te utwory do dolnego i środkowego oligocenu.

Niniejsze badania przeprowadzone zostały zasadniczo na materiale rdzeniowym pochodzącym z głębokich wierceń w wewnętrznej strefie zapadliska przedkarpackiego w rejonie miejscowości Dolina, a częściowo (dla porównania) na próbkach z odsłonień ze strefy skibowej Karpat wzdłuż rzeki Czeczwa i z innych miejscowości.

W zapadlisku przedkarpackim skały te pokryte są grubą warstwą molasy miocennej i biorą udział w budowie geologicznej wewnętrznej strefy zapadliska. Ze skałami menilitowymi, występującymi w głębi, związane są złoża ropy naftowej. Złoża naftowe Doliny związane są fałdem brachyantyklinalnym, który rozciąga się z północo-zachodu na południo-wschód zgodnie z przebiegiem Karpat. Budowa fałdu jest asymetryczna. Jego północne skrzydło jest strome, obalone i w dolnej części ścięte powierzchnią nasunięcia. Południowo-zachodnie skrzydło fałdu zapada łagodnie. W budowie tego fałdu biorą udział utwory oligocenu reprezentowane przez skały serii menilitowej i warstw polanickich. Fałd ten jest rozbity na trzy bloki przez nasunięcia uskokowe. Strop osadów oligocenu w środkowym bloku leży na głębokości 1570—2140 m, podczas gdy w skrajnych blokach położony jest niżej na głębokości 1900—2345 m. (Dolenko 1957).

Osady serii menilitowej tej części wewnętrznej strefy zapadliska, jak również i w brzeżnej skibie dzielą się na trzy serie: dolną, środkową (lo-

pianiecką) i górną. S. P. Witrik i S. I. Omielczuk (1956) wydzielają w rejonie Doliny na podstawie litologii następujące od dołu ku górze, zespoły skalne w serii menilitowej:

a) Dolna seria menilitowa

1. Poziom krzemionkowy (dolnych „rogowców”) miąższości 10—25 m, składający się z laminowanych czarnych i ciemnobrązowych chalcedonitów przekładanych skrzemionkowanymi marglami i cienkimi przewarstwieniami bitumicznych argilitów.
2. Poziom argilitowy grubości 20—40 m reprezentowany przez czarne, brunatnoczarne i ciemnawoszare bitumiczne cienkopłytowe bezwapniste argilite z rzadkimi wkładkami szarych drobnoziarnistych piaskowców.
3. Poziom piaskowców kliwskich o miąższości 40—90 m.
4. Poziom (drugi) zielonawoszarych argilitów o miąższości 35—90 m. Składa się on z czarnych i ciemnoszarych bitumicznych argilitów łupkowatych, wśród których występują wkładki zielonawoszarych bezwapnistych argilitów.
5. Poziom piaskowcowo-argilitowy o miąższości 50—70 m, złożony z na przemianległych dosyć grubych warstw piaskowców z przerostami czarnych i brunatnoczarnych bitumicznych argilitów łupkowych.
6. Poziom (pierwszy) zielonawoszarych argilitów grubości 25—30 m. Występuje on w stropie niższej serii, reprezentowanej przez czarne bitumiczne argilite łupkowe z wkładkami argilitów zielonoszarych.

Pośród skał dolnej serii menilitowej warstwy piaskowców często wyklinowują się i nierzadko przechodzą w mułowce i argilite. Zmianie ulega również grubość ławic piaskowców, a nawet całych poziomów. W dolnej serii menilitowej dominują bitumiczne argilite łupkowe. Ogólna miąższość tej serii wynosi 230—260 m.

b) Seria środkowa (łopianiecka)

Skały tej serii różnią się od skał dolnej i górnej serii wapnistością i nieco większym zapiaszczeniem. Poza tym argilite różnią się jeszcze zasadniczo ciemnoszarą barwą i słabo zaznaczoną łupkowatością.

W serii łopianieckiej wyróżnia się dwa poziomy:

1. Dolny poziom czarnych piaskowców z detrytusem muszelkowym w spągu. W górnej części poziomu występują między piaskowcami wkładki ciemnoszarych zwiezłych wapnistych argilitów. Miąższość dolnego poziomu wynosi 100—140 m.
2. Górny poziom piaskowcowo-argilitowy. Poziom ten jest wykształcony w postaci przekładanka argilitów ciemnoszarych, czarnych, wapnistych, bitumicznych z szarymi drobnoziarnistymi wapnistymi piaskowcami. Spotyka się tu także cienkie wkładki mułowców. Miąższość górnego poziomu — 30—40 m. Ogólna miąższość serii łopianieckiej wynosi 100—180 m.

c) Seria menilitowa górna

Skład litologiczny tej serii jest bardzo zbliżony do serii menilitowej dolnej. Odnosi się to szczególnie do czarnych i brązowych bitumicznych argilitów łupkowych. Są one najbardziej rozprzestrzenionymi skałami serii górnej (do 70—75%). Argilite te podobnie jak i argilite serii dolnej posiadają strukturę organogeniczno-pelitową i organogeniczno-mułowcową. W serii górnej wyróżnia się trzy poziomy (od dołu do góry).

1. Poziom krzemionkowy (górných „rogowców”). Poziom ten zalega w spągu górnej serii i składa się z przewarstwień czarnych i brązowych wstęgowanych chalcedonolitów. Miąższość chalcedonolitów wy-

nosi 5—10 m. Na chalcedonolitach leżą brązowe bitumiczne łupkowate argility z wkładkami piaskowców i mułowców. Miąższość całego poziomu dolnego 25—30 m.

2. Poziom argilitowy. Składa się on z czarnych, brązowoczarnych i ciemnoszarych bitumiczno-łupkowatych argilitów z nielicznymi wkładkami drobnoziarnistego piaskowca. W dolnej części poziomu występują tufity. Miąższość poziomu — 50—60 m.
3. Poziom piaszczysto-argilitowy. Poziom ten kończy profil serii menilitowej w rejonie Doliny. Jest on reprezentowany przez czarne i brązowoczarne bitumiczne łupkowate argility z wkładkami szarych piaskowców drobnoziarnistych. Miąższość poziomu wynosi 60—90 m. Ogólna miąższość górnej serii menilitowej osiąga 120—150 m.

Na serii menilitowej spoczywają warstwy polanickie, które swoim charakterem litologicznym znacznie różnią się od skał niżej położonych. Warstwy polanickie składają się z szarych i ciemnawoszarych wapnistych argilitów i ilów, które przekładają się z szarymi wapnistymi drobnoziarnistymi piaskowcami. Miąższość warstw polanickich w rejonie Doliny jest bardzo zmienna i osiąga miejscami 1000 m. Celem przeprowadzenia badań facjalno-geochemicznych serii menilitowej pobrano z odwiertów z głębokości 1623—2241 m 80 próbek tych skał. Poza tym dla porównania pobrano 36 próbek argilitów serii menilitowej z odsłoneń w rzece Czeczwa. Wszystkie zebrane próby poddano odpowiednim badaniom chemicznym w pracowni chemicznej Ukr. NIGRI pod kierunkiem J. M. Jurczakiewicza. Z trzech ogniw serii menilitowej, a także z warstw polanickich przebadano głównie dominujące skały — argility i mułowce. Piaskowce badane były jedynie z dolnej serii menilitowej, której skały podobne są pod względem litologicznym do skał serii menilitowej górnej. W tabeli 1 podane jest rozmieszczenie przebadanych próbek skał w profilu stratygraficznym.

Tabela (Таблица) 1

Zestawienie ilości przebadanych próbek skał
Перечень исследованных образцов пород

Nazwa serii Название свит	Piaskowiec Песчаник	Mułowiec Алевролит	Argilit Аргиллит
Warstwy polanickie Поляницкая свита			
1. Dolina, Долина	—	2	6
Warstwy menilitowe górne Верхняя менилитовая свита			
1. Dolina, Долина	—	9	12
2. rz. Czeczwa, р. Чечва	—	—	18
Warstwy menilitowe środkowe Средняя менилитовая свита			
1. Dolina, Долина	—	12	12
2. rz. Czeczwa, р. Чечва	—	—	6
Warstwy menilitowe dolne Нижняя менилитовая свита			
1. Dolina, Долина	10	5	13
2. rz. Czeczwa, р. Чечва	—	—	12

METODY BADAŃ

Przygotowanie i analiza ekstraktów kwasowych ze skał przeprowadzone były w następujący sposób: naważkę skały traktowano 5-procentowym kwasem solnym i gotowano w kolbie z chłodnicą zwrotną w strumieniu CO_2 w przeciągu 20 minut. Nerozpuszczalną pozostałość odsączano w strumieniu CO_2 do kolby miarowej przez sączeek wysuszony do stałej wagi w temperaturze 105° , po czym sączeek z osadem suszono w temperaturze $105\text{--}110^\circ$ do ustalenia się wagi. W przesączu oznaczano: SiO_2 , R_2O_3 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 (z różnicy), MnO , CaO , MgO , P_2O_5 . Żelazo dwuwartościowe oznaczono w części przesączu miareczkowaniem 0,05 N. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ z kwasem fenylo-antranilowym jako wskaźnikiem.

Zawartość sumaryczną rozpuszczalnego żelaza określono w części przesączu po zredukowaniu żelaza chlorkiem cyny miareczkowaniem 0,05 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Z różnicy wyliczano ilość żelaza trójwartościowego.

Żelazo całkowite oznaczano z osobnej naważki stopionej z sodą zwykłymi metodami analizy chemicznej. W poszczególnych naważkach określano:

1. H_2O — wysuszaniem skały do wagi stałej przy $105\text{--}110^\circ$,
2. CO_2 — metodą wagową wg Freseniusa,
3. Siarkę siarczanową i siarkę piritową. Naważka skały zadawana była dwukrotnie 5-procentowym roztworem kwasu solnego i gotowana w przeciągu 20 minut. Przezroczysty roztwór odsączano, pozostałość nierozpuszczalną odsączano i starannie przepłukiwano. W przesączu po wytrąceniu SiO_2 i R_2O_3 oznaczono siarkę siarczanową przez wytrącenie SO_4 chlorkiem baru. Pozostałość przenoszono ilościowo z sączeeka do parowniczki i odparowywano do sucha. Suchą pozostałość trzykrotnie traktowano mieszaniną stężonych kwasów solnego i azotowego (1 : 3), po czym traktowano 10-procentowym kwasem solnym i odsączano. W przesączu po usunięciu SiO_2 i R_2O_3 wytrącono SO_4 chlorkiem baru.

Otrzymana w ten sposób ilość siarki stanowi sumę siarki piritowej, pierwiastkowej i siarki związków organicznych. Sprawdzenie szeregu próbek na zawartość siarki pierwiastkowej metodą ekstrahowania chloroformem i acetonem, a następnie spiekaniem wyekstrahowanej skały z mieszaną Eschka wykazało, że zawartość siarki pierwiastkowej i siarki związków organicznych nie przekracza setnej części procentu, co w naszym wypadku zasadniczo nie zmienia wskaźnika zawartości siarki piritowej. Wobec tego poprzestaliśmy na oznaczeniu siarki piritowej powyżej podaną metodą, to znaczy traktowaniem mieszaniną kwasów solnego i azotowego.

4. Oznaczenie siarki siarczkowej (z siarczków rozkładanych przez rozcieńczony kwas solny) przeprowadzone było metodą E. A. Ostroumowa (Ponomarew 1951).

Oznaczenie węgla organicznego przeprowadzono spalaniem odwęglonej skały w strumieniu tlenu przy temperaturze około 1000° (Ponomarew 1951). Substancje humusowe oznaczane były w pracowni organicznej Ukr. NIGRI przez inżyniera chemika T. G. Sokółową.

ROZMIESZCZENIE WĘGLA ORGANICZNEGO W ZBADANYCH SKAŁACH

Jedną z cech wyróżniających skały serii menilitowej jest zwiększona zawartość w ich składzie silnie rozdrobnionych substancji organicznych. Szczególnie dużą zawartością odznaczają się czarne, brunatnoczarne i bru-

natne argility bitumiczne dolnej i górnej serii menilitowej. W skałach tych ilość substancji organicznych waha się w granicach 3 — 16%. Tymczasem wg F. Clarka (1924) przeciętna zawartość $C_{org.}$ w łupkach ilastych (argilitach) wynosi 0,94%, w wapieniach — 0,104% i w piaskowcach — 0,05%.

W zbadanych próbkach skał serii menilitowej najwyższa przeciętna zawartość węgla organicznego — C (patrz tab. 2) charakteryzuje argility dolnej serii — 7,83%, podczas gdy tymczasem w argilitach środkowej serii stanowi ona 2,93%, a w argilitach górnej serii — 4,38%. W mułowcach zawartość $C_{org.}$ jest znacznie mniejsza niż w argilitach i stanowi odpowiednio 2,04 — 3,32%, a w piaskowcach dolnej serii tylko 1,73%.

W ten sposób z przytoczonych danych przeciętnej zawartości $C_{org.}$ w skałach menilitowych wynika, że zawartość $C_{org.}$ znacznie przewyższa ilości clarkowe i tym samym stawia te skały w szeregu utworów osadowych silnie wzbogaconych w substancje organiczne.

Jeśli założyć, że podstawowa masa silnie rozdrobnionych substancji organicznych w skałach zawdzięcza swoje pochodzenie rozwojowi w zbiorniku fitoplanktonu, to, jak to zauważył W. W. Weber, a następnie N. M. Strachow (1959), rozmieszczenie $C_{org.}$ powinno występować ściśle wg schematu: minimum $C_{org.}$ w piaskach, większa ilość w mułowcach i maksimum w argilitach.

Zupełnie inaczej przedstawia się — wg N. M. Strachowa — rozmieszczenie $C_{org.}$ w tych zbiornikach wodnych (przeważnie niewielkich), gdzie w nagromadzaniu się w osadach substancji organicznych widoczny udział przyjmuje flora denna. Wtedy zawartość $C_{org.}$ nie odpowiada powyższemu schematowi, staje się zróżniczkowana, wykazując często wysokie zawartości w piaskach, a niskie w osadach ilastych.

Uzyskane dane co do rozmieszczenia $C_{org.}$ w osadach basenu menilitowego ściśle odpowiadają przytoczonemu schematowi. W skałach tych ilość $C_{org.}$ wzrasta od osadów piaszczystych do ilastych. Tym samym potwierdza się, że główna masa silnie rozdrobnionej substancji organicznej zawdzięcza swoje pochodzenie wielkiemu rozwojowi fytoorganizmów planktonicznych. Dzięki małym wymiarom i niewielkiemu ciężarowi właściwemu główna masa tych organizmów osadzała się po obumarciu na dnie basenu, zasadniczo razem z ilastym materiałem pelitowym. Najwidoczniej, tylko zdolność fitoplanktonu do szybkiego rozwoju i płytkość basenu stanowiły podstawowe warunki nagromadzania się w osadzie takich wielkich ilości substancji organicznych.

ZAWARTOŚĆ POSZCZEGÓLNYCH FORM ŻELAZA I SIARKI

W osadzie, w którym na równi z materiałem terrygenicznym gromadzi się substancja organiczna, wytwarza się określone środowisko geochemiczne, zmieniające charakter składowej mineralnej tego osadu. Równocześnie z innymi przemianami środowisko to sprzyjało tworzeniu się w nim trwałych, ściśle określonych nowych związków mineralnych.

Wpływ środowiska na skład mineralny osadu mógł się przejawiać w rozmaitej formie, przy czym potencjał utleniająco-redukcyjny wpływał przede wszystkim na związki mineralne, w których skład wchodziły pierwiastki o zmiennej wartościowości. Te ostatnie zachowują się w środowisku redukcyjnym w najniższej wartościowości, w utleniającym zaś — odwrotnie. Do pierwiastków, które się najczęściej napotyka w osadzie, należą: żelazo, siarka, mangan, wanad i inne. Występują one w osa-

Formy żelaza i siarki w warstwach
Формы железа и серы в олигоценowych

Nazwa serii i skał	Zawartość form siarki w skale w %		Zawartość w skale form żelaza reaktywnego rozpuszczalnego w kwasie w %			
	siarcz-kowa	piry-towa	Fe ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺ krzem.	Fe ⁺⁺ węgl.	Fe ⁺⁺ pir.
Название свит и пород	Формы серы в % на породу		Формы реакционно-способного (кислотно-растворимого) железа в % на породу			
	суль-фатн.	пиритная	Fe ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺ сил.	Fe ⁺⁺ карб.	Fe ⁺⁺ пир.
Polanicka, Поляницкая						
a) mułowce, алевролиты	0,05	0,36	0,03	0,05	1,79	0,32
b) argility, аргиллиты	0,08	0,73	0,027	1,24	0,89	0,64
Menilitowa górna, Верхняя менилитовая						
a) mułowce, алевролиты	0,01	1,49	0,01	0,37	0,67	1,31
b) argility, аргиллиты	0,08	1,99	0,02	0,88	0,26	1,75
Menilitowa środkowa, Средняя менилитовая						
a) mułowce, алевролиты	0,042	1,58	0,012	0,32	0,72	1,29
b) argility, аргиллиты	0,044	1,70	0,016	0,35	0,13	1,41
Menilitowa dolna, Нижняя менилитовая						
a) piaskowce, песчаники	0,06	0,95	0,09	0,31	0,25	0,83
b) mułowce, алевролиты	0,026	1,08	0,02	0,20	0,99	1,15
c) argility, аргиллиты	0,06	2,19	0,03	0,36	0,06	1,91

dzie w tej lub innej formie i w różnym stopniu utlenienia, w zależności od charakteru środowiska. Siarka np. może być w rozmaitej postaci poczynając od krańcowej utlenionej formy siarki siarczanowej S^{+6} aż do najbardziej zredukowanej — siarki siarczkowej S^{-2} . Żelazo może się znajdować w formie trójwartościowej Fe^{+3} i dwuwartościowej — Fe^{+2} (piryt, markazyt, leptochloryt itd.). Siarka i żelazo jako pierwiastki o zmiennej wartościowości reagują specjalnie na zmiany równowagi utleniająco-redukcyjnej w osadach dennych w różnych okresach ich rozwoju.

Jak wykazały prace I. I. R o m m a (1950), S. W. P o d o l s k i e j i K. P. R o d i o n o w e j (1954) stosunek Fe^{+2} do Fe^{+3} w skałach osadowych można uważać za wskaźnik geochemiczny warunków utleniająco-redukcyjnych.

Tworzenie się w osadzie zawierającym substancję organiczną minerałów żelaza dwuwartościowego — piritu, markazytu, syderytu, ankerytu, szamozytu i innych, uzależnione jest od warunków środowiska anaerobowego (beztlenowego) i warunków fizyko-geograficznych basenu, w którym się utworzyły te osady. Istnieje określony związek między tworzeniem się w osadzie węglanów i siarczków żelaza z jednej strony, a substancją organiczną z drugiej. W jednych przypadkach np. na równi z pirytem tworzy się w osadzie syderyt, w innych — tylko pirit. Dla tworzenia się

Tabela (Таблица) 2

oligocenijskich Przykarpacia
отложения Прикарпаття

Zawartość względna żelaza dwuwartościo- wego względem su- my Fe			% zawar- tości że- laza cał- kowitego w skale	% reak- tywnego Fe do całkowi- tego	% zawartości w skale węglu substancji or- ganicznej			Fe pir"	Fe ²⁺ + + Fe ³⁺ krz + + Fe ³⁺ węgl + + Fe ³⁺ pir.
Fe ²⁺ krzem.	Fe ²⁺ węgl.	Fe ²⁺ pir.			Corg. zuż.	Corg. poz.	Corg. pocz.		
Относительное со- держание закисных форм Fe от их суммы			% содер- жания Fe вало- вого в породе	% реакц. способ- ного Fe от вало- вого	% содержания угле- рода органического вещества в породе			Fe пир.	Fe ²⁺ + + Fe ³⁺ C + + Fe ³⁺ K + + Fe ³⁺ P
Fe ²⁺ сил.	Fe ²⁺ карб.	Fe ²⁺ пир.			С орг. израсх.	С орг. остат.	С орг. перво- нач.		
2,31	82,87	14,82	3,83	56,6	0,68	1,41	2,09	0,22	1,04
44,77	32,13	23,10	4,54	63,30	0,77	1,51	2,86	0,42	1,23
15,74	28,51	55,75	4,25	54,37	1,31	3,32	4,64	0,40	0,50
30,45	9,00	60,55	4,72	61,43	1,64	4,38	6,03	0,40	0,48
13,73	30,90	55,37	4,28	55,93	1,49	2,04	3,53	0,63	0,66
18,52	6,68	74,60	3,65	58,35	1,39	2,93	4,32	0,48	0,44
22,5	18,1	59,5	2,96	50,00	0,82	1,73	2,55	0,47	0,58
8,55	42,31	49,15	4,04	55,10	1,26	3,05	4,31	0,38	0,54
15,45	2,58	81,97	4,74	52,81	1,76	7,83	9,59	0,25	0,24

pirytu konieczna jest obecność środowiska redukującego, umożliwiającego powstawanie siarkowodoru i jego związków, gdy natomiast syderyt tworzy się w warunkach częściowego utlenienia substancji organicznej i charakteryzuje fazę przejściową od środowiska anaeorobowego do środowiska ze słabym dostępem tlenu. Wynika stąd, że ponieważ piryt jest produktem bardziej redukującego środowiska w porównaniu z warunkami tworzenia się syderytu, to stosunek żelaza pirytowego do żelaza syderytowego może służyć jako wskaźnik zredukowania substancji.

Wychodząc z założenia, że przy badaniu problemów powstania ropy naftowej zasadniczym zagadnieniem staje się wykrycie środowiska redukującego w stosunku do substancji organicznej — L. A. Gulajewa (1956) stwierdziła drogą porównania normalnych potencjałów utleniająco-redukcyjnych układów odwracalnych, utworzonych przez związki żelaza i siarki z potencjałami układu szeregu związków organicznych, że środowisko redukcyjne w stosunku do substancji organicznej powinno mieć wyraźnie ujemny potencjał utleniająco-redukcyjny. Dowodem takich niskich potencjałów jest utworzenie się siarkowodoru i jego związków — pirytu, markazytu i innych siarczków, tworzących się w rezultacie redukcji siarczanów. Natomiast w minerałach typu syderytu i szamozytu żelazo dwuwartościowe powstaje na skutek redukcji osadzających się

w zbiorniku wodorotlenków żelaza przez substancję organiczną, która się oczywiście w tym procesie nie redukuje, ale utlenia. Należy tu dodać, iż zawartość siarki siarczkowej i rozpuszczalnego w słabym roztworze kwasu solnego żelaza powinna być rozpatrywana łącznie z typem litologicznym skały oraz z substancją organiczną, jako głównym czynnikiem wywołującym przebieg procesów redukcyjnych. Piaskowce, osadzając się w środowisku bardziej ruchliwym i przewietrzonym, zawierają mniej substancji organicznych i dlatego intensywność procesów redukcyjnych jest w nich słabsza.

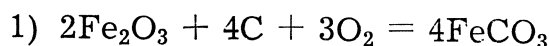
Osady ilaste zawierają często największe ilości substancji organicznych; w związku z tym intensywność procesów redukcyjnych jest najsilniejsza i dlatego mogą powstawać w nich największe ilości piritu.

Celem ustalenia pojemności procesu redukującego, tj. straty substancji organicznej na redukcję siarki i żelaza, i celem wyjaśnienia innych warunków geochemicznych nagromadzenia się osadów w zbiorniku menilitowym rozpatrujemy za przykładem N. M. Strachowa (1959) bilans autogeniczno-mineralogicznych form żelaza. Ogólny bilans form żelaza w każdej skale osadowej przedstawia N. M. Strachow następująco:

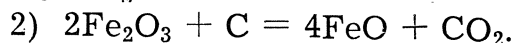
$$Fe_{całk.} = Fe_{pir.} + Fe_{wzgl.} + Fe_{krzem.} + Fe_{utl.} + Fe_{klast.}$$

W pracy swojej wysuwa N. M. Strachow szereg tez popartych materiałem faktycznym, które pozwalają na bliższe podejście do ilościowej oceny warunków redukcyjnych i wyjaśnienie paragenezy minerałów żelazistych jak również i warunków facjalnych tworzenia się osadów.

Celem ustalenia związku poszczególnych form siarki i żelaza z zawartością substancji organicznej zachowanej w osadach wyjściowych wykonaliśmy obliczenia zużytych substancji organicznych stosownie do poniższych reakcji. Obliczenia te pozwolą nam ocenić, choćby w przybliżeniu, ilości substancji organicznych, które zużyte zostały na redukcję związków żelaza, a tym samym oznaczyć w przybliżeniu ilość wyjściowej substancji organicznej, znajdującej się w osadzie na początku redukcji wyjściowych wodorotlenków żelaza:



na każdą jednostkę wagi Fe dla przekształcenia jej w $FeCO_3$ należy zużyć 0,22 jednostki wagowej $C_{org.}$.



Na jednostkę wagi Fe przypada 0,05 jednostek wagowych $C_{org.}$. Dla przekształcenia Fe i SO_4 w FeS przebiegającego według reakcji: a) analogicznie do reakcji 2 i według reakcji b) $SO_4^{''} + 2CS^{''} + 2CO_2$ zużywa się 0,90 jednostek wagowych $C_{org.}$ na jedną jednostkę wagi żelaza piritowego.

W tabeli 2 podano zawartość $C_{org.}$ z podziałem na: a) $C_{org.}$ zużyty na zredukowanie żelaza i siarki ($C_{org.}$ zużyty), b) $C_{org.}$ oznaczony analitycznie ($C_{org.}$ pozost.), c) $C_{org.}$ wyjściowy, stanowiący sumę $C_{org.}$ zużytego + $C_{org.}$ pozostałego ($C_{org.}$ początkowego).

Ze względu na to, że osady morskie przy stosunkowo niewysokiej pozostałej, to jest bezpośrednio oznaczonej w skale, substancji organicznej ($C_{org.}$ pozost.) zawierają znaczne ilości żelaza piritowego, podczas gdy osady słodkowodne na odwrót, przy znacznej ilości substancji organicznej zawierają znikome ilości żelaza piritowego — N. M. Strachow uważa, że na podstawie stosunku $\frac{Fe_{pir.}}{C_{org. pozost.}}$ — można rozróżnić osady morskie

od słodkowodnych osadów jeziornych. Według N. M. Strachowa w skałach morskich stosunki te wahają się od 0,2 do 2,0, zazwyczaj jednak utrzymują się w zakresie 0,5 — 0,8.

W skałach pochodzenia słodkowodno-jeziornego stosunek ten jest o rząd niższy i utrzymuje się w zakresie 0,03 — 0,06. W skałach serii menilitowej stosunek $\frac{\text{Fe}_{\text{pir.}}}{\text{C}_{\text{org. pozost.}}}$ waha się w zakresie: dla argilitów 0,25—0,48, dla mułowców — 0,28 — 0,63 i dla piaskowców — 0,47. Mniej więcej takie same wielkości charakteryzują i serię polanicką. Wynika z tego, że we wszystkich przebadanych przez nas skałach stosunek $\frac{\text{Fe}_{\text{pir.}}}{\text{C}_{\text{org. pozost.}}}$ jest typowy dla osadów morskich.

W tej samej tablicy podano wyniki oznaczeń poszczególnych form siarki i żelaza w skałach serii menilitowej. W tablicy podana jest zawartość procentowa w skałach $\text{Fe}_{\text{utlen.}}$, $\text{Fe}_{\text{krzem.}}$, $\text{Fe}_{\text{węgl.}}$, $\text{Fe}_{\text{pir.}}$ oraz sumy form dwuwartościowych.

Oznaczenie Fe wykonano na ekstraktach otrzymanych działaniem na próbkę kwasem solnym. W roztworach tych oznaczono również CaO , MgO i CO_2 . Wyniki analizy przeliczono na węglany wapnia, magnezu i żelaza. Ilość FeO (rozpuszczonego) nie związanego z CO_2 oznaczono jako żelazo dwuwartościowe glinokrzemianów ($\text{Fe}_{\text{krzem.}}$).

Należy zaznaczyć, iż niemożliwe jest dokładne rozdzielenie żelaza węglanowego i krzemianowego, dlatego dane przytoczone dla tych dwóch form żelaza nie mogą być wystarczająco ścisłe.

Oznaczenia przeprowadzone na próbkach skał z serii menilitowej wykazały, że szczególnie w argilitach zawartość tlenku żelazowego jest znikoma (0,01 — 0,03%). Natomiast w piaskowcach glaukonitowych zawartość tlenku żelazowego zwiększa się do 0,1 — 0,2% i dlatego średnia ilość tlenku żelaza w serii menilitowej dochodzi do 0,09%. Obecność glaukonitu w piaskowcach zwiększa w nich również ilość żelaza krzemianowego do poziomu zawartości jego w argilitach i mułowcach.

Zawartość żelaza węglanowego w skałach menilitowych jest bardzo niska. W argilitach np. ilość żelaza węglanowego jest znikomo mała, a w wielu próbkach brak go nawet zupełnie. W argilitach dolnej serii menilitowej średnia zawartość $\text{Fe}_{\text{węgl.}}$ wynosi 0,06%, w argilitach serii środkowej — 0,13%, a w argilitach górnej serii — 0,26%. Stosunkowo większą zawartością $\text{Fe}_{\text{węgl.}}$ odznaczają się argility serii polanickiej (0,89%).

W porównaniu z argilitami mułowce odznaczają się nieco większą zawartością $\text{Fe}_{\text{węgl.}}$. Przeciętna zawartość jego waha się w nich od 0,67 do 0,99%, natomiast w osadach piaszczystych zawartość ta zmniejsza się znowu do 0,25% dzięki silniejszemu ich przewietrzaniu.

Badania mikroskopowe wykazują, że napotymane argility węglanowe zawierają zasadniczo węglan wapnia i nieliczne drobne ziarna dolomitu żelazistego, ankerytu, zaś prawie nie zawierają drobnych pojedynczych ziarn syderytu.

W mułowcach i piaskowcach o lepszemu węglanowym i węglanowo-ilastym domieszka węglanowa złożona jest również głównie z CaCO_3 , ale częściej spotykamy w niej pojedyncze drobne ziarna dolomitu żelazistego i ankerytu. Rzadziej spotyka się mułowce i piaskowce, w których znaczna część lepszemu węglanowego złożona jest z dolomitu żelazistego, a tylko niekiedy obserwuje się drobne ziarna syderytu.

Zawartość $\text{Fe}_{\text{krzem.}}$ w seriach menilitowych jest ogólnie biorąc znikoma, podobnie jak i zawartość $\text{Fe}_{\text{węgl.}}$. Jednakże w argilitach średnia prze-

ciętna zawartość $F\ddot{e}_{krzem.}$ jest nieco większa od średniej zawartości $F\ddot{e}_{wegl.}$. Np. w argilitach dolnej i środkowej serii średnia zawartość $F\ddot{e}_{krzem.}$ waha się w granicach 0,35 — 0,36%, a w argilitach serii górnej wynosi 0,88%. W argilitach serii polanickiej zawartość $F\ddot{e}_{krzem.}$ zwiększa się do 1,24%. W mułowcach i piaskowcach ilość żelaza krzemianowego jest mniej więcej taka sama jak w argilitach lub nawet mniejsza (0,20 — 0,37%).

W odróżnieniu od małych lub bardzo małych zawartości dwóch opisanych form żelaza dwuwartościowego skały menilitowe zawierają zwiększoną ilość $F\ddot{e}_{pir.}$, która wyraźnie przeważa w bilansie reaktywnych form dwuwartościowych, stanowiąc w argilitach 61 — 82%, przy czym w argilitach dolnej i górnej serii bezwzględna zawartość $F\ddot{e}_{pir.}$ jest najwyższa (skały tych serii są pod względem litologicznym podobne) — 1,75 — 1,90%, podczas gdy w argilitach środkowej serii ilości te są mniejsze i wynoszą 1,41%. Nieco mniejszą przeciętną zawartość $F\ddot{e}_{pir.}$ wykazują mułowce — 1,15 — 1,31% i piaskowce — 0,83%. Charakterystyczne jest, że zarówno względna, jak i bezwzględna zawartość żelaza pirytowego w warstwach polanickich jest znacznie obniżona, stanowiąc w bilansie dwuwartościowych reaktywnych form żelaza zaledwie 22% w argilitach i 15% w mułowcach.

Zdaniem N.M. Strachowa (1955) bardzo charakterystycznym wskaźnikiem facji pirytovej jest stosunek ilości reaktywnego żelaza do pierwotnej zawartości w osadzie substancji organicznej. Im mniejsza jest mianowicie wartość tego stosunku, tym silniej zaznacza się przesunięcie ku facji syderytovej, a następnie pirytovej. Wartości tego stosunku dla skał menilitowych wynoszą w argilitach bitumicznych 0,24 — 0,48, w mułowcach i piaskowcach — 0,50 — 0,66. Dowodzi to, że przesunięcie w stronę facji pirytovej najwyraźniej zaznacza się w bitumicznych argilitach serii menilitowej; natomiast w warstwach polanickich stosunek ten przybiera znacznie wyższą wartość, wahając się w granicach 1,04 — 1,28, co z kolei jest niedostatecznym wskaźnikiem dla facji pirytovej.

Rozpatrując wyniki badań zawartości poszczególnych form siarki, żelaza i węgla organicznego (tab. 2) można wywnioskować, że skały ilaste serii menilitowej tworzyły się w środowisku redukcyjnym lub nawet silnie redukcyjnym. Świadczy o tym prawie zupełny brak w nich reaktywnego żelaza trójwartościowego i siarki siarczanowej oraz wysoka zawartość zarówno w absolutnych, jak i względnych ilościach żelaza pirytowego i siarki pirytovej.

Z tabeli 2 widać, że procent zużytkowanej substancji organicznej ($C_{org.ost.}$) waha się w argilitach od 18,0 do 32,2. Tak więc około 70% substancji organicznej zachowało się w skale. Taka ilość substancji organicznej mogła oczywiście zachować się jedynie w środowisku redukującym w stosunku do substancji organicznej.

Jak już zaznaczono na początku, zgodnie z twierdzeniem L. A. Gulajewej (1956) środowisko redukujące powinno się odznaczać wyraźnie ujemnym potencjałem utleniająco-redukcyjnym, którego wskaźnikiem jest obecność w skale siarkowodoru i siarczków. Związki te, a w szczególności piryt, znajdujemy w skałach, i to w bardzo dużych ilościach. I tak np. wyniki oznaczania siarki i żelaza pirytowego wskazują, że zawartość pirytu w argilitach osiąga 4,1%, a w poszczególnych warstwach — do 5,90%.

Niewielkie ilości węglanów żelaza dwuwartościowego są zasadniczo charakterystyczne dla piaskowców i mułowców i reprezentowane przez dolomit żelazisty i ankeryt. Oznacza to, że żelazo dwuwartościowe podstawia

izomorficznie magnez w dolomicie. Pojedyncze ziarna syderytu spotyka się w nich bardzo rzadko.

Zdaniem N. M. Strachowa podczas diagenety w formy autogeniczno-mineralogiczne przekształca się jedynie żelazo osadzone na dnie w postaci $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, niezależnie od tego, czy wodorotlenek ten dostarczony był wraz z mechaniczną zawiesiną terrigeniczną, czy też wytrącił się w zbiorniku jako osad chemiczny. Wychodząc z tego założenia autor ten uważa, że stosunek żelaza okruchowego do reaktywnego pozwala na wnioskowanie o charakterze rzeźby obszaru zlewni zbiornika. Np. im obszar zlewni zbiornika jest wyższy i bardziej rozczłonkowany, tym większy jest udział żelaza okruchowego w bilansie mineralogicznych form żelaza. Otrzymane przez nas dane wykazują, że reaktywne formy żelaza przeważają nieznacznie nad żelazem okruchowym. Zgodnie z naszymi danymi ilość żelaza reaktywnego w argilitach prawidłowo wzrasta poczynając od utworów dolnomenilitowych po polanickie włącznie. Można stąd wnioskować, że rzeźba zlewni zbiornika stawiała się z czasem mniej rozczłonkowana.

Autogeniczno-mineralogiczne formy żelaza zostały przez nas zbadane także i w próbkach argilitów serii menilitowej, pobieranych z odsłoneń nad rzeką Czezwą. Z wyniku tych badań podanych w tabeli 3 widać, że wszystkie próbki bitumicznych argilitów serii menilitowej pobrane z odsłoneń wykazują zwiększoną ilość żelaza trójwartościowego w stosunku do próbek otrzymanych z odwiertów.

W próbkach skał menilitowych z rdzeni zawartość rozpuszczalnego Fe nie przewyższa setnej części procentu, a w wielu próbkach brak go zupełnie, natomiast w próbkach argilitów z odsłoneń serii dolnej i górnej stanowi ono przeciętnie 0,52—0,62%, dla argilitów zaś serii środkowej — 0,15%. Argility z odsłoneń zawierają także zwiększone ilości siarczanów. Np. w serii dolnej i górnej przeciętna zawartość siarki siarczanowej osiąga 0,12—0,14%, serii środkowej zaś — 0,08% (patrz tabela 3).

Równocześnie wszystkie próbki z odsłoneń różnią się od próbek z odwiertów niższą zawartością żelaza pirytoowego (0,60—1,06%). W bilansie autogenicznych form żelaza zawartości te wahają się przeciętnie od 26,35 do 43,90%, gdy natomiast w argilitach z odwiertów ilość żelaza pirytoowego przekracza 50% i osiąga 82%. W bitumicznych argilitach z odsłoneń prawie zawsze można wykryć substancje humusowe, w próbkach zaś z odwiertów w przygniatającej ilości przypadków substancji tych nie stwierdzono. Wszystko to świadczy o tym, że w warunkach powierzchniowych żelazo dwuwartościowe, siarczki, jak również drobno rozproszone substancje organiczne w tych skałach ulegają znacznemu rozkładowi wskutek procesów utleniania i dlatego dane te nie mogą być wykorzystane jako wskaźniki warunków facjalno-geochemicznych tworzenia się powyższych osadów.

WĘGLANY OLIGOCENSKICH SKAŁ PRZEDKARPACIA

Jedną z cech charakterystycznych skał menilitowych jest bardzo niska węglanowość skał dolnej i górnej serii zwiększona w skałach serii środkowej. Jeszcze większą zawartością węglanów wyróżniają się warstwy polanickie. Węglanowość skał oligocenских polega na obecności drobnopełitycznego kalcytu, dolomitu i ankerytu. Formy występowania węglanów w tych skałach są rozmaite. Np. pośród skał niewęglanowych i mało wę-

Formy żelaza i siarki w bitumicznych
Формы железа и серы в битуминозных аргиллитах

Nazwa serii i skał	Zawartość składników w %				
	Formy żelaza reaktywnego			Formy siarki	
	Fe ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺ pir.	S siarcz.	S pir.
Название свит и пород	Содержание компонентов в %				
	Формы реакционноспособного железа			Формы серы	
	Fe ⁺⁺⁺	Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺ пир.	S сульфат.	S пир.
Menilitowa górna, Верхняя менилитовая argility, аргиллиты	0,62	0,71	0,60	0,12	0,69
Menilitowa środkowa, Средняя менилитовая argility, аргиллиты	0,15	0,84	0,66	0,08	0,78
Menilitowa dolna, Нижняя менилитовая argility, аргиллиты	0,52	0,81	1,06	0,14	1,21

glanowych serii menilitowej górnej i dolnej główna zawartość węglanów tworzy skupienia soczewkowate, bochenkowate, spłaszczone lub owalne, powstałe ze złożonych węglanów wapnia, magnezu i żelaza, rzadziej zaś z węglanów wapnia z domieszką dolomitu.

Węglany w stanie rozproszonym związane są w skałach tych dwóch serii zasadniczo z mułowcami i piaskowcami, gdy natomiast w bitumicznych argilitach (skały dominujące) brak ich zupełnie lub ilości są nieznaczne. Jedynie w górnej serii menilitowej spotyka się wkładki argilitów bitumicznych z wydatną zawartością węglanów.

W środkowej serii menilitowej węglany znajdują się w formie rozproszonej, rzadziej zaś w postaci skupień. Zasadniczo charakteryzują je drobnokrystaliczny kalcyt i dolomit z niewielką zawartością żelaza dwuwartościowego, zastępującego izomorficznie magnez. W warstwach polanicznych węglany występują zasadniczo w podobny sposób. Węglany rozproszone stanowią niewielką bądź znaczną domieszkę materiału okruchowego lub ilastego. W skałach ilastych cząstki węglanowo-pelitowe rozproszone są dyfuzyjnie w całej skale albo też spotyka się je w postaci poszczególnych ziarn lub drobnych kryształków. W mułowcach i piaskowcach pelityczne węglany, nieraz z domieszką materiału ilastego, tworzą lepsze skały. Kiedy indziej węglany wypełniają pory lub zastępują ziarna innych minerałów. W lepiszczu piaskowców i mułowców często zdarzają się piękne kryształy węglanu wapnia albo dolomitu. Zarówno w skałach ilastych, jak i w piaszczystych serii menilitowej znaczna część węglanowości bywa spowodowana obecnością skorupki wapiennych (otwornic, drobnych okruchów małżów itd.). Okruchy skorupki mięczaków spotyka się szczególnie często w środkowej serii menilitowej.

W tabeli 4 podane są średnie wyniki analiz chemicznych rozproszonej substancji węglanowej. Z danych tych widać, że argility dolnej i gór-

Tabela (Таблица) 3

argilitach serii menilitowej (z odsłoneń)

менилитовой серии (из обнажений)

% zawartości substancji org.	% zawartości kwasów humusowych	% względem sumy S siarcz. siarki + S pir.		% względem sumy $Fe^{+++} + Fe^{++} = Fe_{pir.}$		
		S siarcz.	S pir.	Fe^{+++}	Fe^{++}	Fe^{++} pir.
% содержания органического вещества	% содержания гуминовых кислот	% от суммы S сульфат + S пиритная		% от суммы $Fe^{+++} + Fe^{++} + Fe^{++}$ пир.		
		S сульфат.	S пиритная	Fe^{+++}	Fe^{++}	Fe^{++} пир.
4,41	0,44	26,34	74,22	37,09	36,86	26,35
2,13	отс. или следы	7,13	92,87	9,59	48,12	43,90
7,06	0,44	15,86	84,14	25,32	34,20	40,51

nej serii menilitowej posiadają najniższą przeciętną zawartość węglanów (2,30—4,09%). Zasadniczo jest ona reprezentowana w argilitach serii dolnej przez węglan wapnia, a w argilitach serii górnej przez węglan wapnia i dolomit żelazisty.

Mułowce i piaskowce obu serii posiadają prawie taką samą węglanowość. Argility serii górnej wykazują nieco większą węglanowość niż argility serii dolnej, w mułowcach natomiast sprawa przedstawia się odwrotnie. Oprócz tego w mułowcach i piaskowcach jest więcej — $FeCO_3 = 9,25—21,71\%$, a co za tym idzie — w lepszemu węglanowym częściej napotyka się dolomit żelazisty, ankeryt, a czasem i pojedyncze ziarna syderytu.

Skały serii menilitowej środkowej wyróżniają się wybitnie większą przeciętną węglanowością (9,16—10,62%), którą w argilitach zasadniczo reprezentują węglan wapnia i niewielkie ilości dolomitu, przy czym dolomit jest słabo żelazisty. W mułowcach tej serii rola dolomitu w lepszemu wzrasta i ilość $MgCO_3$ zwiększa się do 20,94%, podczas gdy w argilitach wynosi 6,70%. W mułowcach serii środkowej zwiększa się również nieco żelazistość dolomitu.

Węglanowość w warstwach polanickich przedstawia się natomiast zupełnie inaczej. Przeciętna zawartość węglanów jest znacznie większa w porównaniu ze skałami serii menilitowej i wynosi w argilitach 19,70%, a w mułowcach — 17,61%. Zasadniczą część węglanów rozproszonych stanowi $CaCO_3$, obok którego spotyka się niewielkie ilości dolomitu żelazistego. Ilość żelaza w węglanach lepszemu mułowców jest znikoma.

Z przytoczonych danych wynika, że stosunkowo największą przeciętną zawartością węglanu żelaza odznaczają się węglany rozproszone w mułowcach i argilitach górnej serii menilitowej — $FeCO_3 = 13,40—21,73\%$ i mułowcach serii środkowej — $FeCO_3 = 14,70\%$. W pozostałych

Табела (Таблица) 4

Skład węglanów rozproszonych w warstwach oligocenu Przykarpacka
Состав рассеянных карбонатов в олигоценовых отложениях Прикарпатья

Nazwa serii i skał	Pozosta- łość nieroz- puszczal.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Suma węgl. w %	% względem sumy węglanów			FeO	MgO
						CaCO ₃	MgCO ₃	FeCO ₃		
Название свит и пород	Нераст- воримый остаток	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Сумма карбо- натов в %	% от суммы карбонатов			FeO	MgO
						CaCO ₃	MgCO ₃	FeCO ₃		
Polanicka, Поляницкая mułowce, алевролиты argility, аргиллиты Menilitowa górną, Верхняя менилитовая	74,32	0,83	2,33	0,08	17,61	79,80	17,80	2,40	2,6	—
	71,88	1,10	2,24	0,07	19,71	84,65	9,14	6,21	1,8	—
mułowce, алевролиты argility, аргиллиты Menilitowa środkowa, Средняя менилитовая	91,34	0,69	1,68	0,03	2,67	55,53	22,73	21,73	0,40	—
	90,37	0,88	1,38	0,06	4,09	63,70	22,90	13,40	1,81	0,14
mułowce, алевролиты argility, аргиллиты Menilitowa dolna, Нижняя менилитовая	86,10	0,74	1,36	0,09	9,16	64,36	20,94	14,70	0,57	—
	85,83	0,64	1,20	0,26	10,62	91,84	6,70	1,45	0,40	—
piaskowce, песчаники mułowce, алевролиты argility, аргиллиты	91,69	0,52	1,08	0,04	4,69	74,20	16,70	9,1	0,5	0,1
	91,29	0,76	1,22	0,08	5,40	64,10	26,65	9,25	0,2	0,15
argility, аргиллиты	93,94	0,66	0,87	0,08	2,30	83,23	16,20	9,68	0,4	0,1

skałach przeciętna zawartość składnika żelazistego w węglanach rozproszonych jest niska lub bardzo niska.

Wśród skał menilitowych obok węglanów rozproszonych spotyka się często soczewkowate i bochenkowate skupienia węglanowe wielkości od kilku dziesiątków centymetrów do kilku metrów. Są one rozmieszczone nierównomiernie, w pewnych poziomach spotyka się je częściej, gdy natomiast w innych występują one rzadziej lub brak ich zupełnie. Takie soczewkowate utwory związane są najczęściej z kompleksami piaskowcowo-łupkowymi występując zasadniczo we wkładkach ilastych. W kompleksach łupkowych spotyka się je rzadko i są one mniejsze (kilkadziesiąt centymetrów). Istnieją duże partie łupków bitumicznych, pozbawionych prawie zupełnie skupień węglanowych.

W polskiej części Karpat fliszowych problemem mineralogii i geochemicznych warunków powstawania skupień węglanowych (także serii menilitowej) zajmował się W. Narębski (1958). Doszedł on do przekonania, że wspomniane skupienia utworzyły się w okresie wczesnej diagenety w warunkach głębokiego i spokojnego morza.

O ile uzyskane przez W. Narębskiego dane mineralogiczne i geochemiczne są w wielu przypadkach potwierdzone przez nasze badania, to w odniesieniu do wniosków dotyczących głębokości wody zbiornika menilitowego jesteśmy przeciwnego zdania. Uważamy, że zbiornik menilitowy był płytkowodny, co potwierdzają następujące dane:

1. Obecność w osadach znacznych ilości substancji organicznych.
2. Częste występowanie w osadach piaszczystych pokaźnych ilości glaukonitu.
3. Obecność w serii menilitowej warstw piaskowców (niekiedy znacznej grubości) często z materiałem gruboziarnistym.
4. Szerokie rozprzestrzenienie w skałach serii menilitowej śladów zniekształcenia sedymentacyjnego osadów szczególnie rozwiniętego pośród skał piaszczystych. Ich powszechna obecność daje podstawę do przypuszczenia, iż były one zasadniczo związane z prądami wodnymi (choć pewna część osadów mogła się zniekształcić na skutek spływów). Płytkowodność zbiornika sprzyjała rozwojowi w części przydennej prądów wody powstawania śladów falowania, licznych hieroglifów, często ułożonych w jednym kierunku itd.

W ten sposób liczne dane dają podstawę do twierdzenia, że zbiornik menilitowy był płytkowodny i okresowo niespokojny.

Poprzednie badania utworów węglanowych serii menilitowej (M. P. Gabinet 1959) dowodzą, że zasadniczo stanowią je dolomity żelaziste z domieszką CaCO_3 , a rzadziej z FeCO_3 . Ustalono, że im większa jest miąższość czarnych łupków bitumicznych, zawierających utwory dolomitowe, tym bardziej te dolomity są żelaziste i naodwrot. W przerościach ilasto-piaszczystych i ilasto-mułowcowych występują soczewki dolomitów z najmniejszą zawartością FeO , względnie prawie beżelaziste.

W niektórych przypadkach we wkładkach piaskowcowo-ilastych spotykano soczewki składające się z pelitycznego węglanu wapnia z niewielką tylko domieszką dolomitu.

Dla wyjaśnienia składu chemicznego soczewkowatych skupień węglanowych z serii menilitowej rozporządzamy 13 analizami, cytowanymi w pracy M. P. Gabinetu i przeliczonymi metodą przyjętą w niniejszej pracy (patrz tab. 5).

Wyniki analizy chemicznej wykazują, że węglanowa część skupień dolomitycznych stanowi 70,07—93,61%, a tylko rzadko obniża się do 64,32%.

Tabela (Таблица) 5
Skład kongresji węglanowych skał serii menilitowej
Состав карбонатных стяжений среди пород менилитовой серии

Kongresje	Serie	Suma węglanów w %	% względem sumy węglanów			
			CaCO ₃	MgCO ₃	FeCO ₃	MnCO ₃
Стяжения	Свита	Сумма карбонатов %	% от суммы карбонатов			
			CaCO ₃	MgCO ₃	FeCO ₃	MnCO ₃
Kalcytowe z niewielką domieszką dolomitu	Мнл ₁	93,61	75,83	20,07	3,90	0,20
	Мнл ₂	86,19	58,11	39,43	2,36	0,10
Dolomitowe	Мнл ₂	76,16	54,53	37,08	8,20	0,19
	Мнл ₂	70,07	56,00	39,85	4,15	—
	Мнл ₃	77,23	54,40	36,24	9,36	0,10
	Мнл ₂	86,19	58,11	39,43	2,36	0,10
	Мнл ₁	81,45	55,69	31,76	12,26	0,29
	Мнл ₁	80,01	51,48	37,25	10,60	0,67
Dolomitu żelazistego (ankerytu) z domieszką kalcytu	Мнл ₁	80,57	52,46	34,09	12,92	0,53
	Мнл ₁	81,96	48,45	45,56	5,87	0,16
Dolomitu żelazistego z niewielką domieszką ziarn syderytu	Мнл ₁	64,32	48,31	35,65	15,46	0,58
	Мнл ₁	31,16	9,48	26,19	62,17	2,16
Syderoplezytowe z domieszką ziarn dolomitu	Мнл ₁	34,13	10,60	26,61	59,25	3,54
	Мнл ₁					

W dolomitach żelazistych zawartość żelaza dwuwartościowego waha się w granicach 4,73—7,72%, co w przeliczeniu na węglan daje od 4,15 do 15,46% FeCO_3 . Konkrecje syderoplezytowe spotyka się wśród skał serii menilitowej jedynie w jej poziomach krzemionkowych, z wkładkami chalcedonitów (rogowców). Syderoplezyty zawierają również niewielką domieszkę dolomitu. W skład ich wchodzi $\text{MgCO}_3 = 16,06\text{—}16,71\%$ i $\text{FeCO}_3 = 2,16\text{—}3,54\%$. W konkrecjach dolomitów żelazistych spotyka się niekiedy domieszkę ziarn syderytu; ilość ich jest nieznaczna i stanowi 3,18—3,38% składowej węglanowej.

Badania mikroskopowe skupień węglanowych wykazały, że część nierozpuszczalna tych konkrecji reprezentowana jest przez rozproszoną substancję ilastą z pojedynczymi ziarnami kwarcu, pirytu itd., przy czym wraz ze zwiększeniem się żelazistości wzrasta ilość substancji ilastej i odwrotnie.

Na przykład w skupieniach syderoplezytowych węglany stanowią zaledwie 31,16—34,13%, reszta przypada na pozostałość nierozpuszczalną.

Badania konkrecji węglanowych ze skał serii menilitowej wykazują różnorodność, wyrażoną wahaniami ilości składnika żelazistego — FeCO_3 w ich części węglanowej. Przeważają zasadniczo skupienia dolomitów. Zawartość w nich FeCO_3 zmienia się od ilości nieznacznych do charakterystycznych dla ankerytów, przy czym ilość ta zależna jest od charakteru osadów, tj. im bardziej pelitowy osad, tym skupienia węglowe zawierają więcej dolomitu żelazistego i odwrotnie. Skupienia węglanów wapnia z niewielką domieszką dolomitu są rzadsze i zasadniczo związane z osadami piaszczysto-ilastymi. Skupienia syderoplezytowe związane są ze skałami krzemionkowymi, co oznacza, że tworzyły się one w osadzie ze znacznymi ilościami wolnej krzemionki. Dlatego są one przeważnie zsylikowane i zawierają pokaźne ilości przerostów chalcedonu.

Stąd wniosek, że im mocniej zaznacza się charakter diagenetyczny konkrecji, tym bardziej żelaziste są one i tym więcej zawierają domieszek materiału osadowego.

Skupienia te mają pochodzenie niejednorodne i utworzyły się częściowo kosztem sedymentacji CaCO_3 , częściowo zaś są wynikiem procesów diagenetycznych (FeCO_3 , MgCO_3 , MnCO_3). Czynniki diagenetyczne wyraźnie przeważały jednak przy tworzeniu się skupień węglanowych w skałach bitumicznych serii dolnej i górnej. Ilości węglanów w stanie rozproszonym reprezentowane są zasadniczo przez CaCO_3 , występują w ilościach znikomych, a w wielu przypadkach brak ich zupełnie. Przeciętna ilość węglanów rozproszonych w argilitach górnej serii co prawda nieco się zwiększa, pozostaje jednak zawsze niska. Zwiększa się również w tych węglanach zawartość składnika żelazistego.

Powstające w sposób złożony skupienia węglanowe w osadach serii dolnej i górnej wchłaniały również nieznaczne ilości CaCO_3 pochodzenia sedymentacyjnego. Dzięki temu tworzyły się skupienia dolomitów często z domieszką CaCO_3 . W osadach tych węglany żelaza miały znaczenie podrzędne z wyjątkiem pojedynczych ziarn syderytu spotykanego niekiedy w lepiszczu mułowców. Brały one jedynie udział w tworzeniu się złożonych związków węglanowych — dolomitów żelazistych. Nawet w tych wyjątkowych przypadkach, gdy w poziomach krzemionkowych tworzyły się skupienia syderoplezytowe — wszystkie te konkrecje mają domieszkę dolomitu. Tak więc w silnie wzbogaconych w substancje organiczne organiczno-ilastych i piaszczysto-ilastych osadach bezwapniastych i słabo wapniastych dolnej i górnej serii menilitowej panowały warunki

fizykochemiczne odznaczające się środowiskiem redukującym z podwyższoną wartością pH od 7,2 do 8,0, co warunkowało tworzenie się w tych osadach z jednej strony znacznych ilości pirytu, a z drugiej strony — powstawanie skupień dolomitu o różnej żelazistości z domieszką $CaCO_3$.

Warunki te sprzyjały zarówno zachowaniu się substancji organicznej, jak również bakteriologicznemu przekształcaniu się, wymagającemu reakcji zasadowej dla rozwoju mikroorganizmów. Na charakter zasadowy środowiska może jeszcze wskazywać i skład kompleksu sorpcyjnego tych skał. Analizy wykonane w pracowni Ukr. NIGRI (W. T. Sklar i J. M. Jurczakiewicz 1958) wykazały, że metale alkaliczne grają w nich rolę dominującą. Przy tworzeniu się osadów krzemionkowych (chalcedonolitów) pomimo środowiska redukującego wartość pH środowiska obniżała się w tym osadzie do 6,6—7,2 dzięki obecności kwasu krzemowego, co sprzyjało powstawaniu skupień węglanu żelaza z domieszką dolomitu zamiast złożonych węglanów wapnia, magnezu i żelaza z domieszką $CaCO_3$.

W czasie sedymentacji dolnego i górnego ogniwa serii menilitowej na równi z osadami ilastymi i piaszczysto-ilastymi okresowo powstawały osady piaszczyste z małymi ilościami substancji organicznej (piaskowce kliwskie i inne). W piaskowcach tych często spotyka się znaczne ilości glaukonitu, co świadczy, że granica utleniająco-redukcyjna leżała nie na powierzchni osadu lub nad nią, lecz wewnątrz osadu.

W takich osadach piaszczystych istniało środowisko sub-utleniające, w którym tworzyły się minerały zawierające żelazo dwu- i trójwartościowe, przy czym żelazo trójwartościowe przeważa wyraźnie nad dwuwartościowym (glaukonit).

W odróżnieniu od dwóch serii w skałach środkowej serii menilitowej czynnik sedymentacyjny tworzenia się węglanów przeważa nad diagenetycznym i w skałach tych pojawiają się stosunkowo większe ilości rozproszonych węglanów, które zasadniczo są reprezentowane w argilitach przez węglan wapnia, a w mułowcach — węglan wapnia z domieszką dolomitu żelazistego. W skałach tych rozwinięta jest silnie fauna ze skorupkami wapiennymi.

Rzadziej natomiast spotyka się skupienia węglanowe. Składają się one zasadniczo z dolomitu z małą zawartością żelaza dwuwartościowego, który izomorficznie podstawia magnez. W ten sposób w okresie środkowomenilitowym w odróżnieniu od dolno- i górnomenilitowego wytworzyły się w zbiorniku korzystne warunki dla osadzania się chemogenicznego węglanu wapnia mieszającego się z materiałem pelitowym i innymi substancjami pochodzenia terrigenicznego. Było to oczywiście wywołane pewnymi zmianami warunków fizyko-geograficznych zbiornika w związku z ustaleniem się cieplejszego klimatu. W górnym oligocenie podczas tworzenia się warstw polanickich ilość osadowego węglanu wapnia znacznie się zwiększa, odsuwając na dalszy plan diagenetyczne skupienia węglanów wapnia, magnezu a zwłaszcza żelaza. W warstwach tych rzadziej spotyka się skupienia węglanów.

WNIOSKI

W wyniku przeprowadzonych badań można postawić następujące wnioski:

1. Osady serii menilitowej tworzyły się w warunkach zbiornika morskiego płytkowodnego. W zbiorniku istniały warunki pomyślnego rozwo-

ju planktonu (szczególnie w okresie dolno- i górnomenilitowym), plankton ten był podstawowym źródłem znacznych ilości substancji organicznych w osadach.

2. Badania ilości poszczególnych form żelaza i siarki oraz zawartości węgla organicznego w skałach ilastych i piaszczysto-ilastych serii wykazały, że we wszystkich zbadanych próbkach skał ilość reaktywnego żelaza trójwartościowego stanowi setną część procentu i nie odgrywa żadnej roli w bilansie reaktywnych form żelaza. Zawartość siarki siarczanowej w tych skałach również wynosi setne części procentu.

3. Zawartość dwuwartościowych, łatwo rozpuszczalnych form żelaza (żelazo węglanowe, żelazo krzemianowe) w skałach bitumicznych jest niska i bardzo niska, a tylko w warstwach polanickich ilość ich znacznie wzrasta.

4. Główna zawartość żelaza reaktywnego reprezentowana jest w skałach menilitowych przez żelazo pirytowe, które w bilansie form reaktywnych silnie przeważa nad pozostałymi formami żelaza, szczególnie w argilitach bitumicznych. W warstwach polanickich łatwo rozpuszczalne formy żelaza dwuwartościowego zajmują miejsce żelaza pirytowego.

5. W skałach bitumicznych dolnej i górnej serii menilitowej węglany reprezentowane są głównie przez utwory konkrecyjne złożone z kombinowanych węglanów wapnia, magnezu i żelaza, przy czym ilość żelaza dwuwartościowego waha się w szerokich granicach zależnie od składu litologicznego. Ilość rozproszonych węglanów w skałach tych dwóch serii jest niska lub bardzo niska. W okresie środkowomenilitowym równocześnie z diagenetycznym tworzeniem się skupień węglanowych pojawia się powszechnie sedymentacyjny węglan wapnia. W „okresie polanickim” sedymentacyjny czynnik tworzenia się węglanów wapnia przeważał nad czynnikiem diagenetycznym. A zatem jedną z ważniejszych cech serii menilitowej jest rola procesów diagenetycznych, w których wyniku nie tylko powstały określone autogeniczne formy minerałów żelaza, ale także główna masa zawartego w tych skałach materiału węglanowego w postaci konkrecyjnych skupień.

6. W skałach serii menilitowej prawie cała ilość reaktywnego żelaza reprezentowana jest przez związki żelaza dwuwartościowego, wśród których (szczególnie w argilitach bitumicznych) przeważa żelazo pirytowe, skupienia zaś diagenetyczne węglanów utworzone są głównie z dolomitu żelazistego z domieszkami CaCO_3 . Daje to podstawę do przypuszczenia, że w osadach ilastych i piaszczysto-ilastych, wzbogaconych w substancje organiczne w środowisku redukcyjnym, istniały warunki alkaliczne¹ i słabo alkaliczne ($\text{pH} = 7,2\text{—}8,0$). Dzięki temu w osadach tych tworzyły się skupienia złożonych węglanów wapnia, magnezu i żelaza z domieszką CaCO_3 i znaczną ilością pirytu.

Przy takim przebiegu procesów diagenetycznych powstający w osadach siarkowodór wiązał się całkowicie z żelazem reaktywnym, przy czym nierzadko nieznaczne ilości żelaza pozostawały nie związane z siar-

¹ Środowisko geochemiczne obojętne ($\text{pH} = 6,6\text{—}7,2$) istniało w osadach zbiornika menilitowego stosunkowo krótko, podczas tworzenia się osadów skrzemionkowanych, które powstawały stosunkowo bardzo szybko, krzemionka ich zaś, naszym zdaniem, jest pochodzenia organicznego. Osady te stanowiły materiał wyjściowy dla tworzenia się poziomów krzemionkowych („rogowcowych”). Tworzeniu się środowiska obojętnego sprzyjała obecność znacznej ilości kwasu krzemowego. W tych warunkach powstawały skupienia syderoplezytowe.

kowodorem w postaci węglanów i krzemianów. W ten sposób uniemożliwione było zatrucie wód zbiornika siarkowodorem. Okresowo jednak tworzyły się w okresie dolno- i górnomenilitowym w poszczególnych miejscach zbiornika znaczne ilości osadów ilastych wzbogaconych w substancję organiczną; diagenetyczne skupienia węglanów prawie w nich nie powstawały lub tylko rzadko i o małych rozmiarach.

W osadach takich panowało środowisko redukujące, w którym mógł istnieć nawet pewien nadmiar siarkowodoru. Siarkowodór ten zatrzymywał wody denne i tym samym powodował wyniszczanie żywych organizmów w przydennej części zbiornika. Być może, że przyczyniło się to do okresowego wymierania ryb, których pozostałości spotyka się często w skałach serii menilitowej. Podkreślamy jednak raz jeszcze, że miało to miejsce tylko w tych okresach i tych miejscach zbiornika, gdzie zasadniczo osadzały się znaczne ilości materiału ilastego i substancji organicznych.

Środowisko redukujące zamieniało się na sub-utleniające w okresie tworzenia się sedymentów o niskiej zawartości substancji organicznych. W osadach tych powstawały związki mineralne, zawierające żelazo trójwartościowe i dwuwartościowe (glaukonit), z przewagą tego pierwszego.

7. Otrzymane wartości stosunku żelaza reaktywnego do C_{org} pierwotnie występującego w osadach ilastych zbiornika menilitowego, są nie-
rzadko charakterystyczne dla facji piritowej.

8. Stosunek żelaza piritowego do zachowanej substancji organicznej jest charakterystyczny dla osadów morskich.

9. We wszystkich zbadanych skałach ilość żelaza reaktywnego przeważa nad ilością żelaza okruchowego. W argilitach obserwuje się prawidłowy stopniowy wzrost przewagi żelaza reaktywnego nad okruchowym poczynając od serii menilitowej dolnej, a kończąc na polanickiej. Wycho-
dząc z teoretycznych założeń N. M. Strachowa, daje to podstawy do twierdzenia, że wysokość i urozmaicenie rzeźby zlewni zbiornika zmniejszało się równocześnie z wiekiem.

Wydział Geologii

Uniwersytetu im. I. Franki

Lwów 22 lipca 1960 r.

WYKAZ LITERATURY

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Габинет М. П. (1959), О доломитах и сидеритах менилитовой серии Советских Карпат. Мин. сб. Львов. геол. об-ва № 13.
- Гуляева Л. А. (1956), Геохимия отложений Куйбышевского Поволжья. Изд. АН СССР.
- Доленко Г. Н. (1957), Геологическое строение и условия формирования нефтяных залежей Долинского нефтепромыслового района. Изд. АН СССР.
- Подольская С. В. и Родионова К. Ф. (1954), Формы железа и серы в девонских отложениях центральной части Русской платформы. Труды ВНИИ, вып. 4.
- Пономарев А. И. (1951), Методы химического анализа минералов и горных пород. Т. I и II. Изд. АН СССР.
- Ромм И. И. (1950), Геохимическая характеристика современных отложений Таманского полуострова. Сб. «К познанию современных аналогов нефтеносных фаций». Тр. Московского филиала ВНИГРИ.

- Страхов Н. М., Залманзон Э. С. (1955), Распределение аутигенно-минералогических форм железа в осадочных породах и его значение для литологии. Изв. АН СССР, сер. геол., № 1.
- Страхов Н. М., Залманзон Э. С., Глаголева М. А. (1959), Очерки геохимии верхнепалеозойских отложений гумидного типа. Тр. Геол. инст. АН СССР. вып. 23.
- Narębski W. (1958), Mineralogia i geochemiczne warunki genezy tzw. syderytów fliszu karpackiego. *Arch. mineral.* T. XXI, z. 1, za rok 1957. Warszawa.

РЕЗЮМЕ

В настоящей работе приведены результаты изучения аутигенно-минералогических форм железа и серы в 116 образцах пород менилитовой серии, отобранных из скважин глубокого бурения во Внутренней зоне Предкарпатского прогиба в районе г. Долины и частично из обнажений этих пород в Береговой скибе по р. Чечве. В 80 образцах, отобранных из скважин, изучены рассеянные карбонаты. Кроме того, исследовано 13 образцов карбонатных стяжений среди менилитовых пород.

Для сравнения анализировались также образцы поляницких отложений. В основном исследовались доминирующие породы — аргиллиты и алевролиты. Образцы этих пород отбирались из нижней, средней и верхней менилитовых свит. Песчаники изучались только в нижней менилитовой свите.

В процессе работы были выполнены следующие виды химических исследований:

1. Анализы состава солянокислых вытяжек горных пород с определением: нерастворимого остатка, SiO_2 , Al_2O_3 , FeO , Fe_2O_3 , MnO , MgO , CaO , P_2O_5 , CO_2 , H_2O .
2. Определение отдельных форм железа, растворимого в 5-процентной HCl , и суммарного железа.
3. Определение отдельных форм серы — сульфатной, сульфидной (растворимых сульфидов) и пиритной.
4. Определение углерода органического вещества ($\text{C}_{\text{орг}}$).
5. Определение гуминовых веществ.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА

Особенно большое количество органических веществ содержат черные, коричневатые и коричневые битуминозные аргиллиты нижней и верхней менилитовых свит. В этих породах его содержание колеблется в пределах 3—16%. Между тем по Кларку (1924) среднее содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ в глинистых сланцах (аргиллитах) равно 0,94%.

В изученных образцах наиболее высокое содержание органического углерода (табл. 2) характерно для аргиллитов нижней свиты — 7,83%, тогда как в аргиллитах средней свиты $\text{C}_{\text{орг}}$ составляет 2,93%, а в аргиллитах верхней свиты — 4,38%.

В алевролитах содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ значительно меньше и равно соответственно 2,04—3,32%, а в песчаниках нижней свиты — только 1,73%. Среднее содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ значительно превышает его кларковые количества.

Распределение $\text{C}_{\text{орг}}$ следует схеме: минимум в песчаниках, повышение в алевролитах, максимум в аргиллитах. Этим подтверждается тот факт, что основ-

ная масса тонкодисперсного органического вещества в исследованных породах обязана своим происхождением пышному развитию в бассейне планктонных фито-организмов. Вследствие малых размеров и малого удельного веса фитоорга-низмы после отмирания осаждались на дно бассейна преимущественно вместе с пелитовым глинистым материалом. По-видимому, только способность фито-планктона к быстрому развитию и мелководность бассейна послужили основной причиной накопления в осадках таких больших количеств органического ве-щества.

СОДЕРЖАНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ ФОРМ ЖЕЛЕЗА И СЕРЫ

На основании определения содержания в менилитовых породах отдельных форм железа, серы и углерода органического вещества ($C_{орг}$) выяснялась ем-кость восстановительного процесса, т. е. определялись затраты органического вещества на редукцию серы и железа, а также установлено:

1. Среднее содержание окисного железа в породах ничтожно малое и соста-вляет 0,01—0,03% породы, и только в песчаниках благодаря присутствию глауко-нита это содержание повышено до 0,09%.

2. Среднее содержание карбонатного железа в аргиллитах очень низкое. Это подтверждается и микроскопическим исследованием, которое показывает, что встречающиеся карбонатные аргиллиты содержат в основном карбонат кальция и редкие мелкие зерна железистого доломита и анкерита, но почти не содержат даже мелких единичных зерен сидерита.

В алевролитах среднее содержание Fe^{+2} колеблется в пределах 0,67—0,99%, карб. а в песчаниках нижней свиты оно составляет 0,25%. Микроскопическими иссле-дованиями устанавливается, что карбонатная часть этих пород представлена в основном $CaCO_3$, среди которого иногда наблюдаются единичные зерна желе-зистого доломита и анкерита. Изредка встречаются алевролиты и песчаники, у которых значительная часть карбонатного цемента представлена железистым доломитом. В составе цемента иногда отмечаются мелкие единичные зерна сидерита.

3. Среднее содержание Fe^{+2} (за железо силикатное принималась та часть сил. закисного железа солянокислой вытяжки, которая оставалась не связанной с CO_2 после соединения последнего с Ca, Mg, Fe) составляет 0,35—0,36% для нижней и средней свит и 0,88% для верхней свиты.

В аргиллитах поляницкой свиты среднее содержание Fe^{+2} достигает 1,24%, сил. В алевролитах и песчаниках среднее количество железа силикатного примерно такое же, как в аргиллитах, или даже меньше (0,20—0,37%).

4. В отличие от описанных выше форм закисного железа железо пиритное содержится в породах менилитовой серии в повышенном количестве. В общем балансе закисных реакционно-способных форм железа оно резко преобладает, составляя в аргиллитах 61—82%. Абсолютное содержание Fe^{+2} самое высокое пир.

в аргиллитах нижней и верхней свит (породы этих свит литологически сходны) — 1,75—1,90%; в аргиллитах средней свиты оно ниже и составляет 1,41%. Несколько меньшее среднее содержание Fe^{+2} наблюдается в алевролитах (1,15—1,31%) пир.

и песчаниках (0,83%). В поляницких отложениях количество пиритного железа (как в относительных, так и в абсолютных значениях) резко занижено и состав-

ляет в балансе закисных реакционно-способных форм всего 22% в аргиллитах и 15% в алевролитах.

5. Доля железа обломочного, представляющего собой разность между суммарным содержанием железа и всеми его реакционно-способными формами ($\text{Fe}^{+3}_{\text{окс.}} + \text{Fe}^{+2}_{\text{сил.}} + \text{Fe}^{+2}_{\text{карб.}} + \text{Fe}^{+2}_{\text{пир.}}$). меньше доли реакционно-способных форм железа.

Согласно нашим данным, количество реакционно-способного железа в аргиллитах исследованных пород закономерно возрастает, начиная от нижнеменилитового времени и кончая поляническим. Отсюда можно сделать вывод, что рельеф водосборной площади в таком же возрастном направлении становился менее расчлененным.

6. Во всех исследованных образцах сера содержится почти целиком в форме серы пиритной. Содержание серы сульфатной ничтожно малое и не превышает сотых долей процента.

7. Величина отношения $\text{Fe}^{+2}_{\text{пир.}} : \text{C}_{\text{орг. ост.}}$ в породах менилитовой серии составляет: для аргиллитов — 0,25—0,48, для алевролитов — 0,38—0,63 и для песчаников — 0,47. Примерно такие цифры соответствуют поляническим отложениям. Таким образом, во всех исследованных нами породах величины указанного отношения являются характерными для морских осадков.

Полученные результаты исследований (табл. 2) позволяют сделать вывод, что глинистые породы менилитовой серии образовались в восстановительной или даже в резко восстановительной обстановке. Об этом свидетельствует почти полное отсутствие окисного реакционно-способного железа и серы сульфатной, высокое содержание (как в абсолютных, так и в относительных величинах) железа пиритного и серы пиритной. Как видно из таблицы 2, процент органического вещества, израсходованного на процессы восстановления, колеблется в аргиллитах от 18,0 до 32,2. Таким образом, около 70% органического вещества осталось в породе. Такая масса органического вещества могла сохраниться только в обстановке, восстановительной по отношению к органическому веществу.

В пробах аргиллитов менилитовой серии, отобранных из обнажений по р. Чечве, соотношения аутигенно-минералогических форм железа существенно отличаются от таковых в образцах, отобранных из скважин.

Так, в образцах из обнажений нижней и верхней свит железо окисное составляет в среднем 0,52—0,62%, а в аргиллитах средней свиты — 0,15%. Содержание серы сульфатной в аргиллитах верхней и нижней свиты достигает 0,14%, а в аргиллитах средней свиты — 0,08% (табл. 3). Во всех пробах пород менилитовой серии, отобранных из обнажений, содержание железа пиритного значительно меньше, чем в пробах пород из скважин, и равно 0,60—1,06%, что в общем балансе аутигенно-минералогических форм железа составляет 26,35—43,9%, в то время, как в аргиллитах из скважин оно превышает 50%, достигая иногда 82%.

В аргиллитах из обнажений почти всегда обнаруживаются гуминовые вещества, тогда как в образцах из скважин эти вещества в большинстве случаев не наблюдаются.

Все это свидетельствует о том, что в условиях земной поверхности закисные формы железа, сера сульфидная, а также тонкодисперсное органическое вещество вследствие действия климатических факторов изменяются, и поэтому приводимые данные не могут быть использованы как показатели фациально-геохимических условий образования описываемых отложений.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОНАТОВ

В исследованных породах карбонаты наблюдаются в рассеянной форме, а также в виде стяжений. Среди битуминозных пород нижней и верхней менилитовых свит рассеянные карбонаты присутствуют часто в качестве цемента в составе песчаников и алевролитов, тогда как в составе аргиллитов они практически отсутствуют или встречаются изредка. В битуминозных породах этих двух свит карбонаты наиболее часто образуют стяжения. В средней менилитовой (лопянецкой) свите они присутствуют как в рассеянной форме, так и в виде стяжений. В полянических отложениях преобладают рассеянные карбонаты. В цементе алевролитов и песчаников к пелитоморфным карбонатам часто примешивается глинистый материал. Как в глинистых, так и в песчанистых карбонатных породах менилитовой серии, особенно в породах средней менилитовой свиты, встречается много известковистых раковин (фораминифер, пелиципод и т. д.).

Результаты химических анализов (табл. 4) показывают, что аргиллиты верхней и нижней менилитовых свит содержат наименьшее количество рассеянного карбонатного вещества (2,30—4,09%). Здесь наблюдаются в основном карбонат кальция в нижней свите, а карбонат кальция и железистый доломит в верхней свите. Алевролиты и песчаники этих двух свит в отличие от аргиллитов более богаты железистым доломитом. Кроме того, здесь встречаются иногда единичные зерна сидерита. Породы средней менилитовой свиты отличаются значительно большей средней карбонатностью (9,16—10,62%). В аргиллитах этой свиты присутствует преимущественно карбонат кальция и небольшое количество доломита; в алевролитах роль доломита, в частности железистого, возрастает. Средняя карбонатность полянических отложений значительно больше карбонатности менилитовых пород: в аргиллитах она составляет 19,71%, а в алевролитах — 17,61%. Карбонаты в полянических отложениях представлены CaCO_3 с незначительной примесью железистого доломита.

Из приведенных данных следует, что относительно наибольшим содержанием карбонатного железа отличаются рассеянные карбонаты алевролитов и аргиллитов верхней менилитовой свиты и алевролитов средней свиты.

Линзовидные карбонатные образования чаще всего приурочены к песчано-глинистым пачкам пород и размещаются в основном среди аргиллитовых прослоев.

Установлено, что чем больше мощность прослоев черных битуминозных аргиллитов, содержащих образования доломитов, тем эти доломиты более железистые, и наоборот. В глинисто-песчанистых и глинисто-алевролитовых прослоях располагаются линзы с меньшим количеством FeO .

Результаты химических анализов линзовидных карбонатных стяжений (табл. 5) показывают, что карбонатная часть доломитовых стяжений составляет 70,07—93,61%. В составе железистых доломитов содержание FeCO_3 достигает 4,15—15,46%.

Линзовидные образования сидероплезитов встречаются только в кремнистых горизонтах, имеющих прослойки халцедонолитов. Для сидероплезитовых стяжений характерны значительные примеси терригенного материала, а также таких аутигенных минералов, как халцедон, пирит и т. д. Карбонатная часть в сидероплезитовых стяжениях нередко составляет всего 31,16—34,13%.

Основные различия в составе доломитовых стяжений определяются в основном содержанием FeO . Количество последнего зависит от литологического состава осадка и геохимической среды. Карбонатные стяжения возникали во время диагенеза (FeCO_3 , MgCO_3 и MnCO_3), а также частично за счет седиментации CaCO_3 . При этом диагенетический фактор явно преобладал, особенно в нижне- и верхнеменилитовых отложениях, в результате чего образовались стяжения

железистых доломитов. Наличие такого рода диагенетических процессов было обусловлено резко восстановительной обстановкой, щелочной и слабощелочной средой в осадке ($\text{pH} = 7,2\text{—}8,0$), что привело к образованию больших количеств пирита, а также стяжений доломита разной железистости с примесями CaCO_3 . При таких геохимических условиях в глинистых отложениях, больше обогащенных тонкодисперсным органическим веществом, образовывались более железистые доломиты.

Наличие восстановительной обстановки по отношению к органическому веществу и щелочный характер среды в глинистых и песчано-глинистых осадках, сильно обогащенных органическим веществом, создавали весьма благоприятные условия как для сохранения органического вещества, так и для его преобразования в результате жизнедеятельности бактерий, требующего щелочной реакции. При образовании кремнистых осадков (халцедонолитов), несмотря на восстановительную обстановку, присутствие значительных количеств кремниевой кислоты изменяло среду до нейтральной ($\text{pH} = 6,6\text{—}7,2$), а это способствовало возникновению стяжений сидероплезитов с примесями доломита.

В нижнее и верхнее менилитовое время периодами отлагались песчанистые осадки с малыми количествами органических веществ. В таких осадках существовали субокислительные условия и образовывались минералы, содержащие окисное и закисное железо (причем первое — в преобладающих количествах), в частности глауконит.

В породах средней менилитовой свиты седиментационный фактор образования карбонатов преобладал над диагенетическим, вследствие чего для их состава характерно относительно повышенное количество рассеянных карбонатов. Карбонатные стяжения среди пород этой свиты встречаются реже и состоят в основном из доломита с очень низким содержанием закисного железа, которое изоморфно замещает магний. Такой характер осадкообразования был обусловлен изменением физико-географических условий бассейна, из которых особенное значение имели соединение полузамкнутого менилитового бассейна с открытым морем и изменение климата в сторону его потепления.

В поляническое время содержание тонкодисперсных органических веществ в осадке резко падает, а седиментационное CaCO_3 получает по сравнению с лопанецким временем еще большее развитие, и среди этих отложений карбонатные стяжения встречаются реже.

Геологический факультет

Львовского ардена Ленина государственного университета

им. И. Франко

Львов, СССР

22. июля 1960 г.

Abstract. The authors determined the distribution of organic carbon, ferrous and ferric iron, and sulphur, their mutual relations, and the character of carbonates in the Menilite series. On account of these data they present a facial and geochemical characteristics of the sedimentary environment in which the Menilite series had been deposited.

Department of Geology

of the University of I. Franko

Lwów, USSR 22 July 1960