

**ЛІТОГЕНЕЗ «КАЛЮСЬКИХ ВЕРСТВ» ЕДІАКАРІЮ (ВЕНДУ) ПОДІЛЛЯ  
ЗА РЕЗУЛЬТАТАМИ ЛІТОЛОГО-ГЕОХІМІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ****LITHOGENESIS OF THE EDIACARAN (VENDIAN) "KALIUS BEDS"  
ACCORDING TO THE LITHOLOGICAL AND GEOCHEMICAL STUDIES OF THE PODILLIA SEQUENCE****С.Б. Шехунова<sup>1</sup>, С.М. Стадніченко<sup>1</sup>, В.М. Палій<sup>2</sup>, В.В. Пермяков<sup>1</sup>, В.В. Гудзенко<sup>1</sup>****Stella B. Shekhunova<sup>1</sup>, Svitlana M. Stadnichenko<sup>1</sup>, Volodymyr M. Paliy<sup>2</sup>, Vitalii V. Permyakov<sup>1</sup>,  
Vadym V. Gudzenko<sup>1</sup>**<sup>1</sup> Institute of Geological Sciences of NAS of Ukraine, 55-b O. Honchara str., Kyiv-54, Ukraine, 01601  
(shekhun@gmail.com)<sup>2</sup> Presidium of NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Досліджено «калюські верстви» – одне з найсвоєрідніших утворень верхньовендської осадової товщі Придністровського Поділля та суміжних територій з метою встановлення особливостей седиментогенезу, літогенезу, процесів та закономірностей фосфатонакопичення. За результатами вивчення речовинного, мінерального та гранулометричного складу порід із застосуванням сучасних прецизійних методів досліджень встановлено стадіальність літогенезу «калюських верств» едіакарію (венду) Поділля.

*Ключові слова:* аргіліти, фосфорити, калюські верстви, едіакарій, венд, літогенез, Поділля, Україна

The "Kalius beds" – one of the most peculiar formations of the Upper Vendian sedimentary stratum of the Transdnestrian Podolia and adjacent territories were investigated in order to establish the peculiarities of sedimentation, lithogenesis, phosphate accumulation processes and patterns. According to the results of the material, mineral and granulometric composition rocks study using modern precision research techniques, the Ediacaran (Vendian) "Kalius layers" lithogenesis stadiality of the Podillia was established.

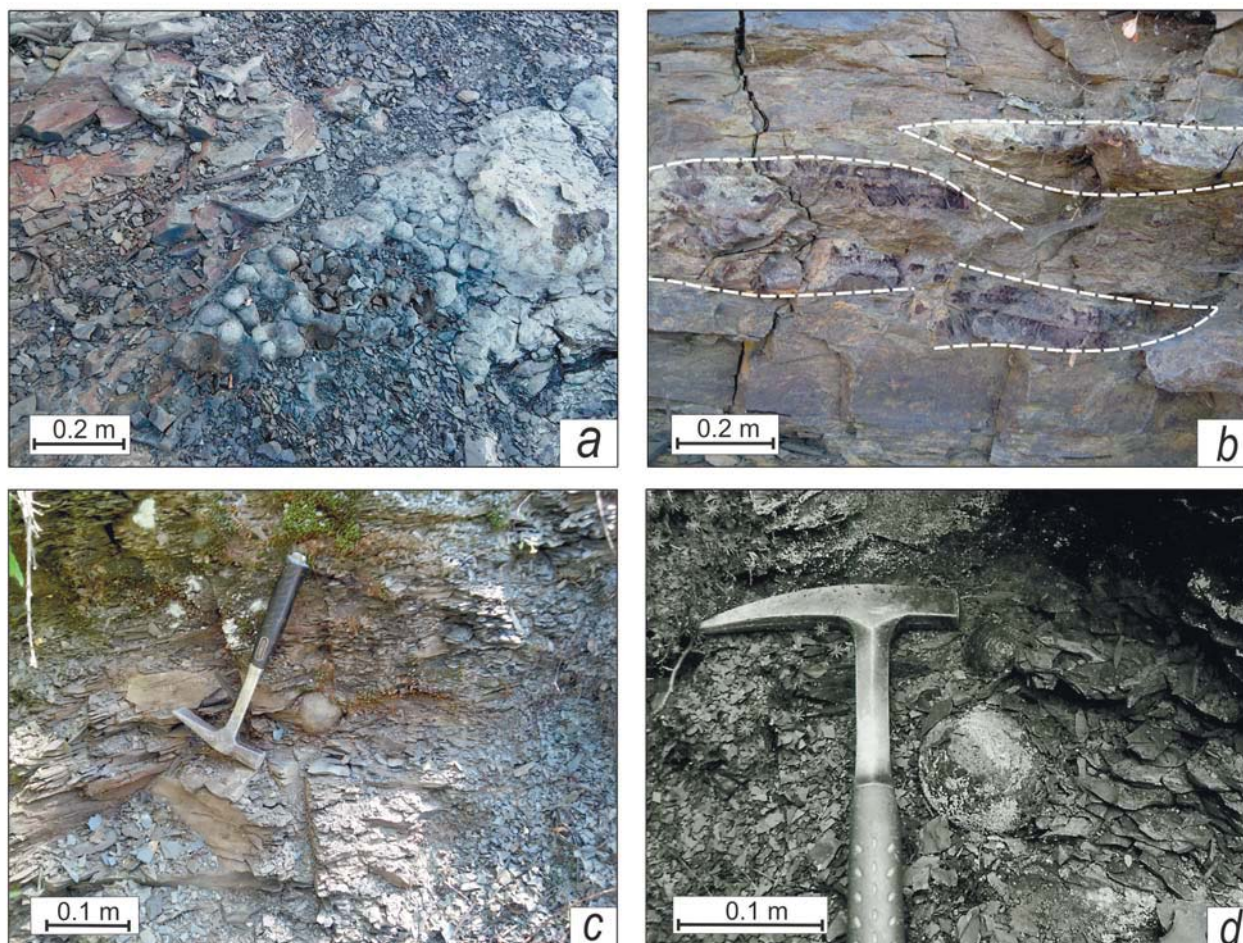
*Keywords:* mudstones, phosphorites, Kalius beds, Ediacaran, Vendian, lithogenesis, Podillia, Ukraine

**ВСТУП**

Калюські верстви – одне з найсвоєрідніших утворень верхньовендської осадової товщі Придністровського Поділля та суміжних територій. Вони завершують нагорянську світу могилів-подільської серії і у нормальному розрізі перебиваються відкладами термінальної канилівської серії венду. За сучасними уявленнями, могилів-подільська серія та її аналоги формувалися у епоху глобальних кліматичних змін – закінчення вірогідного глобального зледеніння Землі типу «снігова куля», Маріно (Snowball Cryogenian Marinoan glaciation) (Álvaro, 2016), оксигенізації атмосфери та певною мірою гідросфери. Тому детальне вивчення її речовинного складу, зокрема калюських верств, які завдяки своїм характерним рисам простежуються на великі відстані (Волинь, Молдова), дає унікальний матеріал для розуміння особливостей седиментогенезу, літогенезу, умов існування тогочасних форм життя, процесів та закономірностей фосфатонакопичення тощо.

Калюські верстви вперше виділив Н.Т. Зонов у 1928 р. (Зонов и др., 1932) під назвою «продуктивні сланці». У пізніших роботах вони фігурували як «продуктивна свита с фосфоритами» (Ларин, Светозарова, 1932), «сланці с фосфоритами» (Лунгерсгаузен, 1937), «черные фосфоритоносные сланцы Калюса» (Лунгерсгаузен, Никифорова, 1942), «миньковецкий горизонт» (Дикенштейн, 1953). Назву «калюські верстви» присвоєно схемою Міжвідомчого стратиграфічного комітету СРСР 1962 року (Стратиграфія, 1971).

Калюські верстви складені на 95% розрізу зеленувато-сірими, темно-сірими до чорних нерозмокаючими у воді власне аргілітами, аргілітами алевритистими та алевритовими і вирізняються стабільним літологічним складом, витриманими потужностями, характерним виглядом у відслоненнях (порода розпадається на тонкі пластинки – луски з напівраковистим зломом та наявністю у середній частині товщі прошарків з кулястими фосфоритовими конкреціями радіально-променистої будови (рис. 1).



**Рис. 1.** Природні відслонення калюських верств могилів-подільської серії венду (едіакарію):

а – аргіліти з прошарком скупчення фосфоритових конкрецій до 0,04 м в діаметрі (с. Галиця); б – лінзоподібні скупчення фосфоритів та прошарки Mn-кальциту з характерною будовою конус у конус (с. Галиця); с – аргіліти з поодинокими конкреціями фосфоритів до 0,08 м в діаметрі (с. Миньківці); д – фосфоритові конкреції в аргіліті (с. Тимків).

**Fig. 1.** Natural outcrops of the Mohyliv-Podilska Series, Kalius beds, Vendian (Ediacaran):

а – mudstones with a layer of phosphate nodules up to 0,04 m in diameter (v. Halytsia); б – lenticular concentration of phosphates and Mn-containing calcite with a characteristic cone-in-cone texture (v. Halytsia); с – mudstones with single nodules of phosphates up to 0,08 m in diameter (v. Mynkivtsi); д – phosphate nodule in mudstone (v. Tymkiv).

Результати літологічних, мінералогічних, геохімічних, палеонтологічних та стратиграфічних досліджень калюських верств викладено у низці праць. Так, мінералогію, літологію та геохімію калюських відкладів, фосфоритів і фосфоритвмісних аргілітів, особливості седиментогенезу, седиментаційну циклічність вивчали Е. Ейхвальд, М.П. Барбот де Марні, Д.Штур, А.Альт, Ф.Беняш, Ф. Швакгофер, Р. Прендель, М.П.Мельников, В.І. Луцицький, В.М. Чирвінський, Р.Р. Виржиківський, Р.М. Палій, Г.С. Буренін, О.Д. Ракітін, Г.Д. Кравченко, О.П. Фурман, Є.К. Лазаренко,

М.Ф. Стащук, О.В. Крашеніннікова, Д.Н. Коваленко, В.Г. Семенов, В.П. Курочка, А.В. Копелювич, Є.І. Вульчин, Л.Г. Ткачук, Е.Я. Жовинський, Л.В. Коренчук, А.А. Іщенко, В.Я. Великанов, Ю.М. Сеньковський, Є.І. Соколов, А.Ю. Сеньковський, останніми роками також Н.Я. Радковець, Т.М. Сокур, С.Б. Шехунова та ін. (Коренчук, 1981; Коренчук и др., 1981; Сеньковський та ін., 2012; Сокур, 2013). Що стосується палеонтології, то достовірних решток метазою у відкладах калюських верств не встановлено, що на нашу думку, пояснюється як їх відносною глибоководністю,



так і застійними до сірководневих відновних умовами середовища, у той час як знахідки усіх відомих вендських метазоо приурочені винятково до мілководних фацій та окисних умов. У роботах О.О. Асєєвої та ін. калюські верстви охарактеризовано комплексом рослинних решток, переважно вендотенід. За О.О. Асєєвою він утворює два рівні у нижній частині верств і в їх покрівлі (Венд Украины, 1983): нитчасті водорості (*Leio-trichoides typicus* Herm., *Oscillatorites wernadskii* Scher., *Flagellis tenuis* Ass.), органічні плівки (*Fusosquamulla vlasovi* Ass., *Stratimorphis rubiginosum* (Andr.) Ass., *Pilitela composita* Ass. та ін.).

Метою публікації є представлення нових даних, отриманих із застосуванням сучасних методів досліджень, щодо літологічних, мінералогічних та геохімічних особливостей калюських верств та їх літогенезу.

#### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

В основу роботи покладено результати вивчення розрізів венду та кам'яного матеріалу, зібраного у 2012-2017 рр. з відслонень калюських верств на Подільському виступі кристалічного фундаменту у Придністров'ї по р. Ушиця (с. Миньківці, с. Тимків), з пригирлових частин річок Лядова (с. Лядова, с. Нагоряни), Жван та на березі Дністровського водосховища (с. Галиця) (рис. 1). Загалом вивчено 95 зразків.

Для детального аналізу *гранулометричного складу порід* було використано лазерний седи-ментограф Mastersizer 2000 з модулем рідинної дисперсії Hydro 2000S (Malvern Instruments, UK). Для проведення аналізу готується суспензія на основі бідистильованої води, зразок диспергується ультразвуком 30 хв. (37 кГц ультразвукова камера Elmasonic S) з додаванням диспергуючої речовини (натрій гексаметафосфат). Методика включає доведення зразка до необхідної концентрації та проведення декількох циклів вимірювань (три вимірювання у циклі), залежно від кількості мінеральних видів у даному зразку. Перед кожним циклом задаються параметри мінерального виду (для наших зразків – кварц, польовий шпат, іліт, каолінит, хлорит) та обирається розрахункова модель в залежності від форми частинок (мінеральний склад та морфологію мінеральних індивідів визначено за даними попередніх електронномікроскопічних і рентгендіфрактометричних досліджень). У вихідних параметрах також вказується діапазон розмірів частинок, що складають пробу. Шляхом усереднення результатів усіх вимірювань розраховується гранулометрич-

ний склад досліджуваного зразка.

Мінеральний склад порід контролювався *рентгеноструктурними методами* (лабораторія Інституту геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, Інститут геологічних наук Польської академії наук – Дослідницький Центр у Кракові, Лабораторія рентгенівського аналізу X-ray ClayLab, дифрактометр Thermo Electron X'TRA). Для розшифровки рентгенограм застосовувався метод моделювання компонентів мінеральних та глинистих фаз з використанням програмного пакету DIFFRAC.SUITE EVA і TOPAS (Інститут геологічних наук Польської академії наук – Дослідницький Центр у Варшаві).

*Електронномікроскопічні дослідження* виконано на базі Центру колективного користування науковими приладами ІГН НАН України з використанням скануючого електронного мікроскопа (SEM) JEOL-6490 LV (JEOL Ltd., Японія) з енергодисперсійним спектрометром (EDS) системи рентгенівського мікроаналізу INCA Energy+ (Oxford Instruments, Велика Британія). Зразки досліджено у штучних сколах (фрактографічний метод), шліфах, пришліфовках. Для одержання якісних зображень на SEM, і особливо при проведенні рентгенівського мікроаналізу, використовуються режими роботи мікроскопа з високою енергією пучка (прискорююча напруга до 30 кВ і струм пучка до 1 мкА), тому всі зразки попередньо покривалися шаром золота завтовшки близько 25 нм методом термічного напылення. При дослідженні наноструктурних особливостей та елементного складу зразків на SEM застосовувалися режими вторинних (SEI, контраст за морфологією) та відбитих (BEC, контраст за хімічним складом) електронів зі збільшенням від 30 до 10 000. Одним із найголовніших напрямів вивчення осадових відкладів для встановлення умов їх утворення та перетворення є текстурно-структурні дослідження. За збільшень у понад 1500 разів встановлюються особливості будови породи нанорівня – нанотекстури та наноструктури (наприклад, Lamboy, 1994; Lamboy et al. 1994 та ін.), або ультрамікроструктури та ультрамікротекстури (Ультрамікроструктури, 1987; Хворова, 1982 та ін.), які надають унікальну інформацію, зокрема, для дослідження генезису, стадіальності пороодоутворення. Ультрамікробудову аргілітів визначено з використанням розробок В.І. Осипова, В.М. Соколова та В.В. Єремєєва (Осипов и др., 2001).

Визначення *хімічного складу* зразків з використанням EDS виконувалося з прив'язкою до

просторової структури об'єкта, зокрема: у режимі точкового мікроаналізу заданої зони діаметром близько 1 мкм; у режимі рентгенівського картування, який пов'язує хімічний аналіз у точці з координатами на поверхні зразка, а також у режимі картування вздовж визначеної лінії. Рентгенівський мікроаналіз дозволяє встановити хімічний склад зразків з точністю до 0,1%. Аналіз хімічного макро- і мікрокомпонентного складу виконано з повторюваністю, необхідною для забезпечення максимальної достовірності отриманих результатів.

Для геохімічної характеристики порід (особливості складу, речовина в джерелах зносу та ін.) за результатами хімічного аналізу розраховувалися петрохімічні індекси.

Визначення вмісту *ізотопів радіоактивних елементів* виконано за допомогою напівпровідникового гама-спектрометра СЕГ-55 із Ge(Li) детектором. Зразки вимірювалися у штафах масою 80-800 г. Більшість зразків за масою відповідала або була близькою калібрувальній геометрії «дента», що дозволило визначити абсолютний вміст гама-випромінювачів. Для решти зразків досліджувалися співвідношення концентрацій окремих нуклідів, що могли вказувати на походження ( $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  та  $^{40}\text{K}/^{238}\text{U}$ ), вік та накладені епігенетичні процеси ( $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$ ) тощо. Оцінка коректності вимірювань здійснювалася за співвідношенням  $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$  ( $^{234}\text{Th}/^{235}\text{U}$ ), що зазвичай має дорівнювати 21,5 (тут і надалі йдеться про питому активність – Бк/кг сухої маси проби). Залежно від виходів та енергії гама-ліній різні радіонукліди можуть бути визначені з різною точністю (Пруткіна, Шашкин, 1975).

#### ЗАГАЛЬНА ГЕОЛОГІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА КАЛЮСЬКИХ ВЕРСТВ

Калюські верстви належать до нагорянської світи могилів-подільської серії верхнього венду і залягають на джуржівських верствах тієї ж світи, з якими зазвичай пов'язані поступовим переходом – перехідною пачкою з скупченнями вендотенід (Стратиграфія, 2013). Перекриваються трансгресивно відкладами канилівської серії з азимутальною незгідністю, зумовленою передканилівською перебудовою. Калюські верстви доступні для вивчення головним чином на лівобережжі Дністра – як безпосередньо у його береговій смузі на ділянці від села Серебря до гирла р. Калюс, так і у долинах його приток Лядови, Карайця, Жвана, Матірки, Калюса, Данилівки, Жарнівки, Ушиці (з Ушкою). Вельми репрезентативне відслонення

калюських верств з численними шарами фосфоритових конкрецій існує також на правому березі Дністровського водосховища під селом Галиця у 12 км від греблі Дністровської ГЕС. У відслоненні численні конкреції розташовуються як окремо, так і утворюють лінзоподібні скупчення щільно прилягаючих, іноді зростаючих конкрецій (рис. 1). Треба зазначити, що за останні декілька десятиріч років, можливо через зміни мікроклімату в результаті спорудження Дністровського водосховища, спостерігається заростання та заліснення схилів річкових долин, яруг, балок та відслонень. У свердловинах калюські верстви простежуються на захід та південний захід від лінії Острог – Чорний Острів – Миньківці – Серебря – Сороки, утворюючи таким чином смугу північно-західного – південно-східного (як і вся вендська товща) простягання. Потужність калюських верств змінюється від 10-12 до 50-60 м і більше, а на ділянках занурення у бік Молдавської плити та Переддобруджинського прогину досягає 200 м. Скорочені потужності їх спостерігаються в контурах локальних піднять фундаменту (Стратиграфія, 2013).

Верхня границя верств на Поділлі, у Молдові та на Волині виражена дуже чітко, проте у відслоненнях спостерігається набагато рідше, ніж нижня (р. Ушиця – район сіл Мала Побіянка, Тимків, Сокилець; струмок Данилівка – між селами Пилипи-Хребтіївські та Шебутинці) (Стратиграфія, 2013). Нами вона спостерігалася у хрестоматійному відслоненні калюських верств у Антоновому яру в с. Миньківці, а також у с.Тимків. У відслоненні в с. Галиця на калюських верствах залягають неогенові вапняки.

Практично на всій території Подільського виступу в покрівлі калюських верств є зона освітлених (ясно-зелених) аргілітів потужністю до 3 м. Її формування В.А. Великанов, П.Ф. Брацлавський та ін. пов'язують з паузою в осадконакопиченні або з уповільненням його темпів. В літературі є посилання щодо наявності кори вивітрювання на границі могилів-подільської та канилівської серії у відслоненні с. Тимків. Проте наші обстеження низки ярів в околицях с. Тимків з відслоненнями контакту калюських аргілітів з канилівськими пісковиками поки не відкрили чітко виражених зональних кір вивітрювання.

Крім аргілітів, алевритистих та алевритових аргілітів та фосфоритових конкрецій в розрізі калюських верств встановлено алевроліти та фосфоритоносні пісковики з кальцитовим цементом, карбонатні лінзо- та жиліподібні тіла з характерною текстурою конус в конусі, пісковики з

регенераційним кварцевим, дикіт-каоліновим та кальцитовим цементом (Курочка, 1956; Копелиович, 1965). У калюських верствах відзначено також прошарки сіалітів – ясно-сірих порід, іноді майже білих, дуже щільних, з раковистим зламом, які залягають згідно з шаруватістю (Державна геологічна карта, 2008). Ці прошарки мають чітку стратиграфічну приуроченість, містять до 30,5-36,8 % глинозему, тоді як у вміщувачих аргілітах ці показники значно нижчі (табл. 2). Про такі лінзовидні прошарки галуазіт-каолінових кременеподібних за зовнішніми ознаками порід писали ще понад 60 років тому В.П. Курочка (Курочка, 1956), А.В. Копелиович (Копелиович, 1965).

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ  
*Особливості гранулометричного складу. У дослід-*

жених відслоненнях склад калюських верств літологічно дуже схожий, вони представлені темно-сірими, буруватими, зеленуватими, шоколадно-коричневими мікроверствуватими алевритистими аргілітами, іноді аргілітами та алевритовими аргілітами. Порооди складені, головним чином, дисперсними і тонколускуватими агрегатами іліту, хлориту, зернами кварцу, зрідка каолініту, польових шпатів. У таблиці 1 та на рис. 1 наведено усереднені результати гранулометричного аналізу калюських аргілітів, які характеризуються переважанням фракцій <0,001 мм – 65% та 0,001-0,005 мм – 21%, вміст фракції 0,005-0,01 мм – 9%, >0,01 мм – 5%, крупніші фракції відсутні. Розподіл розміру частинок бімодальний з максимумами 0,15-0,2 мкм – 10% та 3,3-5,5 мкм – 9%, що підтверджує виняткову дисперсність їх речовини.

Таблиця 1. Гранулометричний склад калюських аргілітів  
Table 1. Kalius mudstones particle size distribution

Лаб. №	Зразок, відслонення	Фракції, мм			
		<0,001	0,001-0,005	0,005-0,01	0,01-0,05
		вміст, %			
1	Фосфатвмісний алевритистий аргіліт (2 прошарок, Галиця)	46,23	38,93	12,22	2,62
2	Аргіліт (7 прошарок, Галиця)	69,40	21,32	7,36	1,92
5	Алевритистий аргіліт (8 прошарок, Галиця)	61,17	24,85	11,03	2,95
6	Алевритистий аргіліт (8 прошарок, Галиця)	63,58	23,29	10,64	2,49
8	Алевритистий аргіліт (9 прошарок, Галиця)	71,23	15,62	8,50	4,65
9	Алевритовий аргіліт (+1 м над 9 прошарком, Галиця)	60,69	18,61	11,82	8,88
11	Алевритовий аргіліт (Антонів яр, с. Миньківці)	54,82	21,25	13,66	10,27
16	Алевритистий аргіліт (с. Тимків 58/17)	73,36	14,39	7,17	5,08
17	Алевритистий аргіліт (с. Тимків, 57/17)	64,30	18,52	10,26	6,92
18	Алевритовий аргіліт (с. Тимків, 56/17)	60,39	19,22	12,33	8,06
22	Алевритовий аргіліт (с. Тимків, 51/17)	61,20	18,28	11,36	9,16

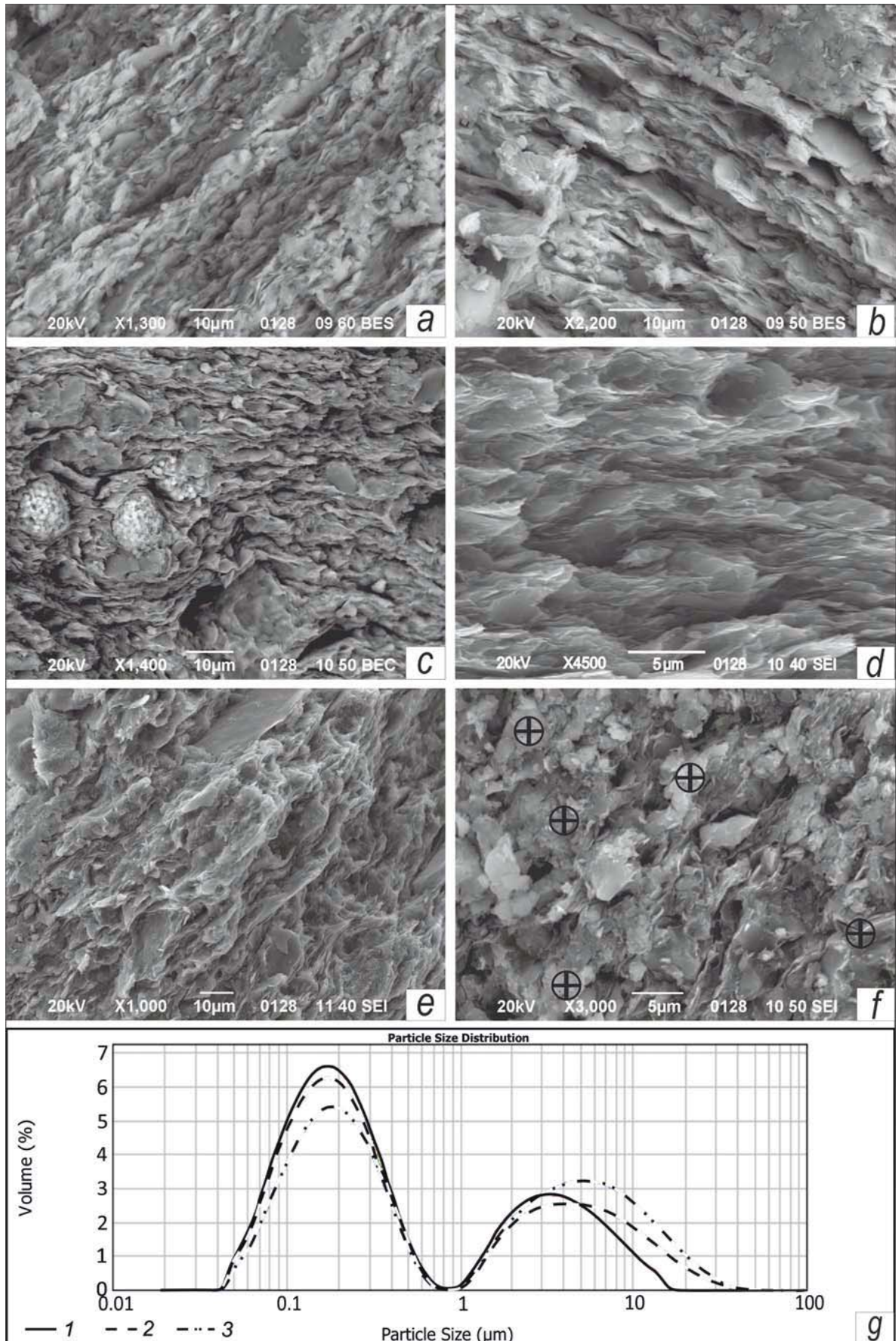
В алевритистих та алевритових аргілітах вміст частинок алевритової та піщаної розмірності перевищує відповідно 10 % та 20 %.

*Ультрамікробудова та речовинний склад порід калюських верств.* На рис. 2 представлено характерні ультрамікроструктури та ультрамікротекстури калюських аргілітів. На кожній парі знімків, зроблених при меншому (x 500-х 1200) та більшому (x 1000-х 3000) збільшенні спостерігається чітка орієнтована сланцювата ультрамікротекстура (ліва колонка) та високоорієнтована ламінарна ультра-

мікроструктура з елементами бластової. Остання зумовлена утворенням перехідних та фазових (цементацийних) контактів між глинистими частинками. На рис. 2 *b* у нижньому лівому та верхньому правому кутах перпендикулярна загальній мікрошаруватості орієнтація лусок зумовлена розкладанням алевритових частинок, що утворює елементи каркасної будови.

*Аргіліти, алевритисті та алевритові аргіліти* (рис. 2) мають переважно мікрошарувату упорядковану орієнтовану ультрамікротекстуру,





зумовлену паралельним орієнтуванням щільно розташованих субмікронних лускоподібних частинок. В основній глинистій масі присутній тонкоуламковий матеріал: луски кородованого гідратованого біотиту, іліту, а також зерна кварцу, змінені польові шпати та плагіоклази. Розташування лускоподібних зерен алевритової розмірності підкреслює загальну мікрошаруватість: більшість лусок орієнтовані субпаралельно нашаруванню, проте частина їх обгортає зерна кварцу та вигинається під кутом до нашарування. Глиниста речовина інтенсивно кородує та заміщує уламкові зерна, тоді ультрамікробудова аргіліту набуває елементів каркасної ультрамікротекстури. Будова мікропрошарків неоднорідна, як і їх товщина. Мікропрошарки розрізняються за ступенем упорядкованості глинистих частинок, що зокрема зумовлює особливості їх ультрамікробудови.

Частинки алевритової розмірності – луски слюди (переважно біотит гідратований), кварц, польові шпати (як правило, змінені) та плагіоклази (присутні у значно меншій кількості ніж польові шпати) – розміщуються по шарах та підкреслюють текстуру породи або утворюють лінзоподібні скупчення, прошарки та ін.

Кварц представлений уламковими зернами розміром до десятків мікронів, проте вони рідко кутасті, а звичайно кородовані та навіть набувають веретеноподібної форми, згладжених обрисів і переходять у глинисту лускувату масу.

Луски заліистої слюди гідратовані; польові шпати також значно змінені – пелітизовані.

В аргілітах встановлено підвищену, порівняно з іншими верствами могілів-подільської серії, кількість органічної речовини – вуглисті залишки вендотенід, безструктурні бітумінозні утворення. Органічна речовина в калюських аргілітах розподілена нерівномірно, що пояснюється фаціальними особливостями осадконакопичення. Ще у 1930 р. Т.Васкауцану описав у районі сіл Наславча – Дашківці прошарки бітумінозних аргілітів з вмістом  $C_{орг}$  понад 20% (Сеньковський, 1989). В районі сіл Наславча – Волошково – Василівці В.П. Курочка описав «тоненькі бітумінозні плівки чорного кольору з смолистим блиском», які відокремлюються від породи (Курочка, 1956). Органічна речовина представлена переважно, як уже зазначалося вище, вендотеніями *Vendotenides* sp. та аморфними скупченнями. Загальний вміст органічної речовини в породі становить в цілому < 0,5 ваг.%, а для зразків зі св. Сокаль-1 і відслонення в с. Миньківці отримані значення 0,89 і 0,84 ваг.% відповідно (Radkovets et al., 2018). Низький вміст загальної органічної речовини в пробах зі свердловини може бути обумовлений термічним перетворенням первинної органіки в літогенезі.

Іноді на поверхні нашарування аргілітів виявляються скупчення оксидів та гідрооксидів заліза – псевдоморфози по органічних рештках – та ярозит (за А.В. Копеліовичем). Ці поверхні мають характерний хімічний склад, який відрізняється високим вмістом заліза та мангану (в оксидах, ваг. %):  $SiO_2$ -26,00,  $Al_2O_3$ -15,54, CaO-1,27,  $K_2O$ -2,02, MgO-1,31,  $Fe_2O_3$ -52,32,  $TiO_2$ -0,40, MnO - 1,14.

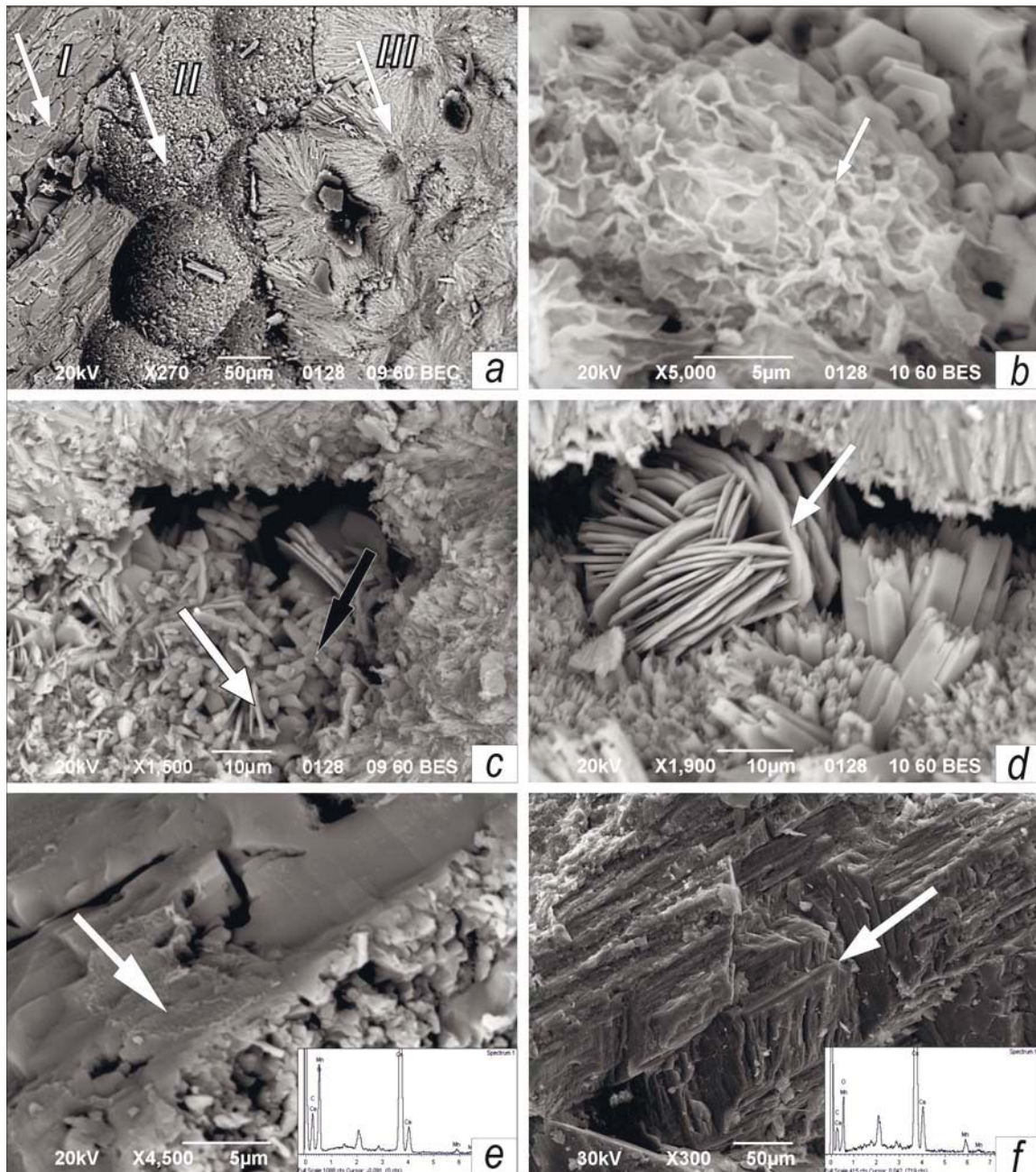
**Рис. 2.** Ультрамікробудова сильнолітфікованих калюських аргілітів:

а–d – електронномікроскопічні знімки мікро- та ультрамікробудови калюських аргілітів тонкошаруватої текстури: а, b – високоорієнтована ламінарна ультрамікроструктура з елементами бластової; (b) у нижньому лівому та верхньому правому кутах орієнтація частинок перпендикулярно загальній мікрошаруватості зумовлена розкладанням алевритистих частинок (с. Галиця); с, d – мікропрошарок ламінарної ультрамікроструктури з елементами турбулентної (с. Тимків); е – мікропрошарок складної ламінарної та стільникової будови (Антонів яр, с. Миньківці); f – мікропрошарок фосфатвмісного аргіліту, який відрізняється найменш упорядкованою матричною ультрамікроструктурою з елементами стільникової; g – диференціальні графіки гранулометричного складу зразків калюських аргілітів: 1 – вміщуючий аргіліт, зр. 2 (с. Галиця), 2 – вміщуючий аргіліт, зр. 17 (с. Тимків), 3 – вміщуючий аргіліт, зр. 11 (Антонів яр, с. Миньківці).

**Fig. 2.** Ultramicrotexture of highly-lithified Kalius mudstones:

a–d – SEM images of micro- and ultramicrostructure of Kalius mudstones with thin-layered structure: a, b – highly-oriented laminar ultramicrotexture with elements of blast, (b) in the lower left and upper right angles vertical to the general microlamination particles orientation caused by silty particles disintegration (v. Halytsia); c, d – micro-layer with laminar ultramicrotexture and elements of turbulent (v. Tymkiv); e – micro-layer of complex laminar and cellular texture (Antoniv ravine, v. Mynkivtsi); f – micro-layer of phosphorus-containing mudstone, which is characterized by the least ordered matrix ultramicrotexture with cellular texture elements (v. Halytsia); g – Kalius mudstones differential particle size distribution curves: 1 – mudstone, sampl. 2, (v. Halytsia), 2 – mudstone, sampl. 17 (v. Tymkiv), 3 – mudstone, sampl. 11 (Antoniv ravine, v. Mynkivtsi).





**Рис. 3.** Мінералого-геохімічні особливості фосфоритових конкрецій:

а – центральна частина конкреції, виявлено три мінеральні фази: I – кальцит, II – (фтор)карбонатapatит, III – фторапатит; б – середня частина конкреції, фосфатна речовина з високим вмістом марганцю й заліза, яка морфологічно схожа на глікокалікс (бактеріальне фосилізоване утворення) (за Занин, 2011); в – вторинне мінералоутворення у порах та пустотах променів: лусочки хлориту (біла стрілка), кристали дикіту (чорна стрілка); д – хлорит та фторапатит у середній радіально-променистій частині конкреції; е – зображення та рентгенівський спектр кальциту (центральна частина конкреції, карбонатна фаза); (с. Миньківці); ф – будова, спайність та хімічний склад Mn кальциту із структурою конус у конусі (с. Галиця).

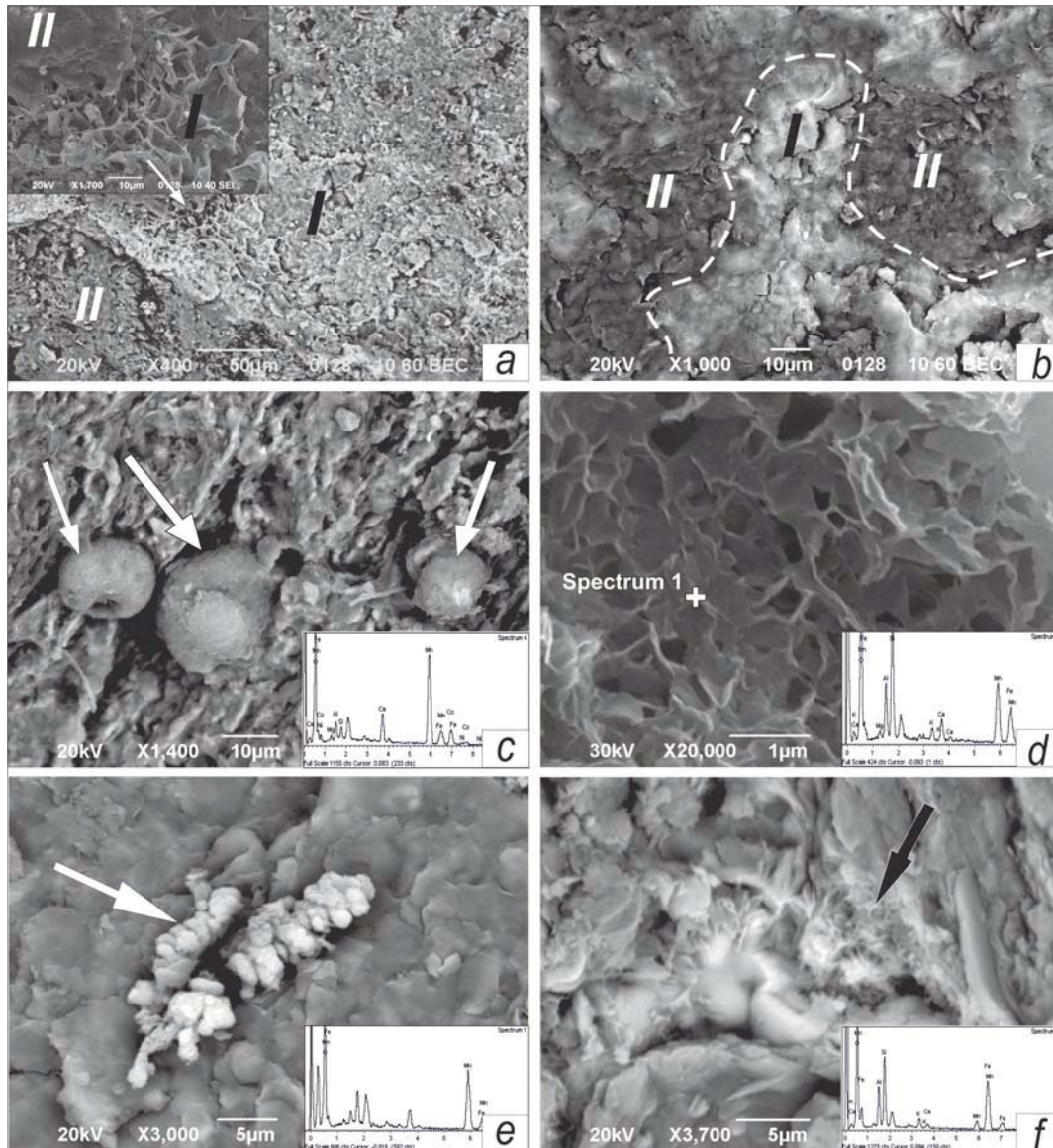
**Fig. 3.** Mineralogical and geochemical features of phosphate nodules:

a – nodule central part, three mineral phases identified: I – calcite, II – carbonatapatite, III – fluorcarbonatapatite; b – nodule middle part, phosphate with a high content of manganese and iron, which is morphologically similar to glycolyx (fossilized bacterial formation) (Zanin, 2011); c – secondary mineral formation in francolite pores and cavities: chlorite flakes (white arrow), dickite crystals (black arrow); d – chlorite and fluorapatite in the nodule middle radial-ray part; e – calcite SEM image and X-ray spectrum (central part of the nodule, carbonate phase) (v. Mynkivtsi); f – structure, cleavage and chemical composition of the Mn-containing calcite with "cone-in-cone" texture (v. Halytsia).



На поверхні пластинок, на які розпадаються від ударів аргіліти (часто з раковистим зламом) і в яких встановлено аномально високий вміст оксиду заліза та марганцю (наприклад, аргіліт 9 горизонту, с. Галиця), також виявлені скупчення

SeFeO, SnO та ін. (рис. 4), поодинокі зерна галеніту, з домішкою міді, та монациту. Згідно з шаруватістю розташовуються і округлі органічні рештки, які можуть бути заміщені фрамбоїдальними сульфідами заліза (рис. 2 е).



**Рис. 4.** Морфологічні форми виділень Mn-вмісних сполук у каліуських аргілітах:  
 а – розподіл оксиду марганцю ( I ) на поверхні нашарування аргіліту. Mn-вмісна (світла) фаза I фіксується у режимі зворотньо-розсіяних електронів (BEC) контрастом за хімічним складом у алюмосилікатному матриці (темна фаза II) (с. Галиця);  
 б – розподіл оксиду марганцю (світла фаза I) по площі і літовому матриці, електронномікроскопічне зображення у режимі BEC (с. Тимків);  
 в – сферули MnCoFeNiO складу (с. Мінківці);  
 г – Mn-вмісне бактеріомірфне утворення в аргіліті (с. Галиця);  
 е – стягіння оксидів марганцю та заліза в глинистій фазі кальциту із структурою конус у конус (с. Галиця);  
 ф – виділення оксиду марганцю та заліза в поровому просторі аргіліту (с. Мінківці).

**Fig. 4.** Morphological outward look of Mn-containing compounds of the Kalius beds:  
 а – manganese oxide distribution (I) on the mudstone surface. Mn-containing phase (light phase I) is represented in back-scattered electrons mode (BEC, which is based on chemical composition contrast) on the background of aluminosilicate matrix (dark phase II) (v. Halysia);  
 б – manganese oxide distribution in area (light phase I) within illite matrix, BEC mode SEM image (v. Tymkiv);  
 в – spherules of MnCoFeNiO compound (v. Mynkivtsi);  
 г – Mn-containing bacteriomorphic formation in mudstone (v. Halysia);  
 е – adherence of manganese and iron oxide bundle in the clay phase with a "cone-in-cone" calcite (v. Halysia);  
 ф – illocation of manganese and iron oxide in the mudstone pore space (v. Mynkivtsi).

В досліджених зразках спостерігається щонайменше чотири генерації сульфідів заліза, які розрізняються не тільки за формою мікрокристалів, а й за співвідношенням сірки та заліза. Для утворень пізніших генерацій характерна недонасиченість сіркою за стехіометрією.

Крім аргілітів, у середній частині верств присутні *лінзи та лінзоподібні карбонатні тіла* (1-50 см) з фунтиковою текстурою конус у конус, які залягають згідно з верстуватістю.

На рис. 3 е, ф показано мікробудову Mn-кальциту темно-сірого з темнокоричневим відтінком з лінзоподібного прошарку потужністю до 4 см протяжністю до 30 см з відслонення в с. Галиця (рис. 1 б). Кальцитові лінзи до 0,5 м завдовжки розташовуються згідно із шаруватістю аргілітів (рис. 1 б) та іноді спостерігаються у нижній частині лінз фосфоритів. Крім кальциту лінзи містять тонкодисперсний іліт (1 Md), каолінит, низькозалізистий нонтроніт та клінохлор. Вміст мангану в кальциті сягає 1,5 ваг. %. Глиниста речовина, що спостерігається на сколах спайності, за даними рентгендіфрактометричних досліджень представлена кварцем та тонкодисперсним низькозалізистим глинистим мінералом близьким за параметрами до нонтроніту (?).

#### *Фосфорити калюських утворень*

Добре відомо, що фосфоритоносність калюських верств приурочена до середньої частини їх розрізу. Лише на ділянках глибокого передканилівського розмиву (у тому числі на локальних підняттях) або в смугі налягання на них крейдових відкладів фосфоритоносна пачка наближається до покрівлі верств. (Великанов, 1975; Сеньковський, 1989).

Серед фосфатвмісних алевритистих аргілітів у відслоненні с. Галиця розрізняються два їх типи: щільніші з раковистим зламом та менш щільні з напівраковистим зламом. Менш щільні аргіліти складені тонкодисперсним кварцом, ілітом, каолінитом, клінохлором, нонтронітом (?) та фторапатитом майже в рівних частках. Щільніші прошарки складені фторапатитом, фторгідроксилапатитом та кварцом. Іліт, каолінит та нонтроніт (?) складають від 30% прошарків.

У відслоненні у с. Галиця нами встановлено 10 рівнів з фосфоритовими конкреціями. Дрібні конкреції до 2-3 см в діаметрі утворюють гніздоподібні скупчення та лінзоподібні тіла (рис. 1 а). Окремі конкреції можуть щільно прилягати одна до одної та/або зростатися. Конкреції більшого діаметру (понад 5 см), як правило, скупчень не утворюють.

Будова, мінеральний та хімічний склад жовтих (конкреційних) фосфоритів вивчалися В.М.Чирвінським, О.П.Фурман, Ю.М.Сеньковським, А.Ю. Сеньковським та ін. Конкреційні калюські фосфорити є діагенетичними утвореннями та мають характерну радіально-променисту будову. Нами досліджено особливості ультрамікроструктур та хімічного складу цих утворень та встановлено взаємовідношення фторапатиту, карбонатапатиту та Mn-кальциту (рис. 3). Фосфатна частина променів конкрецій складена глобулярним фторапатитом, радіально-променистою ультрамікробудовою (рис. 3 а). Пустоти та зовнішні частини в них заповнені добре розкриталізованим фторапатитом, добре окристалізованим каолінитом (дикітом), ілітом, галенітом, сфалеритом, халькопіритом, піритом, кварцом, Mn-кальцитом. Радіально-променисті глобулі карбонатапатиту (рис. 3 а), які виявлено між фторапатитовими утвореннями та виділеннями кальциту, мають розмір до 300 мкм і інтенсивно кородовані кальцитом. Цей процес пов'язується зі змінами гідродинамічного режиму і появою у товщі порід мінералізованих розчинів кислого складу. Встановлено, що кальцит з центральної частини конкрецій містить оксиди марганцю і заліза в кількості, близькій до описаних вище пластових карбонатів: MnO – 2,83-4,09 ваг. % та Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1,17-1,35 ваг. % відповідно. Таким чином, можна припустити, що карбонат з конкрецій та пластових тіл кристалізувався із мінералізованих розчинів кислого складу.

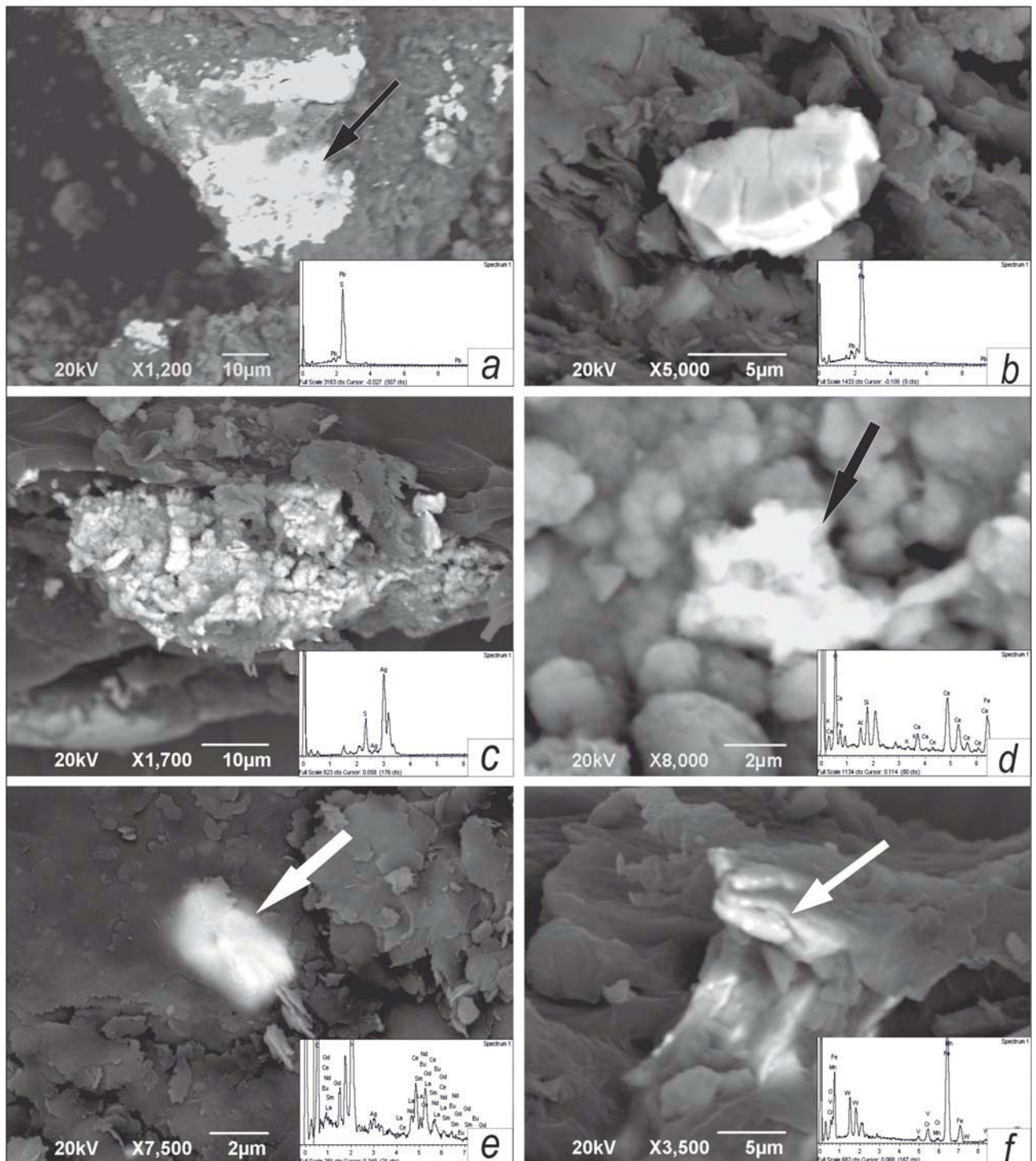
#### *Геохімічні особливості калюських верств*

Узагальнені результати хімічного аналізу калюських аргілітів наведено в таблиці 2.

В їх макрокомпонентному складі переважають SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, MgO, CaO, MnO, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Найбільший вміст P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 15% - встановлено у фосфатвмісному алевритистому аргіліті (табл. 2). Результати детальних досліджень із застосуванням точкового аналізу свідчать, що фосфат, представлений фторапатитом та фторгідроксилапатитом, морфологічно виражений слабо (рис. 2 ф); вміст P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> коливається від 12,18 до 33,8 % ваг. Для цих аргілітів характерна значна кількість інтерметалічних стаян PbCu, FeCr, Pb, Fe та ін. та поодинокі зерна піриту (з домішками марганцю) і галеніту (рис. 5). Алевритисті аргіліти Галиці (9 горизонт) відрізняються високим вмістом оксиду заліза і марганцю та присутністю сполук CeFeO, SnO, CeO та ін., поодиноких зерен галеніту (з домішкою міді), бариту, циркону та монациту (рис. 5).





**Рис. 5.** Морфологія акцесорних включень в каліюських аргілітах, зображення у зворотньорозсіяних електронах (BEC):

a – агрегат галеніту мікрокристалічного PbS (с. Галиця); b – фрагмент мікрокристалу галеніту (с. Галиця); c – Ag + AgS (аргентит?) (с. Галиця); d – оксид церію з домішкою заліза CeFeO (с. Галиця); e – фрагмент зерна монацити (с. Тимків); f – інтерметалічне включення FeNiCuCr (с. Тимків).

**Fig. 5.** Morphology of accessories in Kalius mudstones, backscattered electron image (BEC):

a – galenite microcrystalline aggregate PbS (v. Halytsia); b – galenite microcrystal fragment (v. Halytsia); c – Ag + AgS (argen-tite?) (v. Halytsia); d – cerium oxide with iron admixture CeFeO (v. Halytsia); e – monazite grain fragment (v. Tymkiv); f – inter-metallic inclusion of FeNiCuCr (v. Tymkiv).

В алевритових аргілітах Антонового яру встановлені інтерметалічні скупчення FeNiCuCr, MnFeCeCo, Ni та ін. Алевритистий аргіліт (с. Тимків) містить стяжіння, збагачені Mn, Fe, Ce, Co, Ba; FeCrWCuV; Bi; FeCeO, Pb, та ін. В ньому присутні у значній кількості фрамбоїдальні утворення сульфідів заліза, а також виявлено поодинокі зерна галеніту (з домішкою міді), монациту, циркону і рутилу (рис. 5).

Хімічний склад аргілітів було перераховано на індекси вивітрювання (CIA), (CIW), (Nesbitt, 1982; Harnois, 1988), змінності плагіоклазу (PIA)(Fedo С.М. et al, 1995), зрілості седиментаційної речовини (ICV) (Cox, Lowe, 1995) та калієвий модуль  $K_2O/Al_2O_3$  (табл. 2).

Значення індексу хімічного вивітрювання (CIA), який характеризує умови в області живлення в аргілітах, змінюється у досить широкому діапазоні – від 32 до 83, проте більшість цих значень перевищують 70, що відділяє відклади, які сформувалися за умов значного вивітрювання. Тобто загалом речовина аргілітів калюських верств походить з таких джерел. Висновок підтверджує і високі значення індексу змінності плагіоклазу (PIA).

Значення індексу вивітрювання (CIW) збільшується зі збільшенням ступеня вивітрюваності матеріалу палеозносу хоча, природно, залежить від складу вихідної породи. Для слабо змінених кислих магматичних порід (гранітів) він складає

Таблиця 2. Калюські аргіліти: макрохімічний склад  
Table 2. Kalius mudstones: macrochemical composition

Зразок	Фосфатвмісний, 2 горизонт, с. Галиця	с. Галиця	Антонів яр, с. Миньківці	с. Тимків	с. Лядова	с. Липчани	с. Нагоряни
Вміст макрокомпонентів, (ваг.%) та петрохімічні індекси							
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0,13	0,14	0,04	0,15	0,16	0,35	0,2
<b>MgO</b>	1,31	2,15	1,56	2,63	2,17	6,36	1,4
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	12,94	23,34	16,66	24,67	21,4	62,73	19,3
<b>SiO<sub>2</sub></b>	32,13	56,43	35,21	55,35	46,12	36,68	52,4
<b>K<sub>2</sub>O</b>	3,02	5,32	3,58	5,55	4	13,13	4,1
<b>CaO</b>	24,95	0,94	1,34	0,64	0,21	2,19	2,1
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0,67	1,08	0,85	0,86	2,55	4,26	1
<b>MnO</b>	0,39	0,07	6,04	1,29	0,02	7,35	0,03
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	9,46	10,22	33,31	8,82	11,57	53,7	8
<b>SO<sub>3</sub></b>	н.м.в.	0,72	н.м.в.	н.м.в.	0,03	0,03	0,03
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	15,01	н.м.в.	н.м.в.	н.м.в.	0,13	0,13	1,2
<b>PbO</b>	н.м.в.	0,51	н.м.в.	н.м.в.	н.м.в.	н.м.в.	н.м.в.
<b>CoO</b>	н.м.в.	н.м.в.	1,4	0,51	н.м.в.	н.м.в.	н.м.в.
<b>CIA</b>	32	78	77	80	83	н.м.в.	н.м.в.
<b>CIW</b>	34	96	92	97	98	н.м.в.	н.м.в.
<b>PIA</b>	28	94	90	96	98	95	86
<b>ICV</b>	40	20	41	19	21	79	н.м.в.
<b>K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2

\*н.м.в. – нижче межі вимірювання

59-76, а в їх корах вивітрювання сягає 94-98. В породах калюських верств цей індекс значно змінюється – від 50 до 96 (в середньому 89), що відбиває зміни джерел зносу та перевідкладення (рециклінг) речовини, проте нижчий за типовий

для кір вивітрювання в областях живлення. Значення калієвого модуля ( $K_2O/Al_2O_3$ ) в аргілітах досить витримане – від 0,18 до 0,23. Значення індексу «зрілості» речовини (ICV) змінюється в інтервалі 0,75-3, що свідчить про при-



Таблиця 3. Вміст радіонуклідів (Бк/кг) та їхні співвідношення

Table 3. Radionuclide content (Bq/kg) and ratio

Стратиграфія	Зразок	$^{238}\text{U}$	$^{235}\text{U}$	$^{232}\text{Th}$	$^{40}\text{K}$	$^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$	$^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$	$^{40}\text{K}/^{238}\text{U}$
Еоцен	Фосфоритовий горизонт	153,0-497,0	11,2-27,7	8,4-61,0	653,0-5829,0	0,028-0,41	1,19-2,03	2,2-19,4
Нижній альб (крейда)	Перевідкладені жовна калюських фосфоритів	24,3-821,0	1,95-43	0,9-16	39,0-1071,0	0,025-0,040	1,07-1,34	1,30-1,60
Верхній альб-сеноман	Фосфоритовий шар	498,0-6580,0	43,3-286,0	16,0-135,0	1071,0-10117,0	0,015-0,24	0,96-1,89	0,11-3,63
Калюські верстви (венд)	Конкреції	22,0-167,0	0,9-4,1	7,2-22,0	84,0-1219,0	0,26-0,52	0,87-3,37	7,3-24,1
	Лінзоподібні пластові фосфорити	< 31,0	0,96	9,7	512,0	0,94	3,0	16,5
	Аргіліти, що вміщують конкреції	21,5-49,1	2,4-3,12	54,5-69,4	1446,0-2214,0	1,5-1,7	0,4-0,91	10,9-52,6

сутність утворень, складених як зрілою речовиною – глинистими мінералами (аргіліти низки прошарків з відслонень Тимкова, Лядови, Галиці мають значення нижчі за 1), так і речовиною незрілою з високим відсотком неглинистих мінералів (аргіліти с. Миньківці, фосфатвмісні аргіліти с. Галиця), що вказує на присутність в області живлення слабовивітрілих продуктів. Отже, попри витриманість літологічного складу калюських верств, області живлення їх змінювалися.

За результатами гама-спектрометричних вимірювань ізотопні співвідношення в конкреційних фосфоритах становлять:  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  – 0,26-0,52;  $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$  – 0,87-3,37;  $^{40}\text{K}/^{238}\text{U}$  – 7,3-24,1, а в лінзоподібних пластових фосфоритах –  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  – 0,94;  $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$  – 3,0;  $^{40}\text{K}/^{238}\text{U}$  – 16,5 (табл. 3). В таблиці 3 для співставлення наведено дані про вміст радіонуклідів в еоценових та крейдових фосфоритах, а також серед останніх – перевідкладених вендських фосфоритових жовнах.

Вендські фосфорити відрізняються низьким вмістом урану  $^{235}\text{U}$  – 0,9-4,1 Бк/кг, а максимальні значення перевідкладених є на порядок більшими – 1,95-43 Бк/кг, що відзначалося та ін. дослідниками (Ильин, 2008). Визначено вміст  $^{238}\text{U}$  – 22-167,  $^{232}\text{Th}$  – 7,2-22,0, та  $^{40}\text{K}$  – 84-1219 Бк/кг. Перевідкладені фосфорити характеризуються на порядок нижчим, найменшим з усіх вивчених зразків, відношенням  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$ , що свідчить про значні їх постседиментаційні перетворення. Вміст в них  $^{238}\text{U}$  – 24,3-821,  $^{232}\text{Th}$  – 0,9-16 та  $^{40}\text{K}$  – 39-1071 Бк/кг, тобто

відрізняється великим діапазоном значень, змінюючись у 25-35 разів.

Вміст радіонуклідів та їхні співвідношення в аргілітах, що вміщують конкреції та/або перешаровуються з пластовими фосфоритами вендського віку (с. Галиця), становить:  $^{238}\text{U}$  – 21,5-31,0,  $^{235}\text{U}$  – 2,4-3,12,  $^{232}\text{Th}$  – 54,5-69,4 та  $^{40}\text{K}$  – 1446-2214 Бк/кг;  $^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$  – 1,5-1,7;  $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra}$  – 0,4-0,91;  $^{40}\text{K}/^{238}\text{U}$  – 10,9-52,6. Фосфоритові жовна Галиці відрізняються від вміщуючих аргілітів як за концентраціями природних радіонуклідів, так і за їх співвідношеннями. Спостерігається невелике перевищення вмісту радіонуклідів в аргілітах над фосфоритами за обома ізотопами урану та продуктами розпаду  $^{238}\text{U}$ , та помітно суттєвіше – для торію та  $^{40}\text{K}$ . Торій–уранові співвідношення для аргілітів перевищують відповідні параметри фосфоритів на величини, більші за статистичні похибки. Отримані дані свідчать, що вміст всіх радіонуклідів у аргілітах вищий, ніж у фосфоритах. Тобто геохімічні умови накопичення аргілітів і концентрування фосфоритів відрізнялися: були відновними під час накопичення аргілітів, що фіксується вищим вмістом урану, та окисними під час утворення пластових фосфоритів, що сімбатно вмісту торію. Інакше кажучи, літогенез вендських відкладів (на відміну від крейдових та еоценових) не сприяв накопиченню радіонуклідів і фосфатонакопичення не корелюється з накопиченням радіонуклідів. В процесі перевідкладення у крейдовому басейні вендські «кулясті» фосфорити «збагатилися» радіонуклідами, зокрема ураном.

## ДО ПРОБЛЕМИ ЛІТОГЕНЕЗУ КАЛЮСЬКИХ ВЕРСТВ

Нижче розглянуто деякі аспекти літогенезу калюських порід, фосфатів, органічної речовини з метою оцінки ступеня їх перетворень в літогенезі. У літогенезі зазначених верств розрізняється прогресивний літогенез занурення, який супроводжувався підвищенням літостатичного тиску та температури, із стадіями седименто-, діа- та катагенезу, і регресивний літогенез, за якого породи в результаті структурно-тектонічної перебудови потрапляють ближче до земної поверхні, опиняються в умовах нижчого тиску та температури аж до вивітрювання. Як відомо літолого-геохімічні прояви літогенезу легше встановлюються в пісковиках та алевролітах. В аргілітах стадіальні перетворення, зокрема, проявляються в особливостях ультрамікробудови породи, мінерального складу та ступеня змінності органічної речовини.

Як зазначено вище, фосфати калюських аргілітів (фторапатит та гідроксилапатит) характеризується низьким вмістом ізоморфних домішок та низьким вмістом урану в фосфоритових конкреціях. Щодо урану, то можливо його геохімія фіксує умови осадконакопичення та раннього діагенезу. А щодо апатиту, то за даними Ю.М. Заніна та співаторів (Занин, 2000) в цих осадочних апатитах співвідношення  $\text{CO}_2 / \text{P}_2\text{O}_5$  дорівнює 0,07;  $\text{Na}_2\text{O} / \text{P}_2\text{O}_5 - 0,008$ ;  $\text{H}_2\text{O}^+ / \text{P}_2\text{O}_5 - 0,02$ , а розмір блоків когерентного розсіювання – 727 та відносного мікроспотворення кристалічної структури – 0,0005; відношення  $\text{U} / \text{P}_2\text{O}_5$  дорівнює  $0,07 \cdot 10^{-4}$ . Таке «очищення» від ізоморфних домішок та упорядкованість кристалічної структури є особливістю фосфоритів, сильно змінених в ката-, можливо, і метагенезі (Занин, 1985).

За даними, опублікованими Н.Я. Радковець (Radkovets et al., 2018) та ін., оцінено ступінь змінності органічної речовини в калюських верствах (табл. 4). Показники відбивної здатності вітринітоподібних мацералів у породах венду з відслонень у с. Лядова та с. Велика Кужелева дорівнюють 0,63-0,75 % R (органічний детрит), 0,66-0,85 % R (вітринітоподібні мацерали), 1,15-1,28 % R (бітумоподібна речовина). Ці дані та показники для силурійських і кембрійських утворень у таблиці 4 зіставлено зі стадіями літогенезу – шкалами катагенезу та відповідними палеотемпературами. З таблиці видно, що силурійські та кембрійські глинисті алевроліти зазнали досить високого ступеня катагенетичних перетворень – стадій мезокатагенезу (МК3, МК4) та

апокатагенезу (АК1, АК2). Вендські, зокрема, калюські верстви, які залягають нижче, зазнавали не меншого термічного впливу, який і визначив їх стадію літогенезу. Дещо нижчий показник відбивної здатності вітриніту, встановлений для зразків з відслонень калюських верств у Лядові та Великому Кужелеві, який відповідає стадіям мезокатагенезу (МК3, МК4) може бути пояснений двома чинниками: варіаціями еволюції регіонального палеотеплового потоку та/або зниженням показників відбивної здатності вітриніту у породах, які знаходяться в зоні гіпергенезу.

Літогенез відбувався за актиної дії флюїдної фази. Зіставляючи карбонат з конкрецій та пластових тіл, можна припустити, що він кристалізувався із мінералізованих розчинів кислого складу. Таким чином, карбонатні тіла типу конус у конус можуть розглядатися як утворення, які фіксують шляхи циркуляції розчинів у товщі аргілітів (Копелиович, 1965). З цим етапом, можливо, пов'язане виділення в окремі тіла лінз Мп-кальциту, винос ізоморфних домішок при дикітизації та гідрослюдизації алюмосилікатів, розділення іонів заліза і марганцю та перерозподіл фосфату. Незначна кількість новоутворених акцесорних мінералів та деградація їх теригенних зерен свідчить про початкові стадії катагенетичних перетворень.

Регресивний літогенез, який відбувався за активної бактеріальної участі (рис. 3), наклав суттєвий відбиток на породи верств, які маскують катагенетичні перетворення.

## ВИСНОВКИ

Калюські верстви у вивчених відслоненнях складені власне аргілітами та аргілітами алевритистими, алевритовими та фосфоритвмісними. Для них найхарактерніша чітка орієнтована сланцювата ультрамікротекстура та високоорієнтована ламінарна ультрамікроструктура з елементами бластової, вміст пелітової фракції (<0,001 мм) від 50 до 90%. Фосфоритовмісні аргіліти відрізняються найменш упорядкованою матричною ультрамікроструктурою з елементами стільникової. В середній частині розрізу у відслоненні с. Галиця встановлено до 10 горизонтів поширення фосфоритових конкрецій, які подекуди щільно скупчуються у лінзоподібні тіла та іноді асоціюють з прошарками Мп-кальциту з структурою конус у конус.

Аргіліти мають іліт-кварцовий склад, в них присутні каолінит, змішано-шаруваті утворення нонтронітового складу (залізистий монтморилон)



Таблиця 4. Співставлення ступеня «метаморфізму» органічної речовини в каліуських верствах з шкалами катагенезу та палеотемператур

Table 4. «Metamorphism» intensity of organic matter in the Kalius beds within the scales of catagenesis and paleotemperatures

Стратиграфічна позиція/ літологія/ місцезнаходження, глибина, м (для свердловин)	Показник відбивної здатності вітриніту, % R	Шкала катагенезу за М.Б. Вассоевичем (1975)		Палеотемпература, °C	
		Етап	Підстадія	Степанов Ю.В. (Петрологія, 1987, с.201)	Вассоевич М.Б. (1986)
	<b>0,496</b>	<b>ПК3</b>	<b>Прото-катагенез</b>	<b>&lt; 90</b>	<b>&lt; 85</b>
	<b>0,65-0,84</b>	<b>МК2</b>	<b>Мезокатагенез</b>	<b>126-154</b>	<b>112-130</b>
Венд/ аргіліт/ В. Кужелева Лядова	0,63-0,75; 0,66-0,85				
	<b>0,85-1,14</b>	<b>МК3</b>	<b>Мезокатагенез</b>	<b>154-172</b>	<b>130-150</b>
Силур (лудлов, венлок)/ пелітовий алевроліт, св. Сушне-1 2948-2969 м	1,03 1,04	МК3	Мезокатагенез	154-172	130-150
	<b>1,15-1,74</b>	<b>МК3</b>	<b>Мезокатагенез</b>	<b>154-172</b>	<b>130-150</b>
Венд/ аргіліт/ В. Кужелева	1,15-1,28				
	<b>1,75-1,99</b>	<b>МК4</b>	<b>Мезокатагенез</b>	<b>172-185</b>	<b>150-173</b>
	<b>2,0-2,49</b>	<b>АК1</b>	<b>Апокатагенез</b>	<b>192-216</b>	<b>181-193</b>
Силур верхній/ пелітовий алевроліт, Перемишляни-1, 2110-2897 м	2,20-2,45	АК1	Апокатагенез	192-216	181-193
	<b>2,5-3,4</b>	<b>АК2</b>	<b>Апокатагенез</b>	<b>216-245</b>	<b>193-205</b>
Кембрій верхній/ пелітовий алевроліт, Перемишляни-1, 4039-4044 м	2,93	АК2	Апокатагенез	216-245	193-205

ніт) та клінохлор; містять різновиди, що мають високий вміст Mn та Fe.

Фосфорити складені переважно фторапатитом, рідше гідроксилфторапатитом та карбонатфторапатитом. На ділянках контакту карбонату з фторапатитовими глобулями встановлено перехідні зони з карбонатною фазою (подоліт). Особливістю літогенезу вендських відкладів є відсутність кореляції фосфатонакопичення та збагачення ураном. В процесі перевідкладення у крейдовому басейні вендські жовнові фосфори-

ти збагатилися радіонуклідами, зокрема ураном. За особливостями мінералого-геохімічними каліуських верств (ізоморфні домішки та упорядкованість кристалічної структури фосфоритів, показники відбивної здатності вітринітоподібних мацералів та ін.) встановлюється щонайменш їх катагенетична стадія літогенезу. Регресивний літогенез, який відбувався за активної бактеріальної участі, наклав суттєвий відбиток на породи верств, які маскують катагенетичні перетворення.

ПОДЯКИ

Роботу частково виконано в рамках проекту «Фосфоритові та глауконітові осадові породи як агрохімічна сировина (на прикладі об'єктів центральних та західних областей України)» цільової програми наукових досліджень НАН України «Мінерально-сировинна база України як основа

безпеки держави» (за грантом НАН України). Автори щиро вдячні Олені та Олександрі Шевчукам за участь в організації польових досліджень, Олені Гречановській та доктору Лукашу Крушевському за допомогу у виконанні рентгеноструктурних досліджень.

REFERENCES

- Velikanov V.A., 1975. On the patterns of distribution of phosphorite nodules in the Vendian Kalius layers of the Podolia, *Lithology and minerals*, vol. 6, pp. 84–90. (In Russian).
- Vend of Ukraine, 1983. Velikanov V.A., Aseeva E.A., Fedonkin M.A., 164 p.
- The State Geological Map of Ukraine on a scale of 1: 200 000, pages M-35-XXVIII (Bar), M-35-XXXIV (Mogiliv-Podilsky) (within Ukraine), Explanatory note, 2007. Kyiv: Ministry of Defense to protect the natural nature treasure of Ukraine, State geological service, UkrDGRI, 206 p. (In Ukrainian).
- Dickenstein G.Kh., 1953. The Early Paleozoic of Podolia, *Transactions of Mosk. Phil. ARRGPI*, vol. 3, 153 p. (In Russian).
- Zanin Yu.N., Zamiraylova A.G., Gilinskaya L.G., Fomin A.N., Kireev A.D., 2000. Uranium of sedimentary apatite in catagenesis, *Geochemistry*, vol. 5, pp. 502–509. (In Russian).
- Zanin Yu.N., Gilinskaya L.G., Fomin A.N., Pisareva G.M., 1985. Typomorphism of calcium phosphates of phosphorites, *Geology of ore deposits*, vol. 4, pp. 85-103. (In Russian).
- Zanin Yu.N. Zamirailova A.G., 2011. The history of the formation of the doctrine of bacterial / cyanobacterial forms in phosphorites, *Geology and geophysics*, Issue 52, No. 10, pp. 1440-1446. (In Russian).
- Zonov N.T., Kurman I.M., Larin N.I., 1932. On the formation of Podolia deposits of phosphorites, In the book: "Agronomic ores of the USSR", Issue 1, Part 2, pp. 13–27. (In Russian).
- Ilyin A.V., 2008. Ancient (Ediacaran) phosphorites, *Proceedings of the Geological Institute of the Russian Academy of Sciences*, vol. 587, 160 p. (In Russian).
- Kopeliovich A.V., 1965. Epigenesis of the ancient strata of the southwest of the Russian platform, *Proceedings of the Geol. Institute of Academy of Sciences of the USSR*, vol. 121, 310 p. (In Russian).
- Великанов В.А. О закономерностях распределения фосфоритовых конкреций в калюсских слоях венда Подолии. / В.А. Великанов // Литология и полезные ископаемые. – 1975. – № 6. – С. 84–90.
- Венд Украины / Великанов В.А., Асеева Е.А., Федонкин М.А. – Киев: Наук. думка, 1983. – 164 с.
- Державна геологічна карта України масштабу 1:200 000, аркуші М-35-XXVIII (Бар), М-35-XXXIV (Могілів-Подільський) (в межах України). Пояснювальна записка. – Київ: Міністерство охорони навколишнього природного середовища України, Державна геологічна служба. УкрДГРІ, 2008. – 206 с.
- Дикенштейн Г.Х. Древний палеозой Подолии. / Г.Х. Дикенштейн // Труды Моск. фил. ВНИГНИ. – 1953. – Вып. 3. – 153 с.
- Занин Ю.Н. Уран осадочного апатита в катагенезе. / Ю.Н. Занин, А.Г. Замирайлова, Л.Г. Гилинская, А.Н. Фомин, А.Д. Киреев // Геохимия. – 2000. – № 5. – С. 502–509.
- Занин Ю.Н. Типоморфизм фосфатов кальция фосфоритов / Ю.Н. Занин, Л.Г. Гилинская, А.Н. Фомин, Г.М. Писарева // Геология рудных месторождений. – 1985. – № 4. – С. 85-103.
- Занин Ю.Н. История становления учения о бактериальных / цианобактериальных формах в фосфоритах. / Ю.Н. Занин, А.Г. Замирайлова // Геология и геофизика. – 2011. – Т. 52, № 10. – С. 1440–1446.
- Зонов Н.Т. К вопросу об образовании Подольских месторождений фосфоритов. / Н.Т. Зонов, И.М. Курман, Н.И. Ларин. – В кн.: «Агрономические руды СССР». – М. – Л.: ОНТИ, 1932. – Т. 1, Ч. 2. – С. 13–27.
- Ильин А.В. Древние (эдиакарские) фосфориты / А.В. Ильин // Труды Геологического института РАН. – М.: ГЕОС, 2008. – Вып. 587. – 160 с.
- Копелиович А.В. Эпигенез древних толщ юго-запада Русской платформы. / А.В. Копелиович // Тр. Геол. ин-та АН СССР. – 1965. – Вып. 121. – 310 с.



- Korenchuk L.V., 1981. Stratotypic sections of the Mogilev-Podolsky series of Transnistria, 53 p. (In Russian).  
 Коренчук Л.В. Стратотипические разрезы могилев-подольской серии Приднестровья. / Л.В. Коренчук. – К.: АН Украины. Ин-т геол. наук, 1981. – 53 с.
- Korenchuk L.V., Ishchenko A.A., 1981. Sedimentary cyclicity of the Vendian sediments of Transnistria, 56 p. (In Russian).  
 Коренчук Л.В. Седиментационная цикличность вендских отложений Приднестровья. / Л.В. Коренчук, А.А. Ищенко. – К.: АН Украины. Ин-т геол. наук, 1981. – 56 с.
- Kurochka V.P., 1956. Mineralogical and petrographic characteristics and genesis of some mudstone of the Paleozoic deposits of Transnistria, *Scientific Notes of Chernivtsi State University. Geological Ser.*, Issue XVI, vol. 1, pp. 40-51.  
 Курочка В.П. Мінералого-петрографічна характеристика та генезис деяких аргілітів давньопалеозойських відкладів Придністров'я / В.П. Курочка // Наукові записки Чернівецького державного університету. Сер. Геологічна. – 1956. – Т. XVI, Вип. 1. – С. 40-51.
- Larin N.I., Svetozarova T.A., 1932. Stratigraphy of the sand-shale stratum of the Silurian Podolia, In the book: "Agronomic ores of the USSR", T. I, Part 2, pp. 13-27.  
 Ларин Н.И. Стратиграфия песчано-сланцевой толщи силура Подолии. / Н.И. Ларин, Т.А. Светозарова / В кн.: «Агрономические руды СССР». – М.-Л.: ОНТИ, 1932. – Т. I, ч. 2. – С. 13-27.
- Lungershausen L.F., 1937. Some data about sediments of Podillia, *Geol. Journal*, vol. 3-4, pp. 126-130. (In Ukrainian).  
 Лунгерсгаузен Л.Ф. Деякі дані про найдавніші осадові світи Поділля / Л.Ф. Лунгерсгаузен // Геол. журн. – 1937. – № 3-4. – С. 126-130.
- Lungershausen L.F. Nikiforova O.I., 1942. On the stratigraphic relations of the Silurian layers of Podolia to similar layers of some other places in Western Europe, *Dokl. USSR Academy of Sciences*, vol. 2, pp. 69-74. (In Russian).  
 Лунгерсгаузен Л.Ф. О стратиграфическом отношении силурийских слоев Подолии к аналогичным слоям некоторых других мест Западной Европы / Л.Ф. Лунгерсгаузен, О.И. Никифорова // Докл. АН СССР. – 1942. – № 2. – С. 69-74.
- Mirtov Yu.V., Zanin Yu.N., Krasilnikova N.A., 1987. Ultramicrostructure of phosphorites (Photoatlas), Project: phosphorites, 224 p. (In Russian).  
 Миртов Ю.В. Ультрамикроструктуры фосфоритов (атлас фотографий) / Ю.В. Миртов, Ю.Н. Занин, Н.А. Красильникова / Проект: фосфориты. – М, 1987. – 224 с.
- Osipov V.I., Sokolov V.N., Eremeev V.V., 2001. Clay top seal of oil and gas fields, 238 p. (In Russian).  
 Осипов В.И. Глинистые покрышки нефтяных и газовых месторождений. / В.И. Осипов, В.Н. Соколов, В.В. Еремеев. – М.: Наука, 2001. – 238 с.
- Prutkina M.I., Shashkin V.L., 1975. Handbook of radiometric survey and radiometric analysis, 248 p. (In Russian).  
 Пруткина М.И. Справочник по радиометрической разведке и радиометрическому анализу. / М.И. Пруткина, В.Л. Шашкин. – М.: Атомиздат, 1975. – 248 с.
- Senkovskiy Yu.N., Hlushko V.V., Senkovsky A.Yu., 1989. Phosphates of the West of Ukraine. Kyiv, 144 p. (In Russian).  
 Сеньковский Ю.Н. Фосфориты запада Украины. / Ю.Н. Сеньковский, В.В. Глушко, А.Ю. Сеньковский. – К.: Наук. Думка, 1989. – 144 с.
- Senkovsky Yu.M., Koltun Yu.V., Hryhorchuk K.G., Hnidets V.P., Popp T.I., Radkovets N.Ya., 2012. Anoxic events of the Tethys Ocean, 184 p. (In Ukrainian).  
 Сеньковський Ю.М. Безкисневі події океану Тетис. / Ю.М. Сеньковський, Ю.В. Колтун, К.Г. Григорчук, В.П. Гнідець, І.Т. Попп, Н.Я. Радковець. – К.: Наук. думка, 2012. – 184 с.
- Sokur T.M., 2013. Reconstruction of the formation conditions of the upper and lower Cambrian mudstones on the south-eastern margin of the East European Platform for hydrochemical methods, *Tectonics and stratigraphy*, vol. 40, pp. 91-101.  
 Сокур Т.М. Реконструкція умов формування аргилитов верхнього венда і нижнього кембрія на юго-західній окраїні Східно-Європейської платформи петрохімічними методами / Т.М. Сокур // Тектоніка і стратиграфія. – 2013. – Вип. 40. – С. 91-101.

- Stratigraphy of the USSR, 1971. Riphean-Vendian, Editor-in-Chief O.V. Krashennikova, vol. 2, 275 p. (in Ukrainian).
- Стратиграфія УРСР. Рифей – венд / Відп. ред. О.В. Крашеніннікова. – Київ: Наук. думка, 1971. – Т. 2. – 275 с.
- Stratigraphy of the upper Proterozoic, Paleozoic and Mesozoic of Ukraine, 2013. Ed. in Ch. P.F. Gozhyk, Stratigraphy of the upper Proterozoic and Phanerozoic of Ukraine, in two volumes, vol. 1, 637 p. (In Ukrainian).
- Стратиграфія верхнього протерозою, палеозою та мезозою України / Гол. Ред. П.Ф. Гожик. / Стратиграфія верхнього протерозою та фанерозою України у двох томах. – К.: ІГН НАН України. Логос, 2013. – Т. 1. – 637 с.
- Khvorova I.V., Dmitrik A.L., 1972. Microtextures of siliceous rocks, 83 p. (In Russian)
- Хворова И.В. Микроструктуры кремнистых пород / Хворова И.В., Дмитрик А.Л. – М.: Наука, 1972. – 83 с.
- Álvaro J.J. Ediacaran–Cambrian phosphorites from the western margins of Gondwana and Baltica. / J.J. Álvaro, G.A. Shields-Zhou, P. Ahlberg, S. Jensen, T. Palacios // *Sedimentology*. – 2016. – Vol. 63. – P. 350-377. DOI: 10.1111/sed.12217.
- Álvaro J.J. Ediacaran–Cambrian phosphorites from the western margins of Gondwana and Baltica. / J.J. Álvaro, G.A. Shields-Zhou, P. Ahlberg, S. Jensen, T. Palacios // *Sedimentology*. – 2016. – Vol. 63. – P. 350-377. DOI: 10.1111/sed.12217.
- Cox R., Lowe D.R., 1995. Controls on sediment composition on a regional scale: a conceptual review, *Journal of Sedimentary Research*, vol. 65, pp. 1–12.
- Cox R. Controls on sediment composition on a regional scale: a conceptual review / R. Cox, D.R. Lowe // *Journal of Sedimentary Research*. – 1995. – Vol. 65. – P. 1–12.
- Harnois L., 1988. The CIW index: A new chemical index of weathering, *Sedimentary Geology*, Vol. 55, pp. 319–322.
- Harnois L. The CIW index: A new chemical index of weathering / L. Harnois // *Sedimentary Geology*. – 1988. – Vol. 55. – P. 319–322.
- Lamboy, M., Rao, V.P., Ahmed, E., Azzouzi, N. (1994), Nanostructure and significance of fish coprolites in phosphorites, *Marine Geology*, Vol. 120, pp. 373–383.
- Lamboy M. Nanostructure and genesis of phosphorites from ODP Leg 112, the Peru margin / M. Lamboy // *Marine Geology*. – 1994. – Vol. 118. – P. 5–22.
- Lamboy M., 1994. Nanostructure and genesis of phosphorites from ODP Leg 112, the Peru margin, *Marine Geology*, vol. 118, pp. 5–22.
- Lamboy M. Nanostructure and significance of fish coprolites in phosphorites / M. Lamboy, V.P. Rao, E. Ahmed, N. Azzouzi // *Marine Geology*. – 1994. – Vol. 120. – P. 373–383.
- Radkovets N. Burial and Thermal History Modelling of the Ediacaran Succession in Western and SW Ukraine and Moldova / N. Radkovets, P. Kosakowski, J. Rauball, A. Zakrzewski // *Journal of Petroleum Geology*. – 2018. – Vol. 41(1). – P. 85-106.
- Radkovets N. Burial and Thermal History Modelling of the Ediacaran Succession in Western and SW Ukraine and Moldova / N. Radkovets, P. Kosakowski, J. Rauball, A. Zakrzewski // *Journal of Petroleum Geology*. – 2018. – Vol. 41(1). – P. 85-106.

Manuscript received October 04, 2018;  
revision accepted November 29, 2018

Інститут геологічних наук НАН України  
Київ, Україна