

Ярослава ЯРЕМЧУК, Софія ГРИНІВ

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів,
e-mail: slava.yaremchuk@gmail.com

**ВПЛИВ ОРГАНІЧНОЇ РЕЧОВИНИ
НА СКЛАД ТА ГЕНЕЗУ ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛІВ
ВІДКЛАДІВ КАМ'ЯНОЇ СОЛІ ПЕРЕДКАРПАТСЬКОГО ПРОГИНУ**

Досліджено вплив органічної речовини на глинисті мінерали у відкладах кам'яної солі Передкарпатського прогину. Глинисті мінерали активно сорбують органічні компоненти як поверхнею, так і структурою – лабільними міжшаровими проміжками. Результати сорбції органічної речовини відображаються на дифракційних спектрах у вигляді гало в області 22–36 град. кутів 2Θ при Fe, K_{α} випромінюванні та додаткових чітких рефлексів низької інтенсивності в області малих кутів дифракції із міжплощинними віддалями 2,91–1,54 нм. Органічні компоненти, захоплені глинистими мінералами з лабільною структурою, перешкоджають входу неорганічним катіонам у міжшарові проміжки, що призупиняє аградаційну трансформацію цих мінералів. Асоціація монтморилоніту, коренситу та хлорит-монтморилоніту в пелітовій фракції водонерозчинного залишку баденської кам'яної солі Передкарпатського прогину пояснюється двома причинами – впливом одновікового вулканізму, який привів до виникнення значної кількості набухаючих глинистих мінералів при заміщенні вулканічного скла пірокластичного матеріалу, та сорбцією органічної речовини, яка перешкодила перетворенню нестійких в евапоритовому середовищі мінералів.

Ключові слова: глинисті мінерали, органічна речовина, сорбція, трансформація глинистих мінералів, кам'яна сіль, Карпатський регіон.

Глинисті мінерали належать до групи шаруватих і стрічково-шаруватих силікатів. Завдяки малому розміру та особливостям кристалічної будови вони характеризуються яскраво вираженими йонно-обмінними та сорбційними властивостями. Особливо це стосується лабільних структур, у яких зв'язок між шарами є слабким і зумовлений молекулярними силами. Так, для мінералів групи монтморилоніту та змішаношаруватих утворень, представлених упорядкованим чи неупорядкованим чергуванням набухаючих і ненабухаючих структурних шарів (монтморилоніт-гідрослюда, монтморилоніт-хлорит), у міжшаровий простір можуть проникати молекули води та обмінні катіони, а також органічна речовина. Останнім часом дослідники приділяють значну увагу взаємодії глинистих мінералів та органічної речовини (Клубова, 1973; Шинкарев, 2011; Компанець, 2010). Глинисті мінерали сорбують органічні компоненти поверхнею або структурою – у лабільні міжшарові проміжки мінералів захоплюються органічні радикали, дипольні чи нейтральні органічні молекули з колоїдних або водних розчинів (Rajkiran et al., 2008; Гуминовыє...,

2009; Шинкарев, 2011). В евапоритових відкладах ці процеси ще недостатньо вивчені. Мета нашої роботи – з'ясувати, як впливають органічні компоненти на глинисті мінерали міоценових відкладів кам'яної солі Передкарпатського прогину.

Органічна речовина евапоритових відкладів. Органічна речовина (ОР), чи більш точно – розсіяна органічна речовина (РОР), завжди є компонентом осадових відкладів, хоча її вміст у породі, зазвичай, дуже низький. Вона може бути у вигляді детриту, сорбована частинками породи або хімічно зв'язана з мінеральною речовиною. За генетичними відношеннями із вмісними породами ОР може бути сингенетичною – відкладатися в басейні і проходити разом з осадом усі стадії його перетворення в породу, або епігенетичною – потрапляти в уже літифіковану породу. За складом ОР може бути гумусовою – складеною рослинними рештками, або сапропелевою – як наслідок розкладання організмів, які живуть у воді, переважно одноклітинних бактерій і водоростей.

Сингенетична ОР евапоритів на стадії седиментогенезу відкладалася в несприятливому для розвитку життя гіперсолоному середовищі із специфічною біопродуктивністю, яка характеризується малою кількістю галофільних видів та їхнім широким розвитком (Сонненфельд, 1988). Окрім того, у солеродний басейн з морською водою спорадично потрапляла планктонна і нектонна біота. На стадії раннього діагенезу збереженню органічної речовини в осадах солеродного басейну сприяє розшарування водної товщі за густиною та утворення в придонній частині зони застійних, збіднених киснем вод.

Іноді в евапоритових відкладах трапляється й епігенетична ОР (бітум), складена органічними сполуками (переважно вуглеводнями), здатними до міграції. Як відомо, евапоритові товщі є флюїдоупорами і в багатьох випадках слугують покриттями для нафтогазових покладів. За сучасними уявленнями, в евапоритовій товщі під час тектонічних рухів виникали тріщини та розломи, які були короткотривалими шляхами міграції флюїдів з підстеляючих відкладів, швидко заліковувалися та повторно розкривалися при нових тектонічних рухах. Такий механізм потрапляння бітуму тріщинами в літифіковану соляну породу підтверджують включення з кульками бітуму в кристалах галіту (Петриченко, 1977; Кітик, Петриченко, 1978; Ковалевич, Сидор, 1992; Shaidetska, 1997; Сонненфельд, 1988; Галамай, 2006) та епігенетичний характер ОР в евапоритових відкладах різних регіонів (Geochemical..., 2008; Рассеянные..., 2006).

Усі згадані вище загальні особливості ОР евапоритових відкладів цілком стосуються і міоценових відкладів кам'яної солі Передкарпатського прогину. Для галогенних відкладів Передкарпаття методом ІЧ-спектроскопії встановлено, що РОР кам'яної солі є сингенетичною, сапропелевою та характеризується низьким (буровугільним) ступенем метаморфізму (Гринів, Манжар, 2000). На основі геохімічних досліджень цих відкладів на окремих ділянках встановлено епігенетичне походження ОР в породах – за результатами вивчення включень у галіті (із мікроглобулями твердого бітуму чи краплинками нафти) (Галамай, 2006; Литвинюк, 2007) та за складом бітумоїдів евапоритових відкладів (Литвинюк, 2011).

Міоценові евапоритові відклади Передкарпатського прогину та асоціації глинистих мінералів кам'яної солі. Міоценові евапоритові відклади в Передкарпатському прогині поширені в Бориславсько-Покутській, Самбірській і Більче-Волицькій зонах (рис. 1) та представлені гіпсоангідритовими відкладами, кам'яною сіллю і калієносними відкладами, які належать вортищенській (егер–еггенбургій) та тираській (баденій) світам. Передкарпатський прогин є нафтогазоносним регіоном і регіональні насуви були шляхами міграції вуглеводнів.

Стаття базується на результатах проведеного раніше дослідження відкладів кам'яної солі Карпатського регіону (Яремчук, Гринів, 2008; Яремчук, Галамай, 2009; Clay..., 2012; Глинисті..., 2012). Вплив ОР на глинисті мінерали вивчали при повторній інтерпретації дифрактограм (дифрактометр АДП-2, Fe-антикатод, Mn-фільтр, для частини проб – Co-антикатод, Fe-фільтр,

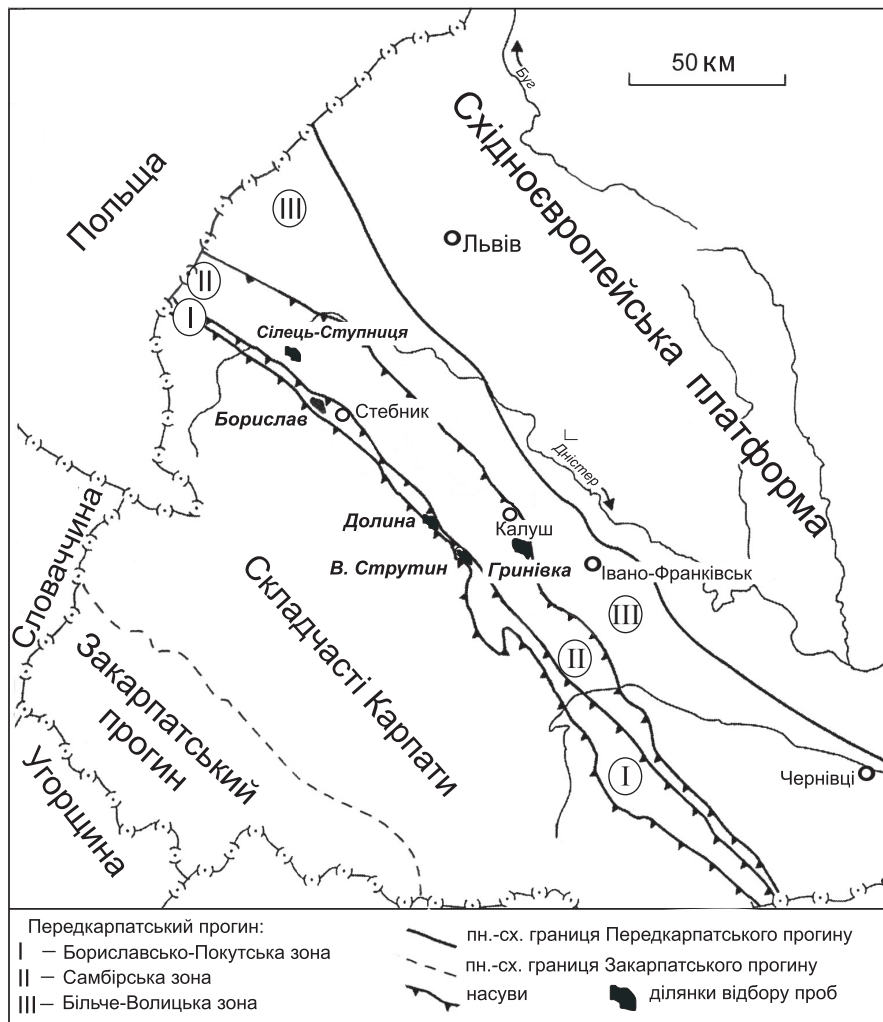


Рис. 1. Розташування досліджених відкладів кам'яної солі в Передкарпатському прогині

швидкість руху лічильника 2 град./хв) 31 проби пелітової фракції (менше ніж 0,004 мм) водонерозчинного залишку (в. з.) кам'яної солі Передкарпатського прогину – ділянки Верхній Струтин (св. 29), Борислав (св. 17Др), Долина (св. 9МД) (воротищенська світа, егер–еггенбургій) та Сілець-Ступниця (св. 348, 671), Гринівка (св. 525) (тираська світа, баденій). Для деталізації отриманих даних пелітову фракцію дванадцяти проб з усіх названих ділянок досліджували в області малих кутів (інтервал 3–12° 2 Θ) при сповільненому русі лічильника (Fe-антикатод, Mn-фільтр, швидкість 1 град./хв). Концентрація розсолів, з яких кристалізувався галіт, змінювалася від низьких, початкових для галітової стадії значень (ділянки Гринівка, Долина) до високих, близьких до осадження калійних солей (ділянка Сілець-Ступниця), що встановлено за результатами ультрамікрохімічного дослідження включень у галіті (Галамай і ін., 2009; Петриченко и др., 1974). Концентрації розсолів порівнювали за вмістом іона калію, який змінюється від 3,9 г/л на початку галітової стадії до 26,1 г/л наприкінці (McCaffrey et al., 1987).

Асоціації глинистих мінералів цих відкладів кам'яної солі представлені гідрослюдою і хлоритом, а також монтморилонітом, коренситом та змішаношаруватими утвореннями. Гідрослюда, хлорит і змішаношарувате утворення гідрослюда-монтморилоніт присутні у відкладах кам'яної солі егер-еггенбургського (воротищенська світа) та баденського (тираська світа) віків. Крім цих мінералів, кам'яна сіль тираської світи містить також триоктаедричний монтморилоніт та змішаношарувату фазу хлорит-монтморилоніт, а на ділянці Гринівка – ще й коренсит.

У попередніх роботах асоціацію глинистих мінералів баденських відкладів кам'яної солі ми пояснювали перетворенням туфогенного матеріалу в солеродному басейні. Незважаючи на те, що діючі вулкани в баденському віці були розташовані на території Закарпатського прогину (Кореневский, 1954), їхній вплив поширювався і на Передкарпатський, про що свідчать прошарки туфів та туфітів в одновікових евапоритових відкладах (Кореневский, 1954; Джиноридзе и др., 1974). У цій статті пояснення асоціації глинистих мінералів баденської кам'яної солі одновіковим вулканізмом доповнене ще впливом ОР на їхнє перетворення.

Зміни дифракційних спектрів глинистих мінералів, спричинені впливом дисперсної ОР. Дифрактограми орієнтованих препаратів пелітової фракції в. з. кам'яної солі ділянок Гринівка і Сілець-Ступниця (баденій) мають особливості, які пов'язуємо із впливом ОР на структуру глинистих мінералів (рис. 2). На всіх спектрах базальної дифракції спостерігається підвищене положення лінії фону та гало із дифузними лініями низької інтенсивності в області 22–36° кутів 2 Θ при Fe, K α випромінюванні. Крім того, виявлено, що два перші базальні рефлекси (001) та (002) розширені при основі, а їхня інтенсивність є надто низькою як для основних ліній мінералів, що переважають у пробі. В області малих кутів дифракції виявлені чіткі піки низької інтенсивності з міжплощинними віддальми 2,91–1,54 нм, які однак не збігаються з рефлексом (001) коренситу – 2,84 нм. Так, на дифрактограмах вихідних і насичених етиленгліколем препаратів зафіксовані чіткі лінії 2,91; 2,76–2,70; 2,63; 2,51; 2,40–2,37; 2,21; 2,12; 2,05; 1,90–1,62 нм, поміж яких рефлекси 2,73–2,70; 2,51; 2,21 та 2,05 нм трапляються особливо

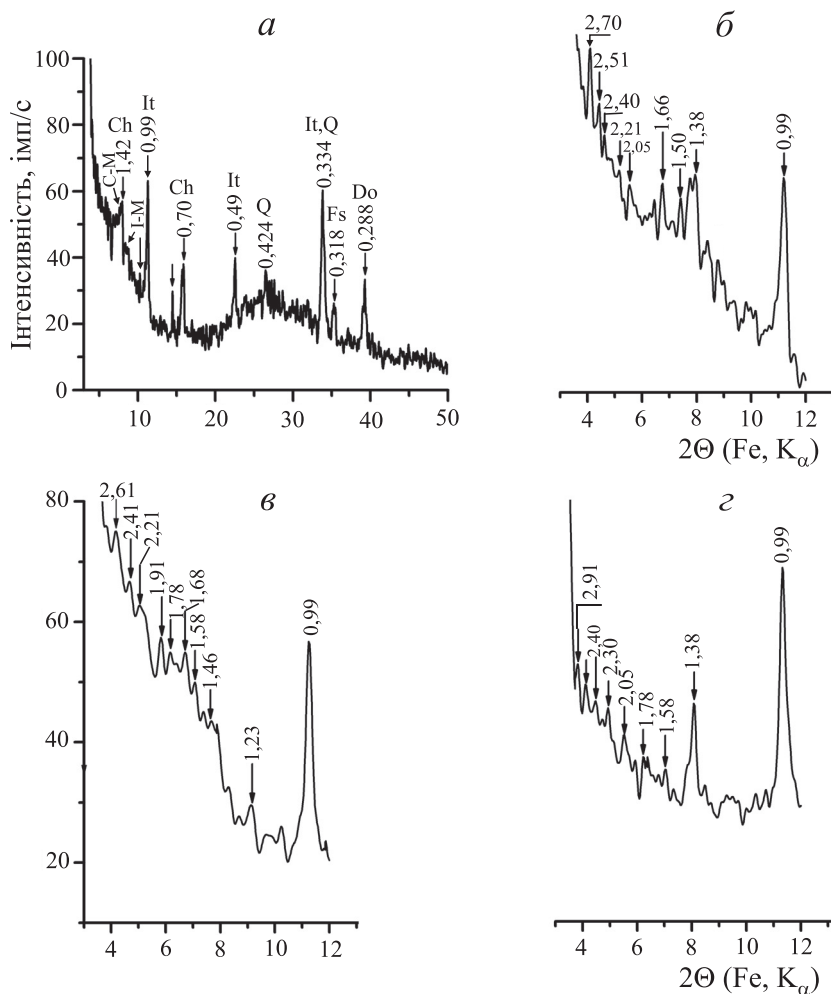


Рис. 2. Дифрактограми орієнтованих препаратів пелітової фракції водонерозчинного залишку баденської кам'яної солі ділянки Гринівка (проба 1354, св. 525): *a* – повний спектр; *б-г* – фрагменти за сповільненої швидкості. Орієнтовані препарати: *a, б* – вихідний; *в* – насичений етиленгліколем; *г* – відпалений за $T=550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Умовні позначення мінералів: It – гідрослюда, Ch – хлорит, Q – кварц, Fs – польові шпати, Do – доломіт; змішаношаруватих утворень: C-M – хлорит-монтморилоніт, I-M – гідрослюда-монтморилоніт.

часто, а для ділянки Гринівка – присутні на всіх дифракційних кривих (вихідних чи насичених). Після термічного оброблення ($T=550\text{ }^{\circ}\text{C}$) залишаються чіткі піки 2,76–2,63; 2,40–2,30; 2,21; 2,05 нм та ін.

Водночас дифрактометричні криві орієнтованих препаратів пелітової фракції в. з. кам'яної солі ділянок Верхній Струтин, Борислав та Долина (егер-еггенбургій) мають дещо інші особливості. На них відсутні характерні для глин баденської кам'яної солі виражене гало і підвищений фон, а інтенсивні, чіткі базальні рефлекси гідрослюди та хлориту свідчать про їхню хорошу окристалізованість (рис. 3). Така дифракційна картина пояснюється невеликим вмістом в егер-еггенбургській кам'яній солі глинистих мінералів з лабільними міжшаровими проміжками, представлених змішаношаруватим

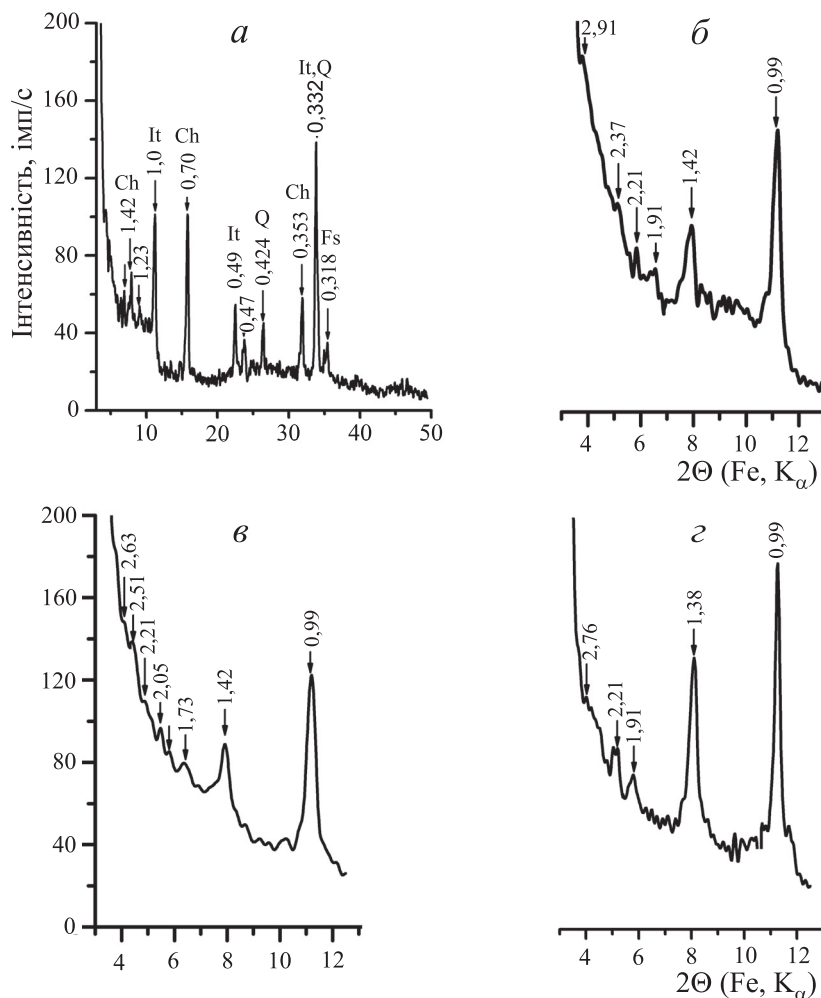


Рис. 3. Дифрактограми орієнтованих препаратів пелітової фракції водонерозчинного залишку егер-еггенбургської кам'яної солі ділянки Долина (проба 863, св. 9 МД): *a* – повний спектр; *б-г* – фрагменти за сповільненої швидкості. Орієнтовані препарати: *a, б* – вихідний; *в* – насичений етиленгліколем; *г* – відпалений за $T 550\text{ }^{\circ}\text{C}$. Умовні позначення мінералів див. рис. 2.

утворенням гідрослюда-монтморилоніт і частково гідрослюдою. Однак усе-таки в області малих кутів на цих спектрах також присутні рефлекси з міжплощинними відстанями понад 1,63 нм, які збігаються або мають близькі значення до таких ліній на спектрах глинистих мінералів баденської кам'яної солі. Так, на дифрактограмах вихідних та насичених етиленгліколем препаратів проб зафіксовані лінії 2,91; 2,76; 2,63; 2,41–2,30; 2,21; 2,05; 1,97–1,62; 1,63 нм. На спектрах після термічного оброблення в діапазоні 2,21–1,62 нм спостерігаються чіткі рефлекси, а в області менших кутів – у вигляді перегину (див. рис. 3).

На рентгенівських кривих пелітової фракції як баденської, так і егер-еггенбургської кам'яної солі Передкарпатського прогину в області малих

кутів зафіксовано серію рефлексів, що не описують дифракцію від базальних площин глинистих структур. Ці рефлекси суттєво не змінюють свого положення при насиченні етиленгліколем, а частина з них залишається на дифрактограмах після термічного оброблення.

Представлені особливості дифракційних спектрів глинистих мінералів кам'яної солі Передкарпаття спричинені, на нашу думку, сорбцією органічних компонентів як поверхнею, так і структурою цих мінералів.

Вплив органічної речовини на трансформацію глинистих мінералів відкладів кам'яної солі Передкарпатського прогину. Як зазначалося, глинисті мінерали активно сорбують органічну речовину як поверхнею, так і міжшаровими проміжками. ОР адсорбується сколами та бічними поверхнями кристалів, перпендикулярними до силікатних сіток, обірвані хімічні зв'язки яких активно сприяють сорбції органічних іонів (Клубова, 1973), меншою мірою – спайними поверхнями. Унаслідок високої дисперсності глинистих частинок сумарна поверхня має велику площу і може сорбувати помітну кількість органічної речовини. Присутність на дифрактограмах глинистих мінералів гало в області 22–36° кутів дифракції, можливо, зумовлена адсорбованою ОР. Процеси адсорбції ОР характерні для глинистих мінералів усіх типів структур.

На відміну від адсорбції, процеси абсорбції ОР типові лише для структур, які набухають. У лабільні міжшарові проміжки глинистих мінералів ОР не тільки преференційно захоплювалася із розчину – за наявності вибору захоплювалися органічні сполуки, а не катіони лужних чи лужноземельних елементів, але й заміщувала в цих проміжках неорганічні катіони (Whitehouse, McCarter, 1958; Клубова, 1973). При цьому кристалічні ґратки монтморилоніту та змішаношаруватих утворень ставали невпорядковано розширеними уздовж осі С, що призвело до появи на дифрактограмах додаткових рефлексів низької інтенсивності в області малих кутів. Менше абсорбція характерна для гідрослюда – лише для набухаючих пакетів у її структурі.

Органічні йони чи сполуки, які в структурі глинистого мінералу займають обмінні позиції, утримуються на них міжмолекулярними зв'язками – силами Ван-дер-Ваальса. Додатковим чинником утримування аліфатичних органічних сполук у структурі є схожість будови вуглеводневих ланцюгів, складених вуглецево-водневими тетраедрами, та певних напрямків у сітках шаруватого алюмосилікату (глинистого мінералу), представлених кремнекисневими тетраедрами (Moore, Reynolds, 1997).

Захоплена структурою ОР перешкоджає входженню неорганічних катіонів у міжшарові проміжки. Це зупиняє трансформацію глинистих мінералів, тобто підвищує їхню стійкість до зміни фізико-хімічних умов середовища. В евапоритових відкладах при збільшенні концентрації відбувається трансформація глинистих мінералів, спрямована на впорядкування структури та зменшення кількості набухаючих мінералів (Яремчук, 2012). Кінцевими продуктами такого перетворення при прогресивному протіканні евапоритового процесу є гідрослюда та хлорит. Узагальнення асоціацій глинистих мінералів 34 евапоритових формацій фанерозою (Яремчук, 2010) показало, що монтморилоніт і змішаношаруваті утворення хлорит-монтморилонітового складу характерні лише для початкової, гіпсової стадії евапоритового процесу.

На галітовій стадії присутня лише невелика кількість змішаношаруватих утворень, а основними мінералами є гідрослюда та хлорит.

Саме такою є асоціація глинистих мінералів в егер-еггенбургській кам'яній солі воротищенської світи – вона представлена гідрослюдою та хлоритом з невеликим вмістом змішаношаруватого утворення гідрослюда-монтморилоніт, рідко (лише у двох пробах із десяти) з незначною домішкою змішаношаруватого утворення хлорит-монтморилоніт (Яремчук, Гринів, 2008).

Водночас асоціація глинистих мінералів баденської кам'яної солі тираської світи (ділянки Гринівка та Сілець-Ступниця) містить мінерали з лабільними (набухаючими) структурами – монтморилоніт, коренсит та змішаношарувате утворення хлорит-монтморилоніт з домішками гідрослюди, хлориту та гідрослюда-монтморилоніту. Таку асоціацію глинистих мінералів баденських евапоритових відкладів пояснюють впливом одновікового вулканізму (Яремчук, Гринів, 2008; Яремчук, Галамай, 2009; Clay..., 2012). При розкладанні вулканічного скла пірокластичного матеріалу, що потрапив у солеродний басейн, утворювався триоктаедричний монтморилоніт, який далі трансформувався через змішаношаруваті утворення в хлорит, який був кінцевим продуктом низки перетворень (Дриц, Коссовская, 1990). Така інтерпретація пояснює виникнення значної кількості набухаючих глинистих мінералів, але не дає відповіді, чому вони не трансформувалися в баденському солеродному басейні під впливом розсолів.

Однією з причин могла бути надто низька концентрація розсолів. У кам'яній солі цих ділянок методом ультрамікроаналізу В. М. Ковалевич визначав склад розсолів включень у галіті (концентрації розсолів порівнювали за вмістом іона калію) (детальніше див. Яремчук, Гринів, 2008). Для ділянки Гринівка характерна низька концентрація розсолів, з яких кристалізувався галіт (5,2–9,2 г/л K^+) (Яремчук, Галамай, 2009). Однак для ділянки Сілець-Ступниця, хоча галіт відкладався з розсолів із вищою концентрацією 7,6–18,8 г/л K^+ , асоціація глинистих мінералів така сама, як у кам'яній солі ділянки Гринівка. Отже, пояснити значний вміст набухаючих глинистих мінералів у баденській кам'яній солі лише впливом концентрації розсолів на трансформацію глинистих мінералів не вдається. Очевидно, що, крім концентрації розсолів та вулканічної діяльності, на трансформацію шаруватих алюмосилікатів впливав і інший вагомий чинник, що призупинив їхнє аградаційне перетворення. Імовірно, такий вплив мала органічна речовина, сорбована міжшаровими проміжками лабільних глинистих мінералів (монтморилоніту, коренситу та змішаношаруватих утворень), що перешкоджало входженню неорганічних катіонів (калію, магнію та ін.) і збільшило стійкість цих мінералів до перетворень в умовах солеродного басейну. На дифрактограмах глинистих мінералів ділянок Гринівка та Сілець-Ступниця є докази присутності сорбованої ОР.

В егер-еггенбургській кам'яній солі ОР сорбувалася в основному лабільними міжшаровими проміжками гідрослюди та гідрослюда-монтморилоніту. Результати такої сорбції виявлені на дифракційних кривих глинистих мінералів ділянок Долина, Борислав, Верхній Струтин.

Дискусійним залишається питання про можливість впливу епігенетичної ОР (бітумів) на процеси трансформації глинистих мінералів, яке, властиво,

зводиться до питання тривалості цих процесів. На стадіях седиментогенезу та раннього діагенезу синседиментаційна ОР в солеродному басейні чи в насиченому розсолі осаді абсорбувалася глинистими мінералами з лабільною структурою і цим перешкоджала захопленню неорганічних катіонів, тобто призупиняла їхню трансформацію. Епігенетична ОР в евапоритові відклади потрапляла значно пізніше – на стадії пізнього діагенезу. У Передкарпатському прогині утворення регіональних насувів створило шляхи міграції бітумів, які, як показано вище, геохімічними методами фіксуються в міоценових евапоритових відкладах цього регіону. Безсумнівно, сполуки бітумів абсорбувалися глинистими мінералами; невирішеним залишається питання, який це мало вплив на трансформацію глинистих мінералів. Ми схильні вважати, що в літифікованій евапоритовій товщі процеси трансформації глинистих мінералів тривали, хоча і були сповільнені, а міжкristальні розсоли в породі були шляхами постачання катіонів чи ОР. Тобто, епігенетична ОР теж брала участь у призупиненні трансформації глинистих мінералів баденських евапоритових відкладів.

Висновки. Проведені дослідження дозволяють дійти таких висновків:

– ОР, сорбована глинистими мінералами, приводить до появи на дифрактограмах гало в області 22–36° кутів дифракції та додаткових чітких слабоінтенсивних рефлексів в області малих кутів;

– присутність гало спричинена адсорбцією ОР поверхнею глинистих частинок, значною мірою бічною, перпендикулярною до обірваних зв'язків силікатних сіток. Дифузні піки в області малих кутів спричинені адсорбцією ОР міжшаровими проміжками лабільних глинистих мінералів;

– ОР, сорбована структурою лабільних глинистих мінералів та змішаношаруватих утворень, перешкоджає входженню неорганічних катіонів у їхні міжшарові проміжки, що призупиняє чи сповільнює аградаційну трансформацію глинистих мінералів;

– асоціація монтморилоніту, коренситу та хлорит-монтморилоніту в пелітовій фракції водонерозчинного залишку баденської кам'яної солі пояснюється впливом одновікового вулканізму та сорбцією органічної речовини.

Галамай А. Р. Включення з нафтовою фазою у галіті баденських евапоритів Карпатського регіону як геохімічний індикатор нафтогазоносності підстилаючих осадових товщ // Проблеми геології та нафтогазоносності Карпат : тези доп. Міжнар. наук. конф. до 100-річчя від дня народження чл.-кор. НАН України М. Р. Ладженського та 55-річчя ІГТГК НАН України (Львів, 26–28 верес. 2006 р.). – Львів, 2006. – С. 54–57.

Галамай А. Р., Крижевич В. Л., Білик Л. К. Умови седиментації баденських солей центральної частини українського Передкарпаття // Мінерал. зб. – 2009. – № 59. – Вип. 1. – С. 52–64.

Глинисті мінерали міоценових евапоритів Карпатського регіону України / П. Білоніжка, Я. Яремчук, С. Гринів, С. Вовнюк // Геологічні та гідрогеологічні дослідження на українсько-польському пограниччі : тези доп. Міжнар. наук. конф. (Малехів коло Львова, 22–23 трав. 2012 р.). – Малехів коло Львова, 2012. – С. 28–29.

Гринів С., Манжар Н. Склад бітумоїдів кам'яної солі галогенних відкладів України за даними ІЧ-спектроскопії // Сучасні проблеми літології : матер. наук. конф. (Львів, 20–22 груд. 2000 р.). – Львів, 2000. – С. 24.

- Гуминовые вещества в составе палыгорскитового органо-минерального комплекса из ископаемой почвы верхнего карбона южного Подмосковья* / Т. В. Алексеева, Б. П. Кабанов, Б. Н. Золотарева и др. // Докл. АН. – 2009. – Т. 425. – № 2. – С. 265–270.
- Джиноридзе Н. М., Рогова М. С., Телегин В. П.* Вулканогенные породы Калужско-Голынского месторождения калийных солей // Тр. Всесоюз. науч.-исслед. ин-та галургии. – 1974. – Вып. 71. – С. 36–56.
- Дриц В. А., Коссовская А. Г.* Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования. – М. : Наука, 1990. – 214 с.
- Кітик В. І., Петриченко О. Й.* Використання включень у мінералах для з'ясування умов формування нафтогазових родовищ // Вісн. АН УРСР. – 1978. – № 1. – С. 55–60.
- Клубова Т. Т.* Глинистые минералы и их роль в генезисе, миграции и аккумуляции нефти. – М. : Недра, 1973. – 255 с.
- Ковалевич В. М., Сидор Д. В.* Микровключенные углеводороды в каменной соли Соликамской впадины и их генетическая информативность // Геологія і геохімія горючих копалин. – 1992. – № 1 (78). – С. 89–95.
- Компанець Г. С.* Органічна речовина у відкладах неогенової морської червоноколірно-теригенної субформації (стебницька світа) Передкарпатського прогину // Регіональні проблеми літології : зб. наук. пр. ІГН НАН України. – 2010. – Вип. 3. – С. 57–62.
- Корневский С. М.* Миоценовые вулканические туфы Предкарпатья // Тр. Всесоюз. науч.-исслед. ин-та галургии. – 1954. – Вып. 29. – С. 176–196.
- Литвинюк С. Ф.* Встановлення геохімічних ореолів розсіювання покладів вуглеводнів у покривних солях (за результатами досліджень включень у галіті) // Прикладна геологічна наука сьогодні : здобутки та проблеми : матер. Міжнар. наук.-техн. конф. до 50-річчя утворення УкрДГРІ (Київ, 5–6 лип. 2007 р.). – К., 2007. – С. 67–69.
- Литвинюк С. Ф.* Геохімія газів включень у галіті та бітумів у кам'яній солі евапоритових формацій нафтогазоносних провінцій Центральної і Східної Європи : автореф. дис. ... канд. геол. наук. – Львів, 2011. – 24 с.
- Петриченко О. И.* Атлас микровключений в минералах галогенных пород. – Киев : Наук. думка, 1977. – 182 с.
- Петриченко О. И., Ковалевич В. М., Чалый В. Н.* Геохимическая обстановка солеобразования в тортоном эвапоритовом бассейне северо-западного Предкарпатья // Геология и геохимия горючих ископаемых. – 1974. – Вып. 41. – С. 74–80.
- Рассеянные углеводороды в галите цехштейновых солей Западной Польши как критерий нефтегазоносности подстилающих отложений* / С. Литвинюк, Т. Пэрят, С. Шанина, В. Ковалевич // Проблеми геології та нафтогазоносності Карпат : тези доп. Міжнар. наук. конф. до 100-річчя від дня народження чл.-кор. НАН України М. Р. Ладженського та 55-річчя ІГГК НАН України (Львів, 26–28 верес. 2006 р.). – Львів, 2006. – С. 128–130.
- Сонненфелд П.* Рассолы и эвапориты. – М. : Мир, 1988. – 480 с.
- Шинкарев А. А.* Структурная и фазовая неоднородность органо-смектитов в природных объектах : автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук. – М., 2011. – 24 с.
- Яремчук Я. В.* Глинисті мінерали евапоритів фанерозою як індикатори вікових змін хімічного складу океанічної води : автореф. дис. ... канд. геол. наук. – Львів, 2010. – 24 с.
- Яремчук Я.* Залежність асоціацій глинистих мінералів в неогенових евапоритах Карпатського регіону від концентрації розсолів солеродних басейнів // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2012. – № 3–4 (160–161). – С. 119–130.
- Яремчук Я. В., Галамай А. Р.* Мінеральний склад водонерозчинного залишку баденської кам'яної солі Українського Передкарпаття (ділянка Гринівка) // Там само. – 2009. – № 1 (146). – С. 79–90.
- Яремчук Я. В., Гринів С. П.* Мінеральний склад глин кам'яної солі міоценових евапоритів Карпатського регіону України // Сучасні проблеми літології і мінерагенії

осадових басейнів України та суміжних територій : зб. наук. пр. ІГН НАН України. – К., 2008. – С. 209–215.

Clay minerals of Miocene evaporites of the Carpathian Region, Ukraine / P. Bilonizhka, Ia. Iaremchuk, S. Hryniv, S. Vovnyuk // *Biuletyn PIG*. – 2012. – N 449. – P. 137–146.

Geochemical aureoles around oil and gas accumulations in the Zechstein (Upper Permian) of Poland : Analysis of fluid inclusions in halite and bitumens in rock salt / V. M. Kovalevych, T. M. Peryt, S. N. Shanina et al. // *J. Petroleum Geol.* – 2008. – Vol. 31 (3). – P. 245–262.

McCaffrey M. A., Lazar B. & Holland H. D. The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br and K with halite // *J. Sedimentary Petrology*. – 1987. – Vol. 57 (5). – P. 928–937.

Moore D. M., Reynolds Jr. R. C. X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals. – New York : Oxford University Press, 1997. – 376 p.

Rajkiran R. T., Kartic C. K., Upendra N. Synthesis and characterization of novel organo-montmorillonites // *Applied Clay Sci.* – 2008. – Vol. 38. – P. 203–208.

Shaidetska V. S. The geochemistry of Neogene evaporites of Transcarpathian trough in Ukraine // *Slovak Geol. Mag.* – 1997. – Vol. 3 (3). – P. 193–200.

Whitehouse U. W., McCarter R. S. Diagenetic modification of clay mineral types in artificial sea water // *Clay and Clay Minerals*. – 1958.

Стаття надійшла
04.03.13

Iaroslava IAREMCHUK, Sophiya HRYNIV

**ORGANIC MATTER EFFECT
ON COMPOSITION AND GENESIS OF CLAY MINERALS
OF ROCK SALT DEPOSITS OF THE CARPATHIAN FOREDEEP**

For rock salt deposits of the Carpathian Foredeep organic matter effect on clay minerals was investigated. These minerals actively sorb organic compounds. At the X-ray diffraction pattern of pelitic fraction of water insoluble residue of the Badenian and Eger-Eggenburgian rock salt at the range of small diffraction angles there are discrete peaks of low intensity with interplanar spacing 2.91–1.54 nm, which do not describe X-ray diffraction from basal plane of the clay minerals. These reflexes do not change significantly their position after ethylene glycol saturation and part of them remains at diffractograms after thermal treatment. In addition, at the diffractograms of clay minerals of Badenian rock salt deposits the halo is present ranging 22–36 degrees 2Θ angles at Fe, K_{α} radiation. These peculiarities of clay minerals diffraction patterns from Fore-Carpathians rock salt are caused by sorption of organic compounds – discrete peaks at low angles due to organic matter absorption by labile interlayer spaces of clay minerals, and halo – by organic matter adsorption by surface of clay particles, mainly by side surface, perpendicular to the silicate networks, where broken chemical bonds occur. Organic components captured by clay minerals with labile structure, prevent the the entry of inorganic cations in the interlayer spaces, and bring to a stop transformation of these minerals. Association of smectite, corrensite and mixed-layer chlorite-smectite in pelitic fraction of water insoluble residue of Badenian rock salt of Carpathian Foredeep could be explained by two factors: 1) the influence of coeval volcanic activity – pyroclastic material alteration led to the appearance of a large number of swelling clay minerals; and 2) sorption of organic matter, which prevented transformation of these unstable in evaporite environment minerals in stable.