

УДК 550.4:552.5 (477.8)

ГЕОХІМІЯ ВІДКЛАДІВ СТЕБНИЦЬКОЇ СВІТИ ПЕРЕДКАРПАТСЬКОГО ПРОГИНУ

Г. Компанець, М. Ковальчук, Л. Константиненко, Л. Мороз

*Інститут геологічних наук НАН України
01601 м. Київ, вул. О. Гончара, 55,б
E-mail: KMS1964@ukr.net*

Геохімічні дослідження відкладів нижньоміоценової морської червоноколірно-теригенної субформації Передкарпатського прогину проводили на підставі літолого-фаціального аналізу. Результатом досліджень є оцінка вмісту мікроелементів у породах різних фаціальних типів, які виділені в цій субформації, що дало змогу визначити головні закономірності розподілу міді та її елементів-супутників у відкладах і, відповідно, поведінку мікроелементів у басейні осадоагромадження та в осадах різних типів на стадії седиментогенезу, виявити форми елементів у басейні.

Ключові слова: геохімія, літолого-фаціальний аналіз, мікроелементи, седиментогенез, стебницька світа, Передкарпатський прогин.

Під час дослідження міденосності осадових утворень України, у яких виявлено численні геохімічні аномалії, точки мінералізації, шліхові аномалії та рудопрояви, головну увагу було приділено дослідженню літолого-геохімічних особливостей червоноколірно-теригенних відкладів, з якими пов'язані стратиформні седиментаційно-діагенетичні рудопрояви міді. За результатами попередніх літологічних досліджень з'ясовано, що постседиментаційні процеси у досліджуваних відкладах були обмеженими й суттєво не вплинули на перерозподіл міді й інших елементів.

Стебницька світа як окрема субформація – морська червоноколірно-теригенна, що належить до нижньоміоценової нижньомоласової соленосно-галогенно-теригенної формації – виокремлена відповідно до принципів виділення формацій і субформацій, які загалом наближаються до загальноновизначених [5].

В утворенні червоноколірно-теригенної субформації провідну роль відіграла теригенна седиментація. На процес теригенного осадоагромадження накладалась хемогенна (карбонатна) седиментація, яка мала підпорядковане значення. Локально розвивався рудний процес осадоагромадження.

Загалом у стебницькій світі переважають глинисті й змішані алеврито-піщано-глинисті породи. Підпорядковане значення мають пісковики, подекуди трапляються гравеліти і конгломерати. Червоне забарвлення (породи формувалися в окисних умовах) характерне для глин, рідше – для порід змішаного складу. Для уламкових порід і більшої частини змішаних порід воно не типово. Ці відклади сформувалися головню у відновному середовищі й мають сіре забарвлення. Породи містять значну кількість карбонатів (до 19 % від об'єму породи).

Червоноколірна товща стебницької світи формувалася в значній за розмірами мілководній морській затоці – східному відгалуженні Центрального Паратетису.

В нижній підзоні субліторальної зони цього басейну відклалися осади зони морських течій і мілководно-морських фацій (переважно), у верхній підзоні субліторальної зони – осади прибережно-морських, дельтових (фронтальна частина дельт) фацій і фацій підводних конусів винесення. Фації літоралі, наземної, перехідної і підводної – морської (яка більш-менш наближена до гирла рік) частини дельт не діагностовано, вони перекриті відкладами Бориславсько-Покутської підзони. Відклади надводної частини дельт схарактеризовані в працях А. Акрамходжаєва, В. Бабадагли та ін. [1].

В еволюції ранньостебницького морського басейну простежено три етапи. Для раннього і пізнього етапів розвитку басейну седиментації характерне нагромадження більш тонкозернистих і глибоководних осадів прибережно- та мілководно-морської фацій, які відображали етап відносної стабілізації тектонічних рухів у ділянці зносу в разі розширення акваторії басейну і відносної його глибоководності з некомпенсованим осадонагромадженням. Для середнього етапу характерне нагромадження більш крупнозернистих осадів прибережно-морської і дельтової фацій; осади мілководно-морської фації розвинуті менше. Осадонагромадження на цьому етапі відбувалося на тлі пульсівних піднять у ділянці зносу за умов зменшення акваторії басейну і значного його обміління.

Отже, зміна фаціальних умов і складу осадів залежала від змін палеотектонічних умов, які на початковому і кінцевому етапах пов'язані з інгресією моря і зануренням басейну за відносної стабілізації ділянки знесення, а на середньому етапі – з підняттям цієї ділянки, яке супроводжувалось збільшенням кількості та зміною складу уламкового матеріалу, що надходив, з одночасним збільшенням компенсування осадонагромадження, обмілінням і деяким зменшенням акваторії басейну. У цьому разі переробка осадового матеріалу в басейні седиментації була, швидше за все, неінтенсивною, що зумовлене високою швидкістю осадонагромадження та помірною гідродинамічною активністю басейну.

Головне джерело уламкового і глинистого матеріалу – флішові відклади Карпат (крейда–палеоген), нижньомоласові відклади поляницької світи і воротищенської серії Передкарпатського прогину, а також мезозойські відклади південно-західного схилу Східноєвропейської платформи. Утворення Західноєвропейської платформи відігравали незначну роль у постачанні осадового матеріалу.

Джерелом міді, найімовірніше, були осадові та метаморфічні утворення складчастої споруди Північної Добруджі, прилеглого до північно-східної частини українського сектору басейну осадонагромадження червоноколірних відкладів.

Мідні рудопрояви локалізовані у відкладах стебницької світи, які сформувались переважно на середньому етапі розвитку басейну седиментації. Основна частина мідних рудопроявів зафіксована в дельтових фаціях, незначна – у прибережно-мілководних та мілководно-морських фаціях. У відкладах дельт мідна мінералізація виявлена, головню, у сірих дрібнозернистих пісковиках, незначна кількість – у сірих змішаних породах та глинах; у прибережно-морських – у сірих породах змішаного складу (переважно) і в глинах, а в мілководно-морських – у сірих глинах (переважно) і породах змішаного складу.

Для рудопроявів характерна невелика потужність рудних тіл (у середньому 0,8 м), розподіл по площі рудних тіл не з'ясовано. Вміст Cu коливається від 0,004 до 2,58 %, іноді досягає 15,9 % за середнього вмісту 0,68 %. Головний рудний мінерал – халькозин. Виділено дві його генерації. Халькозин першої генерації утво-

рює вкраплення в цементі пісковиків, змішаних порід та в основній масі глинистих порід, у яких зафіксовано підвищений вміст обвуглених рослинних залишків. Халькозин другої генерації заліковує тріщини, утворює гнізда та лінзочки в органічних залишках. Подекуди у халькозині трапляється пірит (глобулярні та ксеноморфні утворення). Досить часто по халькозину розвинутий дигеніт. На контакті дигеніту й халькозину наявні тонкі волосоподібні утворення та вкраплення самородної міді. В незначній кількості виявлено куприт і ковелін, які заміщають халькозин. Знайдено поодинокі зерна халькопіриту, льолінгіту, смальтину, самородного золота. Для порід, які містять мінерали міді, характерні примазки і тонкі плівки малахіту, який утворюється внаслідок їхнього окиснення.

У різні роки речовинний склад порід стебницької світи вивчали В. Колтун (1958), Є. Лазаренко (1962), О. Вялов (1965), Д. Гуржій (1969), Д. Хрущов, Г. Компанець [5], Г. Компанець та І. Дзюба [3].

Геохімічні дослідження відкладів морської червоноколірно-теригенної субформації виконували на підставі літолого-фаціального аналізу. Одним з головних завдань геохімічних досліджень є оцінка вмісту мікроелементів у породах різних фаціальних типів, які виділені в цій субформації, що дало змогу визначити головні закономірності розподілу міді та її елементів-супутників у відкладах субформації.

Аналіз середнього вмісту мікроелементів (див. таблицю) першої групи – Cu, Ag і Li – засвідчив, що максимальна концентрація міді є в сіроколірних дельтових пісковиках, прибережно- і мілководно-морських глинах, які збагачені розсіяною органічною речовиною.

Середній вміст *міді* в цих породах (відповідно, 0,115, 0,116, 0,110 %) відрізняється несуттєво і свідчить про провідну роль розсіяної органічної речовини в концентрації цього елемента в породах стебницької світи. Доказом цього є значне зменшення середнього вмісту Cu в пісковиках і глинах різної фаціальної належності, проте з незначним вмістом органічної речовини. В цих відкладах середній вміст міді суттєво не відрізняється (від 0,0034 до 0,0041 %). Підвищена концентрація Cu спостережена тільки в дельтових пісковиках (0,0096 %). Загалом пісковики всіх фаціальних типів у стебницькій світі збагачені цим елементом. Значення середнього вмісту міді в прибережно- і мілководно-морських пісковиках приблизно в десятки разів переважає кларковий вміст, у дельтових – у сотні разів, у дельтових, збагачених органікою, – у тисячі разів. Середній вміст Cu в глинистих породах стебницької світи близький до кларкового. Розподіл міді як у червоних (які значно переважають у розрізі стебницької світи), так і в сірих (по-різному збагачених органікою) різновидах глинистих порід загалом досить неоднорідний. Вміст міді в червоноколірних глинах коливається від < 0,001 до 0,032 %. Майже в половині проб з цих відкладів вміст міді переважав кларковий, в окремих пробах – у сім разів. Вміст Cu в сірих глинах коливається в межах 0,016–0,512 %, що перевищує кларковий вміст від 3 до 13 разів. Частка сірих глин з вмістом міді від < 0,001 до 0,016 % незначна.

Максимальна концентрація *срібла* (середній вміст досягає 0,00058 %, що перевищує кларковий майже в 60 разів) виявлена в дельтових пісковиках зі значним вмістом органічної речовини. Збагачені сріблом прибережно-морські (0,00016 %) і мілководно-морські (0,000043 %) глини, у яких також зафіксовано підвищений вміст органіки. В пісковиках і глинах різних фаціальних типів з низьким вмістом

органічної речовини вміст срібла становить 0,00001 %, що також перевищує кларковий. Отже, відклади стебницької світи спеціалізовані на срібло.

Середній вміст хімічних елементів у породах різних фаціальних типів червоноколірно-теригенної субформації за даними спектрального аналізу, $n \cdot 10^{-3} \%$

Елемент	Породи								Середній вміст, за [6]	
	1	2	3	4	5	6	7	8	у глинах	у пісковицях
Ni	1,70	1,58	1,70	3,80	4,40	3,10	3,70	4,80	6,80	0,20
Co	0,53	0,48	0,51	2,40	1,20	1,00	2,40	1,70	1,90	0,03
Pb	1,46	0,96	1,20	2,60	2,60	1,50	3,10	3,20	2,00	0,70
Ag	0,58	0,01	0,01	0,16	0,01	0	0,043	0,01	0,007	0,00n
Cu	114,8	9,6	4,1	116,0	3,9	3,7	110,0	3,4	4,5	0, n
Sn	–	0,01	0,013	0,16	0,13	0,067	0,17	0,13	0,60	0,0n
Mo	0,01	0,012	0,024	0	0,07	0,02	–	0,08	0,26	0,02
Mn	37,5	42,0	57,0	34,0	22,8	86,6	46,0	37,2	85,0	0, n
Cr	4,1	4,4	4,1	6,0	7,9	5,8	13,7	8,3	9,0	3,5
V	4,20	4,32	4,60	8,00	8,80	0,55	9,70	9,30	13,00	2,00
Ti	179	146	218	180	239	287	230	259	460	150
Nb	0,57	0,30	0,29	0,34	0,48	0,50	0,433	0,37	1,10	0,0n
Zr	15,5	23,1	23,8	7,2	10,5	26,6	8,8	7,9	16,0	22,0
Be	0,10	0,10	0,10	0,20	0,25	0,12	3,03	0,65	0,30	0,0n
Sc	0,77	0,50	0,75	0,58	1,30	0,80	7,20	1,80	1,30	0,10
Ba	21,7	27,6	32,0	14,0	15,5	13,3	13,6	17,6	58,0	n
Ce	28,3	20,0	25,0	48,0	31,6	30,0	40,0	28,4	5,9	9,2
La	16,7	29,3	19,3	30,0	28,1	32,0	35,0	22,5	9,2	3,0
Y	3,0	3,1	3,2	3,2	3,3	3,4	6,0	3,3	2,6	4,0
Ga	1,0	1,0	1,0	1,2	1,3	1,2	1,46	1,2	1,9	1,2
Li	1,1	2,8	1,4	2,8	2,9	2,2	2,4	3,1	6,6	1,5
Yb	0,20	0,22	0,24	1,60	0,33	0,15	0,84	1,80	0,26	0,40

Пр и м і т к а: 1 – мідевмісні дельтові пісковики; 2 – дельтові пісковики; 3 – прибережно-морські пісковики; 4 – мідевмісні прибережно-морські глини; 5 – прибережно-морські глини; 6 – мілководно-морські пісковики; 7 – мідевмісні мілководно-морські глини; 8 – мілководно-морські глини.

Середній вміст *літію* в породах різних типів і фаціальної належності коливається в незначних межах (від 0,0011 до 0,0031 %), у пісковицях близький або вищий від кларкового вмісту (майже удвічі), а в глинах – у два–три рази нижчий.

Максимальна концентрація *берилію* (середній вміст становить 0,003 %, що майже в 300 разів перевищує кларковий) зафіксована в сірих мілководно-морських глинах, які збагачені органічною речовиною. Для інших типів порід з різною фаціальною належністю вміст органічної речовини на концентрацію Be не впливає. Мінімальний середній вміст берилію виявлено в пісковицях усіх фаціальних типів (як збагачених, так і збіднених органікою) – 0,0001 %, що в десять разів переважає кларковий вміст. Така ж тенденція простежена в глинистих породах, де середній вміст берилію дещо вищий. Концентрація Be збільшується в ряду прибережно-морські (середній вміст 0,0002 %, що дещо нижче від кларкового)–мілководно-морські (середній вміст 0,00005 %, що вдвічі перевищує кларковий) глини.

Максимальне концентрування *барію* зафіксоване в пісковицях дельтової і прибережно-морської фацій (середній вміст барію коливається незначно: від 0,0217 до

0,032 %, що в 20 і більше разів перевищує кларковий вміст). Значно менша кількість Ва є в глинистих породах різної фаціальної належності й у мілководно-морських пісковиках. Середній вміст барію в них коливається в незначних межах – від 0,013 до 0,0176 %, у глинистих породах він утричі нижчий від кларкового вмісту, а в мілководно-морських пісковиках перевищує його в 13 разів. Розсіяна органічна речовина не впливає на розподіл барію у відкладах стебницької світи.

Розподіл елементів третьої групи – Sc, Ga, Y, La, Ce, Yb – у досліджуваних породах має свої особливості. *Скандій* у максимальних кількостях сконцентрований у сірих мілководно-морських глинах з підвищеним вмістом розсіяної органічної речовини (середній вміст – 0,0072 %, що перевищує кларк у п'ять разів). Для інших відкладів стебницької світи вміст скандію значно нижчий. Мінімальний середній вміст цього елемента зафіксовано в пісковиках усіх фаціальних типів незалежно від вмісту органічної речовини, він коливається в незначних межах (від 0,0005 до 0,0008 %), що в п'ять і дещо більше разів перевищує кларковий вміст. Дещо вищий середній вміст скандію виявлено в глинах різної фаціальної належності (від 0,0013 до 0,0018 %), він близький до кларкового вмісту.

Для *галію* характерний однорідний розподіл у відкладах стебницької світи. Середній вміст цього елемента в породах різного типу і фаціальної належності з різним вмістом органічної речовини становить 0,001–0,0015 % і дуже близький до кларкового.

Розподіл *ітрію* у відкладах однорідний. Середній вміст цього елемента коливається в дуже вузьких межах – від 0,003 до 0,0033 % і практично дорівнює кларковому значенню. Винятком є розподіл ітрію в мілководно-морських глинах, збагачених органікою; у цих відкладах зареєстрована його максимальна концентрація (середній вміст – 0,006 %, що більше ніж удвічі перевищує кларковий вміст).

Чіткої закономірності в розподілі *лантану* у відкладах стебницької світи не виявлено. Середній вміст елемента в цих утвореннях коливається в незначних межах (від 0,0167 до 0,035 %), і його розподіл не залежить ні від типу порід, ні від їхньої фаціальної належності, ні від вмісту органічної речовини в них. Порівнянням середнього вмісту лантану з кларковим вмістом з'ясовано, що в пісковиках він переважає кларк у п'ять–десять разів, у глинах – у два–три рази.

Розподіл *церію* в піщаних відкладах упорядкований. Концентрація церію збільшується в ряду дельтові (0,02 %)–прибережно-морські (0,025 %)–мілководно-морські (0,03 %) пісковики. Ці значення середнього вмісту елемента, відповідно, в 2,0, 2,7, 3,0 рази перевищують кларковий вміст. У дельтових пісковиках, збагачених органічною речовиною, зафіксована дещо вища концентрація Се – середній вміст становить 0,0283 %, що втричі вище від кларкового. В глинистих породах концентрація церію дещо вища, ніж у піщаних, однак такої закономірності розподілу цього елемента, як у пісковиках, не виявлено. Середній вміст церію в глинах різних фаціальних типів доволі близький, змінюється незначно (від 0,0284 до 0,0316 %) і в п'ять разів переважає кларковий. Як і в пісковиках, максимальні концентрації цього елемента зареєстровано в глинистих породах, збагачених органічною речовиною, прибережно-морської (0,048 %) та мілководно-морської (0,40 %) фацій. Ці значення, відповідно, перевищують кларковий вміст у сім–вісім разів. Отже, відклади стебницької світи збагачені церієм, і провідну роль у накопиченні цього елемента відіграє органічна речовина.

Мінімальна концентрація *ітербію* визначена в піщаних породах. Середній вміст цього елемента в пісковиках, які формувалися в різних фаціальних умовах, дуже близький (від 0,00015 до 0,00024 %) і в два–три рази нижчий від кларкового. Вища концентрація ітербію виявлена в глинистих породах різних фацій. Середній вміст елемента в них коливається від 0,00084 до 0,0018 %, відповідно, у три–сім разів перевищує кларковий.

Розподіл елементів четвертої групи – Ti, Zr, Sn, Pb – у породах стебницької світи також має особливості. Середній вміст *титану* поступово збільшується в ряду дельтові–прибережно–морські–мілководно–морські пісковики. Відповідно, середній вміст Ti в дельтових пісковиках – 0,146–0,179 %, що відповідає кларковому вмісту, у прибережно–морських – 0,218 %, що в півтора рази вище від кларкового значення, у мілководно–морських зафіксована максимальна концентрація Ti (середній вміст – 0,287 %, що майже вдвічі переважає кларкове значення). В глинистих породах, на відміну від пісковиків, виявлено дещо вищий вміст титану. Його середній вміст у глинах різних фаціальних типів змінюється несуттєво (від 0,23 до 0,259 %) і більш ніж удвічі нижчий від кларкового.

Аналіз середнього вмісту *цирконію* у відкладах свідчить про деяку впорядкованість розподілу цього елемента. Середній вміст цирконію в пісковиках поступово дещо збільшується в ряду дельтові (від 0,015 до 0,023 %, що дорівнює і дещо нижче від кларкового вмісту)–прибережно–морські (0,0238 %, що відповідає кларковому значенню)–мілководно–морські (0,0266 %, що в 1,2 раза вище від кларкового). У глинистих породах різної фаціальної належності середній вміст цирконію значно нижчий, ніж у пісковиках, і має значення 0,0072–0,0105 %, які майже вдвічі нижчі від кларкового вмісту. Виняток – мілководно–морські глини, збагачені розсіяною органічною речовиною, у яких зафіксована максимальна концентрація елемента (середній вміст – 0,0388 %, що переважає кларковий у 2,5 раза).

Розподіл *олова* у відкладах стебницької світи досить неоднорідний. Мінімальні концентрації цього елемента є в пісковиках. Виявлено деяку впорядкованість розподілу олова в пісковиках різних фаціальних типів: середній вміст олова дещо збільшується в ряду дельтові–прибережно–морські–мілководно–морські пісковики, і, відповідно, становить 0,00001 %, що дорівнює кларковому значенню; 0,000013 %, що дещо перевищує кларк; 0,000067 %, що значно перевищує кларковий вміст (майже в сім разів). У глинистих породах різних фацій середній вміст олова значно вищий, ніж у пісковиках, і досить близький (0,00013–0,00017 %, що нижче кларкового вмісту майже в п'ять разів).

Аналіз середнього вмісту *свинцю* в стебницьких відкладах свідчить про закономірний його розподіл. Концентрація свинцю як у пісковиках, так і в глинах поступово збільшується в ряду дельтові–прибережно–морські–мілководно–морські відклади. Середній вміст елемента в дельтових пісковиках становить 0,00096 % і в 1,5 раза перевищує кларковий. У пісковиках, збагачених органічною речовиною, вміст свинцю дещо вищий (0,00146 %) і вдвічі перевищує кларк. У прибережно–морських пісковиках середній вміст Pb становить 0,0012 %, що в 1,7 раза переважає кларковий. Максимальна концентрація свинцю зафіксована в мілководно–морських пісковиках (середній вміст – 0,0015 % – більш ніж удвічі перевищує кларк). Загалом середній вміст свинцю в пісковиках різних фаціальних типів дуже близький, проте значно нижчий, ніж у глинистих породах. У прибережно–мілководних глинах середній вміст Pb становить 0,0026 %, що дорівнює кларку, у мілководно–морських

– 0,0032 % і переважає кларк в 1,6 раза. Певну роль у концентрації цього металу відіграє органічна речовина. В породах (як у пісковиках, так і в глинах), збагачених органічною речовиною, сконцентрована максимальна кількість свинцю.

Ванадій і ніобій – елементи п'ятої групи – у досліджуваних відкладах розподілені по-різному. Для **ванадію** характерний упорядкований розподіл: середній вміст цього елемента закономірно підвищується в ряду пісковики–глини. Вміст ванадію в пісковиках і глинах різної фаціальної належності суттєво не змінюється. Відповідно, у пісковиках середній вміст становить 0,0042–0,0046 % і переважає вміст кларка вдвічі. Виняток – мілководно-морські пісковики, де зафіксовано мінімальний середній вміст цього металу (0,00055 %, що в чотири рази нижче від кларкового вмісту). Знижений вміст ванадію в цих відкладах, вірогідно, пов'язаний з низьким вмістом органічної речовини в пісковиках цього фаціального типу, на відміну від дельтових і прибережно-морських пісковиків, що збагачені органікою, яка й відіграє певну роль у концентруванні цього металу. Середній вміст V в глинистих породах різних фаціальних типів дуже близький, хоча загалом тенденція збільшення концентрації цього металу в ряду прибережно-морські–мілководно-морські глини простежена. Середній вміст ванадію в прибережно-морських глинах становить 0,0088 %, у мілководно-морських дещо вищий – 0,0097 %. Ці значення менші від кларкового вмісту в 1,5 раза.

Ніобій доволі рівномірно розподілений у породах різного типу і фацій – як у збагачених, так і збіднених органічною речовиною. Відповідно, середній вміст цього елемента змінюється несуттєво – від 0,00029 до 0,00057 %. Максимальний середній вміст Nb зафіксовано в збагачених органікою дельтових пісковиках – 0,00057 %. У разі порівняння середнього вмісту ніобію з кларковим з'ясовано, що в пісковиках він у 57 разів переважає кларк, а в глинах у 2,5 раза нижчий від кларка.

Розподіл елементів шостої групи – Cr, Mo – теж особливий. Для них характерний упорядкований розподіл, тобто середній вміст цих елементів закономірно підвищується в ряду пісковики–глини. Вміст **хрому** в пісковиках різних фаціальних типів дуже близький (від 0,0041 до 0,0058 %) і дещо переважає кларковий (в 1,6 раза). Така закономірність розподілу властива і глинистим породам, які формувалися в басейні в різних фаціальних умовах. Вміст хрому в цих породах також змінюється несуттєво (від 0,006 до 0,0083 %), що свідчить про більш-менш однорідний його розподіл у глинах (вміст близький до кларкового). Максимальна концентрація Cr (0,0137 %, що в 1,5 раза перевищує кларкове значення) виявлена в сірих мілководно-морських глинах з підвищеним вмістом органічної речовини.

Розподіл **молібдену** в пісковиках різної фаціальної належності доволі однорідний (середній вміст – від 0,00001 до 0,00002 % і, відповідно, удвічі нижчий і близький до кларкового). У глинах, порівняно з пісковиками, зафіксовано підвищений вміст цього металу. Середній вміст Mo в глинах різних фацій дуже близький і становить 0,00007–0,00008 %, що більше ніж утричі нижче від кларкового вмісту.

Аналіз середнього вмісту мікроелементів сьомої–восьмої груп – Mn, Co, Ni – свідчить про закономірний їх розподіл у стебницьких відкладах. Упорядкований розподіл (більше характерний для піщаних порід) **мангану** підтверджений закономірним підвищенням його середнього вмісту в ряду дельтові–прибережно-морські–мілководно-морські пісковики. Середній вміст мангану в дельтових пісковиках становить 0,0375–0,042 %, що, відповідно, у 375–420 разів переважає кларковий; у прибережно-морських – 0,057 %, що 570 разів вище кларка; у мілководно-

морських – 0,0866 % (це максимальна концентрація мангану в стебницьких відкладах, що перевищує кларковий вміст у 866 разів). Наведені дані щодо середнього вмісту Mn свідчать, що пісковики червоноколірно-теригенної субформації збагачені цим елементом. Середній вміст Mn в глинистих породах дещо нижчий або близький до вмісту цього елемента в пісковиках. Простежена тенденція підвищення (тільки незначного, на відміну від пісковиків) вмісту мангану в ряду прибережно-морські–мілководно-морські глини. Середній вміст цього елемента в прибережно-морських глинах становить 0,0228 %. У глинах цього фаціального типу, які збагачені органічною речовиною, дещо вище значення середнього вмісту – 0,034 %. Ці значення більш ніж удвічі нижчі від кларкового вмісту. В мілководно-морських глинах зафіксована дещо вища концентрація Mn: його середній вміст становить 0,0312 %, а в збагачених органічною речовиною дещо вищий – 0,046 %. Ці значення майже вдвічі нижчі від кларкового вмісту. Доволі близький середній вміст мангану в піщаних і глинистих породах можна, швидше за все, пояснити тим, що досліджували відклади тільки фронтальної частини дельт.

Середній вміст **кобальту** поступово збільшується в ряду дельтові (0,00048 і 0,00053 % у збагачених органікою)–прибережно-морські (0,00051 %)–мілководно-морські (0,001 %) пісковики. Ці значення середнього вмісту, відповідно, в 16–17 разів переважають кларковий. У глинистих породах концентрація кобальту більш значима, ніж у пісковиках. Розподіл цього елемента в глинах упорядкований, і, як і в пісковиках, середній вміст Co поступово збільшується в ряду прибережно-морські (0,0006 %, що втричі нижче від кларка)–мілководно-морські (0,0017 %, що відповідає кларку). Дещо вищий вміст кобальту в сірих глинах цих фаціальних типів, збагачених органікою: середній вміст у прибережно-морських глинах становить 0,0008 % – менше кларка вдвічі, у мілководно-морських – 0,0024 %, що в 1,3 раза вище від кларка. Максимальна концентрація Co зафіксована в чорних глинах, які досить рідкісні у розрізі стебницької світи, і становить 0,004 % (удвічі вище від кларка).

Для **нікелю** зареєстровано чіткий упорядкований розподіл у ряду пісковики–глини та дельтові–прибережно-морські–мілководно-морські відклади. Середній вміст у пісковиках дещо нижчий, ніж у глинистих породах, і поступово збільшується від дельтових до мілководно-морських пісковиків; середній вміст нікелю в дельтових пісковиках становить 0,00158–0,0017 %, а в прибережно-морських – 0,0017 %, що дещо нижче від кларкового вмісту, у мілководно-морських – 0,0031 %, що в півтора раза перевищує вміст кларка. Для глинистих порід характерний такий самий розподіл нікелю, як і для пісковиків: середній вміст Ni незначно збільшується в ряду прибережно-морські (0,0044 %)–мілководно-морські (0,0048 %) глини. Ці значення в півтора раза нижчі від кларкових. Нижчі й дуже близькі значення (0,0038 і 0,0037 %) середнього вмісту нікелю виявлено в глинистих породах, збагачених органічною речовиною.

Друге, не менш важливе завдання, яке вирішували в процесі геохімічних досліджень відкладів червоноколірно-теригенної субформації, – визначення поведінки мікроелементів у басейні осадоагромадження і в осадах різних типів на стадії седиментогенезу, виявлення форм елементів у басейні.

Глинисті породи в розрізі стебницької світи переважають над уламковими. Вони більше характеризують умови осадоутворення: відображають зміни в області живлення і мають властивості адсорбувати низку елементів. Органічна речовина, гід-

роксиди заліза й мангану, наявні в тонкодисперсній формі в глинистих породах, посилюють цей процес.

З огляду на вміст у глинистих породах елементів першої групи (Cu, Ag, Li) можна зробити висновок, що вони надходили в морський басейн у вигляді простих катіонів, де їх інтенсивно адсорбували глинисті частинки, а також органічна речовина та гідроксиди макрометалів, які в басейні співосаджувались з глинистими мінералами, утворюючи глинисті мули. Також необхідно врахувати, що значна частина міді й срібла надходила в басейн у вигляді сорбованих глинистими частинками, гідроксидами заліза, мангану та органічною речовиною йонів (поглинені йони). Отже, концентрації Cu і Ag у глинистих осадах басейну контрольовані, головне, кількістю органічної речовини, глинистих мінералів, а також гідроксидів заліза і мангану. Літій надходив у басейн осадонагромадження, вірогідно, у вигляді ізоморфної домішки в породоутворювальних мінералах.

Концентрація в глинистих породах елементів другої групи (Be, Ba) має особливості. Для елементів цієї групи інтервал існування їхніх простих катіонів дещо зменшений. У міграції цих елементів важливу роль відігравали їхні хлориди, сульфати, карбонати, бікарбонати та органічна речовина. Частина елементів цієї групи слабо сорбують глини, а для іншої частини глинисті частинки є головними сорбентами. Така ж вибіркова сорбція характерна і для гідроксидів макрометалів. У міграції цих елементів важливими були розчини – істинні та колоїдні. Берилій міг надходити в морський басейн у складі уламків мінералів і концентруватись у важкій фракції глинистих мулів, супроводжувати алюміній, який хімічно споріднений з берилієм у цих осадах, а також утворювати комплекси з органічними сполуками внаслідок адсорбції берилію органічною речовиною [4]. Отже, концентрація Be в глинистих мулах контрольована, головне, кількістю глинистих мінералів та органічною речовиною, яка осадується разом з глинистими мінералами, що й зумовило максимальну концентрацію берилію в глинистих мулах, сформованих у мілководно-морській фації. В міграції барію важливу роль відіграють істинні й колоїдні розчини. Малорухомі катіони Ba, потрапляючи в морську воду, збагачену сульфатіоном, швидко осаджувались у вигляді BaSO₄ і накопичувались переважно в дельтових і прибережно-морських пісках. У глинистих мулах вміст барію значно менший.

Елементи третьої групи (Sc, Ga, Y, La, Ce, Yb) у природних водах містяться в іонному й молекулярному стані у вигляді різних гідрокомплексів, у тім числі й важкорозчинних, можуть осаджуватись разом з різними природними сорбентами в широкому інтервалі рН. Вірогідна участь у їхній міграції органічної речовини. Скандій накопичується в глинистих породах, які збагачені органічною речовиною (максимальна концентрація – у глинистих мулах, збагачених органічною речовиною). Відносне накопичення галію в глинистих мулах свідчить про велику рухомість цього елемента і дає підстави припустити його часткову міграцію в колоїдах чи розчинах [2]. Ітрій, лантан, церій, ітербій за хімічними властивостями дуже схожі. Зазвичай, вони накопичуються в осадах у вигляді власних акцесорних мінералів або є в них у вигляді ізоморфної домішки. Тобто основна форма міграції цих елементів – механічне перенесення. У процесі накопичення цих елементів певну роль відігравала органічна речовина, про що свідчить їхня максимальна концентрація у збагачених органічною речовиною глинистих мулах, сформованих у прибережно-морській та мілководно-морській зонах.

Концентрація в глинистих мулах елементів четвертої групи (Ti, Zr, Sn, Pb) має такі особливості. В глинистих мулах носіями титану, крім акцесорних титанистих мінералів, є глинисті частинки, де Ti у вигляді колоїдного двоокису накопичувався в глинистих продуктах звітрювання ще в корі звітрювання, про що свідчить його інтенсивніше накопичення в цих осадах. Титан практично не надходив у морський басейн у розчинах. Наявність цирконію в глинистих мулах є ознакою його міграції в розчиненому стані. Цирконій, зазвичай, випадає з розчинів разом з гідроксидами заліза, мангану. Крім того, цирконій зв'язувався з глинистими частинками як у корі звітрювання, так і на шляхах міграції. Важливу роль у міграції олова відіграють його карбонатні комплекси. Олово інтенсивно сорбують глинисті частинки та гідроксиди Fe і Mn, про що свідчить його інтенсивніше накопичення в глинистих мулах. Свинець накопичується інтенсивно в глинистих мулах, а це означає, що він мігрує, головню, у вигляді істинних і колоїдних розчинів. У мілководно-морській зоні відбувається максимальне накопичення цього елемента.

Концентрація в глинистих мулах елементів п'ятої групи (V, Nb) теж особлива. Ванадій переважно накопичувався в глинистих мулах завдяки сорбції глинистими частинками й органічною речовиною, що містилася в них у тонкодисперсній формі. Інтенсивніше накопичення ванадію в глинистих мулах мілководно-морської фації підтверджує, що він є досить рухомим елементом і частина його мігрувала у вигляді істинних і колоїдних розчинів. Ніобій належить до розсіяних елементів, які в осадах наявні переважно у вигляді ізоморфної домішки в породоутворювальних мінералах. У накопиченні цього елемента певну роль відіграла сорбція глинистими частинками та гідроксидами заліза й мангану.

Накопичення елементів шостої групи (Cr, Mo) у глинистих осадах таке. Хром пов'язаний, головню, з глинистими мулами. Найімовірнішою формою його міграції були колоїди, тонкі суспензії, а також перенесення у вигляді комплексів з органічною речовиною. Хром іноді здатний утворювати істинні розчини. Тобто сорбція відіграла важливу роль у його накопиченні. Також необхідно зважати на те, що хром переважно накопичувався в глинистій речовині кір звітрювання. Молібден геохімічно дуже рухомий елемент манганової підгрупи (Mo, Mn, Co, Ni), яка є найрухомішою в морському седиментогенезі. Найінтенсивніше концентрування молібдену відбулося в глинистих мулах завдяки сорбційним властивостям глинистих мінералів. Частково концентрацію Mo в глинистих мулах можна пояснити його зв'язком з органічною речовиною. Інші елементи манганової підгрупи (Mn, Co, Ni) належать до сьомої–восьмої груп. Ці елементи, як і молібден, дуже геохімічно рухомі в морському басейні. У цьому разі Mn, як і Fe, відіграє роль активного сорбенту, а Co і Ni – елементи, які зазнають сорбування. Mn, Co, Ni поширені всюди. Манган – найактивніший мігрант у мангановій підгрупі. Значна частина мангану, яка надходить до морських водойм, перебуває в розчиненому стані або адсорбована глинами. В морських водоймах він мігрує далі, ніж інші елементи, унаслідок чого його найвищий вміст зафіксовано в мілководно-морських глинистих осадах. Нікель і кобальт завжди супроводжують один одного, хоча дещо відрізняються за геохімічними властивостями. Кобальт здатний до активнішої геохімічної міграції. Провідну роль у накопиченні цих елементів відіграє сорбція глинистими частинками. Частина нікелю і кобальту надходить у басейн седиментації у вигляді істинних розчинів. Відповідно, найвищі концентрації Ni й Co зафіксовані в мілководно-морських глинистих мулах.

Пісковики відіграють підпорядковану роль у розрізі стебницької світи. Розподіл основної частини мікроелементів у цих породах суттєво не відрізняється від їхнього розподілу в глинистих породах, тому що основна маса мікроелементів зосереджена в глинистій складовій цих порід. Деяка відмінність пов'язана, вірогідно, з природним шліховим процесом, коли теригенні утворення збагачувались акцесорними мінералами внаслідок гідродинамічного сортування осадового матеріалу. Отже, міграція і концентрація мікроелементів у пісковиках стебницької світи залежала, передусім, від гідродинамічного режиму моря та форм міграції елементів.

Максимальне накопичення елементів першої групи – міді та срібла – відбувалося в дельтових пісках зі значною домішкою органічної речовини.

У дельтових пісках зі зниженим вмістом органіки зафіксовано найбільшу концентрацію літію, що, вірогідно, пов'язане з посиленням гідродинамічним режимом у цій зоні накопичення; відповідно, ці осади більше збагачені акцесорними мінералами, у яких літій є ізоморфною домішкою. Берилій у пісках накопичений у значно менших концентраціях, ніж у глинистих мулах, що пов'язано зі значно меншою кількістю глинистих мінералів у піщаних осадах, з якими він осаджується. Максимальне накопичення барію відбувалось у дельтових і прибережно-морських пісках. Скандій, як і берилій, накопичувався в пісках у значно меншій кількості, ніж у глинистих мулах з тієї ж причини. Концентрація галію в пісках суттєво не відрізняється від його концентрації в глинистих мулах. Розподіл і концентрація ітрію, лантану, церію та ітербію в пісках має особливості. Концентрація ітрію й ітербію в пісках різних фаціальних типів суттєво не змінюється. Максимальне накопичення лантану зафіксоване в дельтових пісковиках, які формуються в зонах дельт з посиленням гідродинамічним режимом. Тобто основною формою міграції цього елемента є механічне перенесення. Максимальне накопичення церію виявлене в дельтових пісковиках, збагачених органічною речовиною, що свідчить про участь у його міграції органічної речовини.

Розподіл елементів четвертої групи – титану, цирконію і свинцю – у пісках має такий вигляд. У пісках різних фаціальних типів головними носіями Ті й Zr є переважно акцесорні мінерали, тобто їхній розподіл у цих осадах – результат гідродинамічного сортування осадового матеріалу. Що стосується свинцю, то його максимальний вміст зареєстровано в дельтових пісках з органічною речовиною, де його сорбувала переважно органіка, а також у мілководно-морських пісках, де значну роль у його накопиченні відіграла сорбція глинистими частинками з істинних і колоїдних розчинів. Вміст ванадію в пісках майже вдвічі нижчий, ніж у глинистих мулах, а ніобію – суттєво не відрізняється. Накопичення ванадію відбувалось завдяки сорбції глинистими частинками й органічною речовиною, а ніобій у пісковиках наявний головню у вигляді ізоморфної домішки в мінералах. Хром рівномірно накопичувався в пісках різних фаціальних типів, і, ймовірно, форма його міграції – комплекси з органічною речовиною. Вміст молібдену суттєво не змінюється у пісках різних фацій, проте значно нижчий, ніж у глинистих осадах. Його накопичення в пісках зумовлене сорбцією глинистими частинками та органічною речовиною, які в тій чи іншій кількості містяться в цих породах. Максимальна кількість мангану зафіксована в мілководно-морських пісках, які формувалися в найвіддаленішій від берега зоні басейну. Так само відбувалась концентрація нікелю і кобальту, які, як і манган, здатні до активної геохімічної міграції. Провідну роль у накопиченні цих елементів у пісковиках відіграла сорбція глинистими частинками.

Отже, загалом розподіл і концентрація міді та її елементів-супутників у морському басейні зумовлені механічною, хімічною і біогенною седиментацією. Зафіксовані тенденції розподілу елементів зумовлені, головню, літологічним чинником, більше – фаціальним, а також залежать від форм міграції елементів, які зародились на водозбірних площах. Природно, що головними чинниками розподілу мікроелементів є гідродинамічний режим басейну осадоагромадження та різноманітні фізико-хімічні (окиснювальні чи відновні) умови формування осадів, які сформували геохімічний профіль піщаних і глинистих осадів у процесі морської седиментації.

1. *Акрамходжаев А.М., Бабадаглы В.А., Джумагулов А.Д.* Геология и методы изучения нефтегазоносности древних дельт. М.: Недра, 1986. 216 с.
2. *Афанасьева И.М.* Литогенез и геохимия флишевой формации северного склона Советских Карпат. Киев: Наук. думка, 1983. 183 с.
3. *Компанец Г.С., Дзюба И.С.* Некоторые особенности минералогического состава глинистой фракции (< 0,001 мм) пород стебницкой свиты северо-западной окраины Предкарпатского прогиба. Киев, 1991. – 8 с. / Деп. в ВИНТИ 25.06.91, 2647-В91.
4. *Манская С.М., Дроздова Т.В.* Геохимия органического вещества. М.: Наука, 1964. 345 с.
5. *Хрущов Д.П., Компанец Г.С.* Литология галогенных и красноцветных формаций Предкарпатья. Киев: Наук. думка, 1988. 196 с.
6. *Turekian K., Wedepohl K.N.* Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust // Bull. Geol. Soc. Amer. 1961. Vol. 72. N 2. P. 175–190.

**GEOCHEMISTRY OF THE STEBNYK SUITE DEPOSITS
(CARPATHIANS FOREDEEP)**

G. Kompanets, M. Kovalchuk, L. Konstantinenko, L. Moroz

Institute of Geological Sciences of NA SU

*O. Honchar St. 55b, UA – 01601 Kyiv, Ukraine
E-mail: kms1964@ukr.net*

Geochemical studies of deposits from the Lower Miocene marine red coloured-terrigenous subformation of the Carpathians Foredeep on the base of the lithological-facial analysis have been conducted. The result of geochemical researches is an estimation of microelements contents in the rocks of different facial types. It allowed to set basic conformities to the law of distributing of copper and its elements-satellites in deposits and, accordingly, to define the conduct of microelements in the sedimentation pool and in different type deposits on the stage of sedimentogenesis, to discover the elements forms of finding in a pool.

Key words: geochemistry, lithological-facies analysis, microelements, sedimentation, Stebnytska suite, Carpathian Foredeep.

ГЕОХИМИЯ ОТЛОЖЕНИЙ СТЕБНИКСКОЙ СВИТЫ ПРЕДКАРПАТСКОГО ПРОГИБА

Г. Компанец, М. Ковальчук, Л. Константиненко, Л. Мороз

*Институт геологических наук НАН Украины
01601 г. Киев, ул. О. Гончара, 55,б
E-mail: kms1964@ukr.net*

На основании литолого-фациального анализа проведены геохимические исследования отложений нижнемиоценовой морской красноцветно-терригенной субформации Предкарпатского прогиба. Результатом исследований является оценка содержания микроэлементов в породах разных фациальных типов. Это позволило выяснить основные закономерности распределения меди и ее элементов-спутников в отложениях и, соответственно, определить поведение микроэлементов в бассейне осадконакопления и в осадках разных типов на стадии седиментогенеза, обнаружить формы нахождения элементов в бассейне.

Ключевые слова: геохимия, литолого-фациальный анализ, микроэлементы, седиментогенез, стебникская свита, Предкарпатский прогиб.

Стаття надійшла до редколегії 14.06.2009

Прийнята до друку 15.09.2009