

Геохімічна характеристика відкладів середньої (продуктивної) товщі неогенової морської червоноколірно-теригенної субформації Передкарпатського прогину

Компанець Г.С.

Інститут геологічних наук НАН України, Київ, Україна

Геохімічні дослідження відкладів середньої (продуктивної) товщі неогенової морської червоноколірно-теригенної субформації Передкарпатського прогину проводились на базі літолого-фаціального аналізу. Визначено вміст міді та її елементів-супутників у породах різного типу та фаціальної приналежності середньої товщі цієї субформації з урахуванням фізико-хімічних особливостей формування цих відкладів. На цій основі встановлено головні закономірності розподілу мікроелементів у відкладах цієї товщі, виявлено характерні асоціації елементів-супутників міді в певних типах порід і фацій. Намічені тенденції розподілу міді та її елементів-супутників визначені літологічним та фаціальним чинниками, які є відображенням основного чинника – тектонічного.

Проводячи вивчення розподілу міді та її елементів-супутників в осадових товщах особливу увагу дослідники приділяють вивченю геохімії гетерогенних червоноколірних формаційних одиниць, з якими пов'язаний певний комплекс корисних копалин. Особливий інтерес вони викликають з точки зору їх міденосності, оскільки промислове значення мідних стратиформних родовищ, пов'язаних з червоноколірними відкладами, виключно велике.

Об'єкт досліджень – морська червоноколірно-теригенна субформація (стебницька світа), яка належить до нижньоміоценової нижньомоласової соленосно-галогенно-теригенної формації Передкарпатського прогину, сформованої у ньому на ранньоорогенному етапі розвитку Карпат. З останнім пов'язано формування Внутрішньої зони Передкарпатського прогину. Ця формація розвинена в різних структурно-тектонічних одиницях Внутрішньої зони: в Бориславсько-Покутській і в Самбірській підзонах; стебницька червоноколірно-теригенна субформація розвинута в межах Самбірської підзони.

В утворенні червоноколірно-теригенної субформації головна роль належала теригеній седиментації. На процес теригенного осадконагромадження накладалась хемогенна (карбонатна) седиментація, яка мала підлегле значення. Локальний розвиток мав рудний процес осадконагромадження. Загалом, у стебницькій світі переважають глинисти і змішані алевритопіщано-глинисті породи. Підлегле значення мають пісковики, подекуди зустрічаються гравеліти і конгломерати. Червоноколірне забарвлення (породи формувалися в окиснювальних умовах) характерне для глин, рідше – для порід змішаного складу. Для уламкових порід і більшої частини змішаних воно не типове. Ці відклади сформувалися, головним чином, у відновному середовищі і мають сіроколірне забарвлення. Породи в тій чи іншій мірі збагачені карбонатами (вміст CaO коливається в значних межах: від 3 до 19 %).

Червоноколірна товща стебницької світи формувалась в значній за розмірами мілководній морській затоці – східне відгалуження Центрального Паратетису. В нижній підзоні субліторальної зони цього басейну відкладалися осадки зони морських течій і мілководно-морських фацій (переважно), у верхній підзоні субліторальної зони – осадки прибережно-морських, дельтових (підводної частини) фацій і фацій підводних конусів виносу [2, 6]. Фації літоралі, наземної частини дельт не діагностовано, вони перекриті відкладами Бориславсько-Покутської підзони. Відклади наземної частини дельт охарактеризовані в працях А.М.Акрамходжаєва, В.А.Бабадагли та ін. [1].

За кількісним співвідношенням фацій і, відповідно, типів порід, у червоноколірно-теригеній субформації виділено три товщі: нижню, середню і верхню. Нижня і верхня товщі подібні за своїм фаціальним і породним складом і представлені переважно мілководно-та прибережно-морськими відкладами. Утворення першого фаціального типу в кожній із виділених товщ в середньому складають 51 % іх об'єму, другого – 45 %.

Середня товща за своїм фаціальним і породним складом суттєво відрізняється від нижньої та верхньої. В розрізі цієї товщі загалом переважають прибережно-морські (до 60 %) відклади, мілководно-морські складають приблизно 20 %, широко розповсюджені підводно-дельтові відклади (біля 20 % товщі).

Наявність у розрізі червоноколірно-теригенної субформації трьох товщ з різним кількісним співвідношенням типів порід і фацій свідчить про те, що в еволюції стебницького седиментаційного басейну простежувалося три етапи. Для раннього і пізнього етапів розвитку басейну седиментації характерне накопичення більш тонкозернистих і більш глибоководних осадків прибережно- і мілководно-морських фацій, які відображали етап відносної стабілізації тектонічних рухів в області зносу під час розширення акваторії басейну і відносній його глибоководності з некомпенсованим осадконагромадженням. Для середнього етапу характерне нагромадження більш крупнозернистих осадків прибережно-морських і дельтових фацій; осадки мілководно-морських фацій менш розвинуті. Осадконагромадження на цьому етапі проходило на фоні пульсуєчих підняття в області зносу за умов скорочення акваторії басейну і значного його обміління.

Таким чином, зміна фаціальних умов і складу осадків у стебницькому басейні акумуляції визначено змінами палеотектонічних умов, які на початковому і кінцевому етапах пов'язані з інгресією моря і зануренням басейну за відносної стабілізації області зносу. На середньому етапі – з підняттям області зносу (Карпат), яке супроводжувалось збільшенням кількості та зміною складу уламкового матеріалу, що надходив, при одночасному збільшенні компенсування осадконагромадження, обмілінням і деяким скороченням акваторії басейну. При цьому, переробка осадового матеріалу в басейні седиментації була, скоріше за все, неінтенсивною, що пояснюється високою швидкістю осадконагромадження та помірною гідродинамічною активністю басейну.

Основним джерелом уламкового і глинистого матеріалу були флюшові відклади Карпат (крейда – палеоген), нижньомоласові відклади поляницької світи і воротищенської серії Передкарпатського прогину, а також мезо-кайнозойські відклади південно-західного схилу Східно-Європейської платформи. Утворення Західно-Європейської платформи відігравали незначну роль у постачанні осадового матеріалу. Джерелом міді, найімовірніше, були осадові та метаморфічні утворення складчастої споруди Північного Добруджя, прилеглої до північно-східної частини українського сектору басейну осадконагромадження, де зосереджена основна частина міднихrudопроявів.

Мідніrudопрояви локалізуються у відкладах стебницької світи, які сформувались переважно на середньому етапі розвитку басейну седиментації, незначна частина – в кінці раннього і на початку пізнього етапів. У розрізах середньої товщі виділено переважно по одному міденоносному горизонті, іноді – по два, які залягають на різних рівнях. Основна частина міднихrudопроявів відмічена в дельтових фаціях, незначна – у прибережно-мілководних та мілководно-морських. У відкладах дельт мідна мінералізація локалізується, переважно, в сіроколірних дрібнозернистих пісковиках, незначна кількість – у сіроколірних змішаних породах та глинах; в прибережно-морських – у сіроколірних породах змішаного складу (переважно) і в глинах, а в мілководно-морських – у сіроколірних глинах (переважно) і породах змішаного складу. Характер розподілу міді в розрізі червоноколірно-теригенної субформації (стебницька світа) представлений на рис. 1. Зміна середнього вмісту міді знизу вгору за розрізом стебницької світи доволі різнонаправлена. Явно знижені концентрації міді в основних типах порід (як в пісковиках, так і глинах, що формувалися в різних фізико-хімічних обстановках) відмічаються в нижній частині розрізу субформації (в нижній товщі). Угору за розрізом простежується значне підвищення міді в доволі значному інтервалі світи (в середній товщі). За подальшого руху вгору за розрізом відмічається суттєвий спад концентрації міді як у пісковиках, так і у глинах (верхня товща).

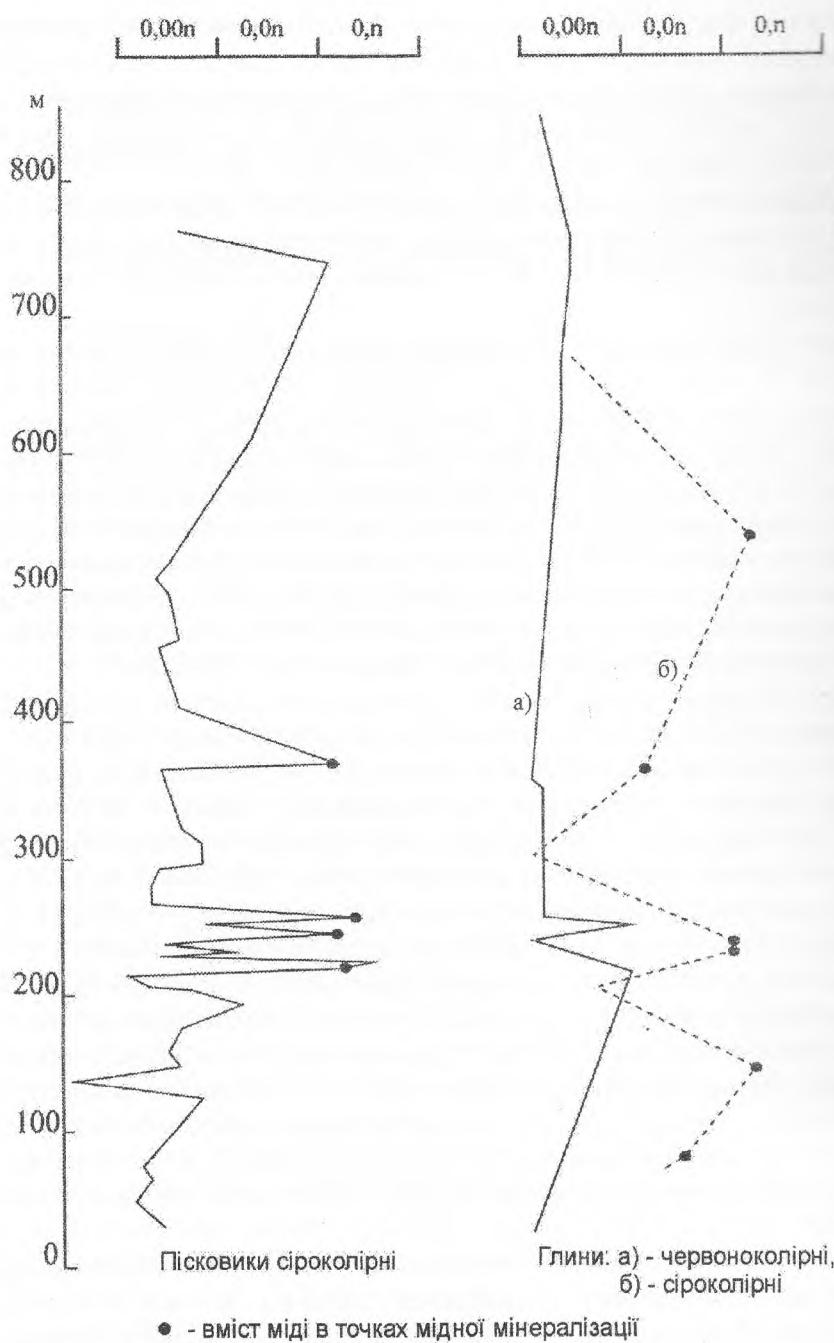


Рис. 1. Розподіл вмісту міді в розрізі червоноколірно-теригенної субформації (стебниč'ка свита) Передкарпатського прогину

Для рудопроявів характерна невелика потужність рудних тіл (в середньому 0,8 м), площинний розподіл рудних тіл не з'ясовано. Вміст міді коливається від 0,004 до 2,58 %, досягає іноді 15,9 %, за середнього вмісту 0,68 %. Основний рудний мінерал – халькозин [6]. Виділяються дві його генерації. Халькозин першої генерації утворює вкрапленість у цементі пісковиків, змішаних порід та в основній масі глинистих порід, в яких відмічено підвищений вміст вуглефікованих рослинних решток. Халькозин другої генерації заликовує тріщини, утворює гнізда та лінзочки в органічних рештках. Іноді в халькозині зустрічається пірит (глобуллярні і ксеноморфні утворення). Досить часто по халькозину розвивається дигеніт. На контакті дигеніту і халькозину наявні тонкі волосоподібні утворення та вкраплення самородної міді. В незначній кількості присутні купріт і ковелін, які заміщують халькозин. Фіксуються поодинокі зерна халькопіриту, льолінгіту, смальтину, самородного золота. Для порід, які містять мінерали міді, характерні примазки і тонкі плівки малахіту, що утворюється внаслідок їх окиснення.

Стратиформні рудопрояви міді, локалізовані у відкладах субформації, належать до першої генетичної групи [5] – осадочні, які практично не піддавалися епігенетичній переробці (під час попередніх літолого-геохімічних досліджень [6] встановлено, що постдіагенетичні процеси у цих відкладах були обмежені та істотно не вплинули на перерозподіл міді та інших елементів).

У різні роки літолого-геохімічні особливості порід стебницької світи вивчали Д.П. Хрушов, Г.С. Компанець [6], Г.С. Компанець, М.С. Ковальчук, Л.І. Константиненко та ін. [3].

Основна мета досліджень автора – дати геохімічну характеристику відкладів середньої (продуктивної) товщі неогенової морської червонооколірно-теригенної субформації Передкарпатського прогину.

Геохімічні дослідження відкладів середньої товщі проводились на базі літолого-фаціального аналізу. Однією із основних задач проведених геохімічних досліджень є оцінка вмісту мікроелементів у породах різного типу та фаціальної приналежності середньої товщі з врахуванням фізико-хімічних особливостей формування цих відкладів. Це уможливило встановлення основних закономірностей розподілу мікроелементів у них та, враховуючи інтенсивність зв'язку між значеннями вмісту міді та інших хімічних елементів, виявити характерні асоціації елементів-супутників міді в певних типах порід і фацій.

Для вирішення поставленої задачі було проведено математико-статистичну обробку результатів спектрального аналізу порід середньої товщі, що включала визначення таких параметрів: середнє значення вмісту елементів (\bar{c}), медіанне значення (Me), середньоквадратичне (стандартне) відхилення величини c (σ), показник асиметрії (A), показник ексцесу (E), коефіцієнт варіації (v, %), верхня межа фону (ВМФ), нижня межа аномалії (НМА). Статистичні параметри розподілу міді та інших елементів розраховано для порід різного типу, враховуючи їх фаціальну приналежність, а також те середовище (окиснювальне чи відновне), в якому вони формувалися.

Кореляційний аналіз, який дає можливість виявити міру зв'язку між окремими елементами, в даному випадку між міддю та її елементами-супутниками у відкладах, що досліджуються, проведений за допомогою програмного пакету STATISTIKA-6.

Під час проведення статистичної обробки даних спектрального аналізу, в першу чергу визначили закони розподілу значень вмісту міді і перевірили відповідність між їх фактичним розподілом та логарифмічно- нормальним законом [4, 7] за допомогою побудови кумулятивних графіків (показують ступінь однорідності розподілу випадкових величин) розподілу значень вмісту міді в основних типах порід різної фаціальної приналежності середньої товщі на ймовірносних трафаретах у логарифмічному (логарифми використовувались двоїчні) масштабі. На ймовірносному трафареті (на основі таблиць інтервалів групування значень міді в породах різних типів і фаціальної приналежності) по осі ординат наносили частку значень міді у відсотках для кожного із виділених по осі абсцис інтервалів групування значень міді (рис. 2).

По-друге, побудували гістограми (або криві накопичування) статистичного розподілу значень вмісту міді в основних типах порід різної фаціальної приналежності середньої товщі (гістограми будували за статистичними рядами розподілу значень вмісту міді в цих породах). При цьому, по осі ординат гістограм відкладали кількість значень вмісту міді, а по осі абсцис – інтервали групування вмісту міді як в логарифмічному масштабі ($\log_2(C_{Cu} \cdot 1000)$, так і у відсотках (C_{Cu} , %). Верхня частина контуру побудованих гістограм відображає щільність частотного розподілу вмісту міді в тій чи іншій породі одного фаціального типу.

Побудовані гістограми статистичного розподілу значень вмісту міді в пісковиках різної фаціальної приналежності середньої товщі свідчать, що найбільша неоднорідність в розподілі міді властива дельтовим пісковикам (як нерудним, так і мідистим, рис. 3). Значення вмісту міді в дельтових пісковиках коливається в дуже широких межах: від 0,0005 до 0,1 %.

У дельтових нерудних пісковиках завдяки статистичній обробці результатів спектрально-го аналізу за однорідністю значень вмісту міді виділено дві підвибірки. В першій (1/2 значень) значення вмісту міді (табл. 1) коливається від 0,0005 (в 1,8 разів менше від кларкового вмісту) до 0,00162 % (в 1,8 разів більше), в середньому становить 0,00083 %, що дорівнює кларковому вмісту міді в пісковиках. Це найнижче середнє значення вмісту міді в пісковиках стебницької світи.

СЕРЕДНЯ ТОВІЩА

Глини червонооколірні при-
бережно-морської та міл-
ководно-морської фацій

Пісковики сіроколірні
дельтової фації

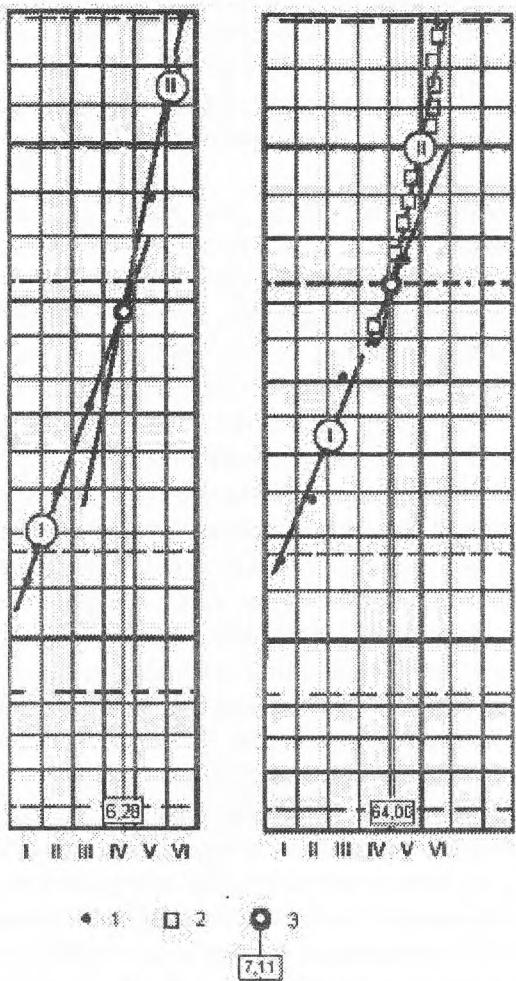


Рис. 2. Кумулятивні графіки статистично-го розподілу значень вмісту міді (по горизонтальній осі – інтервали групування значень вмісту міді, по вертикальній – накопичена частота): 1 – точки побудови графіків, відповідні значенням накопиченої частоти; 2 – проби з видимою мінералізацією міді; 3 – точки побіду виборок (у прямокутниках під ними – відповідні їм значення вмісту міді на горизон-тальній осі ($n \cdot 10^{-3} \%$)). Римськими цифрами у круїзках на графіках позначені номери підвібірок

слабкі ($r = 0,25-0$) – з Ba, Cr, V, Y, Ga, Yb, Sc, Pb (табл. 2). Відмічається між Cu та La, Co, Li, Ti, Zr, Ce.

В дельтових пісковиках з видимою мінералізацією, які містять розсіяну органічну речовину I типу – вуглисті частинки, розподіл міді більш однорідний, ніж у безрудних дельтових пісковиках (табл. 1, рис. 3). За однорідністю значень вмісту міді в цих породах також виділено дві підвібірки. У першій підвібірці (незначна кількість значень) вміст міді змінюється від 0,003 % ($>$ в 3,3) до 0,041 % ($>$ в 45,5), в середньому становить 0,014 %, що в 15,6 разів перевищує значення кларку. У другій підвібірці (основній) вміст міді коливається від 0,041 % ($>$ в 45,5) до 1,0 % ($>$ в 1111); середній вміст становить 0,32 %, що в 356 разів вище від значення кларку.

Мідисті дельтові пісковики суттєво збагачені сидерофільними елементами: Mo ($>$ в 40), Co ($>$ в 39), Ni ($>$ в 10,6).

У другій підвібірці вміст міді коливається від 0,00162 до 0,01 % (в 11,1 разів більше від кларкового вмісту, табл. 1), дуже рідко відмічаються набагато вищі значення міді (до 0,1 % – більше у 111 разів); середній вміст міді становить 0,0069 %, що в 7,7 раза перевищує кларк.

Ці відклади (табл. 1) збагачені (оперуємо кларковим вмістом хімічних елементів у піщаних породах) сидерофільними елементами: суттєво Ni (у 5 разів більше від кларкового вмісту – перша підвібірка, у 12,5 разів більше від кларкового вмісту – друга підвібірка) і і Co (у 45 разів більше від кларкового вмісту), відмічається підвищений вміст Mo (у 5 разів більше від кларкового вмісту; в деяких пробах – у 50), Sn (більше від кларкового вмісту удвічі та у 6 разів). Надалі інформацію щодо співвідношення з кларковим вмістом елементу буде подано у вигляді скороченого запису за допомогою значків < та >. Розподіл літофільних елементів в цих породах наступний: вони суттєво збагачені Mn (> в 28; > в 74), Nb (> в 4,3; > 11,1), в них відмічається підвищений вміст Ba (кларк; > в 5), La (> в 6), Ce (> в 1,2; > в 4,1), збіднені породи Zr (кларк), Be (кларк), Ga (кларк; > в 2), Cr (< в 3,5; кларк), Ti (< в 1,5; > в 1,5), Y (< в 2; кларк), Li (< в 1,5; > в 1,3), Yb (< в 1,5).

З халькофільних елементів дельтові пісковики суттєво збагачені Ag (> в 11), відмічається в них підвищений вміст Pb (> в 1,4; > в 4) і понижений V (кларк; > в 2,5).

Досить однорідний розподіл у дельтових пісковиках характерний для Co, La, Zr, Be, Yb, за значеннями вмісту яких в цих пісковиках виділено для кожного елементу по одній вибірці. Неоднорідно розподілені (виділено по дві підвібірки) в цих відкладах Ni, Mo, Sn, Mn, Ba, Ga, Cr, Ti, Y, Li, Nb.

Щільні кореляційні зв'язки ($r > 0,75$) міді з іншими хімічними елементами в дельтових породах не виявлені. Встановлені тільки слабкі кореляційні зв'язки ($r = 0,5-0,25$) міді з Mn, Nb, Ni, дуже

Таблиця 1. Середній вміст хімічних елементів в пісковиках різних фаціальних типів червоноколірно-теригенної субформації за даними спектрального аналізу (середня товща)

Елемент	ПД	<, > кларка	ПДР	<, > кларка	ППМ	<, > кларка	ППМР	<, > кларка	ПКВ	<, > кларка	Середній вміст для піскови- ків, (%)*
Co	0,00135	>45	0,00117	>39	0,0015	>50	0,001	>33,3	0,0026	>86,7	0,00003
Ni	0,001/0,0025	>5/12,5	0,00211	>10,6	0,00287	>14,4	0,005	>25	0,0034	>17	0,0002
Sn	0,0002/0,0005	>2,2/>5,6			0,0002	>2,2	0,0003	>3,3			0,0000x
Mo	0,0001/0,001	>5/>50	0,0008	>40	0,0001	>5			0,0005	>25	0,00002
Mn	0,025/0,067	>27,7/74,4	0,031	>34,4	0,0477	>53	0,01	>11,1	0,03	>33,3	0,000x
Nb	0,00039/0,001	>4,3/11,1	0,00062	>6,9	0,001	>11,1	0,001	>11,1	0,001	>11,1	0,0000x
Sc	0,000539	>5,4	0,000584	>5,8	0,00047	>4,7	0,001	>10	0,0013	>13	0,0001
Cr	0,001/0,0045	<3,5/>1,3	0,001/0,0046	<3,5/>1,3	0,00531	>1,5	0,01	>2,9	0,004	>1,14	0,0035
Ti	0,1/0,23	<1,5/>1,5	0,15	1	0,281	>1,9	0,4	>2,7	0,2	>1,3	0,15
Be	0,0001	>1,1	0,000118	>1,3	0,00012	>1,3	0,0003	>3,3	0,00016	>1,8	0,0000x
Ba	0,0098/0,044	>1,1/4,9	0,0091/0,046	1/>5,1	0,0584	>6,5	0,03	>3,3	0,0525	>5,8	0,00x
Ce	0,011/0,038	>1,2/4,1	0,013/0,045	>1,4/4,9	0,015/0,06	>1,6/>6,5	0,03	>3,3			0,0092
La	0,019	>6,3	0,01//0,024	>3,3/8	0,0112	>3,7	0,008	>2,7			0,003
Ga	0,001/0,002	1/>1,7	0,00108	<1,1	0,0015	>1,25	0,0015	>1,25	0,001	<1,2	0,0012
Li	0,001/0,002	<1,5/>1,3	0,00128	<1,2	0,0015/0,008	1/>5,3	0,003	>2			0,0015
Zr	0,0263	>1,2	0,0137	<1,6	0,0082/0,035	<2,7/>1,6	0,008	<2,8	0,0063	<3,5	0,022
Y	0,002/0,0037	<2/1,1	0,00304	<1,3	0,003/0,0045	<1,3/>1,1	0,003	<1,3	0,0033	<1,2	0,004
Yb	0,00026	<1,5	0,000243	<1,6	0,0002/0,00037	<2/<1,1	0,0004	1	0,00016	<2,5	0,0004
Cu	0,00083/0,0069	<1,1/>7,7	0,014/0,32	>15,6/356	0,0055	>6	0,2	>222	0,003	>3,3	0,000x
Ag	0,0001	>11,1	0,0001/0,0002	>11,1/>22,2	0,0001	>11,1	0,0001	>11,1	0,0001	>11,1	0,00000x
Pb	0,001/0,0028	>1,4/4	0,00205	>2,9	0,00148	>2,1	0,003	>4,3	0,0025	>3,6	0,0007
V	0,002/0,0049	1/>2,45	0,00472	>2,36	0,004/0,0072	>2/3,6	0,01	>5	0,0037	>1,9	0,002

Примітка: ПД – пісковики сірі дельтові, ПДР – пісковики сірі дельтові рудні, ППМ – пісковики сірі прибережно-морські, ППМР – пісковики сірі прибережно-морські рудні, ПКВ – пісковики сірі конусів виносу; * – дані наведено за публікацією: Turekian K., Wedepohl K.N. Distribution of the elements in some major unita of the earth's crust // Bull. Geol. Soc. of the Amer. – 1961. – 72, N 2. – P. 175–190.

Літофільні елементи у цих відкладах розподілені таким чином: суттєво збагачені Mn (> в 34,4 рази), відмічається підвищений вміст Nb (> в 6,9), Sc (> в 5,8), Ba (кларк; > в 5,1), Ce (> в 1,4; > в 4,9), La (> в 3,3; > в 8), збідніні Ti (кларк), Be (> в 1,3), Cr (< в 3,51; > в 1,3), Zr (< в 1,6), Y (< в 1,3), Ga (< в 1,1), Li (< в 1,2), Yb (< в 1,6).

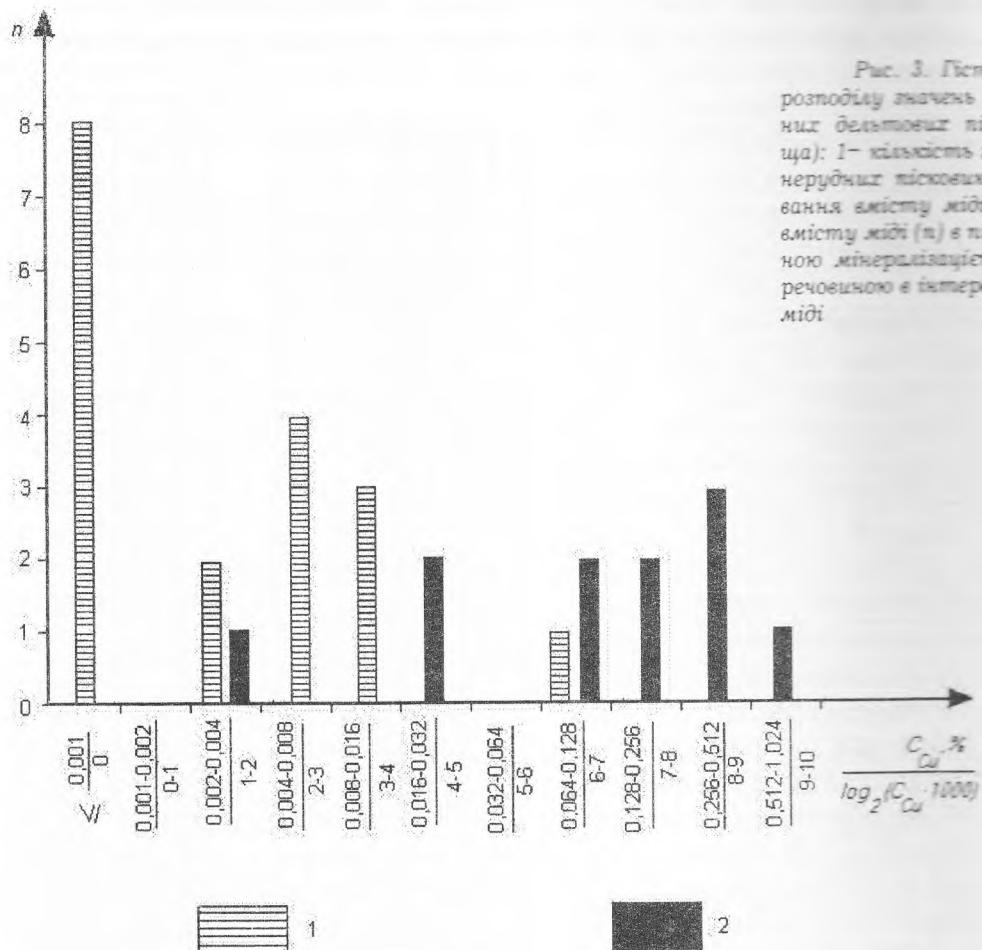
Дельтові мідисті пісковики збагачені халькофільними елементами: суттєво – Ag (> в 11,1; > у 22,2), у них відмічено підвищену концентрацію Pb (> у 2,9), V (> в 2,36).

Розподіл елементів-супутників у цих породах доволі однорідний; неоднорідний характер розподілу (виділено за значеннями вмісту у цих породах дві підвібрки) характерний тільки для Ba, Cr, La, Ce.

Щільні кореляційні зв'язки ($r > 0,75$) міді з іншими хімічними елементами у мідистих дельтових пісковиках також відсутні. Виявлено лише слабкі кореляційні зв'язки ($r = 0,5 - 0,25$) Cu з Yb, Co, Pb; дуже слабкі ($r = 0,25 - 0$) – з V, Be, Cr, Ti, Ni, Y (табл. 3).

Між Cu та Ba, Se, Zr, La, Nb, Ga, Mn, Ce, Li встановлені від'ємні кореляційні зв'язки (табл. 3).

Таким чином, дельтові пісковики з видимою мінералізацією міді і вуглефікованою органічною речовиною I типу суттєво збагачені мідлю, тобто її вміст у цій породі близький до її вмісту в корисних копалинах, з яких цей елемент вивучають з промисловою метою – мідь



знаходиться у концентрованому стані. Доволі рідко аномальні концентрації міді відмічаються в пісковиках інших фаціальних типів (характеристика розподілу міді та іншіх елементів-супутників у прибережно-морських і мілководно-морських мідистих пісковиках викладена в тексті нижче).

У прибережно-морських пісковиках (табл. 1, рис. 4) встановлено більш однорідний розподіл міді, ніж у дельтових відкладах. За однорідністю значень вмісту міді у цих відкладах (від 0,003 до 0,008 %) виділена лише одна вибірка. Дуже рідко у цих відкладах відмічаються значно нижчі (0,001 %) і значно вищі (0,02 %) значення вмісту міді. Середній вміст цього елементу в пісковиках 0,0055 %, що перевищує кларковий вміст майже у 6 разів.

Ці відклади збагачені сидерофільними елементами: суттєво Co (> в 50), Ni (> в 14,4), відмічається підвищений вміст Mo (> в 5); збіднені породи Sn (> в 2,2). Розподіл літофільних елементів у пісковиках має такий характер: суттєво збагачені Mn (> в 53), Nb (> в 11,1); відмічається підвищений вміст Sc (> в 4,7), Ba (> в 6,5), Ce (> в 1,6; в 6,5), La (> в 3,7), Li (кларк; > в 5,3); збіднені Cr (> в 1,5), Ti (> в 1,9), Be (> в 1,3), Ga (> в 1,25), Zr (< в 2,7; > в 1,6), Y (< в 1,3; > в 1,1), Yb (< в 2; > в 1,1). У різній мірі породи збагачені халькофільними елементами: суттєво Ag (> в 11,1), V (> в 2; > в 3,6), Pb (> в 2,1).

Розподіл елементів-супутників міді у цих пісковиках доволі однорідний. Більш неоднорідний характер розподілу характерний для Ce, Li, Sr, V, Yb.

У цих відкладах, як і в дельтових, щільні кореляційні зв'язки ($r > 0,75$) міді з іншими мікроелементами відсутні (табл. 4). Відмічено тільки слабкі кореляційні зв'язки ($r = 0,5 - 0,25$) міді з Y, La, Zr, дуже слабкі ($r = 0,25 - 0$) – Cu з Se, Yb, Ti, Pb, Cr, V, Mn, Ga. Між Cu і Ce, Ba, Ni, Li, Be, Co виявлено від'ємний кореляційний зв'язок.

Статистичні параметри розподілу міді та інших мікроелементів не розраховано для прибережно-морських мідистих пісковиків, мілководно-морських пісковиків, пісковиків конусів

Таблиця 2. Кореляційні зв'язки в пісковиках сірих, дельта (д)

Cu (+)	Cu–Mn – 0,38; Cu–Nb – 0,36; Cu–Ni – 0,34; Cu–Ba – 0,13; Cu–Cr – 0,09; Cu–V – 0,08; Cu–Y – 0,05; Cu–Ga – 0,05; Cu–Yb – 0,03; Cu–Sc – 0,02; Cu–Pb – 0,00
Cu (+) (по групах)	0,0 – 0,25: Cu–Ba – 0,13; Cu–Cr – 0,09; Cu–V – 0,08; Cu–Y – 0,05; Cu–Ga – 0,05; Cu–Yb – 0,03; Cu–Sc – 0,02; Cu–Pb – 0,00; 0,25 – 0,50: Cu–Mn – 0,38; Cu–Nb – 0,36; Cu–Ni – 0,34
Cu (-)	Cu–Li – –0,00; Cu–Ti – –0,08; Cu–Zr – –0,2; Cu–Ce – –0,21; Cu–La – –0,29; Cu–Co – –0,47
Cu (-) (по групах)	0,0 – –0,25: Cu–Li – –0,00; Cu–Ti – –0,08; Cu–Zr – –0,2; Cu–Ce – –0,21; –0,25 – –0,50: Cu–La – –0,29; Cu–Co – –0,47

Таблиця 3. Кореляційні зв'язки в пісковиках сірих рудних, дельта (д)

Cu (+)	Cu–Yb – 0,39; Cu–Co – 0,37; Cu–Pb – 0,27; Cu–V – 0,19; Cu–Be – 0,13; Cu–Cr – 0,12; Cu–Ti – 0,11; Cu–Ni – 0,07; Cu–Y – –0,02
Cu (+) (по групах)	0,0 – 0,25: Cu–V – 0,19; Cu–Be – 0,13; Cu–Cr – 0,12; Cu–Ti – 0,11; Cu–Ni – 0,07; Cu–Y – –0,02; 0,25 – 0,50: Cu–Yb – 0,39; Cu–Co – 0,37; Cu–Pb – 0,27
Cu (-)	Cu–Ga – –0,07; Cu–Mn – –0,08; Cu–Ce – –0,11; Cu–Li – –0,17; Cu–Ba – –0,27; Cu–Sc – –0,32; Cu–Zr – –0,41; Cu–La – –0,48; Cu–Nb – –0,50
Cu (-) (по групах)	0,0 – –0,25: Cu–Ga – –0,07; Cu–Mn – –0,08; Cu–Ce – –0,11; Cu–Li – –0,17; –0,25 – –0,50: Cu–Ba – –0,27; Cu–Sc – –0,32; Cu–Zr – –0,41; Cu–La – –0,48; Cu–Nb – –0,50

Таблиця 4. Кореляційні зв'язки в пісковиках сірих прибережно-морських (пм)

Cu (+)	Cu–Y – 0,44; Cu–La – 0,31; Cu–Zr – 0,29; Cu–Sc – 0,21; Cu–Yb – 0,21; Cu–Ti – 0,2; Cu–Pb – 0,2; Cu–Cr – 0,18; Cu–V – 0,10; Cu–Mn – 0,03; Cu–Ga – 0,02
Cu (+) (по групах)	0,0 – 0,25: Cu–Sc – 0,21; Cu–Yb – 0,21; Cu–Ti – 0,2; Cu–Pb – 0,2; Cu–Cr – 0,18; Cu–V – 0,10; Cu–Mn – 0,03; Cu–Ga – 0,02; 0,25 – 0,50: Cu–Y – 0,44; Cu–La – 0,31; Cu–Zr – 0,29
Cu (-)	Cu–Ce – –0,1; Cu–Ba – –0,03; Cu–Ni – –0,09; Cu–Li – –0,18; Cu–Be – –0,22; Cu–Co – –0,31
Cu (-) (по групах)	0,0 – –0,25: Cu–Ce – –0,1; Cu–Ba – –0,03; Cu–Ni – –0,09; Cu–Li – –0,18; Cu–Be – –0,22; –0,25 – –0,50: Cu–Co – –0,3

виносу, що спорадично зустрічаються у розрізі середньої товщі стебницької світи (немає необхідної для цього кількості значень вмісту мікроелементів); підраховано лише середній вміст міді та інших мікроелементів. У мідистих прибережно-морських пісковиках середній вміст міді становить 0,2 % (> в 222, табл. 1).

Ці відклади збагачені сидерофільними елементами: суттєво Co (> в 33,3) і Ni (> в 25), відмічено підвищений вміст Sn (> в 3,3). Розподіл літофільних елементів має такий характер: суттєво збагачені Mn (> в 11,1), Nb (> в 11,1), Sc (> в 10), наявний підвищений вміст Cr (> в 2,9), Ti (> в 2,7), Be (> в 3,3), Ba (> в 3,3), Ce (> в 3,3), La (> в 2,7); збіднені породи Ga (> в 1,2), Li (> в 2), Zr (< в 2,8), Y (< в 1,3), Yb (кларк).

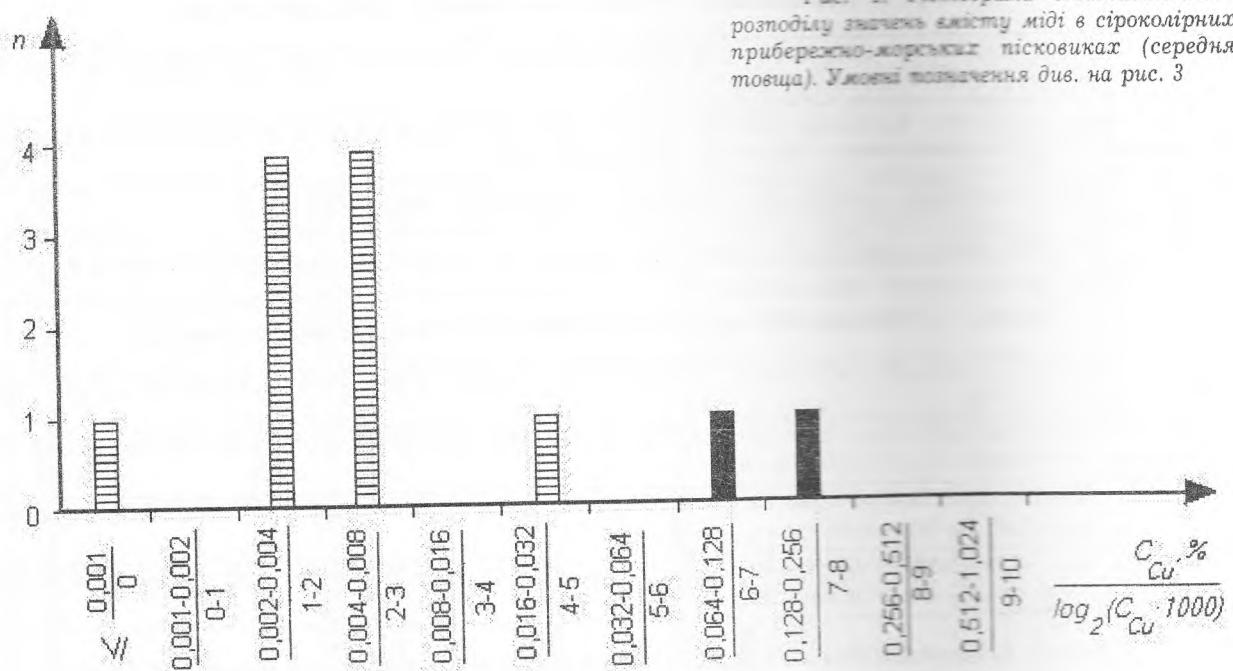
Породи збагачені халькофільними елементами: суттєво Ag (> в 11,1), встановлено підвищений вміст Pb (> в 4,3), V (> в 5).

Мілководно-морські пісковики бідні на мідь: середній вміст міді 0,002%, що у 2,2 рази переважає значення кларку. Більш значна концентрація міді визначена в мідистих мілководно-морських пісковиках – 0,2 %, що в 220 разів перевищує вміст кларку. Вміст інших мікроелементів не був охарактеризований (немає необхідної для цього кількості значень їх вмісту).

Розподіл міді в пісковиках конусів виносу відносно однорідний (0,002–0,003 %), рідко відмічається аномальний вміст міді – 0,1 % (> в 111). Середній вміст міді становить 0,0025 %, що у 2,8 рази перевищує кларковий вміст (табл. 1).

Ці відклади суттєво збагачені сидерофільними елементами Co (> в 86,7) і Ni (> в 17), Mo (> в 25). Розподіл літофільних елементів у цих відкладах має такий характер: суттєво збагачені Mn (> в 33,3), Nb (> в 11,1), Sc (> в 13), наявний підвищений вміст Ba (> в 5,8); породи збіднені Cr (> в 1,14), Ti (> в 1,3), Be (> в 1,8), Y (< в 1,2), Ga (< в 1,2), Yb (< в 2,5), Zr (< в 3,5). Суттєво збагачені породи Ag (> в 11,1), встановлено підвищений вміст Pb (> в 3,6), збіднені V (> в 1,9).

Рис. 4. Гістограма статистичного розподілу значень вмісту міді в сіроколірних прибережно-морських пісковиках (середня товщі). Умовні позначення див. на рис. 3



Оцінка вмісту міді та її елементів-супутників у нерудних пісковиках різних фаціальних типів середньої товщині дозволяє зробити наступні висновки.

Пісковики цієї товщини збагачені міддю і сріблом. При цьому, у пісковиках без видимої мінералізації міді і вуглефікованої органічної речовини, що формувалися у відновному (без сірководню) середовищі, мідь знаходитьться у розсіяному стані.

Середній вміст міді у цих відкладах коливається в таких межах: від 0,00083 до 0,0069 (від такого, що дорівнює кларку – до у 7,7 р. вищого від нього). При цьому, концентрація міді закономірно зменшується в ряду дельтові (> в 7,7) – прибережно-морські (> в 6) – пісковики конусів виносу (> в 3,3) – мілководно-морські пісковики (> в 2,2). Такий розподіл розсіяної міді більшою мірою визначений фаціальним фактором.

Мінімальні концентрації міді, що відмічаються, головним чином, у дельтових пісковиках і пісковиках конусів виносу, обумовлені, перш за все, активним переміщенням водних мас у зоні формування цих відкладів, тобто в зоні дельт і конусів виносу. Таким чином, активний гідродинамічний режим водного середовища не сприяє накопиченню міді.

Пісковики середньої товщини всіх фаціальних типів суттєво збагачені Ni і Co. Вміст Ni змінюється від 0,0025 до 0,0034 %, що, відповідно, у 12,5–17 разів перевищує кларковий вміст, вміст Co – від 0,00135 до 0,0026 %, у 45–86,7 разів вищий від кларкового вмісту. Вміст цих елементів закономірно збільшується в ряду пісковики дельтові – прибережно-морські – мілководно-морські – конусів виносу. У пісковиках цієї товщини відмічено однорідний розподіл Sn, вміст якого перевищує кларковий у 2,2 рази, дещо неоднорідний розподіл цього елементу зафіксовано у дельтових пісковиках (> 2,2 – > 5,6 р.). Вміст Mo у дельтових і прибережно-морських пісковиках практично одинаковий (> у 5 р.), максимальна концентрація відмічається у пісковиках конусів виносу (> у 25 р.). Пісковики середньої товщини суттєво збагачені Mn (його вміст у 33,3 – 74,4 р. вищий за кларковий). Концентрація Mn закономірно зменшується в ряду пісковики дельтові – прибережно-морські – конусів виносу.

Суттєво збагачені пісковики різних фаціальних типів і Nb (його вміст в 11 разів перевищує кларковий), розподіл його у цих відкладах рівномірний; виключення – у деяких частинах дельтових пісковиків встановлено значно менший вміст цього елементу.

У пісковиках середньої товщини відмічено підвищений вміст La, Sc, Ba, Ce. Вміст La у цих породах дещо неоднорідний (його вміст у 2,7 – 6,3 р. вищий за кларковий), закономірно

зменшується в ряду пісковики дельтові – прибережно-морські – мілководно-морські. Розподіл Sc в пісковиках доволі однорідний (перевищує вміст кларку у 4,7–5,4 р., за виключенням пісковиків конусів виносу, де його значення у 13 разів перевищує значення кларку). Характер розподілу барію має свої закономірності. Його вміст у пісковиках різних фаціальних типів морської зони вміст Ba значно нижчий (вище кларкового у 2,2 р.). Розподіл Ce в пісковиках середньої товщі також доволі однорідний ($>$ від кларкового вмісту у 3,3–6,5 р.).

Характерний однорідний розподіл у пісковиках середньої товщі для Cr ($>$ за кларк у 1,3 р.), Ti ($>$ за кларк у 1,3 – 1,9 р.), Be (більше за кларк у 1,1 – 1,8 р.), Y, Ga, Yb, Zr (їх вміст у пісковиках не перевищує кларкового).

Пісковики всіх фаціальних типів суттєво збагачені Ag ($>$ за кларк у 11,1 р.), відмічається підвищений вміст Pb (перевищує кларковий у 2,1 – 4,4). Однорідний розподіл встановлено для V (його вміст перевищує кларковий у 1,9 – 2,45 р.).

В уламкових породах (гравеліти, конгломерати дельт і конусів виносу), що спорадично зустрічаються в розрізі середньої товщі стебницької світи, також відмічено підвищені концентрації міді і срібла. Середній вміст міді в дельтових гравелітах і конгломератах становить, відповідно, 0,006 % ($>$ в 6,7 р.) і 0,01 % ($>$ в 11,1 р.). Гравеліти конусів виносу суттєво збагачені міддю: середній вміст її в цих відкладах становить 0,035 % ($>$ в 39 р.).

Відклади дельт і конусів виносу збагачені сріблом (середній вміст становить 0,0001 %, що в 11 разів перевищує кларкове значення).

Дещо нижча концентрація міді відмічена у сіроколірних породах змішаного складу: в прибережно-морських – це 0,005 % ($>$ в 5,6 р. від кларку), в мілководно-морських – 0,003 % ($>$ в 3,3 р.).

Концентрація міді (вміст міді коливається в широких межах: від 0,005 %, що дорівнює кларковому вмісту, до 0,01, що в 2,2 р. вище від нього) в сіроколірних глинах різної фаціальної належності середньої товщі закономірно знижується в ряду глини дельтові – прибережно-морські – мілководно-морські.

У глинистих відкладах конусів виносу відмічено кларковий вміст міді (0,0045 %).

Значна концентрація міді встановлена в сіроколірних глинах всіх фаціальних типів з видимою мінералізацією міді і збагачених розсіяною органічною речовиною першого типу (вуглефікованими рослинними рештками). Середній вміст міді (від 0,05 %, що в 11,1 р. вище від кларку, до 0,118 %, що в 26,2 р. вище кларку) також закономірно знижується в ряду глини дельтові – прибережно-морські – мілководно-морські сіроколірні.

Розподіл значень вмісту міді в червоноколірних глинах прибережно-морських і мілководно-морських фацій доволі неоднорідний. Так в прибережно-морських відкладах вміст міді коливається від 0,001 %, що в 4,5 рази нижче, до 0,01 %, що в 2,2 рази вище від кларкового вмісту, в середньому становить 0,0076, що в 1,7 р. переважає кларковий вміст; в мілководно-морських глинах – від 0,002 %, що в 2,2 рази нижче від кларкового вмісту, до 0,02 %, що в 4,4 р. вище, середній вміст 0,005 %, тобто дорівнює кларковому значенню. Середній вміст міді закономірно знижується в ряду глини прибережно-морські – мілководно-морські червоноколірні.

Таким чином, нерудні глинисти відклади середньої товщі стебницької світи збіднені на мідь. Середній вміст міді в них закономірно знижується в ряду глини дельтові – прибережно-морські – мілководно-морські.

Концентрація срібла у глинистих відкладах середньої товщі складає 0,0001 %, що в 14 разів перевищує кларковий вміст міді в глинистих породах.

Таким чином, намічені тенденції розподілу міді у відкладах неогенової морської червоноколірно-теригенної субформації значною мірою визначені фаціальним чинником, дещо менше – літологічним, які є відображенням основного чинника – тектонічного. При цьому, найбільш оптимальний режим надходження рудного матеріалу сформувався на середньому етапі розвитку стебницького седиментаційного басейну, з яким пов’язано формування середньої (продуктивної) товщі.

1. Акрамходжаев А.М., Бабадаглы В.А., Джумагулов А.Д. Геология и методы изучения нефтегазоносности древних дельт. – М. : Недра, 1986. – 216 с.
2. Компанець Г.С., Мороз Л.І. Міденосність формаційних комплексів Волино-Подолії та Українських Карпат // Літологія та корисні копалини : Зб. наук праць ІГН НАН України та ІГНС НАН і МНС України. – К., 2006.– С. 89–107.
3. Компанець Г.С., Ковалчук М.С., Константиненко Л.І., Мороз Л.І. Геохімія відкладів стебницької світи Передкарпатського прогину // Мінерал. зб. Львів. нац. ун.-ту. – 2009. – № 59.– Вип. 2.– С. 114–126.
4. Основы гидрогоеохимических поисков рудных месторождений. – М. : Недра, 1983. – 199 с.
5. Проблемы стратиформных месторождений // Тез. Международн. конф. по стратиформным ми-ниям . – Часть 1. – Чита, 1990. – 210 с.
6. Хрушов Д.П., Компанець Г.С. Литология галогенных и красноцветных формаций Предкарпатья. – К. : Наук. думка, 1988. – 196 с.
7. Шарапов И.П. Применение математической статистики в геологии. – М. : Недра, 1971. – 248 с.

РЕЗЮМЕ. Геохимические исследования отложений средней (продуктивной) толщи неогеновой морской красноцветно-терригенной субформации Предкарпатского прогиба проводились на базе литолого-фациального анализа. Определены содержание меди и её элементов-спутников в породах разного типа и фациальной принадлежности средней толщи этой субформации с учётом физико-химических особенностей формирования этих отложений, на основе чего установлены основные закономерности распределения микроэлементов в отложениях средней толщи, выявлены характерные ассоциации элементов-спутников меди в определенных типах пород и фаций. Намеченные тенденции распределения меди и ее элементов-спутников определяются литологическим и фациальным факторами, являющимися отображением основного фактора – тектонического.

SUMMARY. The geochemical Studies of the sediments of the middle (productive) strata of the neogenian marine red-colour subformation of the Pre-Carpathian sag were conducted on the base of the litho-facial analysis. The concentrations of copper and its elements-satellites in rocks of different types and facial accessory of the middle strata of this subformation with account of physico-chemical conditions of the shaping of these sediments are defined; the main regularities of the microelements distribution in the strata are installed on this base, and the typical assotiations of copper elementes-satellites in certain types of the rocks and facies are fetched out. The determined trends of the distribution of copper and its elementes-satellites are caused by lithological and facial factors, which are the image of the tectonical factor to be main.