

УДК 552.52:552.1:551.432(477:292.452)

## ГЕОХІМІЯ МІКРОЕЛЕМЕНТІВ ПАЛЕОЦЕНОВИХ ВІДКЛАДІВ ЯРЕМЧАНСЬКОГО ГОРИЗОНТУ (СКИБОВА ЗОНА УКРАЇНСЬКИХ КАРПАТ)

**О. Костюк**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Грушевського, 4, 79005 м. Львів, Україна  
E-mail: kostol@email.ua*

Досліджено поведінку розсіяних хімічних елементів в осадових породах яремчанського горизонту палеоцену Скибової зони Українських Карпат на підставі результатів напівкількісного спектрального аналізу гірських порід з використанням варіаційного, дисперсійного, кореляційного аналізів та методу головних компонентів. З'ясовано, що підвищені концентрації окремих хімічних елементів щодо кларку, а також значна дисперсія їхнього розкиду зумовлені різноманітністю форм їхнього входження до складу породи (ізоморфні домішки в теригенних мінералах, комплекси поглинання у глинистих мінералах тощо). Відмінності в умовах формування різних за складом порід яремчанського горизонту виявлені не тільки у відповідних значеннях середніх і дисперсій, а й у зафіксованих у природі зв'язках між різними розсіяними елементами. Аналіз даних геохімічної системи, де вага перших трьох факторів охоплює 57 % від загальної дисперсії (30, 16, 11 %, відповідно), дає підстави припускати, що парагенетичні сукупності елементів формувалися, головню, за умов максимального впливу першого фактора з компактною і стійкою асоціацією Cu–Ag–Ga–Sn. Асоціація Co–Nb–Ge–Ti–Mo–Pb–Cr формувалась за умов, контрольованих другим фактором, а рідкіснометалева асоціація La–Y–Ce–Be–Sc – винятково за умов впливу третього фактора.

*Ключові слова:* геохімія, кларк концентрації, напівкількісний спектральний аналіз, факторний аналіз, осадові породи, палеоцен, Українські Карпати.

Створена нами статистично вірогідна база даних результатів напівкількісного спектрального аналізу відкладів яремчанського горизонту Скибової зони Українських Карпат дає змогу вирішувати й моделювати геохімічні процеси походження та еволюції мікроелементів як для розшукових, так і для прикладних цілей. Проаналізовані масиви – це геохімічні системи, відмінності яких відображені не тільки у різних значеннях середніх та дисперсій, а й в існуванні певних взаємозв'язків між окремими елементами, які виявляються у вигляді певних структур геохімічних систем. Такі системи містять важливу інформацію стосовно геологічних процесів, що сформували досліджувані нами відклади. Важливими є ті структурні відмінності, що визначають специфіку геологічних процесів, завдяки яким сформовані ті чи інші геохімічні об'єкти (системи).

Аналіз праць попередників свідчить, що у ХХ ст. головні напрями досліджень геології Карпатського регіону були скеровані переважно на розшуки нафтових родовищ. Увагу приділяли вивченню геологічної будови відкладів крейди й палеоцену загалом, а детальні геохімічні дослідження порід палеоцену залишалися поза увагою. На жаль, сис-

тематичні регіональні геохімічні дослідження Скибової зони Карпатської складчастості не проводили. Окремі дослідники вивчали геохімію мікроелементів в осадових відкладах Карпат з металогенічним аналізом регіону [1–4, 7, 8, 10]. Тому, на нашу думку, для визначення умов формування епігенетичної мінералізації в осадових утвореннях палеоцену Скибової зони Карпат необхідно дослідити геохімічні властивості нижньопалеогенових відкладів та визначити зв'язок між різними стадіями перетворення порід.

Об'єктом досліджень є строкатоколірні відклади яремчанського горизонту палеоцену з вторинною рудною мінералізацією, відслонені в руслі рік Рибник, Прут, Прутець-Чимигівський, Женець та в районі с. Довге (Самбірський р-н, Львівська обл.). Метою дослідження є вивчення геохімічної поведінки парагенетичних сукупностей елементів засобами варіаційного, дисперсійного, кореляційного аналізів та спеціальних методів статистичних досліджень (варіанти багатовимірною векторного аналізу – методу головних компонентів).

Використано результати напівкількісного спектрального аналізу порід яремчанського горизонту, які розділено на певні літологічні підвиди – пісковики, вапняки, алевроліти, аргіліти. Усього проаналізовано 99 проб, серед них пісковики – 45 проб, вапняки – 30, алевроліти – 12, аргіліти – 12. Утворені таким способом вибірки є статистично вірогідними, а отримані в процесі їхнього опрацювання статистичні параметри можна використовувати для подальших узагальнень. Напівкількісні спектральні аналізи виконано в науково-дослідній спектральній лабораторії Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Результати спектрального аналізу опрацьовано за традиційними статистичними комп'ютерними програмами (STATISTICA) на базі лабораторії математичних методів у геології Львівського національного університету імені Івана Франка.

За допомогою варіаційного аналізу обчислено головні параметри розподілу хімічних елементів – середній арифметичний вміст, стандартне відхилення від середнього, дисперсію; на підставі отриманих параметрів обчислено коефіцієнт варіації  $v$  для всіх елементів кожного літологічного типу порід (Cu, Pb, Ti, Cr, Mn, Ga, Ge, Co, Ni, Ba, Be, V, Nb, Mo, Sn, Ce, Y, Zr, Ag, La, Zn, Sc) [9].

Аналіз коефіцієнтів варіації репрезентує кількісну оцінку однорідності (чи неоднорідності) досліджуваних масивів. Основні параметри розподілу елементів для окремих масивів зведені в табл. 1. Для порівняння середнього вмісту елементів у досліджуваних породах з аналогічними за складом породами в земній корі ми обчислювали кларк концентрації (КК) – співвідношення поелементних середніх до кларку цього елемента в породах відповідного складу у земній корі (табл. 2–5) [6].

Візуальний аналіз параметрів розподілу елементів у різних за складом породах свідчить про їхню відносну однорідність у сенсі як абсолютних концентрацій, так і зміни вмісту їхніх середніх значень. Значний розкид значень характерний для Ge, Ce, Cr, Y, Zr (пісковики), Ga, Ba (вапняки), Ge, Be, Cr, Y (алевроліти).

Іншою типоморфною ознакою порід є концентраційна властивість порівняно з кларковою концентрацією елемента. Визначено, що в пісковиках значення КК зменшується в ряді Mn–Cu–Sn–Nb–Ag–Mo–Ba (2 460 – для Mn, 41 – для Ba), у вапняках – Nb (160)–Co–Sn–Ba–Ag (32), в алевролітах – Mn (1 845)–Sn–Nb–Cu–Mo–Ba (37), в аргілітах – Ag (160)–Sc–Nb–Mo–Cu–Ga (9).

За винятком аномально високого вмісту Mn в алевролітах, концентраційні властивості вапняків, алевролітів та аргілітів майже однакові, чим вони значно і для більшості елементів поступаються пісковикам.

Таблиця 1

Головні параметри розподілу хімічних елементів у різних за складом літологічних типах порід

Елементи	Параметри розподілу*	Літологічні типи порід			
		пісковики (n = 45)	вапняки (n = 30)	аргіліти (n = 12)	алевроліти (n = 12)
1	2	3	4	5	6
Cu, $n \cdot 10^{-3} \%$	$\bar{X}$	20,12	5,50	9,80	43,20
	$\sigma$	32,79	11,10	19,60	60,70
	$s^2$	10,75	123	384	3 684
	$\nu$	61	49	50	77
Pb, $n \cdot 10^{-4} \%$	$\bar{X}$	10,3	7,8	12,1	21,0
	$\sigma$	8,4	10,2	9,2	16,2
	$s^2$	71	104	85	262
	$\nu$	123	76	138	130
Ti, $n \cdot 10^{-2} \%$	$\bar{X}$	34,3	20,3	38,9	52,3
	$\sigma$	17,1	19,8	20,8	29,6
	$s^2$	292	392	433	876
	$\nu$	201	103	187	177
Cr, $n \cdot 10^{-3} \%$	$\bar{X}$	42,1	25,3	42,9	70,8
	$\sigma$	16,0	18,2	14,6	14,9
	$s^2$	256	331	213	222
	$\nu$	264	166	298	478
Mn, $n \cdot 10^{-3} \%$	$\bar{X}$	245,7	322,1	184,5	45,3
	$\sigma$	210,7	199,2	152,2	18,8
	$s^2$	44 394	39 681	23 165	353
	$\nu$	117	162	127	241
Ga, $n \cdot 10^{-3} \%$	$\bar{X}$	6,7	5,2	9,5	16,8
	$\sigma$	3,6	2,6	6,6	4,2
	$s^2$	13	7	44	18
	$\nu$	186	200	144	400
Ge, $n \cdot 10^{-4} \%$	$\bar{X}$	1,17	0,87	1,30	2,20
	$\sigma$	0,36	1,18	0,20	2,30
	$s^2$	0,13	1,40	0,04	5,00
	$\nu$	325	74	650	96
Co, $n \cdot 10^{-4} \%$	$\bar{X}$	8,0	5,7	11,4	15,2
	$\sigma$	5,1	4,5	7,1	3,2
	$s^2$	26	20	50	10
	$\nu$	157	127	160	475
Ni, $n \cdot 10^{-4} \%$	$\bar{X}$	22,1	14,0	30,3	42,2
	$\sigma$	12,5	7,9	19,2	11,2
	$s^2$	156	62	369	125
	$\nu$	177	177	158	377
Ba, $n \cdot 10^{-2} \%$	$\bar{X}$	4,1	5,4	3,7	4,4
	$\sigma$	2,6	2,6	1,95	1,9
	$s^2$	7	7	4	4
	$\nu$	158	208	190	232

\* $\bar{X}$  – середнє значення;  $\sigma$  – стандартне відхилення;  $s^2$  – дисперсія;  $\nu$  – коефіцієнт варіації, %.

Продовження табл. 1

1	2	3	4	5	6
Be, $n \cdot 10^{-4}$ %	$\bar{X}$	1,8	1,6	1,7	3,4
	$\sigma$	2,50	0,95	0,30	1,40
	$s^2$	6,0	0,9	0,1	2,0
	$\nu$	72	105	567	243
V, $n \cdot 10^{-4}$ %	$\bar{X}$	66,9	44,2	87,2	201,9
	$\sigma$	59,2	50,0	65,4	84,9
	$s^2$	3 505	2 500	4 277	7 208
	$\nu$	113	88	133	238
Nb, $n \cdot 10^{-3}$ %	$\bar{X}$	9,2	4,8	11,0	12,4
	$\sigma$	6,2	5,1	8,4	2,1
	$s^2$	38	26	71	4
	$\nu$	148	94	131	590
Mo, $n \cdot 10^{-4}$ %	$\bar{X}$	9,0	6,4	11,0	25,7
	$\sigma$	6,6	6,5	6,2	21,6
	$s^2$	44	42	38	467
	$\nu$	136	98	177	118
Sn, $n \cdot 10^{-4}$ %	$\bar{X}$	9,2	5,9	11,9	19,2
	$\sigma$	5,70	4,90	8,90	5,95
	$s^2$	32	24	79	35
	$\nu$	161	120	134	328
Ce, $n \cdot 10^{-3}$ %	$\bar{X}$	9,2	6,9	–	–
	$\sigma$	2,9	6,7	–	–
	$s^2$	8	45	–	–
	$\nu$	317	103	–	–
Y, $n \cdot 10^{-3}$ %	$\bar{X}$	24,4	23,1	230,0	21,6
	$\sigma$	9,30	15,50	6,40	3,06
	$s^2$	86	240	41	9
	$\nu$	262	149	359	706
Zr, $n \cdot 10^{-3}$ %	$\bar{X}$	31,3	21,4	30,1	20,6
	$\sigma$	14,1	15,5	13,6	5,7
	$s^2$	199	240	185	33
	$\nu$	222	138	221	361
Ag, $n \cdot 10^{-5}$ %	$\bar{X}$	5,7	3,3	3,5	11,2
	$\sigma$	6,6	4,7	3,8	15,7
	$s^2$	44	22	14	246
	$\nu$	86	70	92	71
La, $n \cdot 10^{-3}$ %	$\bar{X}$	2,3	3,0	–	–
	$\sigma$	1,6	4,1	–	–
	$s^2$	3	17	–	–
	$\nu$	144	73	–	–
Zn, $n \cdot 10^{-3}$ %	$\bar{X}$	4,4	2,5	–	17,6
	$\sigma$	3,5	2,4	–	15,7
	$s^2$	12	6	–	246
	$\nu$	126	104	–	112

Закінчення табл. 1

1	2	3	4	5	6
Sc, $n \cdot 10^{-3}$ %	$\bar{X}$	1,2	0,8	–	1,5
	$\sigma$	2,3	0,7	–	0,4
	$s^2$	5,0	0,5	–	0,2
	$\nu$	52	114	–	375

Таблиця 2

Кларк концентрації хімічних елементів у пісковиках

Елемент	Середній вміст, %	Кларк у пісковиках	Кларк концентрації	Елемент	Середній вміст, %	Кларк у пісковиках	Кларк концентрації
Cu	0,020	0,0001	200,00	V	0,007	0,002	3,35
Pb	0,001	0,0007	1,47	Nb	0,009	0,0001	90,00
Ti	0,343	0,15	2,29	Mo	0,0009	0,00002	45,00
Cr	0,040	0,0035	12,03	Sn	0,0009	0,00001	90,00
Mn	0,246	0,0001	2 460	Ce	0,009	0,0092	0,97
Ga	0,007	0,001	6,70	Y	0,024	0,004	6,10
Ge	0,00012	0,00008	1,46	Zr	0,031	0,022	1,42
Co	0,0008	0,00003	26,70	Ag	0,00005	0,000001	57,00
Ni	0,00221	0,0002	11,05	La	0,002	0,003	0,77
Ba	0,041	0,001	41,00	Zn	0,004	0,002	220,00
Be	0,00018	0,00001	18,00	Sc	0,001	0,0001	12,00

Таблиця 3

Кларк концентрації хімічних елементів в алевролітах

Елемент	Середній вміст, %	Кларк в алевролітах	Кларк концентрації	Елемент	Середній вміст, %	Кларк в алевролітах	Кларк концентрації
Cu	0,0098	0,0001	98,00	V	0,0087	0,002	4,35
Pb	0,00121	0,0007	1,725	Nb	0,011	0,0001	110,00
Ti	0,3892	0,15	2,59	Mo	0,0011	0,00002	55,00
Cr	0,043	0,0035	12,28	Sn	0,00119	0,00001	119,00
Mn	0,1845	0,0001	1 845,00	Ce	0,0098	0,0092	1,06
Ga	0,0095	0,0012	7,91	Y	0,23	0,004	57,50
Ge	0,00013	0,00008	1,63	Zr	0,0301	0,022	1,36
Co	0,00114	0,00003	38,00	Ag	0,000035	0,000001	35,00
Ni	0,00303	0,0002	15,15	La	0,0026	0,003	0,87
Ba	0,0372	0,001	37,20	Zn	0,0068	0,0016	4,25
Be	0,00017	0,00001	16,90				

Отже, підвищені концентрації окремих елементів, а також значна дисперсія розкиду їхніх значень зумовлені різноманітністю їхнього входження у склад породи (ізоморфні домішки в теригенних мінералах, комплекси поглинаннях у глинистих мінералах тощо).

Адсорбційна властивість тонкоуламкових порід залежить, передусім, від вмісту в породі глинистих мінералів – головних концентраторів розсіяних елементів. Для кількісної оцінки таких міркувань доцільно виконати статистичне порівняння розподілу вмісту хімічних елементів. Оскільки розподіл більшості елементів відрізняється від нормального закону (розподіл розсіяних елементів у породі контрольований, зазвичай, логнор-

мальним та іншими законами), то достатньо обмежитися перевіркою гіпотези щодо середнього вмісту за допомогою критерію Пірсона  $\chi^2$  за такою формулою [5]:

$$\chi^2 = (x_1 - x_2)^2 / ((s_1^2/n_1) + (s_2^2/n_2)),$$

де  $x_{1,2,i}$  – середній вміст елементів для порівнюваних масивів;  $s_{1,2,i}^2$  – дисперсія розподілу елементів у порівнюваних масивах;  $n_{1,2,i}$  – кількість проб у порівнюваних вибірках.

Таблиця 4

Кларк концентрації хімічних елементів у вапняках

Елемент	Середній вміст, %	Кларк у вапняках	Кларк концентрації	Елемент	Середній вміст, %	Кларк у вапняках	Кларк концентрації
Cu	0,0055	0,0004	13,75	V	0,00442	0,002	2,21
Pb	0,00078	0,0009	0,87	Nb	0,0048	0,00003	160,00
Ti	0,2034	0,04	5,08	Mo	0,000637	0,00004	15,92
Cr	0,0250	0,0011	23,00	Sn	0,000593	0,00001	59,30
Mn	0,3221	0,11	2,92	Ce	0,0069	0,0011	6,27
Ga	0,0052	0,0004	13,00	Y	0,0231	0,003	7,70
Ge	0,000087	0,00002	4,35	Zr	0,0214	0,0019	11,26
Co	0,000568	0,00001	56,80	Ag	0,000032	0,000001	33,00
Ni	0,0014	0,002	0,70	La	0,003	0,0001	30,00
Ba	0,0538	0,001	53,80	Zn	0,0025	0,002	1,25
Be	0,00016	0,00001	16,00				

Таблиця 5

Кларк концентрації хімічних елементів в аргілітах

Елемент	Середній вміст, %	Кларк в аргілітах	Кларк концентрації	Елемент	Середній вміст, %	Кларк в аргілітах	Кларк концентрації
Cu	0,0432	0,0045	9,60	V	0,0202	0,013	1,55
Pb	0,0021	0,002	1,05	Nb	0,0124	0,0011	11,27
Ti	0,5233	0,46	1,13	Mo	0,00257	0,00026	9,88
Cr	0,071	0,009	7,86	Sn	0,0019	0,0006	3,16
Mn	0,0453	0,085	0,53	Ce	0,005	0,006	0,83
Ga	0,0168	0,0019	8,84	Y	0,0216	0,0026	8,30
Ge	0,00022	0,00016	1,37	Zr	0,0206	0,016	1,28
Co	0,0015	0,0019	0,78	Ag	0,00011225	0,0000007	160,35
Ni	0,0042	0,0068	0,61	La	0,0012	0,0092	0,13
Ba	0,0444	0,058	0,76	Zn	0,0176	0,095	0,18
				Sc	0,0015	0,00013	11,53

Припущення про рівність середніх для рівня значимості  $\alpha = 0,05$  (95 % ймовірність) відкидають, якщо обчислені значення  $\chi^2$  перевищують гранично допустиме 3,84. Попарне порівняння параметрів розподілу окремих елементів у різних за складом породах дає підстави визначати характер геохімічних відмінностей порід. У цьому разі значення  $\chi^2 \geq 3,84$  [5] свідчать про суттєві відмінності середніх. Ранжуючи обчислені значення критерію  $\chi^2$  Пірсона від максимальних до мінімальних, отримуємо ряди елементів, за якими порівнювані масиви суттєво відрізняються, тобто вони є елементами-індикаторами для того чи іншого типу порід.

Результати такого порівняння порід з обчисленням критерію Пірсона  $\chi^2$  наведено у табл. 6. Ці дані дають підстави окреслити типоморфні (розпізнавальні) ряди елементів (ідеться про елементи, для яких  $\chi^2 \geq 3,84$ ).

Таблиця 6

Ряди варіаційних відмінностей у розподілі елементів у різних літологічних типах порід (за даними аналізу функції  $\chi^2$  Пірсона)

Елементи	Породи*, порівнювані за значенням функцій $\chi^2$ ( $\chi^2_{0,05} = 3,84$ )					
	П–В	П–Ал	П–Ар	В–Ал	В–Ар	Ал–Ар
Cr	<b>17,1 П**</b>	0,02	<b>34,4 Ар</b>	<b>10,8 Ал</b>	<b>70,2 Ар</b>	<b>21,4 Ар</b>
Ni	<b>11,8 П</b>	0,2	<b>29,1 Ар</b>	<b>8,1 Ал</b>	<b>64,0 Ар</b>	3,4
Nb	<b>11,3 П</b>	0,5	<b>8,7 Ар</b>	<b>5,7 Ал</b>	<b>47,7 Ар</b>	0,3
Ti	<b>10,0 П</b>	0,5	<b>13,0 Ар</b>	<b>17,1 Ал</b>	<b>32,4 Ар</b>	<b>7,0 Ар</b>
Cu	<b>7,9 П</b>	1,9	–	0,5	<b>4,6 Ар</b>	3,3
Zr	<b>7,8 П</b>	0,1	<b>15,9 Ар</b>	3,2	0,1	<b>5,0 Ал</b>
Sn	<b>7,1 П</b>	1,0	–	<b>4,9 Ал</b>	<b>4,4 Ар</b>	1,3
Zn	<b>6,0 П</b>	–	<b>8,4 Ар</b>	–	<b>11,0 Ар</b>	–
Ba	<b>5,4 В</b>	0,3	–	<b>5,2 Ал</b>	1,8	0,4
Ga	<b>4,5 П</b>	1,6	<b>57,0 Ар</b>	<b>4,8 Ал</b>	<b>207,1 Ар</b>	<b>13,1 Ар</b>
Co	<b>4,2 П</b>	1,5	<b>36,8 Ар</b>	<b>6,7 Ал</b>	<b>60,2 Ар</b>	2,9
Ag	3,4	2,2	<b>15,1 Ар</b>	0,02	2,5	2,4
V	3,2	0,9	<b>26,8 П</b>	<b>4,2 Ал</b>	<b>36,3 Ар</b>	<b>13,7 Ар</b>
Ce	3,2	–	–	–	–	–
Mo	2,8	1,0	<b>7,0 Ар</b>	<b>4,6 Ал</b>	<b>9,2 Ар</b>	<b>5,1 Ар</b>
Mn	2,5	1,3	<b>39,5 Ар</b>	<b>9,8 В</b>	<b>56,5 В</b>	<b>9,9 Ал</b>
Ge	1,8	–	–	3,4	<b>8,5 Ар</b>	1,9
Pb	1,2	0,4	<b>4,9 Ар</b>	1,7	<b>6,9 Ар</b>	2,7
Sc	1,2	–	–	–	<b>12,2 Ар</b>	–
La	0,8	–	–	–	–	–
Be	0,2	0,1	–	0,3	<b>16,2 Ар</b>	<b>16,3 Ар</b>
Y	0,17	0,4	–	0,001	0,3	0,5

\*П – пісковики; В – вапняки; Ал – алевроліти; Ар – аргіліти.

\*\*Півжирним шрифтом виділено значення функцій  $\chi^2$ , яке перевищує  $\chi^2_{0,05} = 3,84$ .

*Пісковики–вапняки:* Cr–Ni–Nb–Ti–Cu–Zr–Sn–Zn–Ba–Ga–Co. Усі елементи, за винятком Ba, тяжіють до пісковиків, тобто вміст цих елементів у пісковиках спричиняє статистичну різницю середніх за умови порівняння пісковиків і вапняків.

*Пісковики–алевроліти:* усі обчислені критерії  $\chi^2 < 3,84$ , тобто за середнім вмістом ці породи зовсім не відрізняються. Це, можливо, пов'язано з тісними фаціальними переходами пісковик–алевроліт, за якого алевроліти не завжди можна чітко діагностувати, а також з їхнім утворенням протягом єдиного циклу седиментогенезу.

*Пісковики–аргіліти:* Ga–Mn–Co–Cr–Ni–V–Zr–Ag–Ti–Nb–Be–Zn–Mo–Pb. Різниця середніх мотивована підвищенням вмістом практично всіх елементів в аргілітах. Тільки Mn і V переважають у пісковиках.

*Вапняки–алевроліти:* Ti–Cr–Mn–Ni–Co–Nb–Ba–Sn–Ga–Mo–V. Це елементи діорит-базитової та рідкіснометалевої асоціації. Елементи-індикатори сконцентровані, головню, в алевролітах, винятком є лише Mn.

*Вапняки–аргіліти:* Ga–Cr–Ni–Co–Mn–Nb–V–Ti–Be–Se–Zn–Mo–Ge–Pb–Cu–Sn. У цій групі порід домінують елементи у класі концентрації елементів є аргіліти. Тільки Mn тяжіє до вапняків.

*Алевроліти–аргіліти:* Cr–Be–V–Ga–Mn–Ti–Mo–Zr–Mn–Sr. Переважають в алевролітах, проте інші елементи притаманні аргілітам.

Для геохімії розсіяної у породах міді характерний однорідний розподіл у всіх породах з незначними середніми концентраціями та мінімальними дисперсійними параметрами. Зафіксовано незначне підвищення її ролі в пісковиках.

Відмінності в умовах формування різних за складом порід яремчанського горизонту виявлені не лише у відповідних значеннях середніх і дисперсій, а й у зафіксованих у природі зв'язках між різними розсіяними елементами.

Опис залежності між компонентами геохімічних систем можна виконати за допомогою кореляційного аналізу, який фіксує, як вміст одного елемента впливає на зміну концентрації інших елементів.

Результати кореляційного аналізу (матриці парних коефіцієнтів кореляції) наведено у табл. 7. У ній також окреслено значимі коефіцієнти (рівень значимості  $\alpha = 0,05$ ), перевищення яких емпіричними коефіцієнтами свідчить про наявність значимих кореляційних зв'язків між елементами, що утворюють парагенетичну асоціацію.

Таблиця 7

Результати кореляційного аналізу елементів мідистих порід з яремчанського горизонту (за 55 пробами)

Пари елементів	Значення кореляції	Пари елементів	Значення кореляції	Пари елементів	Значення кореляції
1	2	3	4	5	6
Cu–Pb	0,34	Pb–Ga	0,39	Ti–Be	0,19
Cu–Ti	0,11	Pb–Ge	0,07	Ti–V	0,48
Cu–Cr	0,29	Pb–Co	0,15	Ti–Nb	0,81
Cu–Mn	–0,27	Pb–Ni	0,16	Ti–Mo	0,28
Cu–Ga	0,37	Pb–Ba	–0,01	Ti–Sn	0,53
Cu–Ge	0,09	Pb–Be	–0,09	Ti–Ce	0,29
Cu–Co	0,06	Pb–V	0,52	Ti–Y	0,23
Cu–Ni	0,06	Pb–Nb	0,37	Ti–Zr	0,38
Cu–Ba	–0,11	Pb–Mo	0,16	Ti–Ag	0,19
Cu–Be	–0,05	Pb–Sn	0,44	Ti–La	0,24
Cu–V	0,55	Pb–Ce	–0,12	Ti–Zn	0,27
Cu–Nb	0,10	Pb–Y	0,12	Ti–Sc	0,22
Cu–Mo	0,23	Pb–Zr	0,08	Cr–Mn	–0,37
Cu–Sn	0,55	Pb–Ag	0,32	Cr–Ga	0,64
Cu–Ce	–0,13	Pb–La	0,20	Cr–Ge	0,77
Cu–Y	–0,12	Pb–Zn	0,09	Cr–Co	0,54
Cu–Zr	–0,09	Pb–Sc	–0,01	Cr–Ni	0,49
Cu–Ag	0,81	Ti–Cr	0,66	Cr–Ba	–0,12
Cu–La	–0,27	Ti–Mn	–0,26	Cr–Be	0,05
Cu–Zn	0,01	Ti–Ga	0,59	Cr–V	0,72
Cu–Sc	0,07	Ti–Ge	0,56	Cr–Nb	0,57
Pb–Ti	0,35	Ti–Co	0,39	Cr–Mo	0,34
Pb–Cr	0,37	Ti–Ni	0,35	Cr–Sn	0,75
Pb–Mn	–0,23	Ti–Ba	–0,20	Cr–Ce	0,23



Закінчення табл. 7

1	2	3	4	5	6
Cr–Y	0,14	Mn–Sn	–0,41	Ga–Mo	0,50
Cr–Zr	0,41	Mn–Ce	0,13	Ga–Sn	0,81
Cr–Ag	0,31	Mn–Y	0,08	Ga–Ce	–0,12
Cr–La	–0,02	Mn–Zr	0,11	Ga–Y	–0,06
Cr–Zn	0,30	Mn–Ag	–0,33	Ga–Zr	0,07
Cr–Sc	0,23	Mn–La	0,04	Ga–Ag	0,52
Mn–Ga	–0,46	Mn–Zn	–0,30	Ga–La	–0,11
Mn–Ge	–0,27	Mn–Sc	–0,03	Ga–Zn	0,31
Mn–Co	–0,40	Ga–Ge	0,43	Ga–Sc	0,18
Mn–Ni	–0,40	Ga–Co	0,55	Ce–Y	0,53
Mn–Ba	0,06	Ga–Ni	0,35	Ce–Zr	0,17
Mn–Be	0,08	Ga–Ba	–0,04	Ce–Ag	–0,27
Mn–V	–0,37	Ga–Be	0,03	Ce–La	0,35
Mn–Nb	–0,28	Ga–V	0,73	Ce–Zn	0,06
Mn–Mo	–0,14	Ga–Nb	0,48	Ce–Sc	0,57

Попередній аналіз кореляційних матриць підтверджує складність кореляційних зв'язків між елементами системи, а також їхню високу структурну організованість (значна кількість кореляційних зв'язків, сила яких перевищує критичне значення  $r_{0,05, n}$ ). Ось чому за таких умов важко побудувати закінчену геохімічну картину лише на підставі парних коефіцієнтів кореляції. Для отримання повної й вірогідної інформації щодо особливостей поведінки геохімічних елементів під час формування порід яремчанського горизонту необхідно залучити деякі спеціальні методи структурного аналізу кореляційних матриць. Найпридатнішим у цьому разі є метод головних компонентів – один з ефективних варіантів факторного аналізу.

Факторний аналіз – це метод багатовимірної математичної статистики. Як і багато інших методів аналізу багатовимірних даних, факторний аналіз спирається на гіпотезу, що спостережувані змінні величини є непрямим проявом невеликої кількості деяких прихованих факторів. Отже, факторний аналіз – це сукупність моделей і методів, скерованих на виявлення й аналіз прихованих (латентних) залежностей між спостережуваними змінними. У контексті завдань розпізнавання спостережуваних змінних, зазвичай, є ознаки об'єктів. У факторному аналізі наголошують на виявленні ваги кожної факторної ознаки, що впливає на кінцевий результат і кількісну оцінку чистого впливу цього фактора за умови елімінування. У нашому конкретному випадку фактори – це певні геологічні процеси, які конкретно впливали на формування й подальшу еволюцію досліджуваних геохімічних систем.

Вихідними матеріалами після проведення факторного аналізу є матриці оцінок факторних навантажень для окремих ознак (концентрацій елементів), трансформовані в ортогональні діаграми розміщених ознак у полі основних факторів. Через те, що коефіцієнти факторних навантажень розподілені за законом, аналогічним до коефіцієнтів кореляції (що є базою для розрахунків факторного аналізу), їхню значимість також оцінюють за допомогою відомого критерію Стьюдента–Фішера, тобто  $w_{0,05, n} = r_{0,05, n}$ . Елементи, що однаково реагують на дію конкретних факторів, у факторному полі утворюють компактні групи асоціативно пов'язаних між собою елементів. Крім матриці оцінок факторних навантажень, розраховують також значення конкретних факторів для окремих спостережень (проб). Ця процедура є першим кроком для генетичної інтерпре-

тації факторів (процесів). Для цього треба обрати спостереження (проби), для яких вплив фактора (-рів) є максимальним та мінімальним (+, -). Вибравши ці проби та залучивши додаткову інформацію, можна з достатньо високою ймовірністю проінтерпретувати геологічну природу того чи іншого фактора.

Ще одним вагомим показником є величина  $V_1$  – вага фактора, що відображає загальний внесок фактора в загальну мінливість системи (подають у відсотках). Аналіз цього аспекту дає змогу впевнитися в тому, що інтенсивність впливу кожного наступного фактора зменшується, а вплив перших трьох основних факторів охоплює 70–80 % від загальної мінливості системи, що статистично достатньо для висновків та узагальнень. Окрім того, фактори з незначимими значеннями  $V_1$  практично не підлягають генетичній (понятійній) інтерпретації.

Матриці оцінок факторних навантажень, матриці власних значень факторів для окремих спостережень, а також діаграми групування ознак і спостережень у полі основних факторів наведені у табл. 8, 9 і на рисунку. Зазначимо, що під час факторного аналізу проаналізовано загальну вибірку з 55 проб порід яремчанського горизонту без виділення окремих літологічних різновидів. Це дало підстави проаналізувати потужніший масив даних і виділити типоморфні ознаки цілого стратиграфічного підрозділу.

Таблиця 8

Матриця оцінок факторних навантажень і вектор величини  $V_1$ 

Елементи	Фактори		
	перший	другий	третій
Cu	0,77	-0,13	-0,19
Pb	0,47	-0,02	0,19
Ti	0,39	0,34	0,61
Cr	0,60	0,21	0,60
Mn	-0,47	0,10	-0,27
Ga	0,78	0,02	0,35
Ge	0,36	0,28	0,62
Co	0,30	0,03	0,67
Ni	0,17	0,07	0,70
Ba	-0,05	0,05	-0,22
Be	0,09	0,87	-0,25
V	0,80	-0,05	0,36
Nb	0,34	0,12	0,67
Mo	0,45	0,10	0,16
Sn	0,84	0,08	0,35
Ce	-0,15	0,81	0,18
Y	-0,16	0,71	0,15
Zr	-0,13	-0,05	0,69
Ag	0,84	-0,17	-0,17
La	0,29	0,47	0,32
Zn	0,07	-0,03	0,63
Sc	0,28	0,85	-0,20
$V_1$	30,98	15,24	10,85

Аналіз наведених даних дає підстави говорити про певну “аморфність” вивченої геохімічної системи. Вага перших трьох факторів охоплює 57 % від загальної дисперсії системи (30, 16 та 11 %, відповідно).

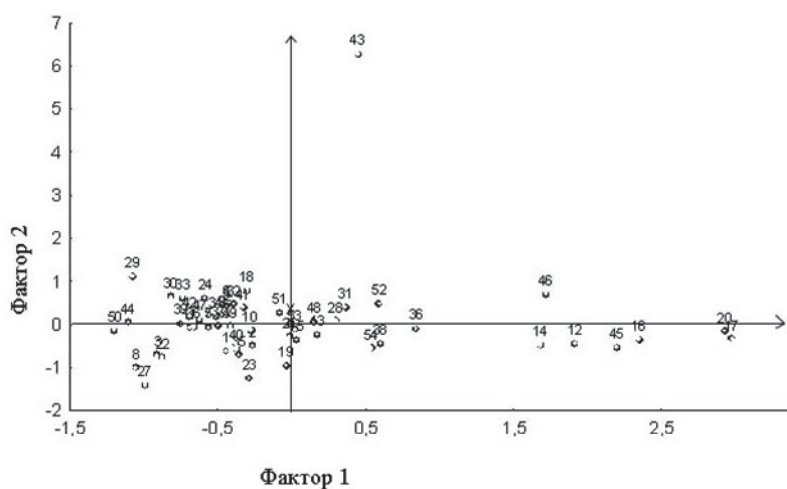
Таблиця 9

Власні значення першого–третього факторів

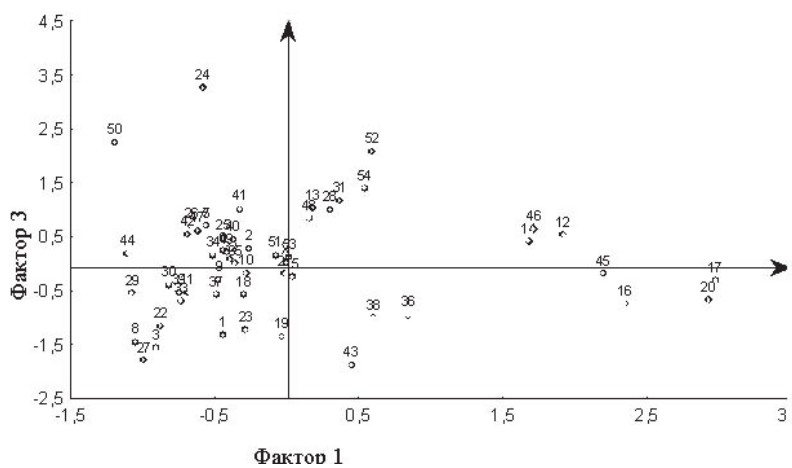
Номер проби	Порода	Власні значення факторів		
		першого	другого	третього
1	2	3	4	5
5003/7	Алевроліт	-0,44	-0,65	-1,34
5003/9	Пісковик	-0,26	-0,52	0,26
5003/3		-0,90	-0,74	-1,59
5003/5		0,43	0,22	
5003/6		-0,56	-0,09	0,69
5003/17		-0,43	0,43	0,22
5003/19		-0,56	-0,09	0,69
5003/8	Вапняк	-1,04	-1,03	-1,47
5003/10	Алевроліт	-0,46	0,21	-0,32
5003/15	Пісковик	-0,27	-0,17	-0,20
5003/16		-0,68	-0,10	-0,55
5012/6	Алевроліт	1,93	-0,48	0,51
5012/20		0,19	-0,26	1,01
5012/12	Пісковик	1,69	-0,49	0,39
5012/15	Алевроліт	0,04	-0,38	-0,26
5012/11	Аргіліт	2,36	-0,37	-0,77
5012/19	Пісковик	2,99	-0,36	-0,34
5012/18		-0,29	0,76	-0,59
5012/1		-0,03	-0,97	-1,38
5012/4	Вапняк	2,94	-0,18	-0,70
5012/5		-0,01	-0,32	-0,21
5012/14	Пісковик	-0,87	-0,79	-1,17
5002/9	Алевроліт	-0,28	-1,27	-1,24
5002/11	Пісковик	-0,58	0,58	3,24
5002/12		-0,43	0,19	0,45
5002/1	Гравеліт	-0,65	-0,08	0,67
5002/30	Пісковик	-0,99	-1,42	-1,82
5004/26		0,30	0,06	0,98
5004/25		-1,07	1,09	-0,57
5004/24		-0,81	0,61	-0,41
5004/19		0,37	0,37	1,14
5004/18		-0,39	0,45	0,05
5000/4a		-0,73	0,59	-0,71
5000/6	Гравеліт	-0,50	0,16	0,14
5000/10	Пісковик	-0,35	-0,72	-0,01
5000/9		0,85	-0,12	-0,97
5000/12		-0,49	-0,04	-0,59
5000/13		0,61	-0,47	-1,03
5001/5		-0,74	0,00	-0,56
5001/3		-0,37	-0,58	0,43
5001/8		-0,32	0,36	1,00
5001/10		-0,68	0,15	0,52
5010/2		0,45	6,25	-1,90
5010/4		-1,10	0,03	0,17

Закінчення табл. 9

1	2	3	4	5
5010/4а	Пісковик	2,21	-0,56	-0,20
5010/5		1,72	0,68	0,62
5010/6		-0,61	0,09	0,60
5010/7		0,16	0,03	0,83
5010/3		-0,41	-0,07	0,20
5010/3а		-1,19	-0,17	2,23
5010/5		-0,07	0,25	0,14
5027/14		0,60	0,47	2,06
5027/13а		0,03	-0,15	0,09
5057/15		0,55	-0,58	1,37



а



б

Групування ознак і спостережень у полі факторів 1–2 (а) та 1–3 (б).

Виділені парагенетичні сукупності елементів формуються, зазвичай, під впливом одного фактора за незначимих значень інших чинників. За умов максимального впливу першого фактора формується компактна і стійка асоціація Cu–Ag–Ga–Sn, а також Co–Nb–Ge–Ti–Mo–Pb–Cr, деякі компоненти якої контролює і третій фактор. Винятково під впливом третього фактора формується рідкіснометалева асоціація La–Y–Ce–Be–Sc. У полі незначимого впливу всіх факторів є Ba, абсолютно ізольований від інших елементів і груп, а також Mn, який максимально поширений у пісковиках та алевролітах яремчанського горизонту.

Для понятійної інтерпретації першого фактора вибрано спостереження (проби) з максимальними й мінімальними значеннями його впливу. У полі мінімального впливу опиняються полідетритовий органогенно-уламковий вапняк, середньозернистий вапнистий карбонат-кварцовий пісковик та дрібнозернистий кварц-карбонатний алевроліт. Усюди (і в основній уламковій масі, і в цементі) наявні карбонати органогенного й хемогенного походження. А втім, максимальний вплив першого фактора характерний для пісковика аркозово-граувакового складу з базальним кременистим цементом, алевропісковіку з базальним глинистим цементом, глинистого слюдисто-кварцового аргіліту тощо. Карбонатів нема ні в основній масі, ні в цементі, а вміст рудних мінералів майже на порядок вищий від зазначених карбонатних утворень.

Отже, зв'язок між літогенетичними перетвореннями осадових порід палеоцену та вмістом рудної мінералізації для Скибової зони Карпат виявляється в породах яремчанського горизонту у збільшенні кількості рудної мінералізації від алевропелітів з глинисто-карбонатним цементом до різнозернистих поліміктових пісковиків та алевролітів з глинисто-кременистим або карбонатним цементом.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Афанасьєва И. М. Литогенез и геохимия флишевой формации Северного склона Советских Карпат / И. М. Афанасьєва. – Киев : Наук. думка, 1983. – 183 с.
2. Бакаржієв А. Х. Перспективи видобутку міді в Україні геотехнологічними методами / А. Х. Бакаржієв, М. М. Макаренко. – К. : Наук. думка, 2002. – 74 с.
3. Геохимия осадочных пород и прогноз полезных ископаемых : 2 укр. металлотрическое совещ. : тез. докл. – Киев : Наук. думка, 1976. – 162 с.
4. Дудок И. В. Минералого-геохимические особенности жильных образований флишевых отложений Украинских Карпат (в связи с нефтегазоносностью) : автореф. дис. на соискание науч. степени канд. геол.-мин. наук / Дудок Игорь Васильевич. – Львов, 1991. – 21 с.
5. Смирнов Б. И. Статистические методы в геологии / Б. И. Смирнов. – Львов : ЛГУ, 1975. – Т. 1. – 122 с.
6. Справочник по геохимии / Г. В. Войткевич, А. В. Кокин, А. Е. Мирошников. – М. : Недра. 1990 – 480 с.
7. Отчет по групповой геологической съемке масштаба 1:200 000 территории листов М-34-XXX (Борислав) : Львовская ГЭ (Трест Киевгеология) / [Исполнители Досин Г. Д., Ващенко В. А.]. – Львов, 1963. – Фонды ЛГЭ. Инв №. 380.
8. Хрущов Д. П. Вещественный состав и некоторые геохимические особенности меденосных пород нижнестебникской свиты Предкарпатья / Д. П. Хрущов, Г. С. Кампа-

- нец, П. Д. Байбаков // Осадочные породы и руды. – Киев : Наук. думка, 1984. – С. 84–91.
9. Шарапов И. П. Использование математической статистики в геологии / И. П. Шарапов. – М. : Недра, 1965. – 137 с.
  10. Щербак А. А. Геохимия микроэлементов в меденосных мел-неогеновых отложениях юго-восточной части Украинских Карпат и Предкарпатья : дис. на соискание уч. степени канд. геол.-мин. наук / Щербак Александр Анатольевич. – Львов, 1988. – 250 с.

*Стаття: надійшла до редакції 02.09.2015  
прийнята до друку 23.10.2015*

## **GEOCHEMISTRY OF TRACE ELEMENTS IN THE PALAEOCENE DEPOSITS OF THE YAREMCHANSKYI HORIZON (SKYBOVA ZONE, UKRAINIAN CARPATHIANS)**

**O. Kostyuk**

*Ivan Franko National University of Lviv,  
4, Hrushevskiyi St., 79005 Lviv, Ukraine  
E-mail: kostol@email.ua*

During the 20<sup>th</sup> century, the main research directions of the Carpathian region geology have been associated with the search for oil deposits. Scientists studied mainly geology of the Cretaceous and Palaeogene sediments. But geochemical features of the Palaeocene rocks remained out of sight. Some researchers have studied the geochemistry of trace elements in the Carpathians sediments for the metallogenic analysis of the region. Therefore, in our view, it is important to study the geochemical characteristics of Lower Palaeogene deposits. This will allow determining the conditions of epigenetic mineralization formation in the sedimentary rocks and the relationship between different phases of the rocks transformations.

The object of research is multicoloured deposits of Yaremchanskyi horizon (Paleocene), which contain secondary ore mineralization. They are exposed in the riverbeds of Rybnyk, Prut, Prutets-Chymyhovskiyi, Zhenets and near the Dovhe-village (Sambir district, Lviv region). We investigated the geochemical behaviour of paragenetic assemblages of elements with the use of variation, variance and correlation analyses and principal component analysis (factor analysis).

We used the results of semi-quantitative spectral analysis of 99 samples from the rocks of Yaremchanskyi horizon, among them 45 samples of sandstone, 30 – limestone, 12 – aleurolite and 12 – argillite. We calculated the arithmetic average content of chemical elements (Cu, Pb, Ti, Cr, Mn, Ga, Ge, Co, Ni, Ba, Be, V, Nb, Mo, Sn, Ce, Y, Zr, Ag, La, Zn, Sc) in each type of rocks, the standard deviation, variance and coefficient of variation. For comparison, the average content of the element in the studied rocks and its average content in similar rocks of the Earth's crust, we calculated clark of concentration – the ratio of element's average value for clark of this element in the corresponding rocks of the Earth's crust.

It has been found that increased concentration of some chemical elements in comparison with clark, as well as significant variance in their values is due to different forms of their occurrence in the rock composition (e. g., isomorphic admixtures in terrigenous minerals, complexes of absorption in clay minerals, etc.). The differences in the formation conditions of the rocks of different

composition from Yaremchanskyi horizon reveal not only in the respective average value and in variance but also in fixed in the nature the relationships between various trace elements.

In the studied geochemical system, the weight of the first three factors covers 57 % of the total variance (30, 16 and 11 %, respectively). This suggests that paragenetic associations of the elements have been formed mainly in conditions of maximum influence of the first factor (compact and stable association of Cu–Ag–Ga–Sn). The association of Co–Nb–Ge–Ti–Mo–Pb–Cr has been formed under conditions controlled by the second factor, and rare-metal association La–Y–Ce–Be–Sc – under the conditions of the third factor influence only.

*Key words:* geochemistry, clark of concentration, semi-quantitative spectral analysis, factor analysis, sedimentary rocks, Palaeocene, Ukrainian Carpathians