

ИРЕНА ГУЦВА*

СОДЕРЖАНИЕ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ОСАДОЧНЫХ ОБРАЗОВАНИЯХ
НА ФОНЕ РАЗВИТИЯ ГЕОСИНКЛИНАЛИ
ПОЛЬСКИХ ФЛИШЕВЫХ КАРПАТ

(Рис. 1—5)

Резюме: Различия в составе биофильных микроэлементов в осадочных породах карпатского флиша использовались для косвенной реконструкции развития планктона в седиментационных бассейнах карпатской геосинклинали с юры до олигоцена. Исследованы особенно те этапы развития карпатской геосинклинали, для которых характерно интенсивное развитие фитопланктона. Констатируется также качественная и количественная дифференциация содержания микроэлементов между отдельными стратиграфическими участками отражающая тектоническую эволюцию и магматические явления.

Abstract: The variations in the composition of biophile microelements in the Carpathian Flysch deposits were utilized for the indirect reconstruction of development of plankton in the Jurassic to Oligocene time. Especially were investigated those stages of Carpathian geosyncline evolution in which the phytoplankton may be observed as essential component of sediments. The appearance of qualitative and quantitative differences in the contents of microelements may be genetically interpreted by tectonic evolution and magmatic processes in sedimentary rocks.

Вступление

В истекшие годы проводились исследования пород карпатского флиша обогащенных органическим веществом. При этом детально изучались процессы обогащения осадочных пород биофильными металлами. Обнаружение некоторых металлов в чистых водорослевых осадках карпатского флиша (какими являются ясельские сланцы и диатомиты), а также изучения участия биогенных процессов отличающихся накоплениями микроэлементов при помощи соответствующей группы планктона (И. Гуцва 1973) способствовали интерпретации накопления микроэлементов в битуминозных осадках биогенно-терригенного происхождения.

Много сравнительного материала предоставили геохимические исследования современных морских осадков, которые в последние годы проводились в большом масштабе: Г. Петерсон (1957), Е. Д. Гольдберг, Г. О. С. Аренюс (1958), Д. М. Гирст (1962), А. Д. Спирс (1964), В. А. Лебедев (1967). Это касается особенно исследований спеленной морской флоры, которые проводили Г. В. Гарвей (1947), Т. Бовен, Д. Суттон (1951), В. А. Блек, Р. Л. Мичел (1952), Д. Й. Арон и др. (1955), П. Й. Лорт (1955), П. А. Левин (1962), З. А. Виноградова, В. В. Ковальский (1962), Й. П. Рилей, Игал Рот (1971), И. Г. Мартин, Г. А. Кнауер (1973).

Особенно работы последних авторов сделали возможным обнаружить селективный отбор микроэлементов-биокатализаторов из морской воды при

*Доц. д-р. И. Гуцва, Геологический Институт, Краков, ул. Сигизмунда 1

помощи соответствующих групп планктона, обусловленных способом их существования. Селективно накопленные микроэлементы остаются в умерших организмах, а после в переобработанном органическом веществе в виде металлоорганических соединений, прочных в процессах диагенеза и гипергенеза.

Селективная аккумуляция микроэлементов помощью соответствующих групп планктона, вместе с результатами исследований чистых водорослевых осадков использована для косвенной реконструкции развития органического планктона в седиментационных бассейнах карпатской геосинклинали с юры до олигоцена. Исследованы особенно этапы развития карпатской геосинклинали, для которых характерно интенсивное развитие планктона. Источником микроэлементов является вулканический материал поступающий в седиментационные бассейны (Т. В и з е р 1963). Констатируется особенно высокое содержание органического вещества и микроэлементов в осадках находящихся в непосредственной близости продуктов гидролиза вулканического стекла. Выше указанная закономерность наблюдается иногда в целых свитах. Констатируется тоже качественная и количественная дифференциация содержания микроэлементов между отдельными стратиграфическими уровнями. Это дает возможность лучше изучать условия образования флишевых осадков, иногда макроскопически очень похожих друг на друга.

Методы исследования

Исследования проводились на материале из естественных обнажений, шурфов и глубоких буровых скважин. В общем исследовалось 400 образцов различного химического состава (известняки, мергели, глинистые сланцы и силикатные породы), отличающихся повышенным содержанием органического вещества. С целью изучения химического состава аналитически определены (классическим методом) следующие компоненты: SiO_2 , TiO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , S , CO_2 , $\text{C}_{\text{орг}}$, также легкие битумы методом экстракции хлороформом. Кроме этого колориметрическим путем определены: V , Mo , Cu , Zn , Cr , Ni , Co , Mn .

Прежде всего изучались разновозрастные осадки (с нижнего мела до олигоцена) силезской и субсилезской единиц. Стратиграфия исследованных осадков основана на работе М. К с е н ж к е в и ч а (1965). Изучались следующие слои: нижнетешинские сланцы, тешинские известняки, верхнетешинские сланцы, вежовские сланцы, льготские слои, гезовые слои, спонгиолиты, марганцевые сланцы, радиоляриевые сланцы, кремнистые мергели, верхнеистебнянские сланцы, иероглифовые слои, глобигериновые мергели, менилитовые слои (подкремневые и надкремневые сланцы).

Геохимическая характеристика

Геохимическая характеристика проводилась на основе результатов анализа микро- и макроэлементов. Приведенный (средний) состав микроэлементов в изохронических осадках использован для исчисления трех параметров включающих глинистые минералы, свободный кремнезем, и карбонат кальция. Глинистые минералы исчислены из весового соотношения $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2,5$ характерного для структур смешанных минералов образованных иллитом и

монтмориллонитом. На основе этих параметров построены диаграммы-треугольники, на которых положению точек отвечает определенный химический состав породы.

Микроэлементы в зависимости от условий осадконакопления можно разделить на следующие группы:

1. Элементы накопленные путем сорбции на глинистых минералах. К этой группе относятся никель и хром.

2. Элементы аккумулярованные организмами планктонными как ванадий, молибден, цинк и медь.

Первая группа микроэлементов отличает осадки в зависимости от их химического состава. Микроэлементы второй группы (биофильные) остаются в количественной зависимости от накопленного органического вещества. В связи с этим надо отметить, что выше указанные металлы не в одинаковой степени зависят от концентрации органического вещества. В самой высокой степени эта зависимость касается ванадия и молибдена. В связи с этим большинство экстрагированных хлороформом битумов отличалось высоким содержанием микроэлементов. Это может свидетельствовать о том, что организмы, которые обогащают породы указанными микроэлементами, имеют высокое содержание белка и жиров. В следствие, за счет переобразования органического вещества, одерживаем повышенное количество битумов. Явление это объясняется просто в том случае, если предполагаем, что исходный состав органического вещества, с которого образовались битумы, был различный. Как указано в более ранних работах (И. Гуцва 1973) даже в осадках со смешанным составом планктона можно косвенно определить его исходный состав, на основе содержания микроэлементов.

Сейчас уже известно, которые микроэлементы необходимы для метаболизма соответствующих групп планктона.

Ванадий отличающийся большими возможностями энергетических изменений является катализатором в ходе фотосинтеза диатомей (Р. А. Левин 1962). Диатомей, живущие в тех частях бассейна, которые лишены яркого освещения, используют каталитическую способность ванадия в фотосинтезе. Известна тоже аналогическая зависимость для хлорофилла, в котором место магния занимает ванадиевая группа.

Для зеленых водорослевых растений характерен молибден, исполняющий роль активатора восстановления азотнокислых солей в азотистокислые соли. Остаточный результат восстановления азотистокислых солей — аммоний, используется растением для строения α -кетокислот, которые принимают участие в переменах происходящих в клетке. В связи с тем зеленые водоросли живут в сильно окислительных условиях, где присутствие молибдена в качестве катализатора в ходе присваивания азота является необходимым.

Медь играет роль окислительно-восстановительного фермента, катализирующего реакцию окисления органических соединений. Медь образует простетическую группу ферментов — будущих сложными белками. Среди этой группы особое значение имеет фикоцианиобилина, встречаемая в сине-зеленых водорослях. Эти растения живут в глубоких частях бассейнов и не употребляют уже хлорофилла. Это касается также бурых водорослей, в тех случаях когда слой воды, играющий роль фильтра, задерживает красный свет. Тогда растения употребляют фукоксантины. Это доказали исследования спеленой флоры феофита (В. А. П. Блек, Р. Л. Мичель 1952, П. Й. Лорт 1955),

у которой обнаружено высокое содержание цинка, особенно в весенний период, когда активизируются метаболические процессы. Медь кроме синих водорослей встречается также в синих диатомеях, жгутиковых и губках.

Распространение биофильных металлов на большой площади дает возможность сделать выводы относительно первичного состава планктонного материала в седиментационном пространстве. Это тем более возможно, что названные энзимы и пигменты, образующие металлоорганические соединения, остаются прочными во время диагенеза и гипергенеза. Кроме того эти соединения широко распространены в природе.

Характеристика начинается с нижнетешинских сланцев, самых древних флишевых осадков карпатской геосинклинали. Образцы этих пород отобраны на территории Тешинской Силезии. Химический состав слоев напоминает выше залегающие тешинские известняки. Аккумуляция нижнетешинских сланцев произошла на рубеже юры и нижнего мела. Источником детритического материала для нижнетешинских сланцев были титонские рифы богатые карбонатом кальция и кварцевым песком (М. Ксенжеквич 1965). В состав сланцев входят илесто-мергелистые известняки преобладающие над илстыми известняками, мергелями, илстыми мергелями (И. Гуцва, А. Пельчар, 1971). Исследованные осадки содержат небольшое количество биофильных микроэлементов, что свидетельствует о плохих условиях развития планктона в тешинском бассейне в этот период. Содержание

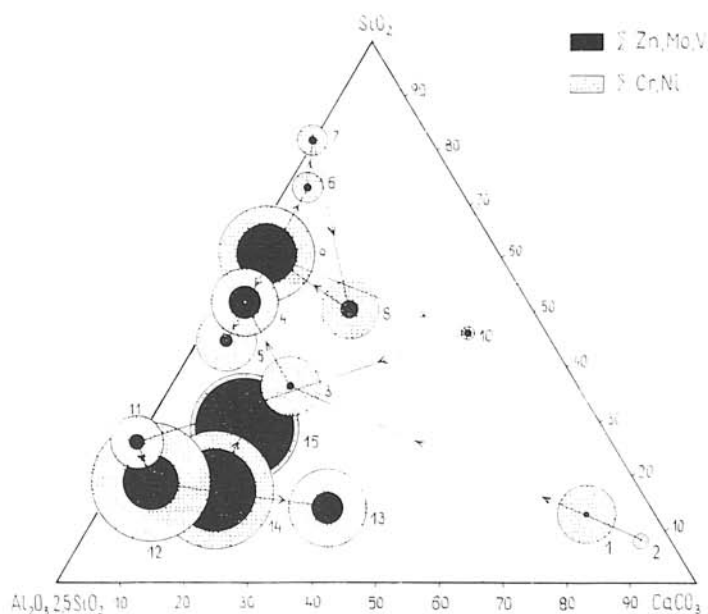


Рис. 1. Соотношение хрома и никеля и содержания биофильных микроэлементов в осадочных породах карпатского флиша. 1 — нижнетешинские сланцы, 2 — тешинские известняки, 3 — верхнетешинские сланцы, 4 — вежовские сланцы, 5 — льготские слои, 6 — гезовые слои, 7 — спонгиолиты, 8 — марганцевые сланцы, 9 — радиоляревые сланцы, 10 — кремнистые мергели, 11 — верхнестеблянские сланцы, 12 — иероглифовые слои, 13 — глобигериновые мергели, 14 — подкремневые слои, 15 — менилитовые слои. 1 см — 100 г/т.

хрома и никеля отвечает химическому составу осадков. Соотношение биофильных элементов с Cr и Ni (рис. 1).

Тешинские известняки — преобладающим типом пород на этом горизонте являются чистые, пелитические или детритические известняки с подчиненным содержанием илисто-мергелистых и илистых известняков. Исследования проведены по образцам из территории Тешинской Силезии. В нижнетешинских сланцах установлена невысокая концентрация микроэлементов, особенно ванадия, молибдена, цинка и меди. Абсолютное содержание этих элементов было явно ниже содержания в нижнетешинских сланцах, что объясняется низкой сорбционной емкостью карбонатных пород. Только немногие прослойки чистых водорослевых известняков обогащены молибденом за счет биохимической деятельности. По сравнению с нижнетешинскими сланцами наблюдается обогащение марганцем (рис. 3), связанное с выветриванием тешинитовых интрузий среди тешинских известняков.

Верхнетешинские сланцы — пробы верхнетешинских сланцев взяты также в Тешинской Силезии. Среди этой свиты выбраны образцы особенно богатые органическим веществом: мергели, алевролиты, отличающиеся низким содержанием ванадия, молибдена, меди и цинка, ниже кларковых, аналогично как в случае тешинских известняков (рис. 2). Это исклю-

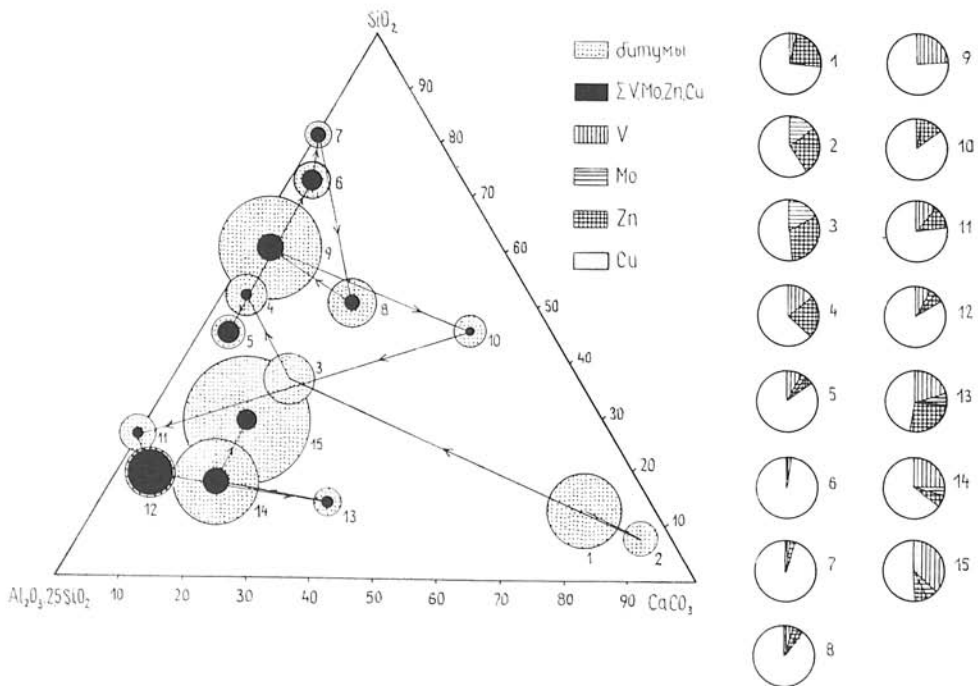


Рис. 2. Соотношение битумов к биофильным металлам в осадочных породах карпатского флиша. 1 см — 1000 г/т. № проб как на рис. 1.

часть биофильный характер обогащения. Обогащение произошло во время седиментации верхнетешинских сланцев путем сорбции на глинистых минералах, в условиях очень низкого содержания микроэлементов в бассейне. В связи с более глинистым характером пород наблюдается обогащение хромом и никелем (рис. 1), добавочным источником которых могло быть выветривание тешинитовых интрузий.

Внимание привлекает тоже низкая концентрация биофильных элементов (рис. 2), не имеющая аналогии в более высоких стратиграфических участках. Это связано с осадочным характером пород, которые были источником детритического материала в период седиментации. Суша, из которой происходил материал, отличалась сильной пепеленизацией. Соотношение $V : Mo : Cu : Zn$ указывает на перевес Cu (рис. 4). Содержание меди постоянно понижается в направлении более молодых осадков, наоборот, как в случае цинка.

Вежовские слои — преобладающим типом осадков среди вежовских слоев являются черные алевролиты. В подчиненном количестве наблюдаются кроме того аргилиты. Описанные осадки богаты органическим веществом и пиритом, которых содержание падает в направлении кровли слоев, где породы отличаются более яркой окраской. Вежовским слоем характерно высокое содержание кремнезема (61,11 %), происходящего из кварцевой пыли. По сравнению с тешинскими слоями концентрация V , Cu , Zn в пять раз больше. Коли-

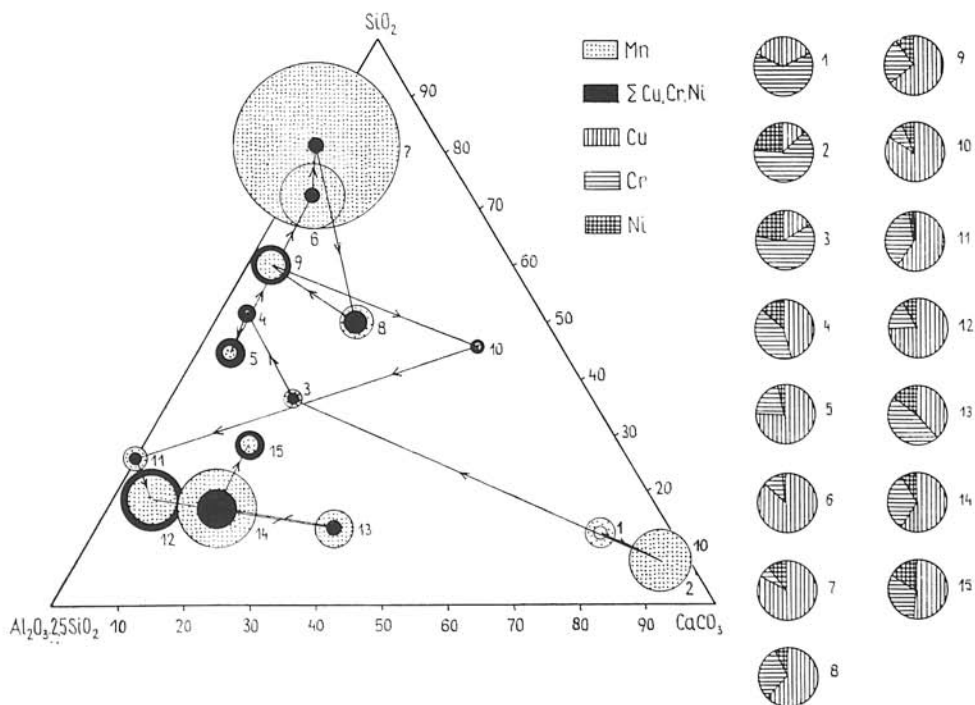


Рис. 3. Соотношение марганца к содержанию хрома, никеля и меди в осадочных породах карпатского флиша. 1 см — 1000 г/т. № проб как на рис. 1.

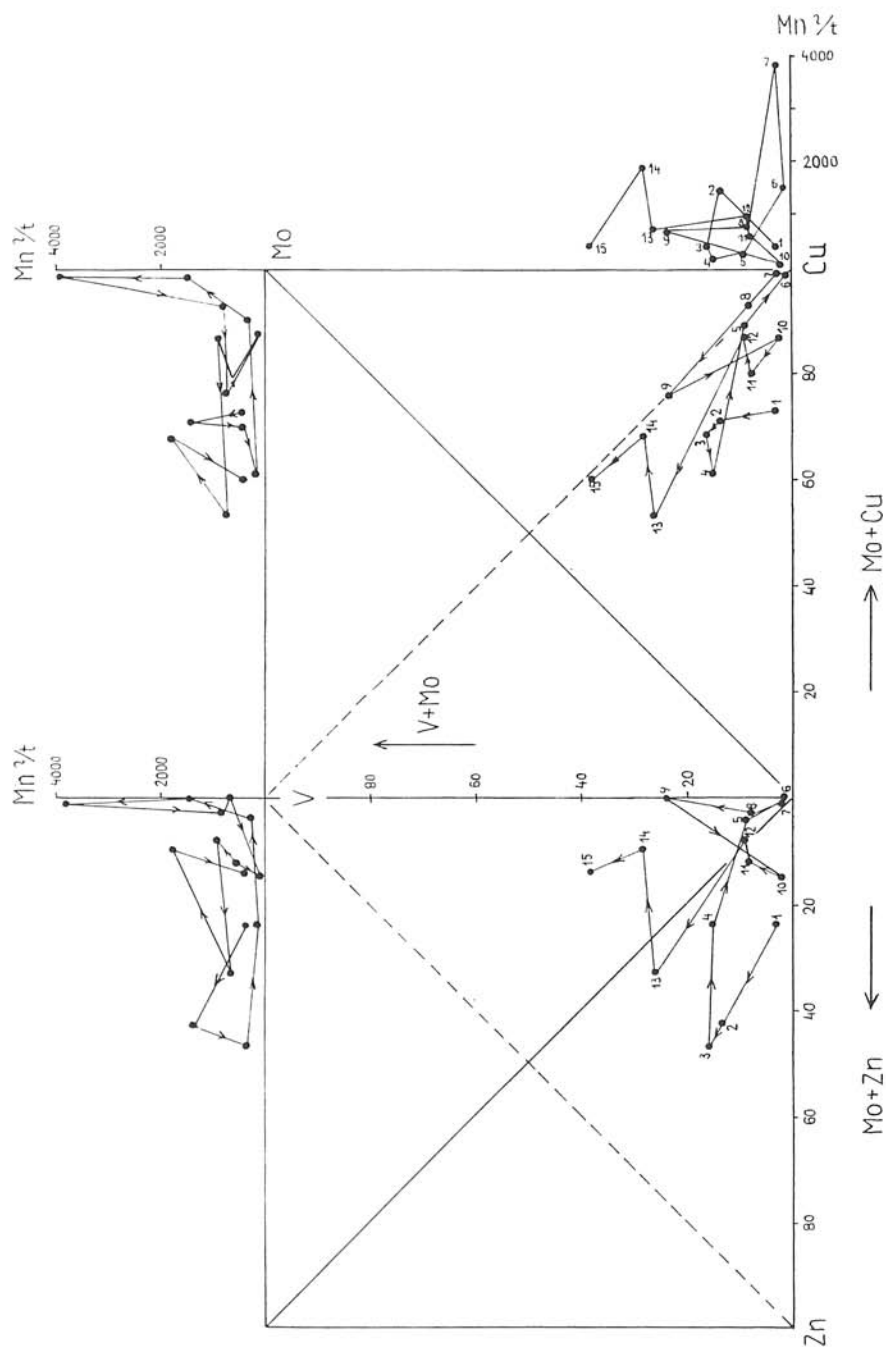


Рис. 4. Соотношение V : Mo : Cu : Zn в осадочных породах карпатского флиша. № проб как на рис. 1.

чество этих металлов остается в зависимости от концентрации битумов. Отсутствие молибдена легко объясняется недостатком карбоната кальция водорослевого происхождения. Концентрация марганца незначительно более низкая, чем в тешинских слоях (рис. 3). Вероятно, что аккумуляции марганца не способствовали восстановительные условия диагенеза осадков. Приблизительно те же количества хрома и никеля в верхнетешинских и вежовских слоях связаны с известковитостью первых и кремнистостью вторых. Соотношение $V : Mo : Cu : Zn = 15 : -61 : 21$ (рис. 4) указывает на преобладание синих водорослей, которые составляют около 50 % планктона. Остальная часть принадлежит, в равной степени, диатомеям и бурым водорослям. Источники микроэлементов в вежовских слоях связываются с новым эрозионным этапом на алментационнойstufe.

Льготские слои — для них характерна более высокая кремнистость по сравнению с вежовскими слоями. Нижние участки льготских слоев представлены глинистыми и глинисто-кремнистыми песчаниками, верхние — известковистыми и песчаными аргилитами. В льготских слоях очень часто встречается растительный детрит. Исследования проводились в западной части польских Карпат. Содержание биофильных микроэлементов в льготских слоях более высокое, чем в вежовских слоях. Различия особенно выделяются в их взаимоотношениях. По сравнению с вежовскими слоями, для льготских слоев характерно повышенное содержание молибдена и меди (в 2 раза больше). Содержание ванадия удерживается на том же уровне, а цинка на несколько более низком уровне по сравнению с льготскими слоями. Соотношение марганца и биофильных элементов более низкое, что доказывает неблагоприятные условия аккумуляции. В соответствии с химическим составом падает тоже концентрация металлов никеля и хрома, которых аккумуляция происходит путем сорбции на глинистых минералах. Отношение $V : Mo : Cu : Zn = 8 : 1 : 88 : 3$ (рис. 4) указывает, что аккумуляция микроэлементов в льготских слоях происходила путем накопления разных групп планктона, прежде всего жгутиковых, синих водорослей, а среди высших организмов — губок. Диатомеи и бурые водоросли составляли небольшую долю в составе органического вещества. В окончании седиментации льготских слоев источником микроэлементов были активные вулканические действия. Непосредственным доказательством этого являются прослойки бентонитических туффов среди льготских слоев (В. Новак, Т. Визер 1971). Это явление объясняет тоже сильную кремнистость осадков.

Следующий участок — гезовые слои — сложен прежде всего песчаниками, гезами и также глинистыми и мергелистыми аргилитами. По сравнению с льготскими слоями они отличаются еще более высоким содержанием кремнезема, прежде всего органического происхождения. Это касается особенно вышележащего участка — **спонгиолитов**. Кремнезем доставляли многочисленные кремнистые организмы, как кремнистые губки, диатомеи и радиолярии. Порообразующий характер имеют радиолярии в радиоляриевых сланцах. В этих слоях радиолярии были значительными источником органического вещества. К сеноману относятся еще **марганцевые сланцы** образующие постоянный стратиграфический горизонт в Карпатах. Первые два участка представляют органогенетические, сильно кремнистые осадки. В спонгиолитах содержание кремнезема достигает 81 % (весовых) породы, остальных 19 % составляют глинистые минералы. В радиоляриевых

сланцах содержание глинистых минералов достигает 40 % весовых. Самое высокое количество органического вещества обнаружено в радиоляриевых сланцах. Содержание легких битумов в этих сланцах достигает в среднем 0,23 %. Кроме того в сланцах обнаружены прослойки бентонических туфов (И. Гуцва 1964) а в их оболочке осадки обогащены органическим веществом, среди которого определено 0,40 % легких битумов. Осадки отличаются значительным обогащением микроэлементами, сравнимым только с менилитовыми слоями. Менилитовые слои имеют самые богатые количества микроэлементов.

Процессы обогащения микроэлементами, которые начинаются в вежовских слоях, увеличиваются в сеномане, но все таки качественный состав их ассоциаций более бедный. Низкое содержание металлов накапливаемых путем адсорбции глинистыми минералами из морской воды является результатом низкой сорбционной емкости кремнезема. В марганцевых и радиоляриевых сланцах количество их возрастает в связи с увеличением участия глинистых минералов. Связь биофильных микроэлементов с битумами очень сильна. Хорошим примером того могут быть радиоляриевые сланцы, самые богатые микроэлементами, которые содержат органическое вещество в самом большом количестве. Надо подчеркнуть, что среди флишевых осадков самое значительное обогащение марганцем наблюдается в спонгиолитах (рис. 3). Это можно объяснить только тем, что источником марганца являлся распад пирокластических осадков. В бассейне количество марганца падает с времени осадконакопления спонгиолитов, через марганцевые сланцы до радиоляритов. Противоположное явление наблюдается в других металлах, какими являются ванадий и медь, которых количество возрастает в связи с развитием планктонных организмов и радиолярий, во время осадкообразования радиоляриевых сланцев. Итак нижнесеноманский вулканизм предшествует массовому развитию кремнистого фито- и зоопланктона, что утверждает исключительно высокое в карпатских осадках содержание марганца в спонгиолитах и обогащение радиоляритов ванадием и медью. Высокие участие характеризует отношение к остальным биофильным металлам (цинк, ванадий, молибден) : 99, 93 91 для последующих выделений и 76 для радиоляриевых сланцев (рис. 4). Более низкое количество в последних дополняет ванадий, характерный для диатомейного планктона и радиолярий. Остальные же биофильные микроэлементы как цинк и молибден не составляют больше чем 1 % содержания всех элементов.

Кремнистые мергели — хроостратиграфически кремнистые мергели относятся к турону и коньяку. Проведены исследования образцов из скольской единицы польских флишевых Карпат. Образцы представлены кремнисто-известковистыми осадками с подчиненным количеством глинистых минералов. Эти осадки убогие мкроэлементами в связи с низким содержанием битумов. Не обнаружен в них ванадий, и концентрация остальных металлов удерживается на уровне тешинских слоев (рис. 2). На основании этого можно сделать предположение о недостатке следовых элементов в бассейне, после сеноманского периода активного вулканизма. Об этом свидетельствует тоже низкое содержание марганца, на уровне верхнетешинских сланцев. Из отношения V : Mo : Cu : Zn (рис. 4) можно заключать о бедном развитии планктона в бассейне, похожем периоду осадкообразования верхнетешинских сланцев, которые имеют очень низкое количество микроэлементов

Исключительно, только в прослойках богатых молибденом и битумами, установлен известковый наннопланктон.

Истебнянские слои — их исследования ограничены только разрезами так называемых верхнеистебнянских сланцев, которые стратиграфически относятся к палеоцену. Они представляют участок кремнисто-глинистых пород, содержащих, по сравнению с предыдущими, более высокое количество органического вещества. Количество микроэлементов в связи с более высоким содержанием органического вещества возрастает в два раза по отношению к мергелям. Среди них первое место занимает медь, после нее цинк и ванадий. Молибден не обнаружен даже в следовых количествах, что отвечает общему химизму осадков (отсутствие карбонатов). Очень низкая концентрация марганца указывает на восстановительные условия осадкообразования и диагенезиса, что вызвало обеднение седиментов в этом металле. Соотношение $V : Mo : Cu : Zn$ (рис. 4) показывает на превосходство синих водорослей и жгутиковых над бурыми водорослями и диатомеями. Эта ассоциация похожа той, которая обнаружена в вежовских слоях. Следовательно, развитие карпатской геосинклинали от кремнистых мергелей к истебнянским слоям происходило тем же путем как и от тешинских слоев к вежовским. В последнем случае усилилась тоже эрозия суши, являющейся источником материала для осадконакопления слоев.

Иероглифовые слои — среднеэоценовые иероглифовые слои встречаются во всех тектонических единицах польских флишевых Карпат. Исследования проводились на разрезах скольской и магурской единиц. Среди микроэлементов превосходство имеет медь, содержание которой в два раза больше чем в самых богатых осадках сеномана. Кроме того высоким обогащением отличаются ванадий, цинк и молибден (рис. 2). Обогащение биофильными микроэлементами остается в зависимости от накопления битумов. Установлено тоже в 12 раз большее количество марганца (рис. 3). Источником марганца в иероглифовых слоях являются прослойки пирокластических пород (Т. Визер 1963). Положение точки номер 12 на четыре-компонентной диаграмме (рис. 4) указывает на превосходство синих водорослей и жгутиковых в исходном для битумов веществе над небольшой примесью диатомеи, бурых и известковых водорослей. Следовательно, при составе элементов близком тому, который описан в гезовых слоях, можно предполагать, что во время осадкообразования слоев карпатская геосинклинали подверглась эволюции близкой той, которая происходила между нижним и средним мелом.

Глобигериновые мергели — обнаруживаются в восточной части Карпат как постоянный стратиграфический горизонт, представляющий верхнюю часть верхнего эоцена. Исследования проводились в двух разрезах силезской единицы. Осадки представлены мергелистыми породами с прослойками чистых водорослевых известняков. Породы имеют бурую окраску за счет обогащения органическим веществом. В глобигериновых мергелях этому обогащению отвечает значительное накопление микроэлементов, особенно ванадия, молибдена, цинка и в меньшей степени меди, хрома и никеля (рис. 1). Очень интересным является значительное обогащение марганцем (рис. 3), отличающиеся от того, которое встречается в выше залегающих подкремневых-менилитовых слоях. Высоким участием ванадия глобигериновые мергели начинают в карпатской геосинклинали этап развития, характерный обогащением этим металлом, среди других биофильных микроэлементов. Надо

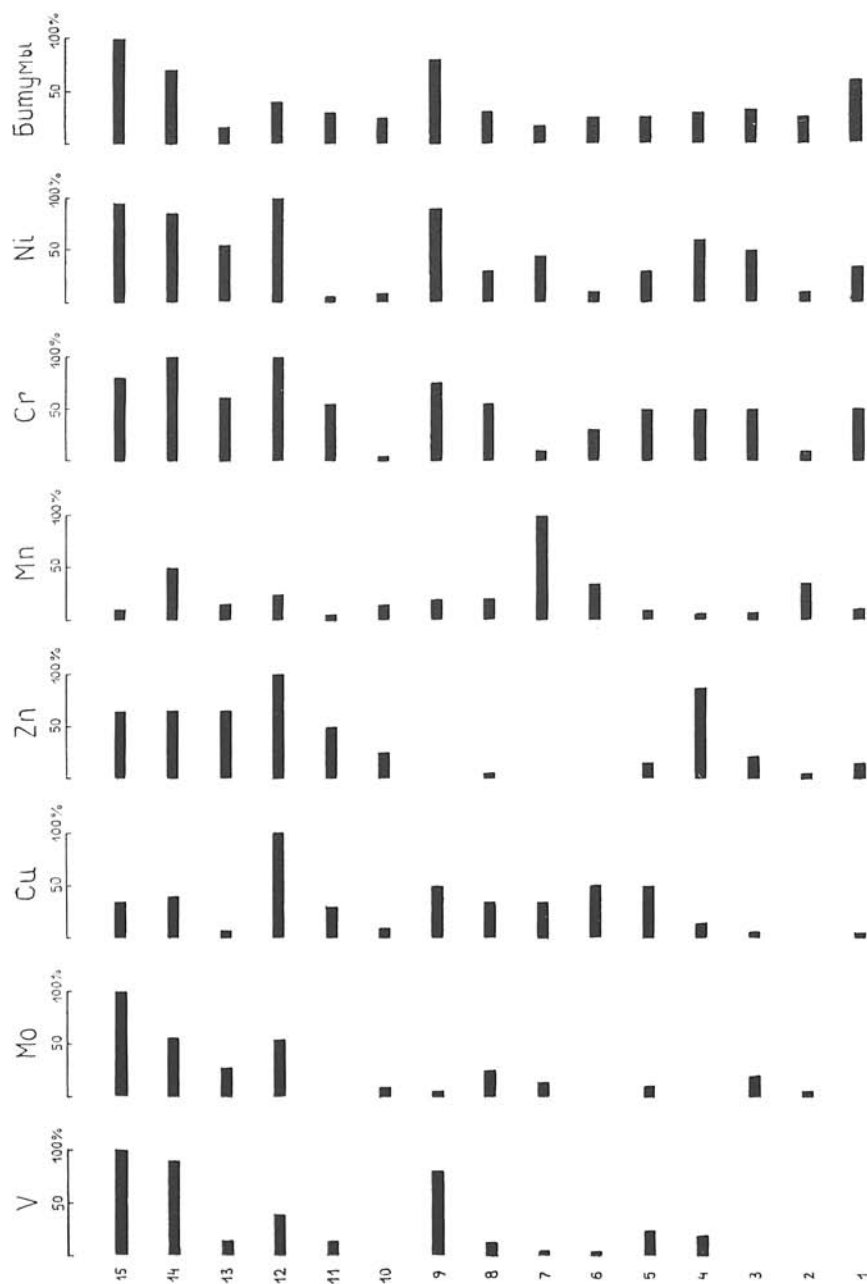


Рис. 5. Отношение микроэлементов к максимально обогащенным слоям в осадочных образованиях карпатского флиша. 100 % — наиболее обогащенные осадки. № проб как на рис. 1.

подчеркнуть также значительную концентрацию молибдена, не встречаемую в более древних осадках карпатского флиша.

Менилитовые слои — с точки зрения стратиграфии эти осадки относятся к самой верхней части эоцена и к нижнему олигоцену. Они залегают непосредственно над глобигериновыми мергелями. В их число входят черные и коричневые битуминозные сланцы с прослойками песчаников. В средней части разреза выступают кремни, которые разделяют слои на подкремневые (подроговиковые) и свойственные менилитовые слои.

Подкремневые слои исследовались в разрезах принадлежащих силезской единице, скольской единице и эквиваленту менилитовых слоев грыбовских сланцев. Общей чертой исследованных подкремневых осадков является высокое содержание глинистых минералов при небольшом количестве кремнезема и карбоната кальция. В связи с высоким содержанием битумов встречается в породах высокое обогащение микроэлементами. В их составе надо подчеркнуть медь, ванадий, хром и в меньшей степени цинк и молибден. Важным фактором было обнаружение повышенной концентрации марганца (рис. 3) и его связи с пирокластическими прослойками (Т. Визер 1963). Пирокластические породы могли быть добавочным источником микроэлементов во время осадкообразования подкремневых слоев. Среди темных менилитовых сланцев, а особенно в их подошве, доказаны прослойки бентонических туффилов во многих местах на территории польских Карпат. Эти туфовые прослойки играют роль важных руководящих горизонтов (В. Сикора, Т. Визер, Й. Жгет, К. Житко 1959, Л. Кошарски, Т. Визер, К. Житко 1960). Среди исходного органического вещества в подкремневом бассейне ведущую роль играли жгутиковые и синие водоросли. Первый раз в карпатской геосинклинали замечается огромное развитие диатомевого планктона, кроме значительного развития зеленых водорослей.

Те же пропорции в микроэлементах наблюдаются тоже в менилитовых слоях выше кремневого горизонта, которые отличаются от описанных еще более высоким участием органического вещества. Установлено тоже более высокое содержание ванадия, молибдена и пониженная концентрация марганца (рис. 1 и 2) и меди. Более высокие количества ванадия и молибдена свидетельствуют о значительном участии диатомевого и известкового планктона в исходном органическом веществе битумов надкремневых менилитовых слоев.

Заключение

Как это уже доказано в геохимической характеристике осадков, не все металлы аккумулируются в одинаковой степени в слоях обогащенных органическим веществом. Это зависит прежде всего от характера пород и от органической материи, которая в этот период преобладала в седиментационном бассейне. Изменения в количественном и качественном составе микроэлементов отражают тектоническую эволюцию и магматические явления происходящие в бассейнах. Эти процессы влияют на осадкообразование, а косвенно тоже на состав органического вещества.

Тектоническая эволюция карпатской геосинклинали отражается прежде всего в содержании хрома и никеля. Содержание этих микроэлементов зависит от минерального состава пород. Хорошо это наблюдается на примере

тешинских слоев, для которых источником материала была сильно пенепленизированная суша. В связи с тем концентрация микроэлементов отвечает средним концентрациям, свойственным породам. Повышенная концентрация наблюдается в надлегающих вежовских слоях, которых материал происходит из более глубоко эродированной суши. При этом эрозией постигнуты тоже осадочные толщи. Во время альба и сеномана наблюдается быстрое падение концентрации никеля и хрома в связи с кремнистостью осадков, углублением бассейна и недостатком терригенного материала. В конце сеномана, во время осадконакопления радиоляриевых сланцев, бассейн становится более мелким, а поступающий в бассейн глинистый материал обогащается никелем и хромом (рис. 5). С турона наблюдается постоянное увеличение концентрации металлов в связи с возрастающим количеством глинистого материала в осадках эоцена и олигоцена. В этот период, кроме алиментационной суши, добавочным источником микроэлементов были магматические явления. Металлы освобождаются во время гальмеролиза особенно с богатых вулканических пылей.

Повышенное содержание марганца доказывает их вулканическое происхождение. Высокая концентрация марганца (рис. 4, 5) в тешинских известняках связана с тешинитовыми интрузиями. С этого периода до сеномана наблюдается постепенное падение марганца, что указывает на истощение источника этого металла. С нижнего сеномана количество металла быстро возрастает, достигая максимума в спонгиолитовых осадках. В конце мела опять содержание марганца постоянно падает. С нижнего эоцена оно снова возрастает, достигая кульминации в подкремневых слоях. Источником марганца являются пирокластические прослойки, встречаемые часто в иероглифовых и выше лежащих слоях.

Представленные максимальные накопления марганца определяют период добавочного обогащения бассейнов, предшествующий бурному развитию фито- и зоопланктона. Как уже сказано, самое высокое обогащение органическим веществом встречается в радиоляриевых сланцах и в глинистых осадках эоцена и олигоцена. Это обогащение сопровождается повышенным содержанием таких микроэлементов как ванадий, молибден, цинк и медь. Наиболее характерной чертой сеномана является обогащение медью и ванадием (рис. 4, 5) за счет массового развития синих водорослей, жгутиковых и радиолярий. Осадкам эоцена и олигоцена свойственно обогащение ванадием, молибденом и медью, кроме выше указанных групп планктона. Бурые водоросли встречаются тоже, за исключением осадков сеномана. Бурное развитие этих водорослей обнаруживается во время осадконакопления вежовских и иероглифовых слоев.

ЛИТЕРАТУРА

- ARON, D. J. et al., 1955: Molybdenum in the relation to nitrogen metabolism. J. Assimilation of nitrate by *Scenedesmus*. *Physiol. Plantarum* 8. Copenhagen.
BLACK, W. A. P., MITCHEL, R. L., 1952: Trace elements in common brown algae and in sea water. *J. Biol. Ass.* 30, Baltimore.
BOWEN, V. T., SUTTON, D., 1951: Comparative studies of mineral constituents of marine sponges. I. The genera *Dysidea*, *Chondrilla*, *Terpios*. *J. Mar. Res.* 10 (2), New Haven.
GOLDBERG E. D., ARRHENIUS G. O. S., 1958: Chemistry of Pacific pelagic sediments. *Geoch. et Cosmoch. Acta* 13 (2/3). London.

- GUĆWA, I., PELCZAR, A., 1972: Geochemia warstw cieszyńskich Śląska Cieszyńskiego. Kwart. Geol. T. 16, z. 2, Warszawa.
- GUĆWA I., 1964: Badania geochemiczne warstw podrogowcowych serii menilitowej z Ropy i Grabownicy. Kart. Geolog. T. 8, z. 4, Warszawa.
- GUĆWA I., 1973: Geochemia wapiennych i krzemionkowych osadów biogenicznych na przykładzie osadów fliszu karpacciego. Biul. I. G. 271, t. XVII, Warszawa.
- GUĆWA I. (в печати) The significance of phytoplankton in microelements concentration within the Carpathian Flysch sediments. Carp. Balk. Geol. Ass. Congress X, Bratislava.
- HARVEY H. W., 1947: Manganese and the growth of phytoplankton. J. Mar. Biol. Ass. 26.
- HIRST D. M., 1962: The geochemistry of modern sediments from Gulf of Paria II. The location and distribution of trace elements Geoch. et Cosm. Acta 26, London.
- KOSZARSKI L., WIESER T., ŻYTKO K., 1960: Tufity zwarstw krosniennskich z Berechów Górnych w Bieszczadach. Kwart. Geol. T. 4, z. 2, Warszawa.
- KSIAŻKIEWICZ, M., SAMSONOWICZ, J., RUHLE, E., 1965: Zarys geologii Polski Warszawa.
- ЛЕБЕДЕВ В. А., 1967: Сопоставление морских и пресноводных глин по содержанию малых химических элементов. Геохимия № 8, Москва.
- LEWIN R. A., 1962: Physiology and Biochemistry of Algae. New York, London.
- NOWAK W., WIESER T., 1971: Nowe horyzonty zbentonizowanych tufów w poziomie mikuszowickich spongiolitów (alb wyższy—cenoman niższy) na obszarze zachodnich Karpat fliszowych. Kwart. Geol. T. 13, z. 3, Warszawa.
- PETERSON H., 1957: Manganese and the nickel on the ocean floor. Geoch. et Cosmoch. Acta, 17 (2—3), London.
- RILEY J. P., ROTH I., 1971: The distribution of trace elements in some species of phytoplankton grown in culture. J. Mar. Biol. Ass. U. K. 51 (1).
- SIKORA W., WIESER T., ŻGIET J., ŻYTKO K., 1959: Tuff horizons in the Menilite-Krosno series of the Carpathian Flysch. Bull. Acad. Pol. Sc. VII, 7, Kraków.
- SPEARS A. D., 1964: The major element geochemistry of the Mansfield Marine Band in the Westphalian of Yorkshire. Geoch. et Cosmoch. Acta 28 (11), London.
- WIESER T., 1963: Source material for pelagic type sediments. Bull. Acad. Pol. Sc. 11 (4), Kraków.
- ВИНОГРДОВА, З. А., КОВАЛЬСКИЙ, В. В., 1962: К изучению химического элементарного состава черноморского планктона. Докл. Ак. Наук СССР, 147 (6).
- WORT P. J., 1965: The seasonal variation in chemical composition of *Macrocystis Intergrifolia* and *Nereocystis Luetheana* in British Columbia coastal waters. Canadian Jour. of Botany 33 (4), Ottawa.

Рецензии Б. ЦАМБЕЛЯ