

## ГЕОХІМІЧНА ХАРАКТЕРИСТИКА ВІДКЛАДІВ НИЖНЬОДЕВОНСЬКОЇ ЧЕРВОНКОЛІРНО-ТЕРИГЕННОЇ ФОРМАЦІЇ ЛЬВІВСЬКОГО ПАЛЕОЗОЙСЬКОГО ПРОГИНУ

Г.С. Компанець, М.С. Ковальчук, О.Ю. Шестаков

*Інститут геологічних наук НАН України*

*01601, вул. О.Гончара, 55 б, Київ, Україна*

*E-mail: kms1964@ukr.net*

Висвітлено результати геохімічних досліджень відкладів нижньодевонської червоноколірно-теригенної формації Львівського палеозойського прогину. Визначено вміст хімічних елементів у породах різного типу та фаціальної належності з урахуванням фізико-хімічних особливостей формування цих порід і процесів оглеєння, що впливали на них. Установлено основні закономірності розподілу та накопичення деяких хімічних елементів (у тому числі міді) у відкладах формації, виявлено характерні чинники, які суттєво впливали на ці процеси.

*Ключові слова:* Львівський палеозойський прогин, ранньодевонська епоха, червоноколірно-теригенна формація, хімічні елементи, розподіл, концентрація, процеси оглеєння.

**Постановка проблеми.** Геохімічні дослідження відкладів континентальної нижньодевонської червоноколірно-теригенної формації Львівського палеозойського прогину, з якою пов'язані мідні стратиформні рудопрояви типу мідистих пісковиків, є актуальними і значущими. Інформація, отримана в результаті цих досліджень, дає чіткіше уявлення про сутність геохімічних процесів, що відбувались на всіх етапах розвитку цієї формації.

**Об'єкт дослідження** – нижньодевонська континентальна червоноколірно-теригенна формація Львівського палеозойського прогину.

**Мета дослідження** – оцінка значень вмісту хімічних елементів (у тому числі міді) в основних літотипах формації, що сформувалися за різних фаціальних обстановок (русла та заплави палеорік, озера-старики) і фізико-хімічних умов, з урахуванням процесів оглеєння, які впливали на них; встановлення на цій основі закономірностей розподілу та концентрації хімічних елементів у відкладах формації та визначення основних чинників, які впливали на ці процеси.

**Методи дослідження.** Геохімічні дослідження виконано на базі літолого-фаціального аналізу. Для встановлення основних закономірностей міграції хімічних елементів у відкладах червоноколірно-теригенної формації автори здійснили математико-статистичну обробку результатів спектрального аналізу (255 аналізів) порід різного типу, що

формувалися в континентальних умовах у різних фізико-хімічних середовищах (окиснювальних чи відновних) та зазнали впливу процесів оглеєння.

Використання апарату математичної статистики [6] дало можливість оцінити значення вмісту мікроелементів і міру їх зміни в різнофаціальних пісковиках, алевролітах та породах змішаного складу, аргілітах червоноколірно-теригенної формації. При цьому збагачення чи збіднення основних типів порід на той чи інший елемент визначено відношенням середнього вмісту елемента до кларкового вмісту в тому чи іншому типі порід (оперуємо кларковим вмістом елементів у породах за К. Турекіаном та К. Ведеполем [8]).

**Виклад основного матеріалу.** Відклади нижньодевонської червоноколірно-теригенної формації Львівського палеозойського прогину утворювалися в значній за площею алювіальній рівнині, де локальні фаціальні обстановки седиментації (русла та заплави палеорік, озера-старики) постійно змінювалися в часі й просторі, що характерно [1] для палеоландшафту рівнинної річкової системи, яка мігрує латерально, і супутнього комплексу численних застійних озер-стариків.

У різні роки геохімічні особливості відкладів формації досліджували В.В. Нарбутас, В.І. Ключко, В.І. Манічев, Г.С. Компанець, М.С. Ковальчук [4], Л.І. Константинович, І.С. Дзюба [2, 3, 5, 7]. Вони встановили загальну геохімічну спеціалізацію формації, визначили вміст міді в породах різного типу та фаціальної належності з урахуванням

Таблиця 1. Середній вміст елементів ( $\bar{C}$ ,  $n \times 10^{-3}$  %, угорі) та їх співвідношення з кларковими вмістами ( $C/C_{кл}$ , унизу) в пісковиках червоноколірно-теригенової формації за даними спектрального аналізу; кларкові значення вмістів елементів для пісковику дано за [5]. Значення вмісту, які наведено через дріб – відповідають I/II підвбіркам

Table 1. The middle contents of elements ( $\bar{C}$ ,  $n \times 10^{-3}$  %, up) and their proportion to Clark contents ( $C/C_{cl}$ , down) in the sandstones of red-colour terrigenous formation (the initial data are obtained using spectral analysis of rock samples); Clark values of the contents of elements in sandstones are given by [5]. The value of the contents, which are given by the fraction – correspond to the I/II subsamples

Елемент	Фація									$C_{кл} - n \times 10^{-3} \%$
	Руслова					Заплавна			Озер-стариків	
	Сіроколірні	Сіроколірні оглеєні	Мідисті сіроколірні та сіроколірні оглеєні	Червоно-колірні	Червоно-колірні оглеєні	Сіроколірні та сіроколірні оглеєні	Мідисті сіроколірні та сіроколірні оглеєні	Червоно-колірні та червоно-колірні оглеєні	Червоно-колірні	
<i>Халькофільні</i>										
Cu	8,70	3,30/6,90	26,00/470,00	3,12	4,00	3,30/10,00	40,00/264,00	3,80	6,15	0,50
	17,40	6,60/13,80	52,00/940,00	6,24	8,00	6,60/20,00	80,00/528,00	7,60	12,30	
Ag	0,10	0,10	0,12/1,30	0,11	0,10	0,15	0,17	0,10	0,10	0,01
	20,00	20,00	24,00/260,00	22,00	20,00	30,00	34,00	20,00	20,00	
Ga	1,00/2,80	1,00/2,70	2,00/3,00	2,40	1,00/3,20	2,32	2,53	1,80	3,00	1,20
	<1,20/2,33	<1,20/2,25	1,67/2,50	2,00	<1,20/2,67	1,93	2,11	1,50	2,50	
Sn	0,15	0,17	0,10/0,40	0,10	0,20	0,15	0,25	0,20	0,10	0,05
	3,00	3,40	2,00/8,00	2,00	4,00	3,00	5,00	4,00	2,00	
Pb	0,53/1,00	0,50	4,78/33,00	0,62	0,67	1,32	1,96	0,82	0,85	0,70
	<1,32/1,43	<1,40	6,83/47,14	<1,17	<1,04	1,88	2,80	1,17	1,21	
Sb	0,33	0,35	0,33	0,20/0,35	0,30	0,20/0,43	0,30	0,26	0,25	0,01
	66,00	70,00	66,00	40,00/70,00	60,00	40,00/86,00	60,00	52,00	50,00	
<i>Сидерофільні</i>										
Mo	1,04	1,06	0,83	0,84	1,16	1,10	0,64	0,96	0,90	0,02
	52,00	53,00	41,50	42,00	58,00	55,00	32,00	48,00	45,00	
Co	1,87	1,80	2,46	1,40	2,88	1,42	1,38	1,93	1,40	0,03
	62,33	60,00	82,00	46,67	96,00	47,33	46,00	64,33	46,67	
Ni	7,97	11,70	5,00/11,00	2,00/8,90	11,50	0,80/11,00	9,00	10,80	6,25	0,20
	39,85	58,50	25,00/55,00	10,00/44,50	57,50	4,00/55,00	45,00	54,00	31,25	
<i>Літофільні</i>										
Be	0,14	0,13	0,25	0,12	0,18	0,14	0,37	0,10/0,23	0,15	0,05
	2,80	2,60	5,00	2,40	3,60	2,80	7,40	2,00/4,60	3,00	
Ba	2,80/163,33	4,00/250,00	2,75/150,00	2,60	2,50/275,00	4,00	19,25/300,00	3,33	3,00	5,00
	<1,78/32,67	<1,25/50,00	<1,80/30,00	<1,92	<2,00/55,00	<1,25	3,85/60,00	<1,50	<1,67	
Sc	0,29/1,00	0,10/0,93	0,65	0,40/0,90	0,51	0,67	0,65	0,89	0,45	0,10
	2,90/10,00	1,00/9,30	6,50	4,00/9,00	5,10	6,70	6,50	8,90	4,50	
Y	5,12	2,00/8,40	9,96	4,48	4,84	1,00/7,10	6,80	2,00/6,20	5,50	4,00
	1,28	<2,00/2,10	2,49	1,12	1,21	<4,00/1,77	1,70	<2,00/1,55	1,37	
Yb	0,32	0,45	0,55	0,38	0,44	0,42	0,47	0,58	0,35	0,40
	<1,25	1,12	1,37	<1,05	1,10	1,05	1,17	1,45	<1,14	
Ti	100,00/300,00	91,00/410,00	95,00/300,00	200,00/420,00	130,00/610,00	357,00	250,00	349,00	390,00	150,00
	1,50/2,00	<1,65/2,73	<1,58/2,00	1,33/2,80	<1,15/4,07	2,38	1,67	2,33	2,60	
Zr	62,40	46,00	81,00	63,40	50,00/130,00	57,50	39,00	77,10	64,00	22,00
	2,84	2,09	3,68	2,88	2,27/5,91	2,61	1,77	3,50	2,91	
V	2,00/7,90	1,80/15,00	10,10	2,90/9,80	3,00/15,00	5,89	6,00/12,00	9,49	6,00	2,00
	1,00/3,95	<1,10/7,50	5,05	1,45/4,90	1,50/7,50	2,94	3,00/6,00	4,74	3,00	
Nb	0,68/1,00	0,57	0,47	0,43/0,92	0,60/0,93	0,70	0,72	0,60/0,96	0,80	0,01
	136,00/200	114,00	94,00	86,00/184,00	120,00/186,00	140,00	144,00	120,00/192,00	160,00	
Cr	4,74	6,08	6,41	2,20/5,60	1,00/12,00	1,00/6,80	6,16	5,00	4,50	3,50
	1,35	1,74	1,83	<1,59/1,60	<3,50/3,43	6,17	1,76	1,43	1,28	
Mn	37,80/480,00	60,00/448,30	44,70/480,00	41,86/316,67	26,67/202,50	8,10	47,00/100,00	34,67/313,30	60,00/280,00	5,00
	7,56/96,00	12,00/89,66	8,94/96,00	8,37/63,33	5,33/40,50	10,03	9,40/20,00	6,93/62,66	12,00/56,00	

Примітка: тут і у табл. 2, 3 – у випадку, коли значення вмісту елементу менше за кларкове, це позначено знаком «<».  
Note: in the case where the value of the content of the item is less than the Clark, this is denoted by the sign «<».

Таблиця 2. Середній вміст елементів ( $\bar{C}$ ,  $n \times 10^{-3}$  %, угорі) та їх співвідношення з кларковими вмістами ( $C/C_{кл}$ , унизу) в алевролітах та ПЗС червоноколірно-теригенної формації за даними спектрального аналізу; кларкові значення вмістів елементів для алевролітів дано за [5]. Значення вмісту, які наведено через дріб – відповідають I/II підвибіркам

Table 2. The middle contents of elements ( $\bar{C}$ ,  $n \times 10^{-3}$  %, up) and their proportion to Clark contents ( $C/C_{cl}$ , down) in the siltstones of red-colour terrigenous formation (the initial data are obtained using spectral analysis of rock samples); Clark values of the contents of elements in siltstones are given by [5]. The value of the contents, which are given by the fraction – correspond to the I/II subsamples

Еле- мент	Фація								$C_{кл} -$ $n \times 10^{-3}$ %
	Руслова	Заплавна				Озер-стариків			
	Сіроко- лірні	Сіроколірні та сіроколірні ог- леєні	Мідисті сіро- колірні ог- леєні	Червоно-ко- лірні	Червоно-ко- лірні оглеєні	Сіроколірні та сіроколірні ог- леєні	Червоно-ко- лірні	Червоно-ко- лірні оглеєні	
<i>Халькофільні</i>									
Cu	2,20	5,10/33,33	40,00/210,00	5,38	3,41	4,01	4,40	3,51	0,50
	4,40	10,20/66,66	80,00/420,00	10,76	6,82	8,02	8,80	7,02	
Ag	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,01
	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	20,00	
Ga	3,50	2,00/3,80	4,00	2,00/3,20	3,00	1,00/2,70	2,00/3,20	1,80/3,30	1,20
	2,92	1,67/3,17	3,33	1,67/2,67	2,50	<1,20/2,25	1,67/2,67	1,50/2,75	
Sn	0,20	0,24	0,33	0,28	0,21	0,16	0,10/0,25	0,10/0,28	0,05
	4,00	4,80	6,60	5,60	4,20	3,20	2,00/5,00	2,00/5,60	
Pb	0,50	0,70/2,33	3,60	0,30/1,40	0,91	0,67	0,74/1,59	1,49	0,70
	<1,40	1,00/3,33	5,14	<2,33/2,00	1,30	<1,04	1,06/2,27	2,13	
Sb	0,10	0,21	0,20	0,23	0,10/0,22	0,10/0,28	0,10/0,29	0,10/0,21	0,01
	20,00	42,00	40,00	46,00	20,00/44,00	20,00/56,00	20,00/58,00	20,00/42,00	
<i>Сидерофільні</i>									
Mo	1,00	1,14	7,00	1,03	0,78	0,97	0,91	0,78	0,02
	50,00	57,00	350,00	51,50	39,00	48,50	45,50	39,00	
Co	5,00	1,97/6,76	4,00	0,80/3,20	1,75/4,00	0,70/4,30	2,49	0,90/4,56	0,03
	166,67	65,67/225,33	133,33	26,67/106,67	58,33/133,33	23,33/143,33	83,00	30,00/152,00	
Ni	10,00	6,00/16,37	12,00	6,00/17,50	11,50	1,50/19,00	21,50	13,70	0,20
	50,00	30,00/81,85	60,00	30,00/87,50	57,50	7,50/95,00	107,50	68,50	
<i>Літофільні</i>									
Be	0,35	0,23	0,67	0,21	0,24	0,21	0,17	0,26	0,05
	7,00	4,60	13,40	4,20	4,80	4,20	3,40	5,20	
Ba	4,00	4,10/225,00	5,00/150,00	3,20/70,00	2,67/5,75	2,50	3,27/250,00	2,00/4,10	5,00
	<1,25	<1,22/45,00	1,00/30,00	<1,56/14,00	<1,87/1,15	<2,00	<1,53/50,00	<2,50/<1,22	
Sc	2,00	0,60/1,56	2,00	0,93	1,37	0,88	1,00	1,44	0,10
	20,00	6,00/15,60	20,00	9,30	13,70	8,80	10,00	14,40	
Y	10,00	3,00/6,20	6,00	6,90	5,33	4,80	6,00/8,50	6,38	4,00
	2,50	<1,33/1,55	1,50	1,73	1,33	1,20	1,50/2,13	1,60	
Yb	0,90	0,58	0,70	0,66	0,65	0,83	0,85	0,71	0,40
	2,25	1,45	1,75	1,65	1,63	2,08	2,13	1,78	
Ti	1000,00	634,00	500,00	492,00	575,00	130,00/590,00	72,50/549,09	504,00	150,00
	6,67	4,23	3,33	3,28	3,83	<1,15/3,93	<2,07/3,66	3,36	
Zr	40,00	20,00/51,70	30,00	74,17	42,00	72,14	66,36	40,00	22,00
	1,82	<1,10/2,35	1,36	3,37	1,91	3,28	3,02	1,82	
V	22,00	15,27	16,00	14,60	13,30	1,50/17,83	13,00	14,80	2,00
	11,00	7,63	8,00	7,30	6,67	<1,33/8,91	6,50	7,40	
Nb	0,80	0,76	0,60	0,75/0,98	0,84	0,72	0,72	0,82	0,01
	160,00	152,00	120,00	150,00/196,00	168,00	144,00	144,00	164,00	
Cr	9,00	7,27	8,70	2,00/6,70	5,00/7,00	6,40	4,80/6,70	5,86	3,50
	2,57	2,08	2,49	<1,75/1,91	1,43/2,00	1,83	1,37/1,91	1,67	
Mn	25,00	39,82	32,67	45,00	61,40	44,33	77,31	23,00/60,00	5,00
	5,00	7,96	6,53	9,00	12,28	8,87	15,46	4,60/12,00	

фізико-хімічних особливостей утворення цих порід і процесів оглеєння; виявили основні чинники, які визначали розподіл та концентрацію міді в різнофасціальних утвореннях формаційної одиниці; з'ясували основні закономірності розподілу та масштаби накопичення міді у відкладах формації; науково обґрунтували міденосний потенціал формації та здійснили його порівняння з таким інших міденосних червоноколірно-теригенних формаційних одиниць території України.

Поза увагою залишилися питання геохімічних асоціацій та геохімічної спеціалізації різних літофасій і фасій нижньодевонської червоноколірно-теригенної формації Львівського палеозойського прогину, з'ясування яких і є **метою дослідження**.

**Результати** визначення вмісту хімічних елементів у різних типах порід нижньодевонської червоноколірно-теригенної формації Львівського палеозойського прогину (представлені у табл. 1–3). Аналіз значень середнього вмісту низки хімічних елементів у відкладах та порівняння цих значень із кларковими дає змогу зробити такі висновки.

У руслових пісковиках формації встановлено такі геохімічні асоціації хімічних елементів (асоціативні ряди побудовано в порядку зменшення відношень середнього вмісту до кларку):

у сіроколірних – Nb, Mn, Sb, Co, Mo – суттєво (середній вміст перевищує кларковий у 50 і більше разів) | Ni, Ag, Cu, Sc (у 10 – 50 разів більше кларку) | відсутні (у 5–10 разів більше кларку) | V, Sn, Zr, Be, Ga, Ti, Pb, Cr, Y (в 1.5 разів більше кларку) | Yb, Ba (далі викладення матеріалу здійснюється за наведеним алгоритмом);

у сіроколірних оглеєних – Nb, Mn, Sb, Co, Ni, Mo | Ag, Cu | Sc, V | Sn, Ti, Be, Ga, Y, Zr, Cr, Yb | Ba, Pb;

у мідистих сіроколірних та сіроколірних оглеєних – Cu, Ag, Mn, Co, Sb, Ni | Pb, Mo | Sn, Sc, V, Be | Zr, Ga, Y, Ti, Cr, Yb | Ba;

у червоноколірних – Nb, Sb, Mn | Co, Ni, Mo, Ag | Sc, Cu | V, Zr, Ti, Be, Ga, Sn, Cr, Y | Yb, Pb, Ba;

у червоноколірних оглеєних – Nb, Co, Sb, Mo, Ni | Mn, Ag | Cu, V, Zr, Sc | Ti, Sn, Be, Cr, Ga, Y, Yb | Pb, Ba.

У заплавних пісковиках встановлено такі геохімічні асоціації:

у сіроколірних та сіроколірних оглеєних – Nb, Sb, Mn, Mo, Ni | Co, Ag, Cu | Sc | Sn, V, Be, Zr, Ti, Cr, Ga, Pb, Y, Yb | Ba;

у мідистих сіроколірних оглеєних – Cu, Nb, Sb | Co, Ni, Ag, Mo, Mn | Be, Sc, V, Sn | Ba, Pb, Ga, Zr, Cr, Y, Ti, Yb;

у червоноколірних та червоноколірних оглеєних – Nb, Co, Mn, Ni, Sb | Mo, Ag | Sc, Cu | V, Be, Sn, Zr, Ti, Y, Ga, Yb, Cr, Pb | Ba.

У червоноколірних пісковиках фації озер-стариків встановлено таку геохімічну асоціацію: Nb, Mn, Sb | Co, Mo, Ni, Ag, Cu | відсутні | Sc, Be, V, Zr, Ti, Ga, Sn, Y, Cr, Pb | Yb, Ba.

Для алеволітів та порід змішаного складу формації характерні такі геохімічні асоціації елементів:

для руслових сіроколірних – Co, Nb, Ni, Mo | Sb, Ag, Sc | V, Be, Ti, Mn | Cu, Sn, Ga, Cr, Y, Yb, Zr | Ba, Pb;

для заплавних сіроколірних та сіроколірних оглеєних – Co, Nb, Cu, Mo | Sb, Ni, Ag, Sc | Mn, V | Sn, Be, Ti, Pb, Ga, Zr, Cr, Y, Yb | Ba;

для заплавних мідистих сіроколірних оглеєних – Cu, Mo, Co, Nb, Ni | Sb, Ag, Sc, Be | V, Sn, Mn, Pb | Ga, Ti, Cr, Yb, Y, Zr | Ba;

для заплавних червоноколірних – Nb, Co, Ni, Mo | Sb, Ag, Cu | Sc, Mn, V, Sn | Be, Zr, Ti, Ga, Pb, Cr, Y, Yb | Ba;

для заплавних червоноколірних оглеєних – Nb, Co, Ni | Sb, Mo, Ag, Sc, Mn | Cu, V | Be, Sn, Ti, Ga, Cr, Zr, Yb, Y, Pb | Ba;

для сіроколірних та сіроколірних оглеєних озер-стариків – Nb, Co, Ni, Sb | Mo, Ag | V, Mn, Sc, Cu | Be, Ti, Zr, Sn, Ga, Yb, Gr, Y | Pb, Ba;

для червоноколірних озер-стариків – Nb, Ni, Co, Sb | Mo, Ag, Mn | Sc, Cu, V, Sn | Be, Ti, Zr, Ga, Pb, Y, Yb, Cr | Ba;

для червоноколірних оглеєних озер-стариків – Nb, Co, Ni | Mo, Sb, Ag, Sc, Mn | V, Cu, Sn, Be | Ti, Ga, Pb, Zr, Yb, Cr, Y | Ba.

В аргілітах формації встановлено такі геохімічні асоціації хімічних елементів:

у руслових сіроколірних та сіроколірних оглеєних – | відсутні | Ag | Mo | Y, Co, Zr, Yb, Ga, V, Ti, Ni, Cu, Be, Sc | Nb, Cr, Sb, Pb, Sn, Mn, Ba;

у руслових мідистих сіроколірних оглеєних – | Cu | Ni, Ag | відсутні | Zr, Mo, Yb, Y, Ga, Ti, Co, V, Sb, Pb, Cr | Mn, Nb, Be, Sn, Ba;

у заплавних сіроколірних оглеєних – | відсутні | Ag | Cu, Mo | Zr, Y, Yb, Co, Ni, Ga, Ti, Sb, V, Be, Sc | Cr, Ba, Nb, Pb, Mn, Sn;

у заплавних мідистих сіроколірних та сіроколірних оглеєних – | Cu | Ag | відсутні | Zr, Ni, Y, Mo, Yb, Be, Co, Pb, Ga, Sb, V, Ti, Mn | Cr, Nb, Sn, Ba;

у заплавних червоноколірних – | відсутні | Ag | відсутні | Zr, Mo, Yb, Ni, Y, Cu, Co, Sb, Pb, Ga, Ti, V, Sc | Be, Cr, Nb, Mn, Sn, Ba;

Таблиця 3. Середній вміст елементів ( $\bar{C}$ ,  $n \times 10^{-3}$  %, угорі) та їх співвідношення з кларковим вмістом ( $C/C_{кл}$ , унизу) в аргілітах червоноколірно-теригенної формації за даними спектрального аналізу; кларкові значення вмісту елементів для аргілітів наведено за [5]. Значення вмістів, які наведено через дріб, відповідають I/II підвбіркам

Table 3. The middle contents of elements ( $\bar{C}$ ,  $n \times 10^{-3}$  %, up) and their proportion to Clark contents ( $C/C_{cl}$ , down) in the claystones of red-colour terrigenous formation (the initial data are obtained using spectral analysis of rock samples); Clark values of the contents of elements in claystones are given by [5]. The value of the contents, which are given by the fraction – correspond to the I/II subsamples

Елемент	Фація						$C_{кл} - n \times 10^{-3} \%$
	Руслова		Заплавна			Озер-стариків	
	Сіроколірні та сіроколірні оглеєні	Мідисті сіроколірні оглеєні	Сіроколірні оглеєні	Мідисті сіроколірні та сіроколірні оглеєні	Червоноколірні	Червоноколірні	
<i>Халькофільні</i>							
Cu	6,00	400,00	26,00	247,00	12,00	3,30	4,50
	1,33	88,89	5,78	54,89	2,67	<1,36	
Ag	0,10	0,15	0,12	0,32	0,10	0,10	0,01
	14,29	21,43	17,14	45,71	14,29	14,29	
Ga	3,00	4,00	3,60	3,00	3,00	1,00	1,90
	1,58	2,11	1,89	1,58	1,58	<1,90	
Sn	0,20	0,20	0,20	0,26	0,15	0,10	0,60
	<3,00	<3,00	<3,00	<2,31	<4,00	<6,00	
Pb	0,80	3,00	1,40	3,28	3,30	0,30	2,00
	<2,50	1,50	<1,43	1,64	1,65	<6,67	
Sb	0,10	0,25	0,26	0,23	0,35	0,20	0,15
	<1,50	1,67	1,73	1,53	2,33	1,33	
<i>Сидерофільні</i>							
Mo	2,00	1,10	1,50	0,65	1,20	1,00	0,26
	7,69	4,23	5,77	2,50	4,61	3,85	
Co	6,00	3,50	5,20	1,00/3,60	5,00	2,00	1,90
	3,16	1,84	2,79	<1,90/1,89	2,63	1,05	
Ni	1,00	171,00	17,00	5,80/18,67	21,50	20,00	6,80
	1,47	25,15	2,50	<1,17/2,75	3,16	2,94	
<i>Літофільні</i>							
Be	0,35	0,15	0,43	0,72	0,25	0,20	0,30
	1,17	<2,00	1,43	2,40	<1,20	<1,50	
Ba	4,00	6,00	53,00	4,00/233,33	2,50	–	46,00
	<14,50	<9,67	<1,09	<14,50/4,02	<23,20	–	
Sc	1,50	–	1,70	–	1,30	1,20	1,30
	1,15	–	1,31	–	1,00	1,08	
Y	10,00	7,50	8,00	7,00	7,50	9,00	2,60
	3,85	2,88	3,08	2,69	2,88	3,46	
Yb	0,80	1,00	0,74	0,63	0,95	0,70	0,26
	3,08	3,85	2,85	2,42	3,65	2,69	
Ti	400,00	950,00	800,00	200,0/680,0	800,00	550,00	460,00
	1,52	2,07	1,74	<2,30/1,48	1,74	1,19	
Zr	50,00	70,00	67,00	62,50	80,00	90,00	16,00
	3,12	4,37	4,19	3,91	5,00	5,62	
V	20,00	23,00	19,00	8,75/19,67	18,50	10,00	13,00
	1,54	1,77	1,46	<1,49/1,51	1,42	<1,30	
Nb	1,00	0,90	0,87	0,85	0,75	0,60	1,10
	<1,10	<1,22	<1,26	<1,37	<1,47	<1,83	
Cr	8,00	9,50	8,40	8,71	7,50	5,00	9,00
	<1,13	1,05	<1,07	<1,03	<1,20	<1,80	
Mn	23,00	75,00	44,00	87,14	50,00	70,00	85,00
	<3,70	<1,13	<1,93	1,03	<1,70	<1,27	

у червоноколірних озер-стариків – [відсутні] Ag | Zr | Mo, Y, Ni, Yb, Sb, Ti, Sc, Co | Mn, V, Cu, Be, Cr, Nb, Ga, Sn, Pb.

На основі аналізу встановлених у відкладах формації геохімічних асоціацій ряду хімічних елементів визначено їхню геохімічну спеціалізацію.

Нерудні пісковики формації збагачені на Nb, Mn, Sb, Co, Ni, Mo – суттєво, Ag (у 20 разів більше за кларк), Cu в сіроколірних та сіроколірних із оглеєнням різновидах – у 14–20 разів більше за кларк, в червоноколірних та червоноколірних оглеєних – в 6–12 разів; збіднені на більшість літофільних елементів (виняток Sc – його середній вміст в 5–10 разів більше за кларк) та халькофільні елементи Sn, Ga, Pb (руслові пісковики дуже збіднені цим елементом), їм властиві дуже низькі, менше за кларк, концентрації Ba (основна частина значень вмісту цього елемента), в деяких пісковиках – Yb, Pb.

Мідисті пісковики збагачені на Cu, Ag, Mn, Nb, Co, Sb, Ni, Pb (заплавні збіднені цим хімічним елементом), Mo – суттєво, в них встановлено підвищений вміст (в 5–10 разів більше за кларк), Sn, Sc, V, Be, збіднені (в 1–5 разів більше кларку) на Zr, Ga, Y, Ti, Cr, Yb, дуже збіднені (менше за кларк) на Ba (у заплавних середній вміст більше).

Алевроліти та породи змішаного складу формації збагачені Nb, Co, Ni, Mo, Sb – суттєво, Ag (у 20 разів більше за кларк), Sc (в 8,80–20,00), Mn (в 5,00–15,46), V (в 6,50–11,00), Cu (в 4,40–10,76; виняток – заплавні сіроколірні та сіроколірні оглеєні, які збагачені суттєво), збіднені на літофільні елементи Be, Ti, Cr, Y, Yb, Zr та халькофільні – Sn, Ga, Pb, дуже збіднені на Ba, у сіроколірних руслових та старичних – на Pb.

Мідисті алевроліти та породи змішаного складу збагачені на Cu, Mo, Co, Nb, Ni, Sb – суттєво, Ag та Sc – більше у 20 разів, Be (в 13,40), V (в 8,00), Sn (в 6,60), Mn (в 6,53), Pb (в 5,14), збіднені на такі літофільні елементи як Ti, Cr, Yb, Y, Zr та халькофільний Ga, дуже збіднені на Ba.

Така спорідненість розподілу хімічних елементів в уламкових породах обумовлена, перш за все, речовинним складом цих відкладів, який змінювався несуттєво в процесі їх утворення в різних фаціальних та фізико-хімічних умовах. Залежно від гідродинамічного режиму обстановки осадоагромадження змінювався гранулометричний склад відкладів. Осадовий уламковий матеріал пісковиків переважно переносився у вигляді волочених наносів, а алевролітів та порід змішаного складу – у завислому стані (завис складали алевритисті улам-

ки мінералів, глинисті мінерали, гідроксиди заліза та мангану, органічна речовина та карбонати).

Форма знаходження хімічних елементів у волочених наносах пов'язана з вузлами кристалічних ґраток мінералів, які могли бути зайняті як безпосередньо головними елементами та як ізоморфні домішки в них. Концентрація мікроелементів з такою формою знаходження у волочених наносах, а це переважно літофільні елементи та частина Co, Ni, Mo, Sn, пов'язана з природним шліховим процесом, коли наноси збагачувалися акцесорними мінералами в результаті гідродинамічного сортування осадової речовини в руслах палеорік.

Форми знаходження елементів, які переносилися палеорічками у завислому стані, надзвичайно різноманітні. Елементи – переважно літофільні та частина Co, Ni, Mo, Sn – мігрували у складі тонкозернистого та алевритистого уламкового матеріалу і накопичувалися в палеоосадах на механічних бар'єрах у вигляді власних акцесорних мінералів та ізоморфних домішок унаслідок зміни гідродинаміки потоку.

Характерним для уламкових порід формації є неоднорідний розподіл Ba (див. табл. 1, 2). Дуже низький вміст Ba (менше за кларк) обумовлений тим, що в міграції цього елемента важливу роль відігравали істинні та колоїдні розчини, частина була сорбована органічною речовиною, глинами і, особливо, гідроксидами марганцю – відповідно, цей елемент виносився за межі річкових палеосистем, збіднюючи уламкові палеоосади. Аномальна концентрація Ba в цих утвореннях пов'язана з накопиченням у них як уламкового, так і аутигенного бариту (в мідистих відкладах барит утворює тонкі облямівки шириною до 2 мм навколо малахіту та азуриту [2]).

Дуже неоднорідний розподіл Mn властивий пісковикам формації й обумовлений різними формами знаходження цього елемента в них.

Глиниста складова завису частково містила – Ti, Fe, Mn, Co, Ni, Mo, а в поглинальному комплексі в обмінному стані (поглинені іони) – Sb, Mo, Cu, Co, Ni, Sn.

Гідроксиди заліза сорбували іони Ti, V, Mn, Ni, Cu, Ga, Zr, Sr, Ba, Mo, Pb [4]. Крім цих елементів гідроксиди заліза та марганцю зазвичай сорбували Cr, Sb, Co, Sn. При цьому у складі гідроксидів заліза та марганцю у зависі знаходиться до 50–60 % валового вмісту Ni, Co, 70–80 % Pb, Cu.

Органічна речовина в зависі активно впливала на геохімічні процеси – розчинення уламко-

вого матеріалу завису, сорбція елементів (поглинені іони) та інші реакції, що обумовило відповідні форми знаходження елементів (вільні іони, поглинені іони, металоорганічні сполуки). Так, концентрація частини V, Mo, Co, Ni, Ga, Pb, Ag контролювалась органічною речовиною. Особливо значною була комплексоутворювальна роль органічної речовини для Fe, Mn, Cu.

Частина Pb, V, Zr, Mn, Cr, Ni ймовірно мігрувала в розчиненій формі.

Геохімічні дослідження підтвердили, що особливу роль у накопиченні Cu та її елементів-супутників (Ag, Ni, Pb у мідистих руслових пісковицях, Ni, Ag – у мідистих заплачних пісковицях та алевролітах і породах змішаного складу) відігравав відновний сірководневий геохімічний бар'єр, який на стадії діагенезу виник на межі окиснювального та відновного із сірководнем (там, де накопичувалася доволі значна кількість органічної речовини) середовищ.

Геохімічна спеціалізація аргілітів формації така: відклади збагачені тільки Ag (в 14,29–17,14 разів більше за кларк), збіднені та дуже збіднені на халькофільні, сидерофільні та літофільні елементи; мідисті аргіліти суттєво збагачені Cu (в 54,89–88,89 більше за кларк), Ag (в 21,43–45,71 більше), Ni (в 25,15 більше: у заплачних аргілітах – в 2,75 більше), також збіднені та дуже збіднені на основну частину халькофільних, сидерофільних та літофільних елементів.

Осадочий матеріал глинистих утворень переносився у завислому стані. Форми переносу та

концентрації хімічних елементів були різноманітними: механічна, у складі глинистих мінералів, адсорбовані глинистими мінералами, гідроксидами заліза та марганцю, органічною речовиною.

Підтверджено, що Cu та її елементи-супутники накопичувалися у зонах різкої зміни геохімічних параметрів середовища, яким відповідає відновний сірководневий геохімічний бар'єр.

**Висновки.** У кожному з виділених типів порід, що формувалися за різних фаціальних та фізико-хімічних умов, встановлено характерні для них геохімічні асоціації хімічних елементів. Процеси оглеєння порід суттєво не вплинули на перерозподіл і накопичення хімічних елементів. При цьому характер розподілу значень вмісту хімічних елементів в оглеєних та неоглеєних породах (сіркоколірних та червоноколірних) однієї фаціальної належності практично однакові, що підтверджується їх порівнянням за критерієм Ван-дер-Вардена [6].

Загалом, на міграцію, концентрацію та перерозподіл хімічних елементів у відкладах червоноколірно-теригенної формації впливала значна кількість чинників, у тому числі фаціальний і літологічний.

Результати геохімічних досліджень відкладів формації мають фундаментальне значення для встановлення закономірностей міграції та концентрації хімічних елементів у процесах седименто- і катагенезу нижньодевонської континентальної червоноколірно-теригенної формації Львівського палеозойського прогину та можуть слугувати пошуковими критеріями на мідне зруденіння.

#### Список літератури

1. Геотектоника Волино-Подоліи / Под ред. И.И. Чебаненко. Киев: Наук. думка, 1990. 244 с.
2. Компанець Г.С., Ковальчук М.С., Шестаков О.Ю. Геохімічні аспекти розподілу і концентрації міді та її елементів-супутників у відкладах нижньодевонської континентальної червоноколірно-теригенної формації Львівського палеозойського прогину. *Пошукова та екологічна геохімія*. 2016. № 1 (17). С. 30–40.
3. Компанець Г.С., Шестаков О.Ю., Ковальчук М.С. Геохімічні особливості розподілу і концентрації міді в породах різного літологічного типу та фаціальної належності нижньодевонської червоноколірно-теригенної формації Львівського палеозойського прогину. *Пошукова та екологічна геохімія*. 2017. № 1 (18). С. 32–43.
4. Лазаренко Є.К., Сребродольський Б.І. Мінералогія Поділля. Львів: Вид-во Львівського ун-ту, 1969. 347 с.
5. Нарбутас В.В. Красноцветная формация нижнего девона Прибалтики и Подоліи. Вильнюс: Мокслас, 1984. 136 с.
6. Шарапов И.П. Применение математической статистики в геологии. Москва: Недра, 1971. 248 с.
7. Klochko V.I., Manichev V.I., Kompanec G.S., Kovalchuk M.S. Wychodnie rud miedzi na terenie Ukrainy Zachodniej jako baza surowkowa metalurgii kolorowej w okresie funkcjonowania kultury Trypolskiej. *Folia Praehistorica Posnaniensia*. Polska: Wydawnictwo naukowe Instytutu Prahistorii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, 2003. tom X/XI. P. 47–77.
8. Turekian Karl K., Wedepohl Karl Hans. Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust. *The Geological Society of America Bulletin*. 1961. 72, February, № 2. P. 175–191.

#### References

1. Geotectonics of Volyn-Podolia (1990) / Ed. I.I. Chebanenko. Kyiv: Naukova dumka. 244 p. [in Russian].
2. Kompanets, G.S., Kovalchuk, M.S., Shestakov, O.Yu. (2016). The geochemical aspects of distribution and concentration of copper and elements-satellites of its in sediments of low-devonian red-colour terrigenous continental formation of Lviv-Paleozoic Trough. *Exploration and Environmental Geochemistry*. № 1 (17). pp. 30-40 [in Ukrainian].

3. Kompanets, G.S., Shestakov, O.Yu., Kovalchuk, M.S. (2017). Geochemical features of distribution and concentration of copper in rocks of different lithological types and facies belonging to the Lower Devonian red-colored-terrigenous formation of the Lviv-Paleozoic Trough. *Exploration and Environmental Geochemistry*. № 1 (18). pp. 32-43 [in Ukrainian].
4. Lazarenko, Ye.K. Sredobolsky, B.I. (1969). Mineralogy of Podillya. Lviv: Publishing House of Lviv Univ. 347 p. [in Ukrainian].
5. Narbutas, V.V. (1984). The red-colored formation of the lower Devonian of the Baltic and Podolia. Vilnius: Mokslas. 136 p. [in Russian].
6. Sharapov, I.P. (1971). Application of mathematical statistics in geology. Moscow: Nedra. 248 p. [in Russian].
7. Klochko, V.I., Manichev, V.I., Kompanec, G.S., Kovalchuk, M.S. (2003). Wychodnie rud miedzi na terenie Ukrainy Zachodniej jako baza surowkowa metalurgii kolorowej w okresie funkcjonowania kultury Trypolskiej. *Folia Praehistorica Posnaniensia*. Polska: Wydawnictwo naukowe Instytutu Prahistorii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. tom X/XI. pp. 47–77 [in Polska].
8. Turekian, Karl K., Wédepohl, Karl Hans. (1961). Distribution of the Elements in Some Major Units o the Earth's Crust. *The Geological Society of America Bulletin*. 72. February. No. 2. pp. 175-191.

**Компанец Г.С., Ковальчук М.С., Шестаков О.Ю.**

*Институт геологических наук НАН Украины*

**Геохимическая характеристика отложений нижнедевонской красноцветно-терригенной формации Львовского палеозойского прогиба**

Освещены результаты геохимических исследований отложений нижнедевонской красноцветно-терригенной формации Львовского палеозойского прогиба. Определено содержание химических элементов в породах разного типа и фашиальной принадлежности с учётом физико-химических особенностей формирования этих пород и процессов оглеения, влиявших на них. Установлены основные закономерности распределения и накопления некоторых химических элементов (в том числе меди) в отложениях формации, выявлены характерные факторы, существенно влиявшие на эти процессы.

*Ключевые слова:* Львовский палеозойский прогиб, раннедевонская эпоха, красноцветно-терригенная формация, химические элементы, распределение, концентрация, процессы оглеения.

**Kompanets G.S., Kovalchuk M.S., Shestakov O.Yu.**

*Institute of Geological Sciences of the NAS of Ukraine*

**Geochemical characteristics of sediments of the Lower Devonian red-colored-terrigenous formation of the Lviv Paleozoic Trough**

The results of geochemical researches of sedimentations of low-devonian red-colored-terrigenous formation of the Lviv paleozoic Trough are elucidated. Contents of chemical elements in the rocks of different types and facies is determined, allowing the physical and chemical features of forming of these rocks, and processes of glaying, which worked upon them. The found consistent pattern of distribution and accumulation of particular chemical elements (including the copper) in the sedimentations of the formation are determined and characteristic factors that substantially influenced on these processes are educed according to this reason.

*Keywords:* Lviv Paleozoic trough, early Devonian epoch, red-colored-terrigenous formation, chemical elements, distribution, concentration, glealing processes.

Надійшла 03.10.2018.