

ГЕОХІМІЧНІ АСПЕКТИ РОЗПОДІЛУ І КОНЦЕНТРАЦІЇ МІДІ ТА ЇЇ ЕЛЕМЕНТІВ-СУПУТНИКІВ У ВІДКЛАДАХ НИЖНЬОДЕВОНСЬКОЇ КОНТИНЕНТАЛЬНОЇ ЧЕРВОНОКОЛІРНО-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

На основі кореляційного аналізу оцінено міри зв'язку міді з іншими елементами і виявлено тенденції їх змін у різних генетичних типах порід формації. Геохімічні дослідження дали змогу встановити особливості розподілу міді та її елементів-супутників у відкладах формації, визначити основні чинники, що впливали на цей розподіл. Встановлено провідну роль відновного сірководневого бар'єру в концентрації міді та її елементів-супутників. Результати досліджень є основою реконструкції геохімічної еволюції міді та її елементів-супутників у ході седименто-, літогенезу нижньодевонської континентальної червоноколірно-теригенної формації Львівського палеозойського прогину та слугують пошуковими критеріями міднорудної мінералізації типу "мідисті пісковики".
Ключові слова: Львівський палеозойський прогин, нижній девон, континентальна червоноколірно-теригенна формація, мідь, хімічні елементи, геохімія, кореляційний аналіз, коефіцієнт кореляції.

Постановка проблеми. Одним із головних завдань геохімічних досліджень осадових утворень є оцінка мір зв'язку між елементами і виявлення тенденцій їх змін у межах осадового утворення. Завдяки цій оцінці можна вирішувати деякі літологічні та прогнозно-пошукові завдання.

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

Мета дослідження. Оцінка мір зв'язку міді з хімічними елементами в різних літотипах формації (пісковики, алеволіти, породи змішаного складу, аргіліти, у тому числі мідисті), що сформувалися в різних фаціальних палеообстановках (русла, заплави та озера-старики), фізико-хімічних умовах (окиснювальних чи відновних) з урахуванням оглеєння порід.

Методи дослідження. Для встановлення статистичних взаємозв'язків міді з іншими елементами у відкладах формації використано кореляційний аналіз (парна кореляція). Мірою зв'язку в кореляційному аналізі є коефіцієнт кореляції (КК; позначається літерою r); розрахунки коефіцієнтів кореляції виконано за допомогою програмного пакету *STATISTICA*. Вихідні дані — значення вмісту хімічних елементів, визначені методом спектрального аналізу (255 аналізів).

Існує декілька видів КК: лінійний КК Пірсона, КК знаків Фехнера, рангові (КК Спірмена, КК Кендалла, КК Бломквіста), кореляційне співвідношення (застосовується у випадках нелінійного характеру зв'язку показників), інформаційний КК Вістеліуса (є універсальним — придатний для визначення зв'язку показників у випадках як лінійного, так і нелінійного його характеру). Найчастіше у геологічних дослідженнях використовують КК Пірсона та КК Спірмена. Перший розраховується через коваріацію і середньоквадратичні відхилення випадкових величин (ВВ) відповідної вибірки; другий — через порядкові номери (ранги), що призначені ВВ у порядку їх зростання [3]. Перевага другого методу полягає в тому, що на отримані значення не впливають невідповідність розподілу ВВ нормальному закону та наявність у вибірці "ураганних" значень. Через це для виявлення зв'язків між вмістом елементів у породах червоноколірно-теригенної формації використано тільки другий метод.

Кореляція може бути позитивною та негативною. Можлива і ситуація відсутності статистичного зв'язку (наприклад, для незалежних ВВ). Негативна кореляція — кореляція, за якої збільшення однієї змінної пов'язане зі зменшенням іншої, при цьому коефіцієнт кореляції є від'ємним. Позитивна кореляція — кореляція, за якої збільшення однієї змінної пов'язане зі збільшенням іншої, при цьому коефіцієнт кореляції є позитив-

ним. У ідеальному випадку за наявності функціональної залежності між ВВ модуль КК дорівнює одиниці, а в ідеальному випадку за відсутності будь-якої залежності між ними – нулю. Але, зазвичай, залежність між ВВ не є ідеальною і КК за модулем менше одиниці і більше нуля. Також постає питання: чи наявний у цьому випадку зв'язок між ВВ? Відповідь знаходять шляхом визначення статистичної значущості КК: розраховують величину t , що розподіляється за законом Стюдента з $(n - 2)$ ступенями свободи. Якщо розрахований вибірковий КК – значущий, то відповідне йому t перевищує критичне значення для вибірки даного об'єму n за вибраного рівня довірчої ймовірності [3]. Критичні значення t для прийнятої довірчої ймовірності (0,05, 0,02, 0,01 або 0,001) та кількості ступенів свободи $(n - 2)$ подано у таблицях математичної статистики. Формули для розрахунку показника t – у довідниках з математичної статистики.

Виклад основного матеріалу. Нижньодевонську континентальну червоноколірно-теригенну формацію складають пісковики (до 23 % її об'єму), алевроліти та породи змішаного складу (займають проміжне положення між пісковиками та алевролітами, візуально не відрізняються від останніх, виокремлюються тільки гранулометричним аналізом) – 37 % об'єму, аргіліти (до 40 % об'єму), інколи трапляються дрібні лінзи гравелітів. Породи переважно червоноколірні, поширення сіроколірних відмін у розрізі формації обмежене, характерною особливістю цих утворень є їхня строкатість, пов'язана з оглеєнням порід.

Дністерський палеобасейн являв собою значну за площею алювіальну рівнину, де локальні фаціальні обстановки седиментації (русла рік, заплави, озера-старики) постійно змінювалися в часі і просторі, що характерно [1] для палеоландшафту рівнинної річкової системи, яка мігрує латерально, і супутнього комплексу численних застійних озер-стариків. Утворення руслової фації складають лише 10 % об'єму формації. У них виокремлено відклади пристрижневої частини русел – пісковики (100 %), зрідка гравеліти; прируслової відмілини русел – пісковики (до 90 %), породи змішаного складу (до 5 %), аргіліти (до 5 %). Фації заплав складають до 30 % об'єму формації. Тут виділяють відклади прируслових валів – пісковики; прирічної зони заплав – пісковики, алевроліти, породи змішаного складу та аргіліти; внутрішньої зони заплав – алевроліти, породи змішаного складу, аргіліти, спорадично пісковики. Відклади озер-стариків домінують у розрізі формації і складають

близько 60 % її об'єму – це переважно алевроліти; в підшві зрідка трапляються прошарки пісковиків і порід змішаного складу.

У червоноколірно-теригенній формації встановлено зруденіння типу “мідистих пісковиків”. Більшість рудопроявів локалізується в руслових сіроколірних пісковиках, частина – в руслових сіроколірних аргілітах, зрідка – в руслових сіроколірних породах змішаного складу та в заплавних сіроколірних пісковиках, породах змішаного складу та аргілітах. Рудні мінерали – малахіт, азурит, халькозин і рідкісні ковелін, куприт, борніт, халькопірит, пірит, галеніт – знаходяться між кристалокластами і цементують їх. Мідисті породи збагачені вуглефікованою органічною речовиною.

На основі аналізу статистичного зв'язку вмісту Cu та інших елементів у відкладах червоноколірно-теригенної формації встановлено певні кореляційні зв'язки і відповідні їм геохімічні асоціації елементів.

Кореляція між значеннями вмісту міді та інших елементів у сіроколірних пісковиках руслової фації не виявила щільні ($r > 0,75$) та доволі щільні (r в інтервалі 0,50–0,75) позитивні кореляційні зв'язки (ПКЗ) між ними (табл. 1). Встановлено тільки слабкі ПКЗ (r в інтервалі 0,50–0,25) Cu з Pb, Yb, Mo, Co, Zr, Sc, Ti, Cr (елементи розташовані в порядку зменшення r) та дуже слабкі ПКЗ (r в інтервалі 0,25–0,00) Cu з Sn, Sb, Ag, Y, Ba, Yb, Be, Ga. Дуже слабкі (r в інтервалі 0,00–0,25) негативні кореляційні зв'язки (НКЗ) встановлено між Cu та Ni, V, Mn.

У руслових червоноколірних пісковиках встановлено доволі щільні статистично значущі ПКЗ Cu з Sb та Yb, з основною частиною елементів – Mo, Ba, Be, Sc, Ti, Cr, Co, Zr і Ag – слабкі ПКЗ, з Y, Ni, V, Ga, Sn – дуже слабкі ПКЗ; дуже слабкий НКЗ – з Nb та слабкий (r в інтервалі 0,25–0,50) НКЗ з Pb, Mn (табл. 2).

У червоноколірних пісковиках фації заплав щільних ПКЗ Cu з іншими елементами не виявлено; доволі значущий щільний ПКЗ встановлено лише з Zr, слабкий ПКЗ – з Sb, Mo, Mn, Cr, дуже слабкий ПКЗ – з Sn, Ni, Ba; дуже слабкий НКЗ – з Yb, Sc, Y, Ga, Co та слабкий НКЗ – з Ti, Be, Nb, V, Pb (табл. 3).

В оглеєних піщаних утвореннях, які формувалися переважно у руслах рік, встановлено доволі щільний ПКЗ Cu з Mo (значущий зв'язок), Ba, Sn, слабкий ПКЗ – з Yb, Ag, Ti, Zr, дуже слабкий ПКЗ – з Sc, Y, Sb, Nb, Mn; дуже слабкий НКЗ – з V, Ni, Co, Cr, Be та слабкий НКЗ з Ga, Pb (табл. 4).

Таблиця 1. Коефіцієнт кореляції міді з іншими елементами у сіроколірних пісковиках руслової фації

| Кореляція | | Елементи | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|---|----------------|------|------|------|------|------|------|-----------|---------------|-------|------|------|------|-------|------|------|--|
| Позитивні | E | Pb | Yb | Mo | Co | Zr | Sc | Ti | Cr | Sn | Sb | Ag | Y | Ba | Nb | Be | Ga | |
| | | 0,46 | 0,39 | 0,39 | 0,35 | 0,34 | 0,30 | 0,28 | 0,26 | 0,19 | 0,19 | 0,18 | 0,16 | 0,15 | 0,07 | 0,03 | 0,00 | |
| | I | 0,25–0,50 | | | | | | | | 0,00–0,25 | | | | | | | | |
| Негативні | E | – | | | | | | | | Ni | V | | | | Mn | | | |
| | | – | | | | | | | | –0,14 | –0,13 | | | | –0,10 | | | |
| | I | –0,25... –0,50 | | | | | | | | 0,00... –0,25 | | | | | | | | |
| | – | | | | | | | | Ni, V, Mn | | | | | | | | | |

Примітка. Тут і далі: E – з окремими елементами, I – розподіл елементів по інтервалах значень коефіцієнтів кореляції; жирним шрифтом виділено елементи, які мають з міддю статистично значущі зв'язки та відповідні їм коефіцієнти кореляції.

Таблиця 2. Коефіцієнт кореляції міді з іншими елементами у червоноколірних пісковиках руслової фації

| Кореляція | | Елементи | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|---|----------------|-------------|--------|----------------|------|------|------|-------|------|------|------|---------------|------|------|------|------|
| Позитивні | E | Sb | Yb | Mo | Ba | Be | Sc | Ti | Cr | Co | Zr | Ag | Y | Ni | V | Ga | Sn |
| | | 0,52 | 0,51 | 0,48 | 0,46 | 0,42 | 0,41 | 0,38 | 0,36 | 0,34 | 0,32 | 0,26 | 0,24 | 0,24 | 0,23 | 0,06 | 0,04 |
| | I | 0,50–0,75 | | | 0,25–0,50 | | | | | | | | 0,00–0,25 | | | | |
| Негативні | E | – | | | Pb | | | | Mn | | | | Nb | | | | |
| | | – | | | –0,28 | | | | –0,26 | | | | –0,01 | | | | |
| | I | –0,50... –0,75 | | | –0,25... –0,50 | | | | | | | | 0,00... –0,25 | | | | |
| | – | | | Pb, Mn | | | | | | | | Nb | | | | | |

Таблиця 3. Коефіцієнт кореляції міді з іншими елементами в червоноколірних пісковиках фації заплав

| Кореляція | | Елементи | | | | | | | | | | | |
|-----------|---|-----------------|-------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------------------|----------------|-------|-------|-------|-------|
| Позитивні | E | Zr | Sb | Mo | Mn | Cr | Sn | Ni | Ba | | | | |
| | | 0,63 | 0,46 | 0,46 | 0,29 | 0,27 | 0,17 | 0,12 | 0,07 | | | | |
| | I | 0,50–0,75 | | 0,25–0,50 | | | | | 0,00–0,25 | | | | |
| Негативні | E | – | | Ti | Be | Nb | V | Pb | Yb | Sc | Y | Ga | Co |
| | | – | | –0,39 | –0,36 | –0,35 | –0,33 | –0,27 | –0,17 | –0,15 | –0,13 | –0,01 | –0,01 |
| | I | –0,50 ... –0,75 | | –0,25 ... –0,50 | | | | | 0,00 ... –0,25 | | | | |
| | – | | Ti, Be, Nb, V, Pb | | | | | Yb, Sc, Y, Ga, Co | | | | | |

Таблиця 4. Коефіцієнт кореляції міді з іншими елементами в зелених та зелено-сірих пісковиках (оглесних)

| Кореляція | | Елементи | | | | | | | | | | | |
|-----------|---|-----------------|------|--------|-----------------|------|-------|------|-------------------|----------------|-------|-------|-------|
| Позитивні | E | Mo | Ba | Sn | Yb | Ag | Ti | Zr | Sc | Y | Sb | Nb | Mn |
| | | 0,72 | 0,66 | 0,53 | 0,48 | 0,43 | 0,40 | 0,32 | 0,23 | 0,16 | 0,12 | 0,09 | 0,05 |
| | I | 0,50–0,75 | | | 0,25–0,50 | | | | | 0,00–0,25 | | | |
| Негативні | E | – | | | Ga | | Pb | | V | Ni | Co | Cr | Be |
| | | – | | | –0,35 | | –0,30 | | –0,06 | –0,06 | –0,06 | –0,05 | –0,04 |
| | I | –0,50 ... –0,75 | | | –0,25 ... –0,50 | | | | | 0,00 ... –0,25 | | | |
| | – | | | Ga, Pb | | | | | V, Ni, Co, Cr, Be | | | | |

У мідистих сіроколірних піщаних відкладах (переважно руслових), збагачених вуглефікованою органічною речовиною, встановлено статистично значущий ПКЗ Cu з Ag (щільний) та з Pb, V, Ni (доволі щільний), слабкі ПКЗ – з Yb, Y, Co, Ti, Cr, дуже слабкий ПКЗ – з Ga; дуже слабкий НКЗ – з Mo, Zr, Be, Nb та слабкий НКЗ – з Sb, Sn, Ba, Mn (табл. 5).

У сіроколірних алеволітах та породах змішаного складу встановлено лише слабкий ПКЗ Cu з Ag, Sn, Sb та дуже слабкий ПКЗ – з Pb, Ni, Mn, Ba, Yb, Be, Cr, Co; дуже слабкий НКЗ – з V, Mo, Y, Ga, Sc, Zr та слабкий НКЗ – з Ti, Nb (табл. 6).

Щільних та доволі щільних ПКЗ Cu з супутніми елементами в червоноколірних алеволітах

Таблиця 5. Коефіцієнт кореляції міді з іншими елементами в сіроколірних пісковиках мідистих

| Кореляція | | Елементи | | | | | | | | | | | | |
|-----------|---|----------------|----------------|------|------|-------------------|-------|-------|-------|-------|----------------|-------|-------|--|
| Позитивні | E | Ag | Pb | V | Ni | Yb | Y | Co | Ti | Cr | Ga | | | |
| | | 0,84 | 0,64 | 0,52 | 0,51 | 0,44 | 0,44 | 0,38 | 0,31 | 0,26 | 0,17 | | | |
| | I | 0,75 – 1,00 | 0,50–0,75 | | | 0,25–0,50 | | | | | 0,00–0,25 | | | |
| Негативні | E | Ag | Pb, V, Ni | | | Yb, Y, Co, Ti, Cr | | | | | Ga | | | |
| | | – | – | | | Sb | Sn | Ba | Mn | Mo | Zr | Be | Nb | |
| | | – | – | | | –0,43 | –0,30 | –0,28 | –0,25 | –0,20 | –0,11 | –0,14 | –0,07 | |
| Негативні | I | 0,75 ... –1,00 | 0,50 ... –0,75 | | | 0,25 ... –0,50 | | | | | 0,00 ... –0,25 | | | |
| | | – | – | | | Sb, Sn, Ba, Mn | | | | | Mo, Zr, Be, Nb | | | |
| | | – | – | | | Sb, Sn, Ba, Mn | | | | | Mo, Zr, Be, Nb | | | |

Таблиця 6. Коефіцієнт кореляції міді з іншими елементами в сіроколірних алевролітах та породах змішаного складу

| Кореляція | | Елементи | | | | | | | | | | | |
|-----------|---|-----------------|-------|-------|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|--|
| Позитивні | E | Ag | Sn | Sb | Pb | Ni | Mn | Ba | Yb | Be | Cr | Co | |
| | | 0,35 | 0,34 | 0,27 | 0,21 | 0,15 | 0,11 | 0,10 | 0,06 | 0,05 | 0,02 | 0,02 | |
| | I | 0,25–0,50 | | | 0,00–0,25 | | | | | | | | |
| Негативні | E | Ag, Sn, Sb | | | Pb, Ni, Mn, Ba, Yb, Be, Cr, Co | | | | | | | | |
| | | Ti | Nb | V | Mo | Y | Ga | Sc | Zr | | | | |
| | | –0,39 | –0,30 | –0,23 | –0,23 | –0,17 | –0,13 | –0,13 | –0,01 | | | | |
| Негативні | I | –0,25 ... –0,50 | | | 0,00 ... –0,25 | | | | | | | | |
| | | Ti, Nb | | | V, Mo, Y, Ga, Sc, Zr | | | | | | | | |
| | | Ti, Nb | | | V, Mo, Y, Ga, Sc, Zr | | | | | | | | |

Таблиця 7. Коефіцієнт кореляції міді з іншими елементами в червоноколірних алевролітах фації заплав

| Кореляція | | Елементи | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|---|-----------------|-------|-------|-------|-----------------------|-------|-------|-------|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Позитивні | E | | | | | Zr | Sb | Ba | Ag | Mo | | | | | |
| | | | | | | 0,44 | 0,31 | 0,31 | 0,21 | 0,01 | | | | | |
| | I | 0,50 –0,75 | | | | 0,25–0,50 | | | | 0,00–0,25 | | | | | |
| Негативні | E | | | | | Zr, Sb, Ba | | | | Ag, Mo | | | | | |
| | | Co | Be | Yb | Mn | Sc | Cr | Ti | Y | Pb | Ga | Nb | Sn | V | Ni |
| | | –0,64 | –0,56 | –0,52 | –0,50 | –0,46 | –0,38 | –0,36 | –0,29 | –0,29 | –0,27 | –0,23 | –0,23 | –0,21 | –0,14 |
| Негативні | I | –0,50 ... –0,75 | | | | –0,25 ... –0,50 | | | | 0,00 ... –0,25 | | | | | |
| | | Co, Be, Yb, Mn | | | | Sc, Cr, Ti, Y, Pb, Ga | | | | Nb, Sn, V, Ni | | | | | |
| | | Co, Be, Yb, Mn | | | | Sc, Cr, Ti, Y, Pb, Ga | | | | Nb, Sn, V, Ni | | | | | |

Таблиця 8. Коефіцієнт кореляції міді з іншими елементами в червоноколірних алевролітах фації озер-стариків

| Кореляція | | Елементи | | | | | | | | | | | |
|-----------|---|-----------------|------|-----------------|------------|------|-----------------------|---------------------------|------|------|------|------|------|
| Позитивні | E | Zr | Sb | Mo | Cr | Ti | Ba | Mn | Ni | Yb | Pb | Y | |
| | | 0,50 | 0,45 | 0,42 | 0,31 | 0,23 | 0,21 | 0,14 | 0,13 | 0,09 | 0,02 | 0,00 | |
| | I | 0,50–0,75 | | 0,25–0,50 | | | 0,00–0,25 | | | | | | |
| Негативні | E | Zr | | | Sb, Mo, Cr | | | Ti, Ba, Mn, Ni, Yb, Pb, Y | | | | | |
| | | – | | | Sc | | | V | Co | Ga | Be | Nb | Sn |
| | | – | | | 0,29 | | | 0,23 | 0,23 | 0,20 | 0,10 | 0,08 | 0,06 |
| Негативні | I | –0,50 ... –0,75 | | –0,25 ... –0,50 | | | 0,00 ... –0,25 | | | | | | |
| | | – | | Sc | | | V, Co, Ga, Be, Nb, Sn | | | | | | |
| | | – | | Sc | | | V, Co, Ga, Be, Nb, Sn | | | | | | |

фації заплав не встановлено (табл. 7). Встановлено лише слабкий ПКЗ Cu з Zr, Sb, Ba та дуже слабкий ПКЗ – з Ag, Mo. З більшістю елементів Cu має НКЗ: з Nb, Sn, V, Ni – дуже слабкий, з Sc, Cr, Ti, Y, Pb, Ga – слабкий, з Co, Be, Yb, Mn – статистично значущий доволі щільний (табл. 7).

У червоноколірних алевролітах фації озер-стариків статистично значущий ПКЗ встановлено між Cu і Zr (доволі щільний), слабкий ПКЗ – Cu з Sb, Mo, Cr (з першими двома елементами встановлено статистично значущі зв'язки), дуже слабкий ПКЗ – з Ti, Ba, Mn, Ni, Yb, Pb, Y; дуже слабкий

Таблиця 9. Коефіцієнт кореляції міді з іншими елементами в сіроколірних аргілітах мідистих

| Кореляція | | Елементи | | | | | | | | | | |
|-----------|---|-----------------|-------------|-----------------|--------------|-----------------|-------------------|--------------|--------------|----------------|-------------|------|
| Позитивні | E | Ni | V | Ti | Ag | Yb | Y | Ga | Mn | Sb | Co | Pb |
| | | | 0,82 | 0,80 | 0,72 | 0,58 | 0,53 | 0,41 | 0,39 | 0,38 | 0,36 | 0,30 |
| Негативні | I | 0,75 – 1,00 | | 0,50 – 0,75 | | | 0,25 – 0,50 | | | | 0,00 – 0,25 | |
| | | Ni, V | | Ti, Ag, Yb | | | Y, Ga, Mn, Sb, Co | | | | Pb | |
| Негативні | E | – | | Ba | Zr | Sn | Be | Mo | Nb | Cr | | |
| | | – | | –0,58 | –0,54 | –0,48 | –0,38 | –0,27 | –0,18 | –0,08 | | |
| | I | –0,75 ... –1,00 | | –0,50 ... –0,75 | | –0,25 ... –0,50 | | | | 0,00 ... –0,25 | | |
| | | – | | Ba, Zr | | Sn, Be, Mo | | | | Nb, Cr | | |

НКЗ – з V, Co, Ga, Be, Nb, Sn, слабкий НКЗ – з Sc (табл. 8). Для мідистих сіроколірних аргілітів із підвищеним вмістом вуглефікованої органічної речовини характерна наявність статистично значущих ПКЗ Cu з Ni, V (щільні зв'язки) та доволі щільних ПКЗ з Ti, Ag, Yb (з першими двома елементами мідь має статистично значущі зв'язки). Слабкий ПКЗ Cu встановлено з Y, Ga, Mn, Sb, Co, дуже слабкий ПКЗ – з Pb; НКЗ – з Nb, Cr (дуже слабкий), з Sn, Be, Mo (слабкий), з Ba (статистично значущий зв'язок), Zr – доволі щільний (табл. 9).

Таким чином, на основі аналізу статистичного взаємозв'язку вмісту міді та її елементів-супутників у кожному із виділених у червоноколірно-теригенній формації типів порід різної фаціальної належності встановлено характерні для них асоціації елементів. Дослідження цих елементів уможливило вирішення низки питань, пов'язаних з утворенням рудопроявів типу “мідистих пісковиків”, встановлення закономірності розподілу міді та її елементів-супутників у відкладах формації, визначення основних факторів, що впливали на їх розподіл.

Відомо, що формування геохімічно різнотипних відкладів у седиментаційних басейнах значною мірою залежить від форм міграції елементів, які мобілізувалися з осадового матеріалу на водозбірних територіях. Одним із найбільш дієвих факторів мобілізації осадового матеріалу, в тому числі міді та інших елементів, на водозбірних територіях, є елювіальний процес, на інтенсивність якого впливали тектонічний та кліматичний фактори.

В області живлення дністровського палеобасейну, а це південно-західна країна Східноєвропейської платформи, тектонічний режим був пасивним, на відміну від активного тектонічного режиму в області седиментації (формація утворювалася в компенсаційному пришовному Боянецькому прогині). Амплітуди епейрогенічних коливань земної кори в цій частині платформи були незначними. Незначні підняття змінювалися періодами спокою, що призвело до формування в

області живлення помірно розчленованої слабонахиленої підвищеної рівнини.

Вихідним осадовим матеріалом у дністровській частині були відклади південно-західної країни Східноєвропейської платформи, переважно карбонатно-теригенної формації тіверської серії нижнього девону. Тривале субаеральне вивітрювання цих відкладів відбулось в умовах доволі високої температури і достатнього зволоження (в гумідній зоні). У цих кліматичних умовах, в поєднанні зі сприятливим тектонічним режимом в області живлення, процеси інтенсивного хімічного вивітрювання переважали. Такі фізико-хімічні процеси вивітрювання створили передумови для первинної фонові мобілізації і сингенетичної міграції різних мікроелементів.

Відповідно до характеру вивітрювання в області зносу, основними формами знаходження мікроелементів в зоні вивітрювання були акцесорні мінерали та ізоморфна домішка в різних мінералах (це основна форма знаходження міді – зіставлено з даними К.І. Литовченко та С.В. Нечаєва, які досліджували форми знаходження міді в породах польської серії рифея). Окрім того, вивільнені в результаті руйнування кристалічної ґратки первинних мінералів мікроелементи мігрували в зоні гіпергенезу переважно у вигляді адсорбованих іонів (сорбентами слугували глинисті мінерали, карбонати та гідроксиди Fe, Mn, різноманітні природні органічні речовини), простих або комплексних іонів, у формі рухомих легко- та важкорозчинних солей, металоорганічних сполук, у вигляді колоїдів і псевдоколоїдів [4, 5].

Подальша мобілізація, міграція і концентрація (розсіювання) міді та інших елементів були пов'язані з розмивом і перевідкладенням продуктів елювію тимчасовими і постійними текучими водами (останні – це рівнинні палеоріки з доволі повільною течією). Гідродинамічний режим текучих вод на різних ділянках річкових палеосистем визначав зони з різним переміщенням водних мас.

Основна частина уламкового осадового матеріалу переносилась у завислому стані та у вигляді волочених наносів. Співвідношення між завислою речовиною та волоченими наносами змінювалось. Основна частина завису (до 80 % сучасного річкового стоку, за даними О.П. Лісциної [6]) припадала на періоди найбільш значних повеней. Уміст розчиненої речовини не залишався постійним.

До кінцевого басейну стоку доходив не весь осадовий матеріал. Є припущення, що половина завислої речовини осаджувалась у річкових системах [6]. При цьому зменшення кількості завислого матеріалу відбувалося за рахунок найбільш грубої його частини. Більша частина тонкозернистого завису, найбільш збагаченого реакційноздатними формами хімічних елементів, істинні та колоїдні розчини проходили гирлові ділянки рік і потрапляли до кінцевої водойми стоку.

Волочені наноси, до складу яких входив крупнозернистий матеріал, осаджувалися у пристрижневій частині русел палеорік, середньо- та дрібнозернистий – у прирусловій відміліні (це зона стійкого накопичення піщаного алювію), дрібнозернистий – у зоні прируслових валів.

Основна форма знаходження елементів, у тому числі міді, у волочених наносах, пов'язана з вузлами кристалічних ґраток, які можуть бути зайняті як безпосередньо головними елементами мінералу, так і ізоморфними домішками в них. Концентрація елементів з такою формою знаходження у волочених наносах пов'язана з природним шліховим процесом, коли наноси збагачувалися акцесорними мінералами у результаті гідродинамічного сортування осадового матеріалу в руслах палеорік у процесі седиментогенезу. Переважна частина завису осаджувалась в заплавах та озерах-стариках, незначна – в прирусловій відміліні палеорусел та в зоні формування прируслових валів після повені під час значного падіння швидкості води.

Завис склали тонкозернисті уламки мінералів, глинисті мінерали, гідроксиди заліза та мангану, органічна речовина та карбонати.

Встановлено [2, 6], що більшість елементів у річковому стоці переноситься переважно у завислій формі. Відомо, що форми знаходження елементів, які переносяться річками у завислому стані, надзвичайно різноманітні. Елементи мігрують у складі уламкового матеріалу, де входять до кристалічної ґратки мінералів. Глиниста складова завису частково містить мікроелементи у своєму складі та в поглинальному комплексі в

обмінному стані (поглинені іони). Зазначимо, що гідроксиди заліза та марганцю також сорбують іони з водного середовища. Кількість елементів, сорбованих гідроксидами цих металів, різна і підвищується в ряду: V Cr Ga Ni Co Pb – Cu [6]. При цьому, у складі гідроксидів Fe і Mn у зависі знаходиться до 50–60 % валового вмісту Ni, Co, 70–80 % – Pb, Cu.

Органічна речовина в зависі активно впливала на геохімічні процеси, які відбувалися у поверхневих водах – розчинення уламкового матеріалу завису, сорбція елементів (поглинені іони) та інші реакції з органічними речовинами в процесах концентрації (розсіювання) тих чи інших мікроелементів, що визначило відповідні форми знаходження останніх (вільні іони, поглинені іони, металоорганічні копмлекси).

Більшості елементів у зависах притаманне зростання їх концентрацій у ряду алеврити – крупні пеліти – тонкі пеліти: Fe, P, Cu, Ni, Co, Zn, Pb, N, Ca, Mo, Mn, Cr, V; для Ti і Zr такої закономірності не виявлено. Переважною формою переносу річками деяких мікроелементів є механічний завис: понад 99 % – для Ti та Fe і більше 90 % – для Pb, V, Zr, Cr, Mn, Cu [6].

У розчинному стані річкові води несуть основну частину, перш за все, карбонатів і органічної речовини. Наявність органічної речовини збільшує міграційну здатність багатьох елементів.

Форми знаходження елементів, що переносяться річками у розчиненому стані, є також різними. Це прості катіонні та аніонні форми (складають доволі малу частину), колоїди, комплексні сполуки з неорганічними та органічними комплексоутворювальними сполуками; враховуючи перевагу гідрокарбонатів у річковій воді, найбільш вірогідні також комплекси металів з іонами HCO_3^- , та CO_3^{2-} . Особливо значною є комплексоутворювальна роль органічної речовини для Fe, Mn, Cu.

Дослідження О.П. Лісциної показали, що частина Pb, V, Zr, Mn, Cr, Ni мігрує в у розчинній формі (десь біля 10 % від кількості цих металів у загальному стоці); для Co, Zn, Cu частка у загальному стоці менше 20 %; Mo, U – 70–80 %.

Загальна картина взаємодії між міддю та її елементами-супутниками у відкладах червоноколірно-теригенної формації складна (табл. 1–9). Аналіз кореляційних зв'язків міді з певними елементами в різних генетичних типах порід свідчить про перевагу випадкових зв'язків між ними внаслідок багаторазового перевідкладення осадового матеріалу в річкових палеосистемах. Причиною

цього є нестабільність палеорусел, обумовлена переважанням палеорусел теригенним матеріалом та нестійкістю бортів палеодолин на різних стадіях розвитку річок.

При цьому, міра зв'язку міді з основною частиною літофільних елементів (Yb, Y, Zr, Sc, Ti, Cr, Nb, V) закономірно зменшується у ряду пісковики – алевроліти – аргіліти (табл. 10). Основною формою міграції цієї групи літофільних елементів є переважно механічний перенос. У палеоосадах ці елементи накопичувалися на механічних бар'єрах у вигляді власних акцесорних мінералів та ізоморфної домішки в них через зміну енергійної механічної їх міграції більш спокійною. Відповідно, міграція та концентрація переважної частини літофільних елементів залежала, головним чином, від форм їх міграції та гідродинамічного режиму палеорік.

В окремих випадках ця закономірність у зміні міри зв'язку міді з певними літофільними елементами була порушена. У відкладах, сформованих у заплавах та озерах-стариках (зони спокійних течій), а це збагачені гідроксидами заліза (вміст Fe_2O_3 досягає 4,56 %) червоноколірні пісковики, алевроліти та аргіліти, дещо збільшена міра зв'язку Cu з Zr. Це свідчить про те, що деяка частина Zr мігрувала в річкових палеоводах у механічному тонкому зависі у вигляді катіонів, сорбованих гідроксидами заліза, які осаджувались на механічному бар'єрі переважно у заплавах та озерах-стариках. Також дещо збільшена міра зв'язку Cu з Yb та Y в мідистих пісковиках та аргілітах, що може вказувати на можливу участь органічної речовини в їх накопиченні. Значущі КЗ встановлено між Cu та Ti в мідистих аргілітах. Можливо, носіями деякої частини Ti були глинисті частинки, де Ti у вигляді колоїдального двооксиду накопичувався в глинистій речовині ще в корі вивітрювання.

Відклади формації збіднені на марганець, який належить до літофільних елементів: вміст MnO коливається від 0,02 до 0,26 %. Це спричинене його активною геохімічною міграцією. В річкових водах Mn мігрував у складі механічного тонкого завису (переважна форма міграції) у вигляді золь та коагульованих згустків гідроксидів, адсорбованих катіонів, а також у формі розчину. Встановлено лише НКЗ (переважно) та дуже слабкий ПКЗ Cu з Mn (табл. 10). Оглеєні відклади формації також збіднені на марганець, оскільки на стадії діагенезу Mn в палеоосадах переходив у дво-валентну форму, яка легко розчиняється, стає рухливою і мігрує, збіднюючи, таким чином, оглеєні

відклади [4]. КК Cu з Mn в оглеєних пісковиках становить лише 0,05.

Відклади формації також збіднені на інший літофільний елемент – V. Це досить рухомий у річкових водах елемент і більша його частина мігрує у вигляді істинних і колоїдних розчинів, менша – у складі механічного тонкого завису у вигляді адсорбованих органічною речовиною катіонів. Це підтверджують дані кореляційного аналізу: щільний ПКЗ Cu з V встановлено лише в мідистих аргілітах, доволі щільний ПКЗ – в мідистих пісковиках, в інших відкладах різної фаціальності належності – тільки НКЗ. Таким чином, концентрація V в алювіальних палеоосадах контролювалася, переважно, органічною речовиною.

Характерним для порід формації є понижений вміст Ba, який також входить до літофільної групи. У міграції Ba важливу роль відігравали істинні та колоїдні розчини, частина цього елементу була сорбована органічною речовиною, глинами і, особливо, гідроксидами Mn. Тому цей елемент виносився за межі річкових систем. За даними кореляційного аналізу, у відкладах формації Cu з Ba має дуже слабкий ПКЗ та НКЗ (табл. 10). Збільшення міри зв'язку Cu з Ba встановлено тільки в інтенсивно оглеєних пісковиках, де КК – 0,66. Такі відносини Cu з Ba обумовлені процесами, які відбувалися під час оглеєння палеоосадів у дністерському палеобасейні. Роль оглеєння в міграції і концентрації елементів, у тому числі Cu і Ba, не з'ясована. Відомо, що для глеєвих вод характерний підвищений вміст Cu та Ba, і що процесу оглеєння притаманна колоїдна міграція металів, у тому числі міді [4]. Загалом, понижений вміст Ba у відкладах формації вказує на низький вміст сульфатіона в водах палеорік і відповідно – на прісноводний характер дністерського континентального палеобасейну.

Сидерофільні елементи – Mo, Co, Ni – є вельми рухомими в річкових водах.

Відомо, що Mo в річкових водах мігрує у складі механічного тонкого завису у вигляді сорбованих глинистою речовиною катіонів та у розчинній формі у вигляді металоорганічних сполук; значна концентрація Mo в біотитах, акцесорних мінералах, особливо в титанових (ільменіт, сфен).

У відкладах формації встановлено лише (за винятком оглеєних пісковиків) слабкий, дуже слабкий ПКЗ та НКЗ Cu з Mo. При цьому, міра зв'язку Cu з Mo закономірно знижується в ряду пісковики – алевроліти – аргіліти. Вірогідно, основною формою знаходження Mo у теригенних відкладах є

Таблиця 10. Коефіцієнт кореляції міді з іншими елементами (жирним шрифтом виділено елементи, які мають з міддю статистично значущі зв'язки та відповідні їм коефіцієнти кореляції) по геохімічних групах

| ЛВ | Геохімічні групи | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|----|------------------|-------------|-------|-------|-------|--------------|--------------|-------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | Халькофільні | | | | | Сидерофільні | | | | Літофільні | | | | | | | | | |
| | Pb | Sn | Sb | Ag | Ga | Mo | Co | Ni | Yb | Zr | Sc | Ti | Cr | Y | Ba | Nb | Be | V | Mn |
| 1 | 0,46 | 0,19 | 0,19 | 0,18 | 0,00 | 0,39 | 0,35 | -0,14 | 0,39 | 0,34 | 0,30 | 0,28 | 0,26 | 0,16 | 0,15 | 0,07 | 0,03 | -0,13 | -0,1 |
| 2 | Sb | Ag | Ga | Sn | Pb | Mo | Co | Ni | Yb | Ba | Be | Sc | Ti | Cr | Zr | Y | V | Mn | Nb |
| | 0,52 | 0,26 | 0,06 | 0,04 | -0,28 | 0,48 | 0,34 | 0,24 | 0,51 | 0,46 | 0,42 | 0,41 | 0,38 | 0,36 | 0,32 | 0,24 | 0,23 | -0,26 | -0,01 |
| 3 | Sb | Sn | Pb | Ga | | Mo | Ni | Co | Zr | Mn | Cr | Ba | Ti | Be | Nb | V | Yb | Sc | Y |
| | 0,46 | 0,17 | -0,27 | -0,01 | | 0,46 | 0,12 | -0,01 | 0,63 | 0,29 | 0,27 | 0,07 | -0,39 | -0,36 | -0,35 | -0,33 | -0,17 | -0,15 | -0,13 |
| 4 | Sn | Ag | Sb | Ga | Pb | Mo | Ni | Co | Ba | Yb | Ti | Zr | Sc | Y | Nb | Mn | V | Cr | Be |
| | 0,53 | 0,43 | 0,12 | -0,35 | -0,3 | 0,72 | -0,06 | -0,06 | 0,66 | 0,48 | 0,40 | 0,32 | 0,23 | 0,16 | 0,09 | 0,05 | -0,06 | -0,05 | -0,04 |
| 5 | Ag | Pb | Ga | Sb | Sn | Ni | Co | Mo | V | Yb | Y | Ti | Cr | Ba | Mn | Zr | Be | Nb | |
| | 0,84 | 0,64 | 0,17 | -0,43 | -0,3 | 0,51 | 0,38 | -0,2 | 0,52 | 0,44 | 0,44 | 0,31 | 0,26 | -0,28 | -0,25 | -0,14 | -0,11 | -0,07 | |
| 6 | Ag | Sn | Sb | Pb | Ga | Ni | Co | Mo | Mn | Ba | Yb | Be | Cr | Ti | Nb | V | Y | Sc | Zr |
| | 0,35 | 0,34 | 0,27 | 0,21 | -0,13 | 0,15 | 0,02 | -0,23 | 0,11 | 0,10 | 0,06 | 0,05 | 0,02 | -0,39 | -0,30 | -0,23 | -0,17 | -0,13 | -0,01 |
| 7 | Sb | Ag | Pb | Ga | Sn | Mo | Co | Ni | Zr | Be | Yb | Mn | Sc | Cr | Ti | Y | Nb | V | |
| | 0,44 | 0,21 | -0,29 | -0,27 | -0,23 | 0,01 | -0,64 | -0,14 | 0,44 | -0,56 | -0,52 | -0,50 | -0,46 | -0,38 | -0,36 | -0,29 | -0,23 | -0,21 | |
| 8 | Sb | Pb | Ga | Sn | | Mo | Ni | Co | Zr | Cr | Ti | Ba | Mn | Yb | Y | Sc | V | Be | Nb |
| | 0,45 | 0,02 | -0,20 | -0,06 | | 0,42 | 0,13 | -0,23 | 0,50 | 0,31 | 0,23 | 0,21 | 0,14 | 0,09 | 0,00 | -0,29 | -0,23 | -0,1 | -0,08 |
| 9 | Ag | Ga | Sb | Pb | Sn | Ni | Co | Mo | V | Ti | Yb | Y | Mn | Ba | Zr | Be | Nb | Cr | |
| | 0,58 | 0,39 | 0,36 | 0,07 | -0,48 | 0,82 | 0,30 | -0,27 | 0,80 | 0,72 | 0,53 | 0,41 | 0,38 | -0,58 | -0,54 | -0,38 | -0,18 | -0,08 | |

Примітка. ЛВ – літологічні відміни різної фаціальної приналежності: 1 – пісковики сіроколірні руслової фації; 2 – пісковики червоноколірні руслової фації; 3 – пісковики червоноколірні фації заплав; 4 – пісковики зелені та зелено-сірі (оглеєні); 5 – пісковики сіроколірні мідисті; 6 – алевроліти та породи змішаного складу сіроколірні; 7 – алевроліти червоноколірні фації заплав; 8 – алевроліти червоноколірні фації озер-стариків; 9 – аргіліти сіроколірні мідисті.

ізоморфна домішка переважно в акцесорних мінералах, тому відмінність у мірах зв'язку Cu з Mo в пісковиках, алевролітах та аргілітах пов'язана з тим, що піщані палеосади були більш збагачені на акцесорні мінерали, ніж алеврити та пеліти.

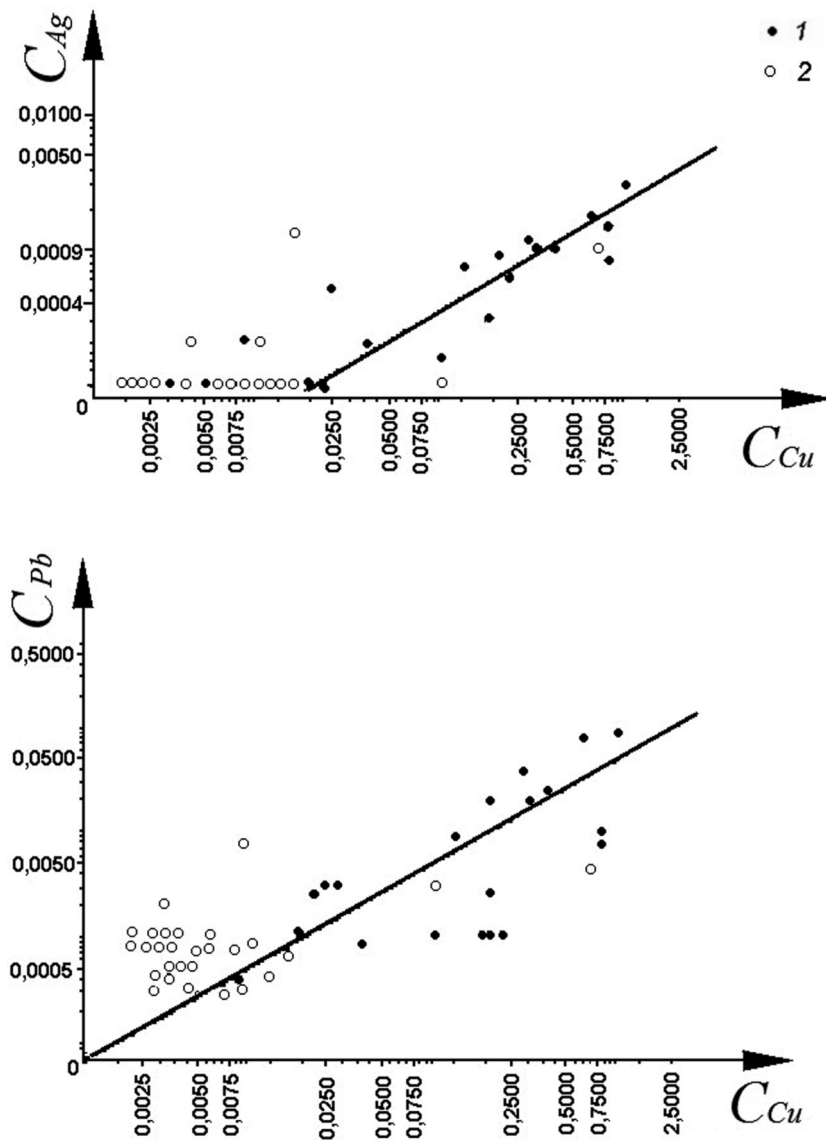
Доволі щільний ПКЗ Cu з Mo встановлено лише в оглеєних пісковиках. Цей взаємозв'язок обумовлений процесами, що відбувалися під час оглеєння. Кобальт і нікель входять до складу глинистих та інших мінералів як ізоморфна домішка, наявні в механічному тонкому зависі у вигляді адсорбованих катіонів (сорбенти – гідроксиди Fe і Mn (найбільш активні), глиниста та органічна речовина) та в розчинній формі. Загалом, у відкладах формації встановлено слабкий, дуже слабкий ПКЗ та НКЗ Co з Ni. Це пояснюється активною геохімічною міграцією сидерофільних елементів у річкових водах і, відповідно, активним виносом цих елементів за межі річкових палеосистем.

Щільний ПКЗ Cu з Ni встановлено лише в мідистих аргілітах, доволі щільний ПКЗ – у мідистих пісковиках. У цих відкладах між Cu і Co є лише слабкий ПКЗ. У накопиченні Ni в мідистих

породах основну роль відіграла органічна речовина. Аналіз мір зв'язку Cu з іншими халькофільними елементами – Pb, Sn, Ag, Ga свідчить про неупорядкований тип розподілу цих елементів у відкладах формації (див. табл. 10). Відомо, що Ga у поверхневих водах може перебувати в іонному і молекулярному стані у вигляді різних гідрокомплексів, у тому числі і важкорозчинних, може осаджуватися разом з різними природними сорбентами в широкому інтервалі рН, вірогідна участь у його міграції й органічної речовини.

У пісковиках формації встановлено лише дуже слабкий ПКЗ та НКЗ Cu з Ga, в алевролітах – НКЗ, що, вірогідно, обумовлено активною геохімічною міграцією Ga в річкових водах, і, відповідно, виносом останнього за межі річкових палеосистем. Міра зв'язку Cu з Ga дещо вища в мідистих породах: 0,17 в пісковиках та 0,39 в аргілітах, тобто в процесі накопичення цього елемента певну роль відіграла органічна речовина.

Важлива роль у міграції Sn в річкових водах належить його карбонатним комплексам. Окрім того, Sn сорбується глинистими мінералами, гід-



Розподіл вмісту срібла і свинцю залежно від вмісту міді: 1 – проб з органічною речовиною, 2 – без неї

роксидами Fe і Mn та знаходиться у вигляді ізоморфної домішки в мінералах. У пісковиках різної фаціальної належності встановлений дуже слабкий ПКЗ Cu з Sn, в алевролітах – НКЗ. НКЗ Cu з Sn встановлено в мідистих породах. Такий характер відношення Cu з Sn, найвірогідніше, обумовлено тим, що розчинні карбонатні комплекси Sn виносилися за межі річкових палеосистем, збіднюючи палеосади на цей елемент. В оглеєних пісковиках міра зв'язку Cu з Sn має найвище значення – 0,53 (встановлено доволі щільний ПКЗ). Можливо, в процесі оглеєння Sn сумісно з Cu осаджувалися на відновному глеєвому бар'єрі, коли окисна геохімічна обстановка змінювалася на відновну.

Аналіз мір зв'язку Cu з Sb свідчить про те, що у червоноколірних пісковиках та алевролітах різної фаціальної належності встановлено слабкий

ПКЗ Cu з Sb, статистично значущий доволі щільний ПКЗ – тільки в червоноколірних пісковиках руслової фації; в сіроколірних пісковиках руслової фації та оглеєних – дуже слабкий ПКЗ, у мідистих пісковиках – НКЗ, у мідистих аргілітах – слабкий НКЗ. Ці відношення Cu з Sb обумовлені тим, що Sb (у вигляді гідрооксоаніонів $Sb(OH)^{4-}$ та $Sb(OH)_6$) сорбували гідрооксиди заліза та глиниста речовина, він осаджувався разом з ними із річкової води на механічному бар'єрі.

Переважною формою міграції Pb у річкових водах є механічний тонкий завес (у вигляді сорбованих іонів), у розчинній формі переноситься до 10 % цього елемента від загального стоку [6]. У червоноколірних відкладах формації та в оглеєних породах встановлено НКЗ між Cu та Pb (тільки в алевролітах фації озер-стариків – дуже слабкий ПКЗ (0,02)). Міри зв'язку між Cu та Pb дещо вищі

в сіроколірних переважно руслових відкладах: у них встановлено слабкий ПКЗ Cu з Pb. Статистично значущий доволі щільний ПКЗ Cu з Pb є тільки в сіроколірних мідистих пісковицях, збагачених органічною речовиною. Таким чином, основну роль у концентрації цього металу у відкладах формації відіграла органічна речовина.

Основною формою знаходження срібла є його сполуки з рядом органічних кислот, які легко розчиняються, що впливає на міграцію цього елемента. Накопичення срібла в осадових породах пов'язується з присутністю у них органічної речовини. Це підтверджують дані кореляційного аналізу. У відкладах формації встановлено слабкий та дуже слабкий ПКЗ Cu з Ag. Статистично значущий щільний ПКЗ є лише в мідистих пісковицях, доволі щільний ПКЗ – у мідистих аргілітах. На кінцевий розподіл мікроелементів у відкладах червоноколірно-теригенної формації, окрім умов седиментації, значно впливали процеси діагенезу: дифузія, іонообмінні реакції, сорбція, коагуляція, тиксотропія, синерезис та оглеєння. Особливу роль у накопиченні Cu та її елементів-супутників (Ag, Pb, V, Ni у мідистих пісковицях; Ni, V, Ag – у мідистих аргілітах) відігравав відновний сірководневий геохімічний бар'єр, який на стадії діагенезу виник на межі окиснювального та відновного із сірководнем (там, де накопичувалася значна кількість органічної речовини) середовищ. Ці асоціації елементів – типові для відновного сірководневого геохімічного бар'єру. Підтвердженням цього є побудовані в системі Cu – Ag та Cu – Pb графіки, які показують наявність зв'язку вмісту цих елементів саме для проб з органічною речовиною (рисунок).

Висновки. У загальному плані розподіл та концентрація міді та інших елементів у дністерському континентальному басейні були керовані механічною, хімічною та біогенною седиментацією та перерозподілом на стадії діагенезу та катагенезу.

Форми міграції елементів, що зародилися в ході мобілізації вихідного осадового матеріалу на водозборах, гідродинамічний режим річкових палеосистем, де проходила акумуляція продуктів денудації, фізико-хімічні умови середовищ їх накопичення формували фаціальний геохімічний профіль палеоосадів.

Аналіз геохімічних асоціацій елементів, виділених у відкладах червоноколірно-теригенної формації, дозволяє зробити такі висновки: кожен із виділених генетичних типів порід характеризується своїми геохімічними асоціаціями та кореляційними зв'язками міді з іншими елементами; нестійкість кореляційних зв'язків між ними свідчить про перевагу випадкових зв'язків, що обумовлено багаторазовим перевідкладенням алювіальних палеовідкладів у результаті нестабільності русел палеорік на різних стадіях розвитку річкових палеодолин.

Встановлено суттєвий вплив відновних умов середовища на міграцію та концентрацію елементів, визначено роль відновних бар'єрів в їх концентрації.

Підтверджено, що мідь накопичувалася на відновному сірководневому бар'єрі у ході зміни окиснювально-відновного потенціалу палеоосадів, величина якого визначалася кількістю та якістю захованої в них органічної речовини.

Загалом, на міграцію та концентрацію елементів в алювіальних відкладах червоноколірно-теригенної формації впливала значна кількість чинників, які, з одного боку, сприяли міграції та розсіюванню елементів, з іншого – обумовили їх концентрацію. У результаті маємо складний характер розподілу елементів, у тому числі міді, що вносить певні труднощі в прогноз її концентрації.

Геохімічні дослідження дали змогу встановити особливості розподілу, кореляційні зв'язки міді та її елементів-супутників і відповідні їм геохімічні асоціації елементів у різних типах відкладів, що сформувалися за різних фаціальних умов; з'ясувати типи геохімічних бар'єрів, на яких відбувалася концентрація елементів, дослідити геохімічну специфіку мідних рудопроявів.

Результати досліджень дозволяють реконструювати перебіг геохімічної еволюції міді та її елементів-супутників і становлення мідної рудоносності в ході седименто-, літогенезу нижньодевонської континентальної червоноколірно-теригенної формації Львівського палеозойського прогину, також вони слугують пошуковими критеріями рудоносності формаційної одиниці типу “мідистих пісковиць”.

Список літератури

1. Геотектоника Вольно-Подоліи / Под. ред. И.И. Чебаненко. Киев: Наук. думка, 1990. 244 с.
2. Митропольський О.Ю., Наседкін Є.І., Осокіна Н.П. Екогеохімія Чорного моря. Київ: Академперіодика, 2006. 279 с.
3. Основы гидрогеохимических поисков рудных месторождений / Б.А. Колотов, С.Р. Крайнов, В.З. Рубейкин и др. Москва: Недра, 1983. 199 с.
4. Перельман А.И. Геохимия эпигенетических процессов. Москва: Недра, 1965. 272 с.
5. Перельман А.И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. Москва: Недра, 1972. 288 с.
6. Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд. Москва: Наука, 1975. 344 с.

References

1. Geotectonics of Volyn-Podolia (1990) / Ed. I.I. Chebanenko. Kyiv: Naukova dumka. 244 p. (in Russian).
2. Mytropolsky O.Yu., Nasedkin E.I., Osokina N.P. (2006) Ecogeochemistry of the Black Sea. Kyiv. 279 p. (in Ukrainian).
3. Kolotov B.A., Krainov S.R., Rubeikin V.Z. and others (1983). Fundamentals of hydro-geochemical prospecting of ore deposits. Moscow: Nedra. 199 p. (in Russian).
4. Perelman A.I. (1965). Geochemistry of epigenetic processes. Moscow: Nedra. 272 p. (in Russian).
5. Perelman A.I. (1972). Geochemistry of elements in the supergene zone. Moscow: Nedra. 288 p. (in Russian).
6. Problems of lithology and geochemistry of sedimentary rocks and ores. (1975). Moscow: Nauka. 344 p. (in Russian).

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

Інститут геологічних наук НАН України

Геохимические аспекты распределения и концентрации меди и её элементов-спутников в отложениях нижнедевонской континентальной красноцветно-терригенной формации Львовского палеозойского прогиба

На основании корреляционного анализа оценена мера связи меди с другими элементами и установлена тенденция их изменений в разных генетических типах пород формации. Геохимические исследования дали возможность установить особенности распределения меди и её элементов-спутников в отложениях формации, определить основные факторы, влиявшие на это распределение. Установлена ведущая роль восстановительного сероводородного барьера в концентрации меди и её элементов-спутников. Результаты исследований это основа реконструкции геохимической эволюции меди и ее элементов-спутников в ходе седименто-, литогенеза континентальной красноцветно-терригенной формации нижнего девона в пределах Львовского палеозойского прогиба и поисковые критерии медной минерализации типа "медистые песчаники".

Ключевые слова: Львовский палеозойский прогиб, нижний девон, континентальная красноцветно-терригенная формация, медь, химические элементы, геохимия, корреляционный анализ, коэффициент корреляции.

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

Institute of Geological Sciences of the NAS of Ukraine

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

Analysis of trace elements geochemical associations allocated in deposits by red-terrigenous formations leads to the following conclusions: one of the selected genetic rock types characterized by their geochemical associations and correlations of copper and other trace elements; volatility correlations between them show the advantage of random connections, due to repeated redeposition alluvial paleosediments resulting instability paleochannels of rivers at various stages of paleoriver valleys. Founding on the correlation analysis, the relationship measures of copper with other elements are evaluated and the trends of their changes in different genetic types of the rocks of the formation are installed. These geochemical explorations enabled to install the features of copper and its elements-satellites distribution in sediments of the formation and define the main factors, worked upon this distribution. On the final distribution of trace elements in sediments by red-terrigenous formations significant impact than the conditions of sedimentation, have diagenesis processes. The leading part of deoxidizing geochemical barrier formed by sulphuretted hydrogen is determined. Copper in regenerative accumulated hydrogen sulfide barrier by changing the oxidation-reduction potential paleosediments, whose value is determined by the quantity and quality are preserved in organic matter. The research results are the basis for the reconstruction of the geochemical evolution of the elements copper and its satellites in the sedimento-, lithogenesis by red-continental terrigenous lower Devonian formations within the Lviv-Paleozoic Trough as search criteria and copper mineralization of the "cupreous sandstones".

Keywords: Lviv-Paleozoic Trough, the lower Devonian, by red-continental terrigenous formation. copper, chemical elements, geochemistry, correlation analysis, correlation coefficient.

Надійшла 01.09.2016