

УДК 550.42:553.632 (477.8)

**КАЇНІТ ТА ЛАНГБЕЙНІТ ПЕРЕДКАРПАТТЯ:
РАДІОМЕТРИЧНЕ ДАТУВАННЯ ТА УМОВИ УТВОРЕННЯ**

А. Вуйтович^{1,2}, С. Гринів³, П. Білоніжка⁴

¹Польський геологічний інститут, 00-975 м. Варшава, вул. Раковецька, 4

²Лабораторія мас-спектрометрії ІФ УМКС
20-031 Польща, м. Люблін, пл. Кюрі-Склодовської, 1
E-mail: wujek@tytan.umcs.lublin.pl

³Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України та
НАК "Нафтогаз України"; 79053 м. Львів, вул. Наукова, 3а
E-mail: igggk@ah.ipm.lviv.ua

⁴Львівський національний університет імені Івана Франка
79005 м. Львів, вул. Грушевського, 4
E-mail: geomin@geof.franko.lviv.ua

Калій-аргоновим методом визначено радіометричний вік калійно-магнієвих сульфатних мінералів міоценових евапоритових відкладів Передкарпатського прогину. Радіометричний вік лангбейніту змінюється в межах 13,63–14,65 млн років, вік каїніту менший – 7,22–9,90 млн років. Вік вивчених мінералів із різновікових Стебницького (егенбург) та Калуш-Голінського (отнанг?, баден?) родовищ не відрізняється. Утворення цих мінералів пов'язане з постседиментаційними змінами, спричиненими регіональними тектонічними процесами, які відбувалися в міоцені у Передкарпатському прогині.

Ключові слова: калій-аргоновий метод, радіометричний вік, лангбейніт, каїніт, міоцен, Передкарпатський прогин.

Для евапоритових відкладів радіометричне датування дає вік, близький до стратиграфічного, зрідка – лише для тектонічно непорушених розрізів та неперекристалізованих порід [11]. Наприклад, для юрських калійних солей Туркменії в непорушених розрізах з незмінними породами отримані дані відповідають верхньоюрсько-нижньокрейдовому вікові, тоді як аналогічні перекристалізовані породи датовані еоценом [9]. Для непорушених нижньокембрійських відкладів кам'яної солі Сибірської платформи К-Аг датування дає стратиграфічний вік, а для одновікових порід у районі Саянських гір – значно молодший [12]. Соляні мінерали в разі зміни фізико-хімічних умов легко змінюють склад чи перекристалізуються, і отримані значення абсолютного віку відображають час останнього порушення кристалічної ґратки. Тому вік соляних мінералів несе інформацію про хід геохімічних та мінералоутворювальних процесів – час їхнього початку та тривалість.

К-Аг – методом ми вивчали вік лангбейніту та каїніту – головних породоутворювальних калійних мінералів міоценових галогенних відкладів Передкарпаття. Крім того, проаналізовано окремі проби леоніту, шеніту та сингеніту (останні два є мінералами зони звірювання).

ВІК, МЛН.Р	ЕПОХА	Центральний Паратетіс	Передкарпатський прогин
5	ПЛОЦЕН	ДАК	відклади відсутні
	5.3	ПОНТ	
	ПІЗНІЙ МІОЦЕН	ПАНОН	
10	11.0	САРМАТ	Дашавська
	СЕРЕДНІЙ МІОЦЕН	БАДЕН	Косівська
			Тираська
20	16.4	КАРПАТ	Богородчанська
	РАННІЙ МІОЦЕН	ОТНАНГ	Балицька
		ЕГГЕНБУРГ	Стебницька
	ЕГЕР	Воротищенська	

Хроностратиграфія Центрального Паратетису за Ф. Рогльом [21] та схема стратиграфії Передкарпатського прогину за О. С. Вяловим [4].

У Передкарпатському прогині міоценові калієносні відклади наявні лише у Внутрішній зоні, де експлуатуються два родовища калійних солей – Стебницьке і Калуш-Голинське. За мінеральним складом і літологічними особливостями відклади, що їх розробляють на цих родовищах, дуже подібні, хоча належать до різновікових стратиграфічних одиниць і розміщені у різних структурно-тектонічних підзонах прогину. Стебницьке родовище старше за віком, пов'язане з воротищенською світою [8] (егенбург) і розміщене у Бориславсько-Покутській підзоні. Калуш-Голинське родовище молодше, його стратиграфічне положення трактують неоднозначно – відклади, до яких приурочене це родовище, зачисляють до верхньостебницької [8] (отнанг, карпат) чи тираської [5] (баден) світи (див. рисунок). Розміщене воно у Самбірській підзоні. Внутрішня зона має складну покривно-насувну будову, у післяранньосарматський час вона була насунена більш ніж на 15 км на відклади Зовнішньої зони прогину [6].

Лангбейніт та каїніт є головними породоутворювальними мінералами покладів калійних солей Передкарпаття. Лангбейніт звичайно має рожеве чи фіолетово-рожеве забарвлення і є складовою частиною кількох порід. Лангбейнітова порода щільна, масивна, кристалічно-зерниста, інколи з чіткими тетраедрами лангбейніту

(від кількох міліметрів до кількох сантиметрів). Крім лангбейніту, вона містить невелику домішку галіту, полігаліту та глинистого матеріалу. Каїніт-лангбейнітова порода складена переважно лангбейнітом і каїнітом у різних співвідношеннях, з домішкою галіту, полігаліту та глинистого матеріалу, не містить сильвіну та кізериту. Потрібно відрізнити її від групи неоднорідно забарвлених брекчіподібних порід, названих С.В. Ходьковою [15] теж каїніт-лангбейнітовими, які складені лангбейнітом, каїнітом, кізеритом, сильвіном, галітом та глинистим матеріалом у приблизно однакових кількостях – понад 10 %. Породи цієї групи називаємо полімінеральною каїніт-лангбейнітовою породою.

Каїніт звичайно забарвлений у різні відтінки жовтого кольору. Каїнітова порода складена головню каїнітом, галітом та глинистим матеріалом. Чергування шарів, які відрізняються за вмістом цих компонентів, зумовлює шарувату текстуру породи. Каїніт також є складовою частиною каїніт-лангбейнітової та каїніт-лангбейнітової полімінеральної породи, утворює прожилки і гнізда в шарах глини й калійних порід.

Леоніт – мінерал ясно-жовтого забарвлення, макроскопічно не відрізняється від каїніту. Він трапляється у каїнітовій породі та прожилках, де його часто приймають за каїніт.

Шеніт і сингеніт – мінерали зони звірювання покладів калійних солей Передкарпаття. Шеніт утворює водянопрозорі неправильної форми виділення, рідше короткопризматичні кристали розміром до кількох сантиметрів, паралельноволокнистий шеніт утворює прожилки. Сингеніт знаходиться у вигляді прозорих таблитчастих та призматичних кристалів розміром від кількох міліметрів до кількох сантиметрів.

У численних публікаціях висвітлено умови утворення лангбейніту та каїніту, розглянемо головні погляди на їхній генезис.

За В.В. Лобановою [10], лангбейніт і каїніт є седиментаційними мінералами, які утворилися в солеродному басейні.

М.Г. Валяшко [3] вважає, що лангбейніт утворився на стадії раннього діагенезу внаслідок реакції сильвіну й гексагідриту або каїніту й гексагідриту, а каїніт є як седиментаційний, так і ранньодіагенетичний, що виник унаслідок реакції між сильвіном і гексагідритом.

С.В. Ходькова [13, 14] доводить, що лангбейніт є ранньодіагенетичним, а каїніт – вторинним і заміщує інші калійні мінерали.

На думку В.М. Ковалевича [7], головна маса лангбейніту Передкарпаття утворилася на постседиментаційних етапах при підвищених температурі й тиску.

Н.М. Джинорідзе [5] вважає, що лангбейніт утворився на стадії динамотермального метаморфізму в умовах одночасної дії сильного однобічного тектонічного тиску та підвищеної температури. Такі умови були під час утворення насуву Карпат і зон Передкарпаття. Каїніт, на думку Н.М. Джинорідзе, утворився двома способами: при заміщенні лангбейніту чи з кізериту й сильвіну в процесі криптогіпергенезу.

Проаналізовано 30 проб калійних мінералів зі Стебницького та Калуш-Голинського родовищ, серед них лангбейніту – 13, каїніту – 13, леоніту – 2 і по одній пробі сингеніту та шеніту. Лангбейніт відбирали з трьох літологічних різновидів порід: із масивної лангбейнітової породи (вісім проб), лангбейніт-каїнітової породи (дві проби), полімінеральної лангбейніт-каїнітової породи (дві проби) та прошарку глини (одна проба). Зразки каїніту можна розділити на чотири групи:

з шаруватої каїнітової породи (шість проб), каїніт-лангбейнітової породи (дві проби), полімінеральної каїніт-лангбейнітової породи (дві проби), з лінз та прожилків у глині та соленосній брекчії (три проби). Леоніт відбирали з прожилків у соленосній брекчії, а шеніт та сингеніт – з соляної й гіпсо-глинистої шапки.

Зразки калійних солей подрібнювали та просіювали через сито. Фракцію 0,3–0,5 мм розділено на дві частини – для визначення вмісту калію рентгеноспектральним методом та вмісту радіогенного аргону із застосуванням мас-спектрометричного методу зі статичною порожниною.

Вміст калію визначено у Центральній хімічній лабораторії Польського Геологічного інституту із застосуванням спектрометра Philips PW 2400, а радіогенного аргону – у мас-спектрометричній лабораторії Інституту фізики Люблінського університету з використанням внутрішнього стандарту [17] на видозміненому спектрометрі MS-10. Наважку масою близько 50 мг розплавляли в двопорожнинному тиглі екстракційно-очищувальної аргонної лінії. Як еталон використано чистий аргон-38. Вміст атмосферного аргону визначали за вимірюваннями піка аргону-36 у спектрі. Стандартна помилка визначення віку становить <0,15 млн років.

У літературі наведено результати визначення віку калійних мінералів Передкарпаття. Для лангбейніту дослідники наводять результати датування, які змінюються у близьких межах: 14,1 [18], 15,28 та 15,31 [20] та 14,31 млн років [19] для Стебницького родовища і 13,5 млн років [18] – для Калуш-Голинського. Дещо молодший вік – 11,5 млн років [16] – отримано для лангбейніту зі Стебника, однак проба має нижчий вміст калію, і це дозволяє припустити, що був проаналізований не чистий мінерал. Для каїніту із Калуш-Голинського родовища визначено вік 7,8 млн років [18], а для сингеніту – сучасний вік [18].

Отримані нами результати (див. таблицю) змінюються в близьких межах з опублікованими.

Більшість (11) проаналізованих нами проб лангбейніту мають вік у межах 13,63–15,93 млн років. Це проби з лангбейнітової та каїніт-лангбейнітової полімінеральної порід. Дві проби каїніт-лангбейнітової породи дали молодший вік – 5,83 та 9,61 млн років, що потребує пояснення.

Найстарший вік – понад 15 млн років – отримано для трьох проб зі Стебницького родовища (одна проаналізована нами та дві за опублікованими даними [20]). Причиною цього можуть бути незначні релікти діагенетичного лангбейніту або часткове захоплення породою радіогенного аргону, який вивільнився під час перекристалізації. Між віком, отриманим для проб лангбейніту із Стебницького та Калуш-Голинського родовищ, нема суттєвої різниці, хоча за стратиграфічним положенням відклади воротисенської світи, з якими пов'язане Стебницьке родовище, є значно старшими (23,8–18,8 млн років) від відкладів, у яких розміщене Калуш-Голинське, незалежно, чи його зачислювати до верхньостебницької (18,4–17,7 млн років) чи тираської (близько 15,0 млн років) світи.

Наведені вікові межі (див. рисунок) ми відчитали за суміщенням хроностратиграфічної схеми Центрального Паратетису за Ф. Рогльом [21] та схеми стратиграфії Передкарпатського прогину за О.С. Вяловим [4]. Ці дані не претендують на точність, а лише свідчать про різницю віку відкладів, які порівнюємо.

Вік калійних мінералів міоценових евапоритових відкладів
Передкарпатського прогину

Номер зразка	Родовище	Вмісна порода	K, %	$^{40}\text{Ar}_{\text{рад}}$, пмоль/Г	Вік, млн років
Лангбейніт					
2048	Стебницьке	Лангбейнітова	18,46	446,6	13,90
543			18,36	466,2	14,59
143			18,41	457,6	14,28
S1		Соленосна глина	19,13	467,3	14,03
SN		Лангбейніт-каїнітова полімінеральна	18,62	516,7	15,93
SN2			18,39	465,1	14,53
156	Калуш-Голинське	Лангбейнітова	18,34	467,7	14,65
22			16,95	418,1	14,17
K1			18,75	444,9	13,63
1114			19,20	468,7	14,02
AR			18,78	454,1	13,89
LL		Каїніт-лангбейнітова	17,92	299,4	9,61
K2			19,09	193,4	5,83
Каїніт					
79	Стебницьке	Прожилок у соленосній брекчії	17,38	133,8	4,43
14	Калуш-Голинське	Лангбейніт-каїнітова полімінеральна	14,52	186,5	7,39
10-D		Каїніт-лангбейнітова	14,19	218,9	8,87
2024			14,10	175,7	7,22
240		Каїнітова	12,98	164,7	7,30
2210		Соленосна глина	12,84	173,8	7,79
2209		Лангбейніт-каїнітова полімінеральна	12,84	163,9	7,35
2192		Прожилок у соленосній глині	11,25	120,0	6,14
D1		Каїнітова	15,16	252,5	9,58
D2			13,33	221,1	9,54
D3			14,00	181,9	7,48
D4			14,46	248,8	9,90
D5	10,80		170,8	9,10	
Леоніт					
170	Стебницьке	Прожилок у соленосній брекчії	20,02	126,6	3,64
R1			19,55	100,0	2,95
Шеніт					
PK1	Калуш-Голинське	Гіпсо-глиниста шапка	19,85	1,3	0,04
Сингеніт					
SY1	Калуш-Голинське	Гіпсо-глиниста шапка	24,02	2,8	0,07

Отже, лангбейніт обох родовищ був перекристалізований (а частково й утворений) під впливом регіонального підвищення температури, яке, очевидно, було пов'язане з процесами насування Карпат (динамотермальний метаморфізм за Н.М. Джинорідзе [5]). Утворення насуву (тобто його завершення) датоване післяранньо-

сарматським часом [6], однак сам процес переміщення товщі порід починався швидше і був тривалим. Підвищення температури, пов'язане з процесом насувоутворення, зумовлене як стиском глибоких частин земної кори, так і тепломеханічною енергією тектонічних деформацій [5].

Вік, отриманий для каїніту (11 проб), змінюється у межах 7,22–9,90 млн років, каїніт з прожилків у глині чи соленосній брекчії є молодшим – 4,43 та 6,14 млн років. За винятком однієї проби, всі інші були з Калуш-Голинського родовища. Отримані результати віку каїніту підтверджують погляди С.В. Ходькової [13] про його вторинне походження та Н.М. Джинорідзе [5] про утворення каїніту під час криптогіпергенезу. Однак зазначимо, що вторинний каїніт утворювався під впливом захоронених розсолів, без участі поверхневих вод; про це свідчить вміст бромю, типовий для каїніту, що утворився в процесі випаровування морської води [1].

Вік каїніту відчутно молодший від віку лангбейніту. Причиною цього може бути менша стабільність структури каїніту, яка змінюється при температурі, за якої лангбейніт ще стабільний [2]. Отже, ті зміни фізико-хімічних умов, які відбулися в період 7–10 млн років і були причиною виникнення каїніту, не позначилися на лангбейніті.

Обидві проби леоніту, відібрані з прожилків, дали низькі значення віку (4,11 та 5,21 млн років), близькі до віку каїніту з прожилків.

Четвертинний вік сингеніту (0,07 млн років) та шеніту (0,04 млн років) відповідає їхньому гіпергенному генезису.

Радіометричне датування калійних солей підтвердило погляди про значний вплив тектонічних процесів на формування сучасного мінерального складу евапоритових відкладів Передкарпаття.

Вік визначали за фінансової підтримки Комітету наукових досліджень Польщі в рамках проекту 6 PO4D 067 18.

1. Білоніжка П.М. О концентрации брома в каините из калийных месторождений Прикарпатья // Минерал. сб. 1964. № 18. Вып. 2. С. 210–214.
2. Білоніжка П.М. Фазові перетворення каїніту в процесі нагрівання та їхнє геологічне значення // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол. 2001. Вип. 15. С. 77–82.
3. Валяшко М.Г. Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. М., 1962.
4. Вялов О.С. Схема стратиграфии неогеновых отложений западных областей УССР // Палеонтол. сб. 1980. № 17. С. 93–96.
5. Джиноридзе Н.М. Карпатский калиеносный бассейн // Закономерности размещения и критерии поисков калийных солей СССР. Тбилиси, 1980.
6. История геологического развития Украинских Карпат / О.С. Вялов, С.П. Гавура, В.В. Даньш и др. К., 1981.
7. Ковалевич В.М. Физико-химические условия формирования солей Стебникского калийного месторождения. К., 1978.
8. Корневский С.М., Захарова В.М., Шамахов В.А. Миоценовые галогенные формации предгорий Карпат. Л., 1977.
9. Левшин Б.А., Фартуков М.М., Лымарев В.А. Некоторые результаты определения абсолютного возраста калийных солей Гаурдака (Туркменская ССР) // Ли-

- тология и полезные ископаемые. 1975. № 2. С. 108–109.
10. Лобанова В.В. Вопросы петрографии калийных залежей Восточного Предкарпатья // Тр. Всесоюз. НИИ галургии. 1956. Т. 32. С. 164–214.
 11. Сонненфелд П. Рассолы и эвапориты. М., 1988.
 12. Тарасевич С.И., Цахновский М.А., Чечель Э.И. и др. Новые данные по определению абсолютного возраста каменной соли Сибирской платформы // Докл. АН СССР. 1971. Т. 199. № 4. С. 905–908.
 13. Ходькова С.В. О вторичных формах каинита на Стебникском месторождении калийных солей // Литология и полезные ископаемые. 1965. № 6. С. 79–82.
 14. Ходькова С.В. Лангбейнит Предкарпатья и его парагенезисы // Литология и полезные ископаемые. 1968. № 6. С. 73–85.
 15. Ходькова С.В. Минералы и породы Стебникского месторождения калийных солей // Материалы по гидрогеологии и геологической роли подземных вод. Л., 1971. С. 82–91.
 16. Хрущов Д.П., Зайдис П.П. Определение абсолютного возраста пород и минералов соленосных формаций // Осадочные породы и руды. К., 1978. С. 221–227.
 17. Hałas S. Geochronologia izotopowa oparta na rozpadzie promieniotwórczym potasu-40 // Przegl. Geologiczny. 1995. Vol. 43. S. 993–998.
 18. Hałas S., Wójtowicz A., Peryt T.M. K/Ar dates of some Miocene potash salts from Carpathian Foredeep // Acta Geol. Hungarica. 1996. Vol. 39. Suppl. (Isotope Workshop III). P. 64–67.
 19. Leost I., Feraud G., Blanc-Valleron M.M., Rouchy J.M. First absolute dating of Miocene langbeinite evaporites by $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ laser stop-heating: $[\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3]$ Stebnyk mine (Carpathian Foredeep Basin) // Geoph. Res. Lett. 2001. Vol. 28. P. 4347–4350.
 20. Peryt T.M., Hałas S., Koryń S.S. Przynależność stratygraficzna miocénskich soli potasowych zapadliska przedkarpacciego // III Ogólnopolska Sesja Naukowa “Datowanie minerałów i skał”. UMCS, Lublin, 1996. P. 55–56.
 21. Rögl F. Palaeogeographic considerations for Mediterranean and Paratethys seaways (Oligocene to Miocene) // Ann. Naturhist. Mus. Wien (1997). 1998. Vol. 99A. P. 279–310.

**KAINITE AND LANGBEINITE FROM THE CARPATHIAN FOREDEEP:
THE RADIOMETRIC AGE AND ORIGIN**

A. Wójtowicz^{1,2}, S. Hryniv³, P. Bilonizhka⁴

¹Polish Geological Institute, Rakowiecka St. 4, PL-00-975 Warsaw, Poland

² *Mass Spectrometry Laboratory, Institute of Physics, Maria Curie-Skłodowska University; M. Curie-Skłodowskiej Sq. 1, PL-20-031 Lublin, Poland*

E-mail: wujek@tytan.umcs.lublin.pl

³ *Institute of Geology & Geochemistry of Combustible Minerals
Naukova St. 3a, UA – 79053 Lviv, Ukraine*

E-mail: igggk@ah.ipm.lviv.ua

⁴ *Ivan Franko National University of Lviv, Hrushevskogo st. 4, UA – 79005 Lviv, Ukraine*

E-mail: geomin@geof.franko.lviv.ua

The radiometric age of the potassium-magnesium sulphates from Miocene evaporites of the Carpathian Foredeep has been determined by K/Ar method. Radiometric age data of langbeinite (13 specimens) vary from 13.63 to 14.65 Ma; the same data for kainite (13 specimens) turned out to be younger, from 7.22 to 9.90 Ma. The radiometric age of each of these minerals from Stebnyk deposits (Eggenburgian) and Kalush-Holyn (Ottangian? Badenian?) does not show a significant difference. These minerals origin is connected with tectonic events in the history of Carpathian Foredeep geological development.

Key words: argon-40, radiometric dating, langbeinite, kainite, Miocene, Carpathian Foredeep.

Стаття надійшла до редколегії 13.05.2002

Прийнята до друку 19.09.2002