

УДК (550.42:546.34:552.5):551.72](477)

ЛІТІЄВА МІНЕРАЛІЗАЦІЯ У ВЕРХНЬОВЕНДСЬКИХ ВІДКЛАДАХ ПІВДЕННО-ЗАХІДНОЇ ОКРАЇНИ СХІДНОЄВРОПЕЙСЬКОЇ ПЛАТФОРМИ

Т. Сокур

*Інститут геологічних наук НАН України,
вул. О. Гончара, 55б, 01601 Київ, Україна
E-mail: SokurT@ua.fm*

Уперше визначено генезис літєвої мінералізації, локалізованої в ямпільських верствах могилівської світи могилів-подільської серії верхнього венду на південно-західній окраїні Східноєвропейської платформи. На підставі мінералогічного, петрографічного, спектрального, літологічного, геохімічного методів досліджень пісковиків та аргілітів ямпільських верств, які вміщують кукейт, виявлено два способи утворення літєвої мінералізації – ексгаляціями або гідротермами, а також унаслідок надходження матеріалу зруйнованих літій-фтористих гранітів.

Ключові слова: кукейт, літій, осадонагромадження, пісковик, верхній венд, Східноєвропейська платформа, Україна.

Літєву мінералізацію виявлено в процесі геологічного знімання на схилі Українського щита у 1987–1990 рр. Досі більше ніде на території південно-західної окраїні Східноєвропейської платформи (СЄП) у верхньовендських відкладах не зафіксовано настільки високих концентрацій літію.

Досліджували пісковики ямпільських верств могилівської світи могилів-подільської серії верхнього венду. На підставі мінералогічного, петрографічного, спектрального, літологічного, геохімічного методів досліджень ми вперше визначили генезис оригінальної літєвої мінералізації, виявленої в пісковиках.

Могилівську світу виділяють як комплекс відкладів, що є базальними стосовно стратонів, які залягають вище. Цей комплекс загалом представлений грубоуламковими породами – конгломератами, гравелітами, брекчіями, грубозернистими пісковиками, значно менше алевролітів, піщаних алевролітів, дрібнозернистих пісковиків, аргілітів.

У ямпільських верствах, які розташовані всередині могилів-подільської серії, поверхня нижньої межі досить нерівна, має ерозійний характер з кишнями розмиву. Верхня межа звичайно дуже чітка – на її перетині змінюється тип породи, рідше – клас зернистості й текстура пісковиків, а також забарвлення. Площина контакту горизонтальна, прямолінійна.

Ямпільські верстви поділяють на три пачки: нижня – грубозернисті пісковики з прошарками й лінзами гравелітів; середня – більш тонкозернисті породи, часто з прошарками алевролітів або аргілітів, шаруваті горизонтально; верхня – грубозернисті пісковики, іноді гравійні, косошаруваті або горизонтальновеликошаруваті.

У пісковиках зафіксовано аномально високий вміст літію, приурочений до пачок з підвищеною глинистістю, які локалізовані на порівняно невеликій території. Літій пов'язаний з глинистим матеріалом пісковиків – його кількість у глинистій фракції в два–три рази, іноді на порядок перевищує вміст у валовій піщаній пробі. Мінеральний склад такої фракції (0,01 мм) польвошпат-гідрослюдисто-хлоритовий, причому глинистий компонент не перевищує 47 % об'єму. Він представлений гідрослюдою та хлоритом з незначною домішкою каолініту. Порівняння мінерального складу і максимальних значень літію засвідчує приуроченість елемента до максимального об'єму глинистої складової та кількості в ній хлору.

Головним мінеральним носієм літію є літєвий хлорит – кукеїт $\text{LiAl}_4(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$, який визначають рентгенівським аналізом. Він міститься в породі поряд із залізо-магнезіальними хлоритами; у тонкому проростанні з ними та гідрослюдою утворює тонколускуваті агрегати.

Кукеїт – порівняно рідкісний мінерал, шаруватий літєвий алюмосилікат із групи хлоритів. Утворює гнучкі, однак не пружні листочки, гексагональні пластинки, округлі, напівсферичні розетко- й діжкоподібні агрегати, гроно- та червоподібні агрегати, які складаються з радіальних пластин молочно-білого кольору. Мінерал не розчиняється в кислотах навіть під час нагрівання. Це дало змогу виділити літій із загального агрегату хлориту й гідрослюди та визначити його кількість у породі. Його обсяг не перевищує 3 % за загальної кількості хлоритів 2–6 %, обсяг глинистої складової не перевищує 12 %.

Вміст Li в мономінеральних пробах, визначений лазерним мікроспектральним аналізом, дуже високий, – до 6 000 г/т; він перевищує вміст цього елемента в інших мінералах. Крім кукеїту, високий вміст Li зафіксовано у залізо-магнезіальному хлориті та мусковіті. Саме з цими мінералами пов'язаний незначно підвищений (порівняно з кларковим) вміст літію в пісковикових відкладах, що залягають нижче. Зазначимо, що в нижчих за розрізом відкладах високий вміст хлориту в глинистому цементі не приводить до концентрації літію.

Максимальні концентрації літєвої мінералізації приурочені до глинистих, середньо- і дрібнозернистих пісковиків, мінерально та структурно незрілих. Менш значні концентрації визначено в структурно зрілих породах (св. 1 006), де також є кукеїт. Кукеїт простежено у вигляді тонких налипань на кластичних зернах. Він формувався, імовірно, одночасно з нагромадженням осаду.

Джерелом літію, можливо, були ексгалації або низькотемпературні гідротерми. Нагромадження кукеїту в глинистих пісковиках відбувалося, вірогідно, під час диференціації уламкового матеріалу, тому що тонколускуваті агрегати не збереглися б у разі тривалого перенесення та багаторазового перевідкладання. Просторово літєве зруденіння приурочене до ділянок підняття ольчедаївського та ломозівського часів. Імовірно, прояв ексгалацій або гідротерм пов'язаний з геодинамічними процесами, що відбувалися в Подільській тектонічній зоні.

Можливий ще один варіант процесу накопичення літію в ямпільських пісковиках. Набір мінералів у відкладах побічно свідчить про те, що в межах Подільської зони розломів літій та літєві мінерали могли вилуговуватися гідротермальними водами з літій-фтористих рідкіснометалевих гранітів. Унаслідок взаємодії з породою морська вода вимивала первинні мінерали, і вони легко переміщалися на певні відстані. Літій добре мігрує в кислих водах за окисних та глейових умов і випадає в осад за низьких значень температури на лужному бар'єрі (Fe, Ca, Mg, Mn, Sr, V, Cr, Cu, Ni, Co, Pb, Cd),

де його можуть поглинати глинисті мінерали. Бар'єром для осадження літію в цьому випадку могли би бути Fe, Ca, Mg, а також Pb, який фіксують у вигляді галеніту.

Головні відмінні риси складу літій-фтористих гранітів – підвищений вміст SiO_2 (у ямпільських відкладах – 76,5–93,6 %, у ломозівських пісковиках, що залягають нижче, – 53,0–79,0 %, у лядівських, які розташовані вище, – 59,4–78,0 %), Al_2O_3 , збагаченість літієм і фтором. Згідно з [1], фтор сконцентрований у фторопатиті, що трапляється у вигляді цементу заміщення в ямпільських пісковиках. Розподіл фтору в різних типах пісковиків тісно пов'язаний з їхньою мінеральною складовою. Вміст фтору в ямпільських кварцових пісковиках коливається від 0,005 до 0,20 %. У цьому випадку фтор розподілений у теригенному матеріалі та в аутигенних мінералах цементу (слюдах, апатиті, флюориті) [1].

Для з'ясування умов утворення літійової мінералізації розглянемо мінералогічні, петрографічні, геохімічні особливості вмісних порід та їхні геодинамічні умови нагромадження.

Пісковики в складі ямпільських верств представлені всіма класами зернистості з переважанням грубозернистих різновидів. Форма уламків різноманітна, часто простежують змішування округлого та кутастого кластичного матеріалу. Структурно зрілі або близькі до них породи фіксують у кожному вивченому розрізі, звичайно вони приурочені до нижньої та середньої частини розрізу. За складом уламки подібні до наявних у породах, що залягають нижче: кварц (50–97 %), моно- і полікристалічний, зрідка з гранулітовою структурою, польові шпати (50 %), серед яких переважають, за невеликим винятком, калієві. Їхні уламки звичайно інтенсивно змінені – серицитизовані, пелітизовані, карбонатизовані, часто з кородованими краями, зрідка трапляються незмінені польові шпати. Постійно наявні пластинчасті кластичні зерна (до 5 %) – слюди: гідратовані, опацизовані зелені і бурий біотит, мусковіт, також польові шпати, пластинки хлориту, поодинокі зерна глауконіту. В окремих прошаках фіксують уламки порід (до 5 %), головно гранітоїдів, трапляються поодинокі уламки змінених ефузивних порід, аргілітів, девітрифікованого вулканічного скла, зерна циркону, турмаліну, піроксену, рудного мінералу.

За кількісним співвідношенням основних компонентів ямпільські пісковики належать до кварц-польовошпатових і екстракварцових. Вони утворюють безперервний ряд від мінералогічно незрілих до зрілих порід, причому мінеральна зрілість не завжди збігається зі структурною.

Аргіліти ямпільських відкладів трапляються у вигляді листуватих прошарків, іноді потужністю до 20 мм. У них міститься до 20 % біотиту – зеленого, бурувато- й темно-зеленого. Мінеральна складова аргілітів представлена каолінітом, гідрослюдою та тонкодисперсним кварцом з домішкою хлориту й польового шпату [3].

Умови утворення ямпільських відкладів були стабільніші, ніж підстильних порід. Відклади нагромаджувалися за мілководних морських умов у разі короткочасного розширення басейну, а надалі – за стабільніших умов. Це супроводжувалося деяким поживленням ерозійної діяльності на прилеглих територіях, що зумовило надходження великої кількості уламкового матеріалу в басейн осадонагромадження. У тричленній будові ямпільських верств фіксують поступовий наступ морського басейну на початку ямпільського часу, інтенсивну хвильову діяльність у прибережній зоні, коли сформувалися косошаруваті та грубоуламкові породи. Можливо, що на цій території в цей час були пляжні умови, за яких відбувалося сортування та переробка кластичного матеріалу. У

середньоямпільський час тривало поступове поглиблення й, імовірно, розширення басейну, на значній відстані від берега відклалися порівняно дрібнозернисті незрілі пісковики зі значною домішкою глинистого матеріалу. Тонка горизонтально-хвиляста шаруватість порід засвідчує, що швидкість руху води була невеликою. Імовірно, глибина басейну, де формувалися осади, була не менше глибини хвильового впливу, тобто близько 20 м. Саме за таких умов незначного переміщення й диференціації кластичного матеріалу літєві мінерали могли концентруватися в незрілих глинистих пісковиках.

У пізньоямпільський час басейн обмілів, до глибини 20 м відновилися первинні умови та інтенсивна хвильова діяльність. Однак такі умови були не всюди. Обміління та деградація морського басейну на дослідженій території стали, мабуть, наслідком привнесення великої кількості грубоуламкового матеріалу. До центральних районів вивченої території (басейн рік Жван, Бахтинка та ін.) потоки грубокластичного матеріалу, імовірно, не доходили через віддаленість від берега, вони зберігалися за умов, близьких до середньоямпільських. На відміну від ольчедаївського та ломозівського часів, у ямпільський час басейн осадонагромадження пройшов закінчений цикл розвитку від мілководного, що розширювався, до глибшого і потім знову до мілководного, що звужувався, тобто був трансгресивно-регресивним.

Для дослідження геохімічних особливостей пісковиків та аргілітів ямпільських верств використовували низку петрохімічних модулів, що характеризують особливості умов осадонагромадження й диференціацію матеріалу [4].

Зрілість осадів, що надходили в басейн седиментації, оцінювали за допомогою гідролізатного модуля (ГМ), що є показником двох найважливіших гіпергенних процесів – вилуговування та гідролізу: $ГМ = (TiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3 + FeO + MnO) : SiO_2$. За значенням ГМ пісковики ямпільських верств належать до гіпо-, нормо- і суперсіалітів, тоді як аргіліти – до гіперсіалітів і нормогідролізатів. Алюмокременистий модуль (АМ) використовують як показник інтенсивності процесів осадової диференціації речовини: $АМ = Al_2O_3 : SiO_2$. За значенням АМ і пісковики, і аргіліти є гіпо-суперглиноземистими. Лужний модуль (ЛМ = $Na_2O : K_2O$) характеризує інтенсивність процесів хімічного звірювання в зоні розмивання. Породи ямпільських верств, згідно з лужним модулем, належать до гіпонатрових. Модуль нормованої лужності (МНЛ) містить інформацію про співвідношення двох головних типів лужних алюмосилікатів: польових шпатів і слюд (МНЛ = $(Na_2O + K_2O) : Al_2O_3$). Значення МНЛ аргілітів ямпільських верств набагато нижчі, порівняно з підстильними аргілітами [3]. Це свідчить про переважання в породі монтморилоніту, каолініту, хлориту і слюд, що дає змогу характеризувати аргіліти як гіполужні породи. На відміну від аргілітів, у пісковиках значення МНЛ підвищені в декілька разів, що свідчить про високий вміст калієвого польового шпату; пісковики гіперлужні. Титановий модуль (ТМ = $TiO_2 : Al_2O_3$) є важливим геохімічним показником гіпергенних процесів. Для порід ямпільських верств зафіксовано високі значення ТМ, тому їх можна характеризувати як супертитаністи. Це пояснюють наявністю у відкладах туфогенного матеріалу. Залізний модуль (ЗМ) виражає співвідношення між залізистими та глиноземистими продуктами гідролізу: $ЗМ = (Fe_2O_3 + FeO + MnO) : (TiO_2 + Al_2O_3)$. Згідно зі значеннями ЗМ, породи ямпільських відкладів є нормозалізними.

Геодинамічні умови утворення ямпільських пісковиків розглянуто в праці [2]. Зазначимо, що на діаграмі в координатах $SiO_2-(K_2O:Na_2O)$, запропонованій у [5], позиційні точки складу пісковиків потрапляють у поле як активних, так і пасивних континентальних країн. Такі геодинамічні умови сприяли формуванню петрохімічно незрілих порід,

а також постачанню в басейн осадонагромадження високозрілих порід, що узгоджується з аналізом абсолютних значень алюмокременистого та гідролізатного модулів.

З урахуванням специфічності палеотектонічних, геохімічних, фаціальних та інших умов утворення ямпільських відкладів можна виділити щонайменше два джерела надходження літію в басейн осадонагромадження, тим більше можна говорити про різний генезис цієї мінералізації. У разі появи літійового зруденіння завдяки ексгаляціям чітко простежується аутигенний характер утворень. Розглядаючи варіант надходження матеріалу зі зруйнованих літій-фтористих гранітів, можна припускати діагенетичну природу літійової мінералізації.

Висловлюємо щирю подяку кандидату геолого-мінералогічних наук Людмилі Володимирівні Коренчук за надані нам матеріали рентгенівського фазового аналізу мономінеральних проб, які вміщують літій, та хімічного аналізу (полуменева фотометрія) пісковиків ямпільських верств.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Жовинский Э. Я. Геохимия фтора в осадочных формациях юго-запада Восточно-Европейской платформы / Э. Я. Жовинский. – Киев : Наук. думка, 1979. – 200 с.
2. Сокур Т. М. Петрохимическая характеристика и геодинамическая обстановка формирования песчаников верхнего венда юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы / Т. М. Сокур // Геол. журн. – 2008. – № 1. – С. 63–71.
3. Сокур Т. М. Литологические и геохимические особенности аргиллитов верхнего венда и нижнего кембрия юго-западной окраины Восточно-Европейской платформы / Т. М. Сокур // Наук. праці ДНТУ. Сер. гірнично-геол. – 2011. – Вип. № 15 (192). – С. 133–140.
4. Юдович Я. Э. Основы литохимии / Я. Э. Юдович, М. П. Кетрис. – СПб. : Наука, 2000. – 479 с.
5. Roser B. D. Determination of tectonic setting of sandstone-mudstone suites using SiO₂ content and K₂O/Na₂O ratio / B. D. Roser, R. J. Korsch // Clays and Clay Minerals. – 1986. – Vol. 94, N 5. – P. 635.

*Стаття: надійшла до редакції 26.03.2012
прийнята до друку 29.05.2012*

LITHIUM MINERALIZATION IN THE UPPER VENDIAN ROCKS

OF THE EAST-EUROPEAN PLATFORM SOUTH-WESTERN SLOPE

T. Sokur

*Institute of Geological Sciences of NASU,
55b, Oles' Honchar St., 01601 Kyiv-54, Ukraine
E-mail: SokurT@ua.fm*

Genesis of lithium mineralization (cookeite) in the Yampol layers (Mohylivska suite, Mohyliv-Podilska series, Upper Vendian, south-western slope of the East-European platform) has been determined for the first time. Two ways of lithium mineralization formation have been proposed on the basis of mineralogical, petrographic, spectral, lithologic, geochemical methods of sandstones and argillites research – by the way of exhalation or hydrotherms, and also by delivery of destroyed Li-F granites material into the basin of sedimentation.

Key words: cookeite, lithium, sedimentation, sandstone, Upper Vendian, East European platform, Ukraine.

ЛИТИЕВАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ В ВЕРХНЕВЕНДСКИХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЮГО-ЗАПАДНОЙ ОКРАИНЫ ВОСТОЧНО-ЕВРОПЕЙСКОЙ ПЛАТФОРМЫ

T. Сокур

*Институт геологических наук НАН Украины,
ул. О. Гончара, 55б, 01601 Киев-54, Украина
E-mail: SokurT@ua.fm*

Впервые определено генезис литиевой минерализации в ямпольских слоях могилёвской свиты могилёв-подольской серии верхнего венда на юго-западной окраине Восточно-Европейской платформы. На основании минералогического, петрографического, спектрального, литологического, геохимического методов исследования песчаников и аргиллитов ямпольских слоев, содержащих кукеит, установлено два пути образования литиевой минерализации – путём эксгаляций или гидротерм, а также путём поступления в бассейн осадконакопления материала разрушенных литий-фтористых гранитов.

Ключевые слова: кукеит, литий, осадконакопление, песчаник, верхний венд, Восточно-Европейская платформа, Украина.