

УДК 549.767

## ВПЛИВ ПОСТСЕДИМЕНТАЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ НА ФОРМУВАННЯ КАРНАЛІТУ В ГАЛОГЕННИХ ВІДКЛАДАХ ПЕРЕДКАРПАТТЯ

П. Білоніжка

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

На підставі аналізу результатів геологічних, мінералогічних, геохімічних та експериментальних досліджень з'ясовано, що поклади калійно-магнієвих солей Передкарпаття в постседиментаційний період зазнали суттєвих змін. Під впливом підвищення температури й тиску на стадії катагенезу відбулася дегідратація кристалогідратів та утворення безводних і маловодних мінералів. Із виділеної води сформувалися розсоли, а з них у зонах розривних порушень утворились карналіт та інші мінерали.

*Ключові слова:* карналіт, термодинамометаморфізм, перетворення кристалогідратів, розривні порушення, джерела соляних розчинів, новоутворення мінералів, Передкарпаття.

У галогенних відкладах Передкарпаття карналіт мало поширений. Найбільші його скупчення у вигляді прошарків, лінз і пластів потужністю до 7,4–17,7 м є в нижній частині покладів калійних солей хлоридного типу в Калуш-Голинському та Стебницькому родовищах. У калійних солях сульфатного типу він наявний як домішка [9, 14, 16]. Вкраплення, гнізда і прожилки карналіту простежено у прошарках глинистої соленосної брекчії близько до контактів пластів калійних солей, а також у прошарках глин усередині пластів. У зонах розривних порушень він утворює прожилки і скупчення різної конфігурації потужністю до 5–9 м.

Карналіт представлений зернистими й волокнистими агрегатами. Його зерна неправильної, зрідка овальної, видовженої форми розміром 0,1–1,5 мм, інколи до 1,0–1,5 см. Під мікроскопом у зернистих агрегатах карналіту видно полісинтетичні двійники, подібні до двійників у плагіоклазах. На думку багатьох дослідників, карналіт у шарах калійних солей має седиментаційне походження, а на стадіях діагенезу–катагенезу перекристалізований.

Геохімічні закономірності формування карналіту в процесі згушення морської води і кристалізації солей описані М.Г. Валяшком та багатьма іншими дослідниками [9]. Водночас фізико-хімічні умови формування вторинного карналіту в зонах розломів мало вивчені. Для пізнання процесів вторинного мінералоутворення Л.Г. Богашова й ін. [7] вивчали порові розчини, видавлені за допомогою прес-форми з глинистої соленосної брекчії (“зубера”) і з роздробленої, перем’ятої глини з дзеркалами ковзання (“мидлярки”). Вологість глин становить 6–20 %, а мінералізація і густина порових розчинів – відповідно, 300–320 г/кг та 1,28–1,29 г/см<sup>3</sup>. За хімічним складом порові розчини з глинистої соленосної брекчії належать до сульфатно-

магнієвого підтипу сульфатного типу, а з роздробленої глини – до хлоридного типу (хлоркальцієві).

Автори [7] вважають, що сульфатно-магнієві та хлоркальцієві розсоли – це захоронені розсоли солеродного басейну, по-різному метаморфізовані під час постседиментаційного періоду в процесі взаємодії з вмісними соленосними глинами.

Вивчено також хімічний склад водних витяжок із соленосних глин (“зубера” і “мидлярки”). Після перерахунку результатів хімічного аналізу витяжок на мінеральний склад з’ясовано, що, крім ангідриту, галіту, сильвіну, карналіту, полігаліту, залишається ще надлишок  $MgCl_2$ , а в деяких пробах –  $MgSO_4$  і  $CaCl_2$  [1].

У разі висихання глин, особливо “мидлярки”, на відкритому повітрі на їхній поверхні з’являються сильно витягнуті спіралеподібні утворення сильвіну й карналіту. Такі утворення М.С. Коробцова [14] назвала “капілярами росту”. Розчини надходили по внутрішньому каналу волосоподібних утворень. Під мікроскопом в імерсійних препаратах (показник заломлення рідини 1,468) контури карналіту зливаються з імерсійною рідиною, і добре видно витягнуті острівки рідких включень уздовж центральної частини спіралей карналіту [1].

Важливу інформацію про фізико-хімічні умови утворення карналіту одержано на підставі вивчення включень у ньому, а також у галіті й сильвіні, з якими він утворює парагенетичні асоціації. У зернах карналіту двофазові включення дуже рідкісні. Лише в окремих видовжених зернах В.М. Ковалевич [13] відшукав двофазові включення (Р+Г), розміщені по зонах росту мінералу з підвищеним тиском. У разі нагрівання включення не гомогенізують. У перекристалізованому галіті з шарів калійних солей розчини включень належать до сульфатно-магнієвого підтипу сульфатного типу, а з глинистої соленосної брекчії – до хлоркальцієвого типу. Температура гомогенізації двофазових включень (Р+Г) у перекристалізованому галіті досягає 100–120 °С. Розчини включень насичені газами, що перебувають під високим тиском.

Досліджено склад мікровключень газів у молочно-білому крупнокристалічному і крупнозернистому сильвіні Стебницького родовища. Їхній хімічний склад такий, %:  $N_2$  – 42,2–39,0;  $CO_2$  – 1,1–19,8;  $H_2$  – 5,8–52,3;  $CH_4$  – 0,5–12,6, а в одній пробі  $O_2$  – 2,8 [13]. За складом і вмістом ці гази не атмосферного походження. У сучасній надземній атмосфері, яка, очевидно, суттєво не відрізняється від атмосфери міоценової епохи, міститься, об. %:  $N_2$  – 78,09;  $O_2$  – 20,98;  $CO_2$  – 0,03. Нема сумніву в тому, що включення газів у сильвіні глибинного, внутрішньоформаційного походження. В індивідуальних включеннях у постседиментаційному сильвіні тиск досягає 280 атм [13].

На жаль, нема безпосередніх даних щодо хімічного складу розчинів і газів у включеннях карналіту. Однак відомо, що газові включення в карналіті теж перебувають під високим тиском. Про це свідчить той факт, що під час відбирання проб карналіту в підземних гірських виробках за допомогою геологічного молотка або свердління його гострим металевим предметом чути скрипіння, а під час розчинення карналіту у воді – потріскування.

Отже, за хімічним складом порові розчини соленосних глин суттєво не відрізняються від розчинів у включеннях з перекристалізованого галіту.

На думку авторів [18, 19], кристалізація карналіту в тектонічних розломах пов’язана з інфільтрацією висококонцентрованих маточних розчинів із вмісних соляних товщ у розривні порушення. На наш погляд, це малоймовірно. У соленосних глинах порові розчини перебувають у специфічному зв’язаному стані. Частко-

во їх утримує замкнутість мікропорожнин, а також вандерваальсові міжмолекулярні сили [17]. Ці розчини витискаються з порід під високим тиском, зокрема, із соленосних глин під тиском 4 000–7 000 атм, і не можуть вільно мігрувати.

Порові розчини соленосних глин впливають на вторинні зміни калійно-магнієвих солей. За даними В.І. Борисенкова [8], на контакті з глинистим матеріалом розвиваються лускувато-волокнисті агрегати каїніту по лангбейніту, зернисті агрегати шеніту по каїніту та ін.

Очевидно, треба шукати інше джерело водних розчинів, з яких утворились карналіт та мінерали, що з ним асоціюють, у зонах розривних порушень.

Для з'ясування цього питання передусім зазначимо, що на будову покладів калійно-магнієвих солей, які залягають у внутрішній зоні Передкарпатського прогину, впливає будова та геологічний розвиток складчастих споруд Карпат. З'ясовано, що простягання шарів калійно-магнієвих солей збігається з простяганням карпатських флішових товщ. Шари солей зім'яті в складки різного порядку, розбиті розломами на окремі блоки і кулісоподібно насунуті одні на одних. Очевидно, ці деформаційні зміни галогенних відкладів відбулися під час насуву Берегової зони Карпат на внутрішню зону Передкарпатського прогину. Це спричинило підвищення температури й тиску в товщі солей і призвело до так званого термодинамометаморфізму [11, 12].

За таких умов багато мінералів калійно-магнієвих солей, особливо тих, що мають кристалізаційну воду, виявились нестійкими. У процесі дегідратації кристалогідратів відбувалося руйнування їхніх кристалічних структур, і з продуктів розпаду утворилися безводні й маловодні мінерали з більшою густиною, стабільні в нових термодинамічних умовах. Унаслідок цих перетворень виділилася значна кількість води.

Серед кристалогідратів, що зазнавали термодинамометаморфізму, найбільший інтерес становить каїніт, який є одним з головних мінералів покладів калійно-магнієвих солей Передкарпаття.

С.Д. Гемп та С.С. Корінь [11] вважають, що перетворення каїніту в процесі підвищення температури й тиску на стадії катагенезу могло відбуватись за двома реакціями: з утворенням кізериту, сильвіну та виділенням води або ж з утворенням лангбейніту, сильвіну і виділенням води +  $MgCl_2$ . У цьому разі розчини переміщалися по системах тріщин у ділянки меншого тиску – зони розломів.

Для вивчення природних фаз перетворення каїніту й інших кристалогідратів за умов підвищення температури ми провели експериментальні дослідження. З'ясовано, що в процесі нагрівання каїніту його кристалічна структура руйнується з виділенням води й утворенням лангбейніту і сильвіну [3].

Під впливом підвищення температури гіпс перетворюється в ангідрит, епсоміт через проміжні водні сульфати магнію – у кізерит [4], астраханіт – спочатку в левеїт, а потім – у вантгофіт [5], шеніт – у леоніт, який, відповідно, перетворюється в лангбейніт і арканіт [6].

Виділена вода, мігруючи в ослаблених зонах, розчиняла солі й перетворювалась у висококонцентровані розчини, з яких у зонах розривних порушень кристалізувались різні за складом вторинні мінерали: галіт, епсоміт, сильвін, каїніт, леоніт, карналіт.

Для з'ясування питання щодо генезису хлоридів дослідники часто посилаються на вміст у них бромю. Зазначимо, що згідно з уточненою шкалою нормального вмі-

сту брому в хлоридах морського походження, вміст Br в карналіті, що утворився на карналітовій стадії галогенезу, коливається в межах 0,16–0,32 % [2]. Такий же вміст брому виявлено у вторинному зернистому й волокнистому карналіті, що утворився в зонах розривних порушень [16, 18]. Це пов'язано з тим, що розсоли, які сформувалися внаслідок розкладання кристалогідратів під час термодинамометаморфізму, в процесі міграції в зони розломів не втратили бром.

Про широкий розвиток процесів перетворення та новоутворення калійно-магнієвих солей Передкарпаття свідчить їхній вік, визначений калій-аргоновим методом [10]. Виявлено, що вік лангбейніту з різновікових Стебницького і Калуш-Голинського родовищ однаковий і коливається в межах 15,93–13,63 млн років, що значно нижче від віку верхньоворотинської світи, з якою пов'язані поклади калійно-магнієвих солей Стебницького родовища (близько 20 млн років), та віку калієнової верхньостебницької або ж тираської світ Калуш-Голинського родовища (близько 18 та 15 млн років, відповідно).

Найімовірніше, лангбейніт обох родовищ був перекристалізований і новоутворений унаслідок термодинамометаморфізму, пов'язаного з насувом Карпат на внутрішню зону Передкарпатського прогину, та інтенсивної деформації галогенних відкладів.

Вік каїніту значно менший – 9,90–7,22 млн років. Очевидно, відбувся другий етап тектонічних рухів, за умов яких лангбейніт залишався стабільним, а каїніт зазнав перекристалізації. Тектонічні рухи продовжувалися й у пізньому міоцені та пліоцені, оскільки вік волокнистого каїніту і леоніту із прожилків у глинистій соленосній брекчії коливається в межах 6,14–2,95 млн років [10].

Отже, прожилки, гнізда і потужніші скупчення карналіту в зонах розривних порушень у галогенних відкладах Передкарпаття сформувалися не з маточних метаморфізованих порових розчинів соленосних глин, а з розсолів, що утворилися внаслідок виділення води з кристалогідратів під час термодинамометаморфізму покладів калійно-магнієвих солей.

1. Білоніжка П.М. Распределение и формы нахождения брома в соленосных глинах калийных отложений Прикарпатья // Геология и геохимия горючих ископаемых. 1975. Вып. 44. С. 50–56.
2. Білоніжка П.М. К геохимии брома в калийных соляных отложениях Предкарпатья // Геология и геохимия горючих ископаемых. 1978. Вып. 50. С. 42–46.
3. Білоніжка П.М. Фазові перетворення каїніту в процесі нагрівання та їхнє геологічне значення // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол. 2001. № 15. С. 77–82.
4. Білоніжка П. Водні сульфати магнію та продукти їхнього перетворення // Мінерал. зб. 2002. № 51. Вип. 2. С. 95–101.
5. Білоніжка П. Перетворення астраханіту в умовах підвищених температур // Мінерал. зб. 2002. № 52. Вип. 1. С. 157–162.
6. Білоніжка П., Манчур І. Шеніт із галогенних відкладів Передкарпаття та його перетворення в процесі нагрівання // Мінерал. зб. 2004. № 54. Вип. 2. С. 224–229.
7. Богашева Л.Г., Валяшко М.Г., Садыков Л.З. Поровые растворы глинистых пород Стебникского месторождения калийных солей // Материалы по гидрогеологии и геологической роли подземных вод. Л., 1971. С. 165–173.

8. *Борисенков В.И.* Зоны вторичной минерализации на Стебникском калийном месторождении и возможность выделения среди них участков, опасных для рудника // *Литология и полезные ископаемые*. 1973. № 4. С. 115–124.
9. *Валяшко М.Г.* Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. М., 1962.
10. *Вуйтович А., Гринів С., Білоніжка П.* Каїніт та лангбейніт Передкарпаття: радіометричне датування та умови утворення // *Мінерал. зб.* 2002. № 52. Вип. 2. С. 111–118.
11. *Гемп С.Д., Коринь С.С.* Роль метаморфизма в формировании минерального состава калийных солей Предкарпатья // *Сов. геология*. 1980. № 37. С. 104–110.
12. *Гемп С.Д., Джиноридзе Н.М., Раевский В.И.* Термодинамометаморфизм сульфатных калийно-магниевого солей // *Литолого-фациальные и геохимические проблемы соленакопления*. Л., 1985. С. 48–59.
13. *Ковалевич В.М.* Физико-химические условия формирования солей Стебникского калийного месторождения. К., 1978.
14. *Коробцова М.С.* Минералогия калийных месторождений Восточного Прикарпатья // *Вопр. минералогии осадочных образований*. 1955. Кн. 2. С. 3–137.
15. *Кудрявцев Ю.Е.* Некоторые новые данные о геологическом строении Стебникского месторождения калийных солей // *Материалы по гидрогеологии и геологической роли подземных вод*. Л., 1971. С. 71–79.
16. *Кудрявцев Ю.Е., Аполлонов В.Н., Бучинский В.А.* и др. Карналлитовые зоны Стебникского месторождения // *Литолого-фациальные и геохимические проблемы соленакопления*. Л., 1985. С. 175–185.
17. *Перельман А.И.* Геохимия. М., 1989.
18. *Повстен Е.Ф., Повстен Г.М.* Карналлит как показатель разрывных нарушений в галогенных отложениях Предкарпатья // *Литология и геохимия соленосных толщ*. Киев, 1980. С. 65–69.
19. *Повстен Е.Ф., Кременецкая Т.Н., Повстен Г.М.* Карналлитовая минерализация зон тектонических нарушений в соленосных отложениях Предкарпатья и Прикарпия // *Литолого-фациальные и геохимические проблемы соленакопления*. Л., 1985. С. 216–221.
20. *Ходькова С.В.* Петрографическая характеристика карналлитсодержащей подзоны пласта 13 Стебникского калийного месторождения // *Особенности строения залежей бишофита и калийных солей*. Новосибирск, 1980. С. 90–106.

**INFLUENCE OF POST-SEDIMENTATION PROCESSES  
ON THE FORMATION OF CARNALLITE  
IN THE HALOID DEPOSITS OF THE PRECARPATHIANS**

**P. Bilonizhka**

*Ivan Franko National University of Lviv  
Hrushevskogo St. 4, UA – 79005 Lviv, Ukraine  
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

The results of geological, mineralogical, geochemical and experiment investigations gave the possibility to conclude that potassium-magnesium deposits of the Precarpathians underwent considerable changes during post-sedimentation period. Dehydration of crystallohydrates and formation of low water and dry minerals under the influence of the increasing temperature and pressure took place on the katagenesis stage. The brines were formed from the extracted water, and carnallite and the other minerals in the fault zones were formed from them.

*Key words:* carnallite, thermal-dynamic-metamorphism, transformation of crystallohydrates, fault zones, sources of salt brines, mineral formation, Precarpathians.

Стаття надійшла до редколегії 28.05.2007

Прийнята до друку 26.06.2007