

УДК 549.767(477)

**ПОСТСЕДИМЕНТАЦІЙНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ КРИСТАЛОГІДРАТІВ
У ПОКЛАДАХ КАЛІЙНИХ СОЛЕЙ ПЕРЕДКАРПАТТЯ
(ЗА ДАНИМИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ)**

П. Білоніжка

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

На підставі експериментальних досліджень вивчено процеси дегідратації й перетворення кристалогідратів у покладах калійних солей Передкарпаття на стадіях діагенезу й катагенезу. З'ясовано, що в умовах підвищеної температури каїніт збезводнюється, руйнується і перетворюється в лангбейніт і сильвін; шеніт – у леоніт, який, відповідно, перетворюється в лангбейніт і арканіт; астраханіт – у левеїт; левеїт – у вантгофіт і антивантгофіт (?); сингеніт – у гергейїт і арканіт, а гіпс через метастабільний басаніт – в ангідрит.

Ключові слова: калійні солі, перетворення кристалогідратів, рентгенівський аналіз, діагенез, катагенез, Передкарпаття.

Постседиментаційні перетворення мінералів у родовищах калійних солей Передкарпаття відбувалися головно внаслідок підвищення температури на стадіях діагенезу й катагенезу. За таких умов стають нестабільними передусім мінерали, у структурах яких наявна кристалізаційна вода. Дегідратація мінералів супроводжувалась поступовим їх руйнуванням з утворенням нових безводних або маловодних фаз.

Процеси дегідратації кристалогідратів у родовищах калійних солей, що залягають у внутрішній зоні Передкарпатського прогину, були значними. Адже тут містяться багато кристалогідратів, зокрема, каїніт $\text{KMg}[\text{Cl}|\text{SO}_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, шеніт $\text{K}_2\text{Mg}[\text{SO}_4]_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, леоніт $\text{K}_2\text{Mg}[\text{SO}_4]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, епсоміт $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$, астраханіт $\text{Na}_2\text{Mg}[\text{SO}_4]_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, левеїт $\text{Na}_2\text{Mg}[\text{SO}_4]_2\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$, карналіт $\text{KMgCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полігаліт $\text{K}_2\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{SO}_4]_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гіпс $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, сингеніт $\text{K}_2\text{Ca}[\text{SO}_4]_2\cdot \text{H}_2\text{O}$ та інші.

На підставі експериментальних досліджень вивчено постседиментаційні перетворення семи мінералів: каїніту, шеніту, леоніту, астраханіту, епсоміту, гіпсу і сингеніту.

Досліди проводили на мономінеральних фракціях, відібраних із кристалів і зернистих агрегатів. Попередньо проби подрібнювали і просіювали на ситах. На аналізи відбирали фракції розміром 0,25–0,50 та 0,5–1,0 мм залежно від їхніх структурних особливостей, насамперед, від наявності зростків з іншими мінералами. Одержані фракції вивчали під біноклем і очищали від механічних домішок. Підготовлені таким способом проби віддавали на рентгенівський аналіз. Усі дифрактограми досліджуваних мінералів відповідали їхнім еталонним рентгенограмам.

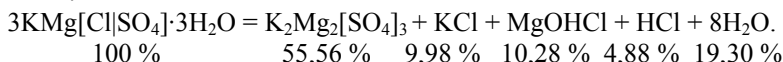
Вплив температури на дегідратацію мінералів вивчали шляхом їхнього нагрівання в пічці з терморегулятором у діапазоні температури від 50–100 до 400 °С

через кожні 25 чи 50–100 °С залежно від хімічного складу мінералів. Тривалість нагрівання кожної проби – 30 хв. Після вистигання проби вивчали на підставі рентгенівського аналізу.

Найбільший інтерес становлять результати дослідження дегідратації каїніту, оскільки він є одним з головних рудних мінералів.

Згідно з результатами рентгенівських аналізів, руйнування кристалічної структури каїніту починається при 100 °С і до 200 °С посилюється, проте кристалічна структура мінералу ще зберігається. Подальше нагрівання каїніту до 300 °С призвело до повного руйнування його структури й утворення лангбейніту, сильвіну та, імовірно, гідроксохлориду магнію [2].

Процес дегідратації каїніту й утворення нових фаз можна записати у вигляді такого рівняння:



За вищої температури MgOHCl розпадається на MgO + HCl.

Отже, дегідратація і руйнування каїніту відбуваються в інтервалі температури 100–300 °С з утворенням безводних фаз – лангбейніту і сильвіну, а також метастабільного гідроксохлориду магнію й газоподібних фаз (H₂O та HCl).

Результати експериментальних досліджень добре узгоджуються з геологічними даними [13], згідно з якими у замках синклінальних складок і в опущених тектонічних блоках (тобто в зонах стиснення) завжди є більше лангбейніту і менше каїніту. Зростання вмісту лангбейніту зафіксовано і в напрямі до фронтального насуву Карпат. У цьому напрямі також зростає інтенсивність процесів динамометаморфізму.

М.Г. Валяшко [9], вивчаючи геохімічні закономірності формування родовищ калійних солей, дійшов висновку, що в процесі галогенезу з сульфатів магнію в тверду фазу з ропи випадає епсоміт, який на високих стадіях згущення ропи замінений гексагідритом. Кізерит же утворюється внаслідок дегідратації епсоміту й гексагідриту на стадії діагенезу [9]. На думку С.В. Ходькової [21], кізерит утворюється як на стадії раннього діагенезу з гексагідриту або епсоміту, так і на стадіях пізнього діагенезу й катагенезу.

Для з'ясування поведінки епсоміту з підвищенням температури, що відбувається на стадіях діагенезу і катагенезу, ми провели термічні й рентгенометричні дослідження [4].

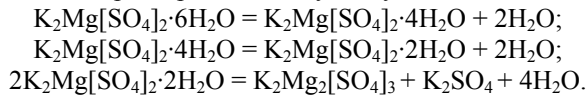
На дифрактограмі мономінерального безбарвного волокнистого епсоміту (Стебницьке родовище), нагрітого до 50 °С, простежено відбиття як епсоміту, так і новоутвореного гексагідриту. За температури до 100 °С унаслідок збезводнення епсоміту й гексагідриту утворюються пентагідрит і тетрагідрит, що за температури близько 150 °С змінюють три- і двоводний сульфати магнію. Подальше нагрівання епсоміту до 200 °С приводить до утворення кізериту, а за температури близько 250 °С – безводного сульфату магнію [4].

Отже, з підвищенням температури в калійних соляних відкладах на стадіях діагенезу й катагенезу відбувалася дегідратація епсоміту та гексагідриту, і вони через проміжні метастабільні водні сульфати магнію переходили в кізерит.

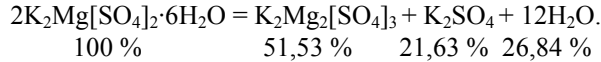
Досить складними є процеси дегідратації й перетворення шеніту і леоніту [5, 6].

Збезводнення шеніту починається за температури 50 °С, а за 80 °С його заміщує леоніт. За температури 100 °С леоніт поступово руйнується, утворюється двоводна

сіль, яка за 150 °С розпадається з утворенням лангбейніту й арканіту [6]. Проміжні процеси дегідратації та перетворення шеніту відбуваються згідно з рівняннями:



Кінцевий процес перетворення шеніту можна записати так:



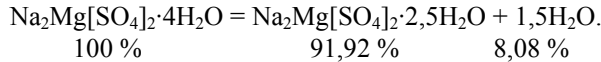
100 % 51,53 % 21,63 % 26,84 %

Зазначимо, що фазові перетворення природного леоніту [5] відбуваються за де-що вищої температури, ніж леоніту, який утворився внаслідок руйнування шеніту в процесі лабораторних досліджень. Це, очевидно, пов'язано з ліпшою окристалізованістю природного леоніту.

Крім температури, деякий вплив на перетворення кристалогідратів має тиск. За умов підвищеного тиску стабільнішими є мінерали, що займають менший об'єм, тобто мають більшу густину. Зокрема, стабільніші лангбейніт (2,83 г/см³) і арканіт (2,66 г/см³), а не шеніт (2,03 г/см³) і леоніт (2,20 г/см³).

Згідно з експериментальними дослідженнями, дегідратація астраханіту починається за температури 100 °С, а за 150 °С вона посилюється і відбувається заміщення астраханіту левеїтом. За 200 °С настає цілковите руйнування астраханіту й утворення левеїту.

Процес перетворення астраханіту відбувається за рівнянням

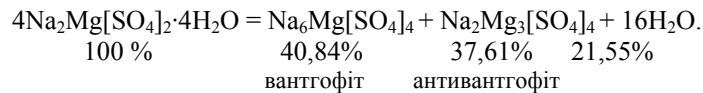


100 % 91,92 % 8,08 %

Нагрівання астраханіту до 250–300 °С призводить до руйнування кристалічної структури левеїту й утворення вантгофіту та невідомого продукту, відбиття якого на дифрактограмі такі: 1,6; 0,74; 0,51; 0,433 нм [3].

З огляду на хімічний склад левеїту можна було б сподіватися, що, крім вантгофіту, утворюється безводний сульфат магнію, проте його відбиття на дифрактограмі нема [3]. Можливо, невідома сіль представлена антивантгофітом, про наявність якого серед продуктів дегідратації астраханіту в разі нагрівання згадував Л.Г. Берг [1].

Отже, перетворення астраханіту за температури 250–300 °С, імовірно, відбувається за рівнянням



100 % 40,84% 37,61% 21,55%

вантгофіт антивантгофіт

Серед осадових утворень земної кори антивантгофіт невідомий.

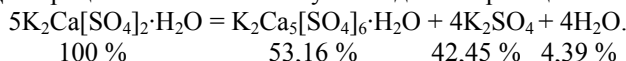
Стосовно генезису астраханіту, левеїту і вантгофіту необхідно зазначити, що, за даними фізико-хімічних досліджень, астраханіт випадає в тверду фазу з соляних розчинів за температури 18,5–71,0 °С, левеїт – 57–180, а вантгофіт – 65–210 °С. Також відомо, що з водної системи Na₂SO₄–MgSO₄ залежно від їхніх концентрацій і температури розчинів у тверду фазу випадають сумісно астраханіт+левеїт, астраханіт+вантгофіт, астраханіт+левеїт+вантгофіт [20].

У Стебницькому руднику ми відшукали прошарки тонкозернистого астраханіту з домішкою вантгофіту, а в керні свердловини, пройденої в товщі калійно-магнієвих солей у районі Борислава, Нгуен Тат Чам зі співавт. [16] – вантгофіт в асоціації з астраханітом, левеїтом, леонітом.

Отже, на підставі цих досліджень можна зробити висновок, що седиментаційний астраханіт на стадіях пізнього діагенезу й, особливо, катагенезу за умов підвищеної температури нестійкий. Він збезводнюється і перетворюється спочатку в левеїт, а потім у вантгофіт. Цьому сприяє і підвищення тиску, оскільки за умов більшого тиску стабільніший вантгофіт ($2,69 \text{ г/см}^3$), а не левеїт ($2,37 \text{ г/см}^3$) і тим більше астраханіт ($2,25 \text{ г/см}^3$).

У зоні вилуговування відкладів калійних солей Передкарпаття трапляється рідкісний мінерал сингеніт (калушит). За даними експериментальних фізико-хімічних досліджень системи $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--CaSO}_4$ [19], сингеніт випадає в тверду фазу з соляних розчинів залежно від концентрації сульфатів калію і кальцію в асоціації з гіпсом за температури $25 \text{ }^\circ\text{C}$, а в діапазоні $40\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$ – в асоціації з гергейїтом, арканітом і ангідритом.

На підставі термічних і рентгенівських аналізів з'ясовано, що дегідратація сингеніту починається за температури $214 \text{ }^\circ\text{C}$ і повільно триває до $245 \text{ }^\circ\text{C}$. Подальше нагрівання сингеніту до $300 \text{ }^\circ\text{C}$ супроводжується інтенсивним виділенням кристалізаційної води, руйнуванням його кристалічної структури й утворенням гергейїту та арканіту [8]. Цей процес можна записати у вигляді такої реакції:

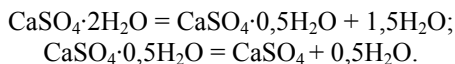


Відомо, що формування галогенних відкладів починається з осадження гіпсу з морської води в процесі її випаровування. Гіпс поширений на великій території зовнішньої зони Передкарпатського прогину і на північно-західній окраїні Східноєвропейської платформи. З глибиною залягання гіпс переходить у гіпсоангидритову породу. На думку більшості геологів, ангідрит утворюється в процесі дегідратації гіпсу за умов підвищення температури й тиску.

Аналіз мінералогічних і експериментальних досліджень, проведених багатьма вченими [7], свідчить про те, що процес дегідратації гіпсу, температурний інтервал існування гіпсу та новоутворених фаз – півгідрату (басаніту) і безводного сульфату кальцію (ангидриту) – остаточно не з'ясовані. З огляду на це виконано експериментальні дослідження [7].

За допомогою термічних і рентгенівських аналізів визначено, що виділення кристалізаційної води з гіпсу починається за температури $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Унаслідок подальшого його нагрівання в межах $100\text{--}180 \text{ }^\circ\text{C}$ кількість гіпсу поступово зменшується, а півгідрату, відповідно, збільшується, і за $180 \text{ }^\circ\text{C}$ існує тільки півгідрат. В інтервалі температури $180\text{--}338 \text{ }^\circ\text{C}$ відбувається поступове збезводнення новоутвореного півгідрату і його заміщення ангидритом. За температури понад $338 \text{ }^\circ\text{C}$ існує лише ангидрит.

Дегідратацію гіпсу в процесі нагрівання й утворення нових фаз можна записати у вигляді таких реакцій:



Динаміку переходу гіпсу в ангидрит дослідив О.Й. Петриченко [18] на підставі термометричного аналізу включень у галіті й ангидриті. За його даними, швидкість цього процесу залежить від кількості розчину у включеннях.

Важливу інформацію про фізико-хімічні умови середовища перетворення калійних солей на стадії катагенезу одержано завдяки вивченню включень у соляних мінералах, зокрема в галіті. За даними В.М. Ковалевича [11], температура гомогені-

зації включень у крупнокристалічному галіті з калійних соляних порід коливається від 56 до 86 °С і в середньому становить 71 °С. Включення в кристалах галіту із сильвініту гомогенізують за температури 100–120 °С. У деяких включеннях галіту зафіксовано тиск понад 100 атм, а в кристалах сильвініту – навіть 240–280 атм.

Немає сумніву в тому, що перетворення кристалогідратів у мало- і безводні мінерали в калійних соляних відкладах Передкарпаття, враховуючи чинник геологічного часу, відбувається за температури, значно нижчої від тої, за якої проведено дослід. Про це свідчать і дані О.Й. Петриченка [18], згідно з якими час, необхідний для початку переходу седиментаційного гіпсу в басаніт (півгідрат), за температури 180–200 °С становить 10–15 с, за 100–105 °С – 10 хв, за 70–73 °С – 10–14 год, за 61–65 °С – 23 доби, а за 50–52 °С – 220–250 діб [18].

Отже, на підставі аналізу й узагальнення опублікованих результатів геологічних, петрографічних, мінералогічних, геохімічних і фізико-хімічних досліджень, а також проведених дослідів з'ясовано, що за умов підвищеної температури каїніт, епсоміт, шеніт, леоніт, астраханіт, гіпс, сингеніт не стійкі. Вони втрачають кристалізаційну воду, руйнуються і перетворюються в стабільні мало- й безводні мінерали. Зокрема, каїніт перетворюється в лангбейніт і сильвініт; шеніт – у леоніт, який, відповідно, перетворюється у лангбейніт і арканіт; астраханіт – у левейт, левейт – у вантгофіт та, імовірно, антивантгофіт (?); сингеніт – у гергейїт і арканіт, а гіпс через проміжний метастабільний басаніт – в ангідрит.

Результати досліджень дають підставу для висновку, що лангбейніт, арканіт, кізерит, вантгофіт, гергейїт і ангідрит у родовищах калійних солей Передкарпаття мають постседиментаційне походження. Проте вірогідно, що лангбейніт також міг утворитися в процесі висолювання [11].

Зазначимо, що арканіт і гергейїт поки що не виявлені в покладах калійних солей Передкарпаття, однак їхня наявність там цілком можлива. Обидва ці мінерали рідкісні. Арканіт знайдений у руднику Санта-Анна (штат Каліфорнія, США) у вигляді безбарвних, білих тонких табличок, а гергейїт – у соляних покладах Австрії у формі видовжених таблитчастих кристалів [15].

Генетичні особливості мінералів із покладів калійних солей Передкарпаття досліджували і шляхом визначення їхнього віку калій-аргоновим методом [10]. З'ясовано, що вік лангбейніту Стебницького і Калуш-Голинського родовищ однаковий, він коливається головню в межах 15,93–13,63 млн років і в середньому дорівнює 14,3 млн років (11 проб), хоча їхнє стратиграфічне положення різновікове. Стебницьке родовище приурочене до воротищенської світи, вік якої – 23,8–18,8 млн років, а Калуш-Голинське – до верхньостебницької чи тираської світ, вік яких, відповідно, становить 18,4–17,7 млн та близько 15 млн років. Вік двох проб лангбейніту ще молодший і дорівнює 9,61 і 5,83 млн років. Ці дані свідчать про те, що лангбейніт обох родовищ перекристалізований та новоутворений.

Значний вплив на регіональне підвищення температури в галогенних відкладах пов'язане з процесами насуну складчастих споруд Карпат на внутрішню, а внутрішньої – на зовнішню зону Передкарпатського прогину.

Вік каїніту з каїнітової і лангбейніт-каїнітової порід виявився ще молодшим – у межах 9,90–7,22 млн років. Причиною цього є менша стабільність кристалічної структури каїніту за умов підвищення температури й тиску. Під час повторних тектонічних рухів меншої інтенсивності лангбейніт залишався стабільним, а каїніт зазнавав перекристалізації й омолодження.

Радіометричне датування лангбейніту і каїніту підтвердило результати експериментальних досліджень, згідно з якими на стадіях діагенезу й катагенезу відбувались широкомасштабні процеси перекристалізації та перетворення соляних мінералів, особливо кристалогідратів. Це привело до того, що сучасний мінеральний склад досліджуваних родовищ значно відрізняється від первинного мінерального складу солей, утворених у седиментаційних басейнах Передкарпатського прогину.

1. *Берг Л.Г.* Введение в термографию. М., 1961.
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. *Білоніжка П.* Перетворення астраханіту в умовах підвищених температур // Мінерал. зб. 2002. № 52. Вип. 1. С. 157–162.
4. *Білоніжка П.* Водні сульфати магнію та продукти їхнього перетворення // Мінерал. зб. 2002. № 51. Вип. 2. С. 95–101.
5. *Білоніжка П.* Леоніт із покладів калійних солей Передкарпаття та його перетворення // Мінерал. зб. 2003. № 53. Вип. 1–2. С. 117–121.
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. *Білоніжка П., Манчур І., Яцишин М.* Фізико-хімічні умови дегідратації гіпсу (за даними експериментальних досліджень) // Мінерал. зб. 2005. № 55. Вип. 1–2. С. 156–162.
8. *Білоніжка П., Манчур І.* Сингеніт із покладів калійних солей Передкарпаття та його перетворення // Мінерал. зб. 2006. № 56. Вип. 1–2. С. 142–147.
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. *Ковалевич В.М.* Физико-химические условия формирования солей Стебникского калийного месторождения. Киев, 1978.
12. *Колодий В.В., Нудык Б.И.* Экспериментальное исследование гипсов при высоких температурах и давлениях и его значение для гидрогеологии // Вопросы геологии и геохимии галогенных отложений. Киев, 1979. С. 76–84.
13. *Коринь С.С., Садовый В.Ф., Мосора Т.М.* Зависимость минерального состава калийных пород Предкарпатья от условий их залегания // Эвапориты Украины. Киев, 1985. С. 50–57.
14. *Коробцова М.С.* Минералогия калийных месторождений Восточного Прикарпатья // Вопр. минералогии осадочных образований. 1955. Кн. 2. С. 3–138.
15. *Лазаренко Є.К., Винар О.М.* Мінералогічний словник. К., 1975.
16. *Нгуен Тат Чам, Лобанова В.В., Франк-Каменецкий В.А.* Первая находка вантгоффита в соляных отложениях Восточного Предкарпатья // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. 1973. Ч. 102. Вып. 2. С. 192–193.
17. *Остапенко Г.Т.* Некоторые результаты изучения диссоциации гипса под давлением и их возможные значения для петрологии // Геохимия. 1966. № 8. С. 1009–1014.

18. *Петриченко О.И.* Эпигенез эвапоритов. Киев, 1989.
19. Справочник по растворимости солевых систем / Сост. А.Б. Здановский, Е.И. Ляховская, Р.Э. Шлеймович. Л.; М., 1951. Т. 1.
20. Справочник по растворимости солевых систем / Сост. А.Б. Здановский, Е.И. Ляховская, Р.Э. Шлеймович. Л., 1954. Т. 2.
21. *Ходькова С.В.* Кизерит, каинит и галит Стебниковского месторождения // Тр. ВНИИГалургии. 1972. Вып. 60. С. 51–69.

**POSTSEDIMENTATION TRANSFORMATIONS
OF THE CRYSTALLOHYDRATES IN THE POTASSIUM DEPOSITS
OF THE PRECARPATHIANS
(BASED ON THE EXPERIMENTAL INVESTIGATIONS)**

P. Bilonizhka

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

Based on the experimental investigations the processes of hydration and transformation during diagenesis and katagenesis of the crystallohydrates from the potassium deposits of the Precarpathians have been studied. It has been distinguished that during increasing of temperature kainite dewater, destroys and is transformed into langbeinite and sylvine; schönite – into leonite, which in turn is transformed into langbeinite and arcanite; astrakhanite (bloedite) – into loeweite; loeweite – into vanthoffite and antivanthoffite (?); syngenite into görgeyite and arcanite, and gypsum through metastable bassanite – into anhydrite.

Key words: potassium deposits, crystallohydrates transformation, X-ray analysis, diagenesis, katagenesis, Precarpathians.

Стаття надійшла до редколегії 21.09.2007

Прийнята до друку 19.11.2007