МІНЕРАЛОГІЧНИЙ ЗБІРНИК
2006. № 56. Вип. 1–2. С. 142–147

MINERALOGICAL COLLECTION
2006. N 56 (1–2). P. 142–147

УДК 549.767.11(477.8)

СИНГЕНІТ ІЗ ПОКЛАДІВ КАЛІЙНИХ СОЛЕЙ ПЕРЕДКАРПАТТЯ ТА ЙОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ

П. Білоніжка, І. Манчур

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

Досліджено сингеніт із зони вилуговування покладів калійних солей Передкарпаття та його перетворення в процесі нагрівання при температурі 100, 200, 250, 300 і 400°C на підставі рентгенівського і термічного аналізів. З'ясовано, що кристалізаційна вода починає виділятися з мінералу при температурі 220°C, до температури 250°C кристалічна структура мінералу зберігається. Подальше його нагрівання до 300, 400°C приводить до руйнування структури й утворення продуктів розпаду – гергеїту й арканіту.

Ключові слова: калійні солі, сингеніт, гергеїт, арканіт, Передкарпаття.

Сингеніт – рідкісний мінерал. Він виявлений у Внутрішній зоні Передкарпатського прогину в районах Калуша, Стебника і Моршина в місцях вилуговування покладів калійних солей. Добре вивчені його кристаломорфологія, хімічний склад і фізичні властивості [2]. Стосовно просторової групи сингеніту були суперечливі дані. З огляду на це Н.М. Нізамутдінов зі співавт. [4] на монокристалі з Домбровського кар'єру Калуського родовища виконав додаткові дослідження структури мінералу методами ЕПР та ЯМР. Виявлено, що структура сингеніту належить до просторової групи $P2_1/m$. Дегідратація сингеніту в процесі нагрівання та продукти його розпаду були мало вивчені.

За даними М.С. Коробцової [2], основна маса води виділяється з сингеніту при температурі 100–200°C, і мінерал у цьому разі зберігає свою структуру. Остаточне його збезводнення відбувається у випадку нагрівання до 300°C. Згідно з дослідженнями Л.Г. Берга [1], при 430°C сингеніт розкладається на $K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$ і K_2SO_4.

З метою вивчення дегідратації сингеніту в процесі нагрівання та визначення природи продуктів руйнування ми виконали експериментальні дослідження, об'єктом яких слугували безбарвні прозорі, місцями мутні, білі кристали сингеніту призматичного габітусу з зони вилуговування покладів калійних солей Домбровського кар'єру. Нерідко на кристалах були порожнини, заповнені глинистим матеріалом. Для дослідів відібрали кусочки кристалів сингеніту без домішок глини. Після їх подрібнення і просіювання на ситах на аналізи відібрали фракцію 0,10–0,25 мм. Окремі наважки підготовленої проби нагрівали в печі з терморегулятором при температурі 100, 200, 250, 300 і 400°C. Тривалість нагрівання – 30 хв. Продукти нагрівання вивчали на підставі рентгенівського аналізу.

© Білоніжка П., Манчур І., 2006

На дифрактограмі досліджуваного сингеніту до нагрівання простежено головні відбиття, Å: 9,5; 5,6; 4,67; 4,55; 3,91; 3,83; 3,54; 3,31; 3,13; 3,09; 3,00; 3,83; 2,80; 2,71; 2,50; 2,35; 2,34; 2,10; 2,036; 1,953; 1,943; 1,895 (рис. 1, *1*). Вони добре збігаються з еталонною рентгенограмою сингеніту (ASTM, № 11–117). На дифрактограмах сингеніту, нагрітого до 100, 200, 250°С, є всі відбиття, характерні для природного сингеніту (див. рис. 1, *1*/*1*, *1*/*2*; рис. 2, *1*/*3*). Це свідчить, що структура мінералу за такої температури ще зберігається.

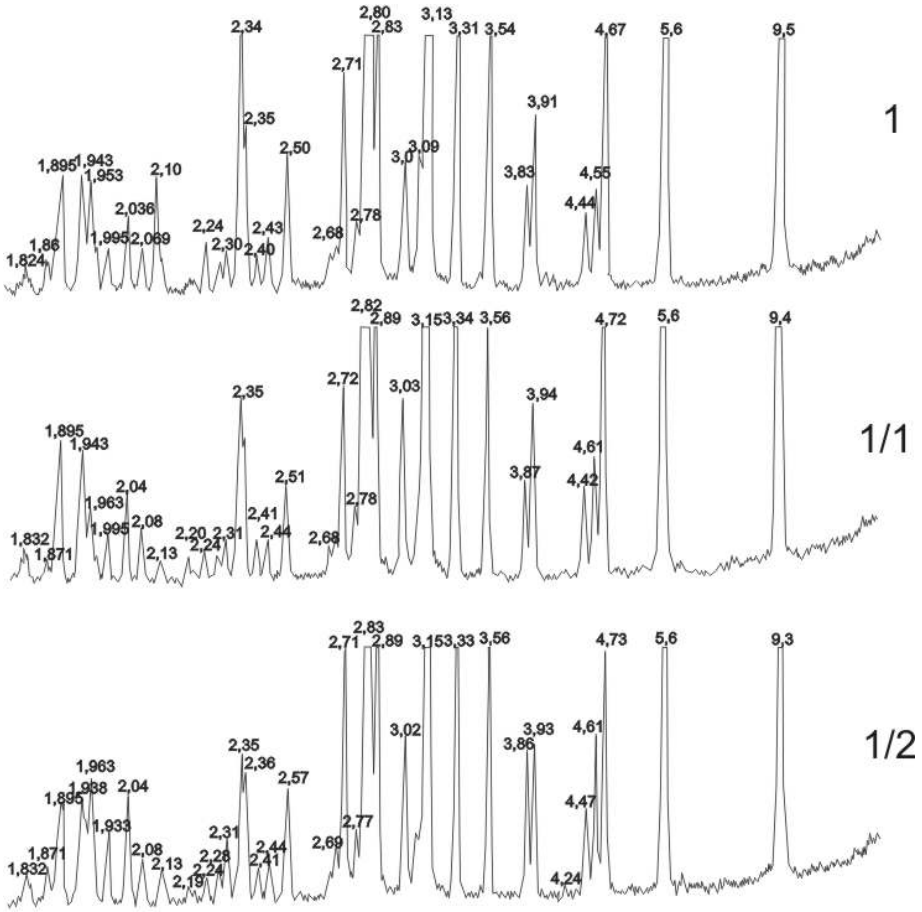

Рис. 1. Дифрактограми сингеніту.
Сингеніт (*1*), сингеніт, нагрітий до температури 100 (*1*/*1*) і 200°С (*1*/*2*).

Подальше нагрівання мінералу до 300 і 400°С приводить до руйнування його структури. На дифрактограмах прожарених проб сингеніту (див. рис. 2, *1*/*4*, *1*/*5*) простежено відбиття, характерні для гергеїту (6,4; 3,41; 3,09; 3,03; 2,90; 2,84; 2,73; 2,19; 2,14 Å, за ASTM, № 18-997) та арканіту (5,0; 4,16; 2,99; 2,89; 2,50; 2,42; 2,08 Å та ін.).

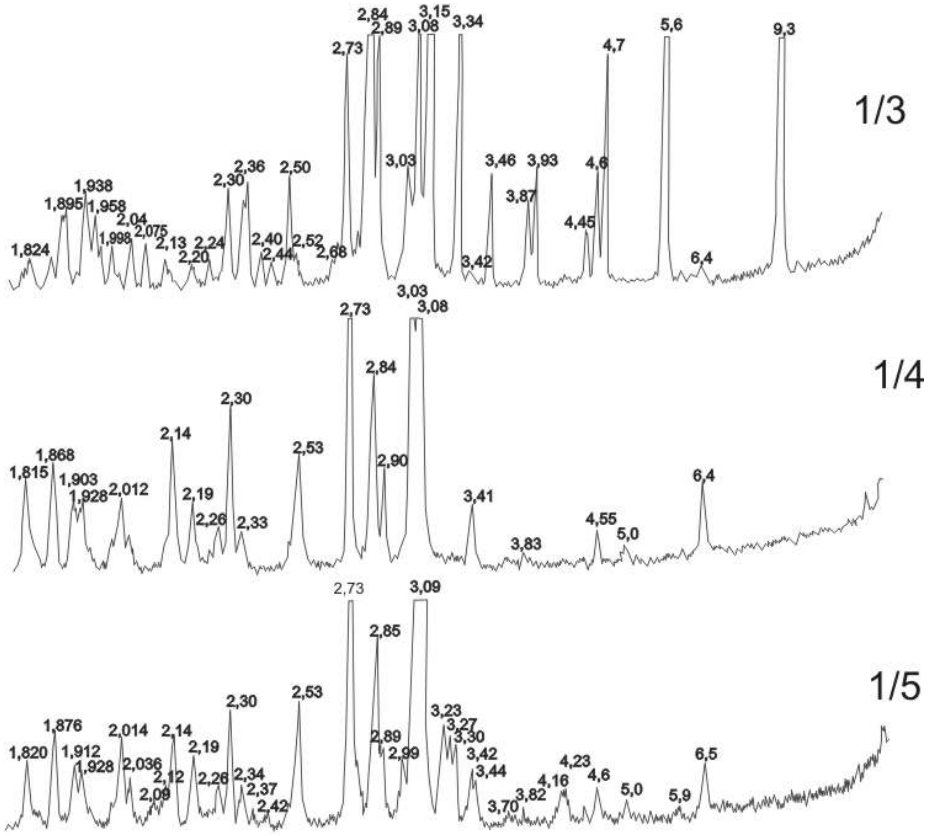

Рис. 2. Дифрактограми продуктів нагрівання сингеніту.
Сингеніт, нагрітий до температури 250 (*1*/*3*), 300 (*1*/*4*) і 400°С (*1*/*5*).

Процес дегідратації сингеніту й утворення з продуктів його розкладу нових фаз – гергеїту та арканіту можна записати у вигляді такого рівняння:

$$5K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O = K_2Ca_5(SO_4)_6 \cdot H_2O + 4K_2SO_4 + 4H_2O.$$

Сингеніт	Гергеїт	Арканіт	
100 %	53,16 %	42,45 %	4,39 %

Зазначимо, що гергеїт знайдений у соляних покладах Австрії у вигляді видовжених таблитчастих кристалів, а арканіт – у рудниках Санта-Анна (штат Каліфорнія, США), де він утворює тонкі таблички, що є складними двійниковими зростками. Обидва мінерали рідкісні [3].

Дегідратацію сингеніту досліджували і на підставі термічного аналізу. На кривій ДТА (рис. 3) простежено два ендотермічні ефекти при температурі 267 і 457°С. Перший з них інтенсивніший і зумовлений виділенням з сингеніту кристалізаційної води. Згідно з кривими ТГ і ДТГ, виділення кристалізаційної води з мінералу починається при температурі близько 214°С і повільно триває до 245°С. У цьому інтервалі мінерал втрачає 0,85 % маси. Інтенсивне виділення кристалізаційної води з сингеніту відбувається в діапазоні 245–267°С, у якому мінерал втрачає 5 % маси.

Загальна втрата маси сингеніту в разі нагрівання до 381°С становить 6,3 %. Це значно перевищує теоретичний вміст кристалізаційної води в мінералі (4,39 %).

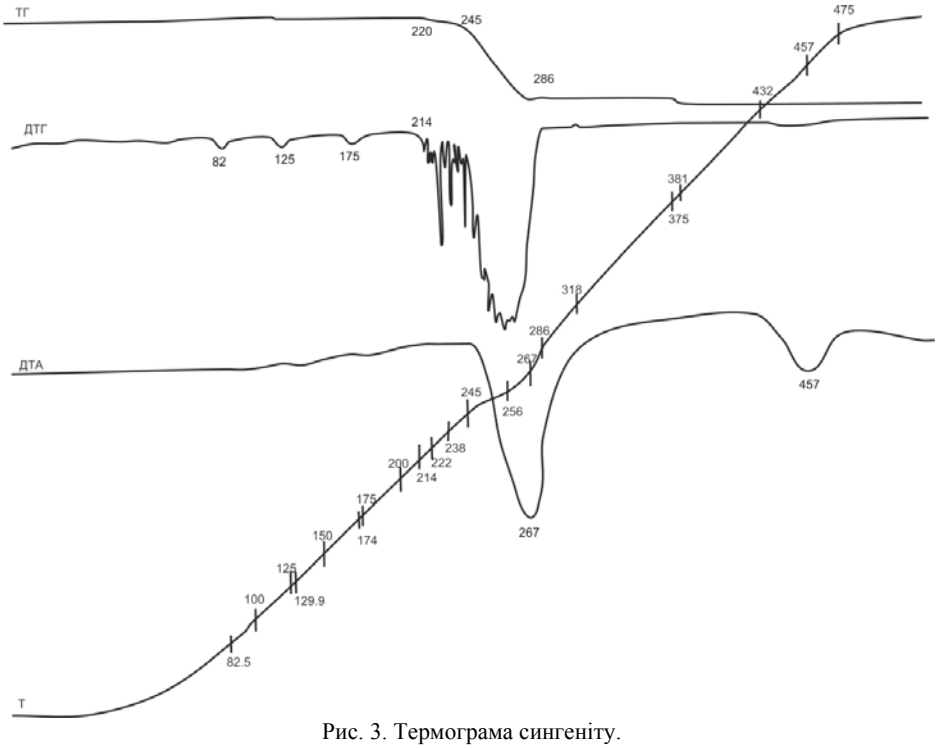

Рис. 3. Термограма сингеніту.

Очевидно, в досліджуваному сингеніті міститься також вода, яка не входить у його кристалічну ґратку. Про це свідчать маленькі ефекти на кривій ДТГ при температурі 82, 125 і 175°С. Крім того, вода з мінералу виділяється пульсаційно. Цим зумовлене ускладнення кривої ДТГ в інтервалі температури 214–256°С.

Для з'ясування природи води, що не входить у структуру сингеніту, виконано його мікроскопічне дослідження. З'ясовано, що в мінералі є численні рідинні та газово-рідинні включення (рис. 4). Без сумніву, наявність значної кількості рідких включень розміром 0,05–0,20 мм у сингеніті призводить до збільшення втрати його маси під час нагрівання.

Для вивчення умов утворення сингеніту проаналізовано результати експериментальних фізико-хімічних досліджень системи K_2SO_4–$CaSO_4$–H_2O [5]. Визначено, що залежно від концентрацій сульфатів кальцію і калію сингеніт випадає в тверду фазу в асоціації з гіпсом при температурі 25°С, а в діапазоні 40–200°С – в асоціації з гергеїтом, арканітом, ангідритом.

Отже, в процесі осолонення седиментаційних басейнів сингеніт випадає в осад безпосередньо з водних розчинів. В умовах підвищеної температури він не стійкий, втрачає кристалізаційну воду і розкладається. З продуктів його руйнування утворюються гергеїт і арканіт. Імовірно, що таке перетворення сингеніту відбувається в

природних умовах. Значне підвищення температури в покладах калійних солей Передкарпаття було на стадії динамотермального метаморфізму. Такі умови виникали під час утворення насувів Складчастих Карпат на Внутрішню, а тої – на Зовнішню зону Передкарпатського прогину. Можливо, що домішки гергеїту й арканіту є в покладах калійних солей Передкарпаття, але вони поки що не виявлені. Знахідки сингеніту в Калуському і Стебницькому родовищах мають гіпергенне походження.

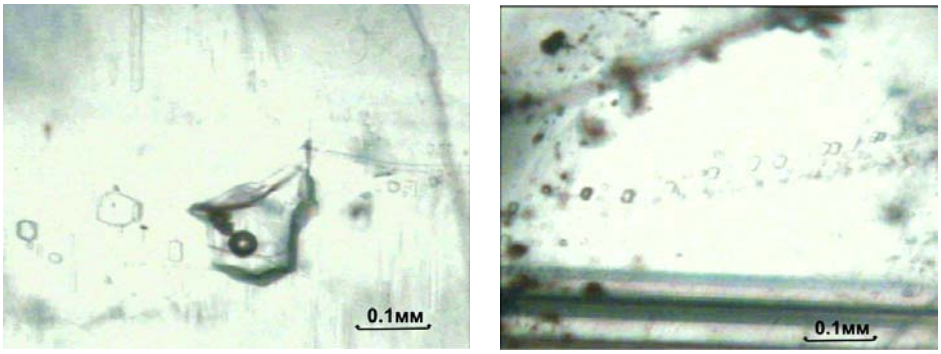

Рис. 4. Газово-рідинні та рідинні включення в сингеніті.

Висловлюємо подяку М.М. Яцишину та Х.О. Галайко за виконання термічного та рентгенівських аналізів.

1. *Берг Л.Г.* Введение в термографию. М., 1969.
2. *Коробцова М.С.* Минералогия калийных месторождений Восточного Предкарпатья // Вопр. минералогии осадочных образований. 1955. Кн. 2. С. 3–137.
3. *Лазаренко Є.К., Винар О.М.* Мінералогічний словник. К., 1975.
4. *Низамутдинов Н.М., Гайнуллина Н.М., Щепкин В.Д.* и др. О пространственной группе симметрии сингенита // Кристаллография. 1975. Т. 20. Вып. 6. С. 1285–1288.
5. Справочник по растворимости солевых систем / Сост. А.Б. Здановский, Е.Н. Ляхович, Р.Э. Шлеймович. Л., 1954. Т. 2.

SYNGENITE FROM PRECARPATHIANS POTASH SALTS DEPOSITS AND ITS TRANSFORMATIONS

P. Bilonizhka, I. Manchour

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

Syngenite from the leached zone of Precarpathians potash salts deposits and its transformations during heating on the basis of the X-ray and thermal analysis has been investigated. It is found out that crystallization water starts to allocate from the mineral at 220°C; the crystal structure is kept to 250°C. The further heating of syngenite up to 300, 400°C results in destruction of its structure and in formation of the products of its disintegration – gorgeyite and arcanite.

Key words: potash salts, syngenite, gorgeyite, arcanite, Precarpathians.

Стаття надійшла до редколегії 24.04.2006
Прийнята до друку 01.11.2006