

УДК 549.767.14

ШЕНІТ ІЗ ГАЛОГЕННИХ ВІДКЛАДІВ ПЕРЕДКАРПАТТЯ ТА ЙОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ В ПРОЦЕСІ НАГРІВАННЯ

П. Білоніжка, І. Манчур

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

Досліджено шеніт із покладів калійно-магнієвих солей Передкарпаття та його перетворення в процесі нагрівання при температурі 50, 80, 100, 120, 150, 200 і 250°C на підставі рентгенівських і термічних аналізів. З'ясовано, що при 86°C починається руйнування кристалічної структури шеніту й утворення леоніту. Нагрівання мінералу до 100°C приводить до дегідратації леоніту й утворення, ймовірно, двоводної солі $K_2Mg[SO_4]_2 \cdot 2H_2O$, яка при температурі близько 150°C руйнується, і з продуктів її розпаду утворюються лангбейніт і арканіт, стабільні при 250°C.

Ключові слова: шеніт, леоніт, лангбейніт, арканіт, нагрівання, рентгенівський аналіз, термічний аналіз, фази перетворення, катагенез, Передкарпаття.

У покладах калійних солей Передкарпаття шеніт міститься у вигляді вкрапель, округлих включень, лінзочок і прожилків потужністю до 4–5 см у каїнітовій, лангбейнітовій і полімінеральній породах, а також у глинистій солоносній брекчії поблизу пластів калійних солей. Його нальоти чітко простежуються на стінках підземних гірничих виробок у місцях залягання сульфатних калійно-магнієвих солей. Найчастіше він утворює тонкозернисті й волокнисті агрегати [4, 5]. Кристали шеніту трапляються зрідка. Їх виявлено в Голинському і Стебницькому калійних рудниках у місцях скупчення розсолів вилуговування; виконано їхнє гоніометричне дослідження [6].

На підставі результатів хімічних аналізів кристалів шеніту розраховано кристалохімічні формули, які близькі до теоретичної $K_2Mg[SO_4]_2 \cdot 6H_2O$ [4]. Оскільки шеніт містить шість молекул кристалізаційної води, то в умовах підвищених температур він нестійкий і зазнає фазових перетворень.

Згідно з дослідженнями Л. Берга [1], перетворення шеніту в лангбейніт і арканіт відбувається при температурі 165–175°C через проміжні фази – леоніт і двоводну сіль. За даними К. Гайде [9], такі ж перетворення шеніту відбуваються при температурі 330°C, проміжними фазами є леоніт, двоводна та безводна сіль $K_2Mg[SO_4]_2$.

Як з'ясували С.В. Кушнір та ін. [3], дегідратація синтетичного шеніту з утворенням лангбейніту й арканіту відбувається при температурі 130°C.

Дослідження температурних умов фазових перетворень шеніту має принципово важливе значення для з'ясування його поведінки на стадіях пізнього діагенезу та катагенезу.

З урахуванням різних даних стосовно температури перетворення шеніту в лангбейніт і арканіт ми виконали експериментальні дослідження. Об'єктом дослідження слугував прозорий безбарвний кристал шеніту, відібраний із друзи, що утворилася

в розсолах вилуговування в Стебницькому калійному руднику. Ця друза зберігається в Мінералогічному музеї імені Євгена Лазаренка. Кристал подрібнили і з загальної його маси взяли проби, які нагрівали в муфельній пічці СНОЛ-1,6.2.0.0,8/9-М1 з терморегулятором при температурі 50, 80, 100, 120, 150, 200, 250°C. Тривалість нагрівання 30 хв. Після охолодження проб дослідили їхній фазовий склад на підставі рентгенівського аналізу.

На дифрактограмі природного кристала шеніту є такі відбиття: 7,2; 5,3; 5,0; 4,38; 4,25; 4,13; 4,05; 3,86; 3,71; 3,58; 3,36; 3,30; 3,15; 3,06; 2,98; 2,86; 2,81; 2,73; 2,66; 2,50; 2,44; 2,39; 2,25; 2,20; 2,16; 2,13 Å (рис. 1, № 1).

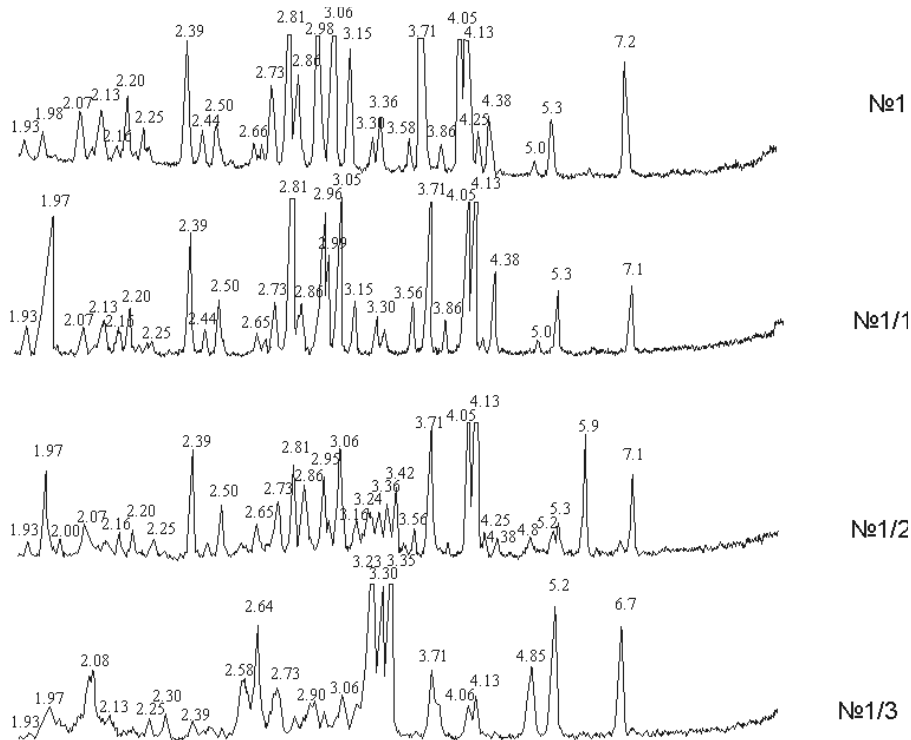


Рис. 1. Дифрактограми шеніту: шеніт (№ 1); шеніт, нагрітий до температури: 50 (№ 1/1); 80 (№ 1/2); 100°C (№ 1/3).

Вони добре збігаються з еталонною рентгенограмою (ASTM, 21-1400). На дифрактограмі шеніту, нагрітого до 50°C, простежуються всі його відбиття, однак їхня інтенсивність дещо менша (див. рис. 1, № 1/1). При температурі близько 80°C починається руйнування шеніту й утворення леоніту $K_2Mg[SO_4]_2 \cdot 4H_2O$, про що свідчать відбиття 5,9; 5,2; 4,8; 3,42 Å та ін. (див. рис. 1, № 1/2). Подальше нагрівання мінералу до температури 100°C приводить до руйнування леоніту та утворення, ймовірно, двоводної солі $K_2Mg[SO_4]_2 \cdot 2H_2O$ (див. рис. 1, № 1/3; рис. 2, № 1/4), яка при температурі близько 150°C руйнується, і з продуктів її розпаду утворюються лангбейніт (5,7; 4,06; 3,14; 3,00; 2,76; 2,65; 2,40; 2,28 Å) і арканіт (4,17; 3,73; 3,14;

3,00; 2,90 Å) (див. рис. 2, № 1/5), які при температурі 200, 250°C (див. рис. 2, № 1/6, 1/7) стійкі.

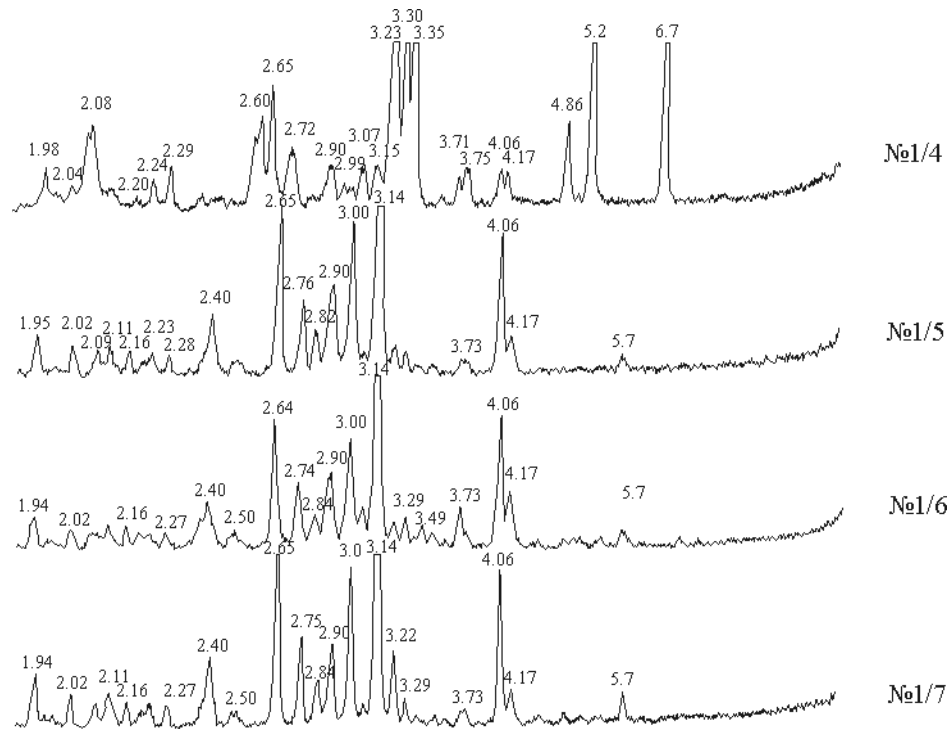
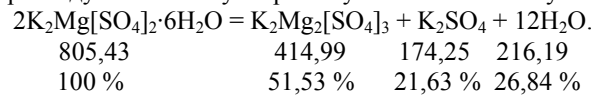


Рис. 2. Дифрактограми продуктів перетворення шеніту: шеніт, нагрітий до температури: 120 (№ 1/4); 150 (№ 1/5); 200 (№ 1/6); 250°C (№ 1/7).

Остаточного руйнування шеніту в умовах підвищених температур і утворення з продуктів його розпаду лангбейніту й арканіту можна записати у вигляді рівняння:



Крім рентгенівських, виконано термічні дослідження шеніту (рис. 3). На його диференційній кривій нагрівання (DTA) видно два ендотермічні ефекти з максимумами при 129 і 174°C. Перший з них ускладнений з боку низьких температур. Важливу інформацію стосовно природи хімічних реакцій, що відбуваються в мінералах під впливом тепла, дають термогравіметрична (TG) і диференційна термогравіметрична (DTG) криві. Вони свідчать про те, що дегідратація шеніту починається при температурі 86°C. На підставі даних втрати маси шеніту під час нагрівання з'ясовано, що при температурі 93, 112, 129, 144, 163, 174, 202°C мінерал втрачає, відповідно, 0,36; 2,13; 3,58; 3,92; 4,25; 5,29; 6,0 молекул води.

Згідно з цими даними, шеніт при температурі близько 110°C втрачає дві молекули кристалізаційної води і переходить у леоніт. З підвищенням температури до 50°C леоніт, відповідно, теж втрачає дві молекули води і переходить у двоводну

сіль $K_2Mg[SO_4]_2 \cdot 2H_2O$. Подальше нагрівання солі до $202^\circ C$ зумовлює повну її дегідратацію.

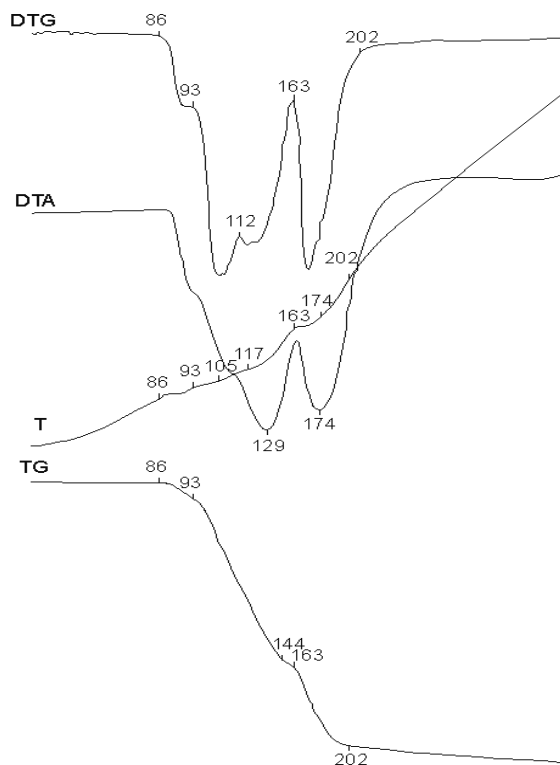


Рис. 3. Дериватограма шеніту.

Параметри знімання: $M = 1$ г; TG – 500 г/100 мм; DTG – 500 мВ/250; DTA – 500 мВ/250; $T = 500^\circ C$; $V_t = 10^\circ/хв$; $V = 5$ мм/хв.

Аналітик М.М. Яцишин; кафедра неорганічної хімії ЛНУ ім. Івана Франка

Отже, результати експериментальних досліджень фазових перетворень шеніту в разі нагрівання, одержані на підставі рентгенівського аналізу, добре узгоджуються з даними термічних досліджень. Деяка неузгодженість температур фазових перетворень шеніту пов'язана з різною швидкістю нагрівання його проб. У випадку тривалішого нагрівання мінералу фазові перетворення відбуваються при дещо нижчій температурі. Зазначимо також, що фазові перетворення природного леоніту [2] відбуваються при дещо вищій температурі, ніж леоніту, який утворився внаслідок руйнування шеніту в процесі лабораторних досліджень. Це, очевидно, зумовлене ліпшою окристалізованістю природного леоніту.

Для з'ясування умов утворення шеніту проаналізовано результати експериментальних фізико-хімічних досліджень водних розчинів трикомпонентної системи: K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} [7]. Виявилось, що залежно від концентрації сульфатів калію і магнію із водних розчинів у тверду фазу випадає шеніт в асоціаціях з леонітом, епсомітом, арканітом у межах температур від -5 до $45^\circ C$. В інтервалі 50 – $90^\circ C$ з цієї ж

системи кристалізується леоніт в асоціаціях з лангбейнітом, арканітом, гексагідритом та кізеритом.

На підставі виконаних досліджень можна зробити висновок про те, що шеніт міг випадати в осад безпосередньо із ропи в седиментаційних басейнах Передкарпаття. У покладах калійно-магнієвих солей він зберігається при температурі до 86°C. Вище цієї температури на стадіях пізнього діагенезу й катагенезу шеніт нестійкий і переходить спочатку в леоніт, а потім, через проміжну метастабільну двоводну сіль $K_2Mg[SO_4]_2 \cdot 2H_2O$, – у лангбейніт і арканіт. З урахуванням чинника геологічного часу дегідратація шеніту з утворенням стабільних фаз лангбейніту й арканіту, імовірно, відбувається при температурі близько 130°C.

В умовах гіпергенезу під впливом вологого повітря лангбейніт нестійкий, відбувається його гідратація й утворення шеніту та епсоміту [7]. Нальоти, прожилки та інші виділення шеніту на поверхні калійно-магнієвих солей і його кристали в розсолах вилуговування мають вторинне походження.

Висловлюємо подяку М.М. Яцишину за виконання термічного аналізу шеніту.

1. Берг Л.Г. Введение в термографию. М., 1969.
2. Білоніжка П.М. Леоніт із покладів калійних солей Передкарпаття та його перетворення // Мінерал. зб. 2003. № 53. Вип. 1–2. С. 117–121.
3. Лазаренко Є.К., Габінет М.П., Сливко О.П. Мінералогія осадових утворень Передкарпаття. Львів, 1962.
4. Лобанова В.В. Вопросы петрографии калийных залежей Восточного Прикарпатья // Тр. Всесоюз. науч.-исслед. ин-та галургии. 1956. Вып. 32. С. 164–214.
5. Малашевский В.В., Білоніжка П.М. Кристаллы шенита из калийных месторождений Прикарпатья // Минерал. сб. 1964. № 18. Вып. 2. С. 99–104.
6. Справочник по растворимости солевых систем / Сост. А.Б. Здановский, Е.Н. Ляховская, Р.Е. Шлеймович. Л.;М., 1953. Т. 1.
7. Яржемский Я.Я. О шенитизации лангбейнита в парах воды // Докл. АН СССР. 1950. Т. 74. № 5. С. 1015–1017.
8. Heide K. Thermische Untersuchungen an Salzmineralien. II. Untersuchungen am Schoenit $K_2Mg[SO_4]_2 \cdot 6H_2O$ und Leonit $K_2Mg[SO_4]_2 \cdot 4H_2O$ // Chemie der Erde. 1965. Bd. 24. Hf. 1. S. 94–111.

**SCHOENITE FROM THE HALOGENIC SEDIMENTS OF PRECARPATHIAN
AND ITS TRANSFORMATION DURING HEATING****P. Bilonizhka, I. Manchur**

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

Schoenite from Precarpathian K-Mg-salts deposits and its transformations during heating at 50, 80, 100, 120, 150, 200 and 250°C have been investigated on the basis of X-ray and thermal analysis. At 86°C the crystal structure of schoenite begins to destroy and leonite is formed. Heating to 100°C leads to dehydration of leonite and possibly formation of double-aqueous salt $K_2Mg[SO_4]_2 \cdot 2H_2O$, which destroys at the temperature near 150°C, and from these products langbeinite and arkanite form (stable at 250°C).

Key words: schoenite, leonite, langbeinite, arkanite, heating, X-ray analysis, thermal analysis, transformation phases, catagenesis, Precarpathian region.

Стаття надійшла до редколегії 19.10.2004

Прийнята до друку 15.11.2004