

УДК 549.767.14

## ЛЕОНІТ ІЗ ПОКЛАДІВ КАЛІЙНИХ СОЛЕЙ ПЕРЕДКАРПАТТЯ ТА ЙОГО ПЕРЕТВОРЕННЯ

П. Білоніжка

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

Досліджено леоніт із покладів калійних солей Передкарпаття та його поведінку в процесі нагрівання при температурі 100, 150, 200, 250, 300, 400°C на підставі рентгенівського аналізу. З'ясовано, що в разі нагрівання до 150°C кристалічна структура леоніту зберігається. Нагрівання до 200°C призводить до повного руйнування структури мінералу й утворення, найімовірніше, двоводної солі  $K_2Mg[SO_4]_2 \cdot 2H_2O$ . У процесі нагрівання до 250°C відбувається розкладання двоводного гідрату та утворення з продуктів його руйнування лангбейніту й арканіту, які стійкі при температурі 300, 400°C. Перетворення леоніту відображено у вигляді рівняння з розрахунком вмісту кожної новоутвореної фази. У природних умовах процеси перетворення леоніту з урахуванням фактора геологічного часу, очевидно, відбуваються на стадії катагенезу при температурах значно нижчих від тих, при яких виконано досліді.

*Ключові слова:* леоніт, нагрівання, рентгенівський аналіз, фази перетворення, катагенез, Передкарпаття.

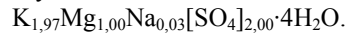
У покладах калійних солей Передкарпаття леоніт – рідкісний мінерал. Він трапляється як незначна домішка в кайнітовій і полімінеральній породах, а також у вигляді волокнистих прожилків потужністю 3–5 см у глинистій соленосній брекчії поблизу і серед покладів калійних солей [2, 3].

Леоніт ясно-сірий, прозорий, гіркий на смак, добре розчиняється у воді. Блиск восковий до скляного. На сухому повітрі стійкий. Під мікроскопом зерна леоніту безбарвні, інтерференційні кольори низькі, сірі, палево-сірі.

Простежуються полісинтетичні двійники. Окремі зерна мають хвилясте погасання. Показники заломлення леоніту:  $n_g=1,487$ ;  $n_m=1,482$ ;  $n_p=1,479$ ;  $n_g-n_p=0,008$ .

Хімічний склад досліджуваного леоніту, мас. %:  $K_2O$  – 25,30;  $MgO$  – 11,01;  $SO_3$  – 43,75;  $H_2O$  – 19,66;  $Na_2O$  – 0,36;  $Cl$  – 0,06; н.з. – 0,12; сума – 100,26. Наявність хлору пов'язана з домішкою галіту, а нерозчинний у воді залишок представлений тонкодисперсними оксидами заліза. Причини наявності надлишку  $Na$  в леоніті не з'ясовані. Оскільки різниця між іонними радіусами  $Na$  і  $K$  велика (35,7 %), то їхні ізоморфні заміщення в мінералах, що утворюються в екзогенних процесах, тобто в умовах низьких температур, неможливі. Найімовірніше, незначний вміст натрію зумовлений домішкою астраханіту, з яким леоніт іноді є в парагенетичній асоціації. Макроскопічно ці мінерали подібні, їх важко відрізнити навіть під мікроскопом, оскільки їхні показники заломлення близькі. Зазначимо, що в астраханіті також іноді наявні домішки калію [1]. Оскільки структури астраханіту й леоніту також

близькі й належать до одної групи, то не виключено, що між леонітом і астраханітом існує доменний ізоморфізм, тобто у структурі леоніту наявні мікропрошарки астраханіту, і навпаки, – в астраханіті є мікропрошарки леоніту. У такому разі кристалохімічну формулу леоніту можна записати так:



Під час нагрівання леоніту кристалізаційна вода починає виділятися при температурі 130°C. Невеличкий згин на кривій втрати маси леоніту при нагріванні близько 200°C свідчить про затримку у виділенні води. За цієї ж температури леоніт втрачає близько 10 % води. Повністю вода з мінералу виділяється в разі нагрівання до 240°C. На диференційній кривій нагрівання простежуються два ендотермічні ефекти при температурах 167 і 212°C [2].

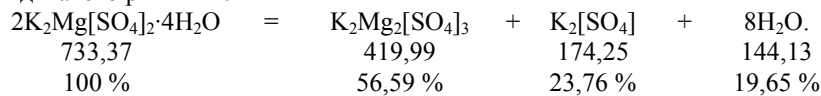
Перетворення леоніту під час нагрівання ми вже вивчали [2]. Однак для уточнення фаз його перетворення заново виконано експериментальні дослідження. Об'єктом дослідження слугував волокнистий леоніт зі Стебницького калійного рудника. На його дифрактограмі є такі відбиття: 6,1; 5,9; 5,25; 4,93; 4,77; 4,21; 3,97; 3,71; 3,49; 3,42; 3,30; 3,04; 2,87; 2,75; 2,62; 2,52; 2,50; 2,46; 2,38; 2,29; 2,21; 2,17 Å та ін. (рис. 1). Вони добре збігаються з еталонною рентгенограмою (ASTM, № 21-995).

Проби леоніту нагрівали у муфельній печі з терморегулятором при 100, 150, 200, 250, 300 і 400°C. Тривалість нагрівання 30 хв. Продукти нагрівання досліджували за допомогою рентгенівського аналізу. На дифрактограмах леоніту, нагрітого до 100 і 150°C, є всі відбиття, характерні для природного леоніту (див. рис. 1). Це свідчить про те, що його структура до 150°C зберігається.

Нагрівання леоніту до 200°C приводить до повного руйнування його кристалічної структури й утворення, найвірогідніше, двоводної солі  $\text{K}_2\text{Mg}[\text{SO}_4]_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . На дифрактограмі простежуються її відбиття: 6,7; 5,6; 5,2; 4,93; 4,73; 3,63; 3,56; 3,33; 3,04; 3,15; 3,08; 3,01; 2,91; 2,87; 2,84; 2,67; 2,56; 2,43; 2,30; 2,24; 2,22; 2,17 Å та ін. (рис. 2). Очевидно, ця двоводна сіль метастабільна й у природних умовах не трапляється.

Подальше нагрівання леоніту до 250°C призводить до повного руйнування двоводної солі й утворення з продуктів її розпаду лангбейніту (5,7; 4,06; 3,15; 3,01; 2,76; 2,66; 2,41; 2,28; 2,17 Å та ін.), відбиття якого добре узгоджуються з дифрактограмою природного лангбейніту зі Стебницького калійного рудника [1] та арканіту (4,17; 3,75; 3,52; 3,39; 3,14; 3,00; 2,90; 2,88; 2,66; 2,51; 2,41; 2,23 Å та ін.) (див. рис. 2). Відбиття арканіту добре збігаються з його еталонною рентгенограмою (ASTM, 35-0613). Лангбейніт і арканіт стійкі й при температурі 300 (див. рис. 2) та 400°C.

Процес перетворення леоніту при температурі близько 250°C можна записати у вигляді такого рівняння:



Із водних розчинів  $\text{K}_2\text{SO}_4$ – $\text{MgSO}_4$  залежно від їхнього вмісту леоніт випадає у тверду фазу в інтервалі температур 41–98°C як у вигляді окремої фази, так і в різних асоціаціях з арканітом, епсомітом, гексагідритом, шенітом, кізеритом, лангбейнітом [4].

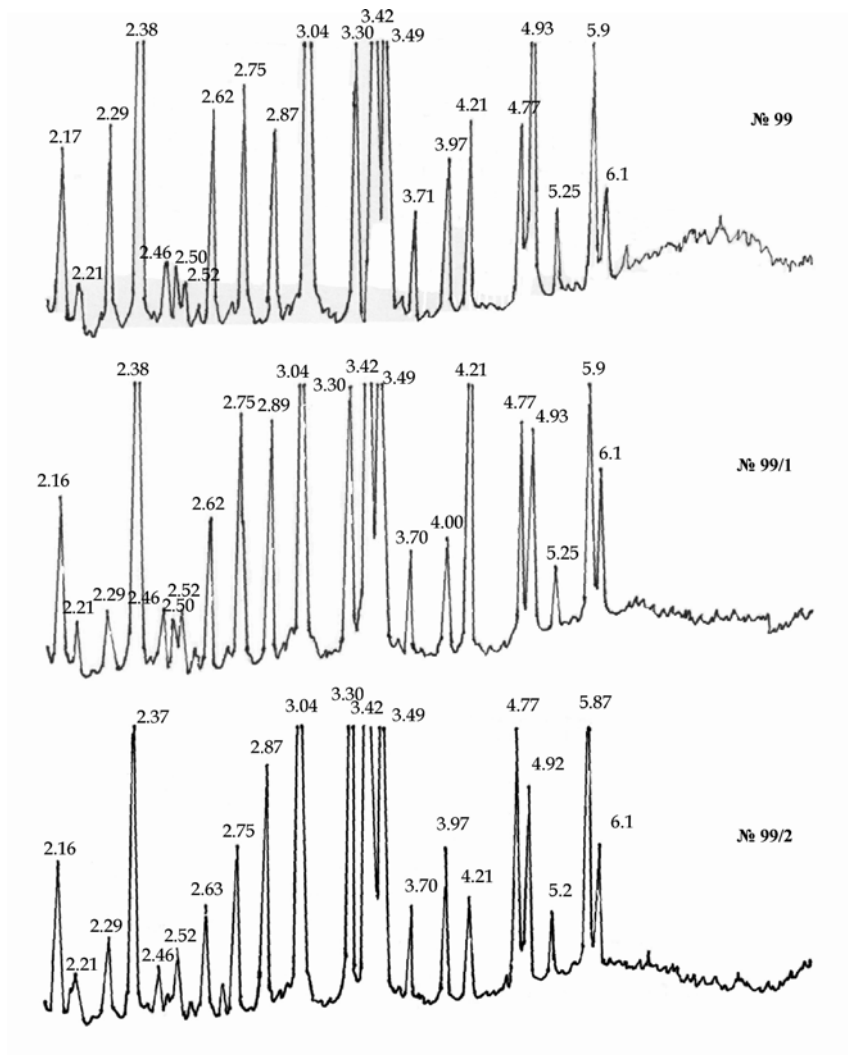


Рис. 1. Дифрактограми леоніту.

Леоніт (№ 99); леоніт, нагрітий до температури: 100 (№ 99/1) і 150°C (№ 99/2).

Найімовірніше, домішки леоніту в калійних соляних породах первинні, а його прожилки в глинистій солоносній брекчії – вторинні. Прожилки утворилися з розсолів вилугування покладів калійних солей.

Отже, на підставі виконаних досліджень можна зробити висновок про те, що на стадії катагенезу в умовах підвищеної температури леоніт збезводнюється і перетворюється через проміжний метастабільний двоводний гідрат у лангбейніт і арканіт. Цьому сприяє і збільшення тиску. В умовах підвищеного тиску стабільніші мінерали, що займають менший об'єм, тобто мають більшу густину, зокрема лангбейніт (2,83 г/см<sup>3</sup>) і арканіт (2,66 г/см<sup>3</sup>), а не леоніт (2,20 г/см<sup>3</sup>).

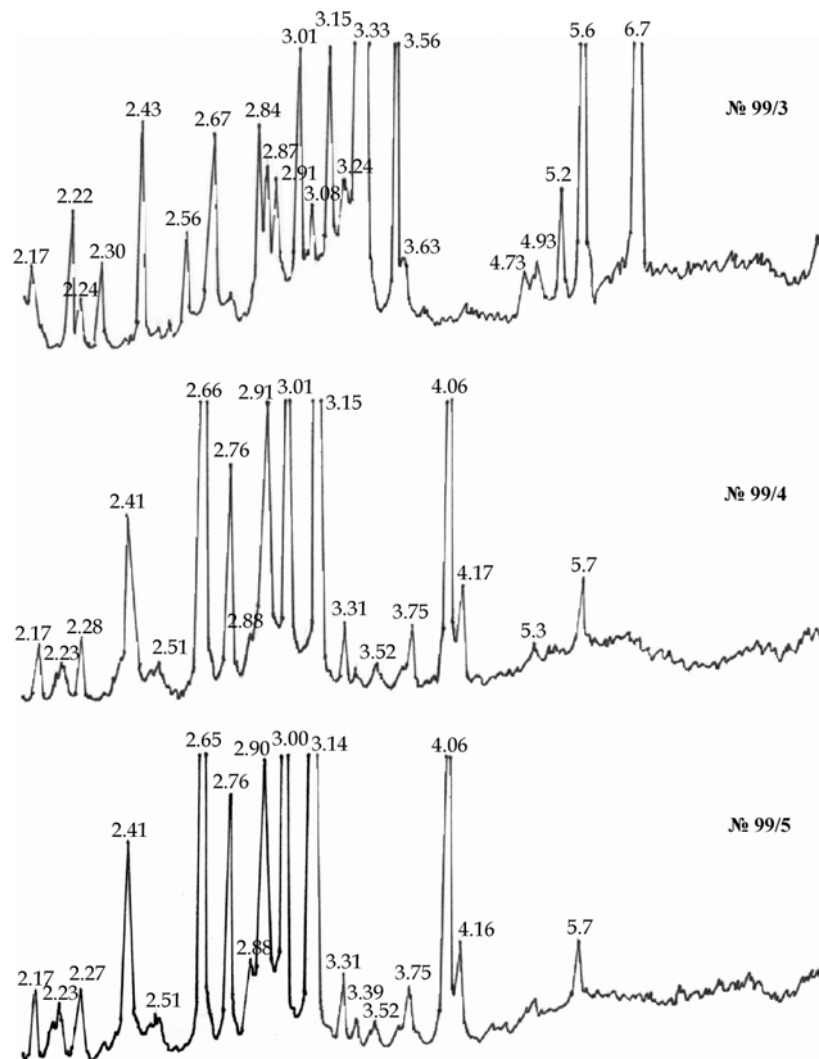


Рис. 2. Дифрактограми продуктів перетворення леоніту.  
Леоніт, нагрітий до температури: 200 (№ 99/3), 250 (№ 99/4), 300°C (№ 99/5).

Нема сумніву в тому, що в покладах калійно-магнієвих солей Передкарпаття, враховуючи фактор геологічного часу, перетворення леоніту в лангбейніт і арканіт відбувається на стадії катагенезу при температурах значно нижчих від тих, при яких виконано досліді.

1. Білоніжка П.М. Перетворення астраханіту в умовах підвищених температур // Мінерал. зб. 2002. № 52. Вип.1. С. 157–162.
2. Білоніжка П.М., Малашевский В.В. Леонит из калийных месторождений При-

- карпатья // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. 1963. № 7. С. 63–67.
3. Коробцова М.С. Минералогия калийных месторождений Восточного Прикарпатья // Вопр. минералогии осадочных образований. 1959. Кн. 2. С. 3–138.
  4. Справочник по растворимости солевых систем / Сост. А.Б. Здановский, Е.И. Ляховская, Р.Э. Шлайнович. Л.;М., 1953. Т. 1.

### LEONITE FROM PRE-CARPATHIAN POTASSIUM SALTS DEPOSITS AND ITS TRANSFORMATION

**P. Bilonizhka**

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

The leonite from Precarpathian potassium salts deposits has been investigated with a help of X-ray analysis under the heating to 100, 150, 200, 250, 300 and 400°C. Under the heating to 150°C as was ascertained leonite crystalline structure remains. Under the heating to 200°C its crystalline structure completely destroys and two-aqueous salt  $K_2Mg[SO_4]_2 \cdot 2H_2O$  forms. Under the temperature about 250°C two-aqueous hydrate decomposes with the forming of langbeinite and arcanite stable also under 300 and 400°C. The leonite transformation processes are depicted by the equation with calculation of every phase contents. Under the nature conditions the leonite transformation processes (taking into consideration geological time) take place probably on katagenesis stage under the temperature lower than experiments conducting one.

*Key words:* leonite, heating, X-ray analysis, phase transformation, katagenesis, Precarpathian region.

Стаття надійшла до редколегії 29.07.2003  
Прийнята до друку 24.10.2003