

УДК 549.4:549.76(477.8)

П.М.Білоніжка, Н.В.Гумінілович
Львів. Національний університет імені Івана Франка

ПРИРОДА ЗАБАРВЛЕННЯ КАЛІЙНО-МАГНІЄВИХ СОЛЕЙ ПЕРЕДКАРПАТТЯ

Поклади калійно-магнієвих солей Передкарпаття, як і багатьох інших регіонів, мають різноманітне забарвлення. Цей факт давно привертав увагу дослідників [3, 8–11, 13–15]. Серед соляних мінералів найкраще вивчено забарвлення галіту, сильвіну й карналіту, які є головними мінералами найпоширеніших у світі родовищ калійних солей хлоридного типу. Природа забарвлення лангбейніту, полігаліту, астраханіту, леоніту й деяких інших мінералів із родовищ солей сульфатного типу, що трапляються в земній корі значно рідше, вивчена мало.

Дослідженнями з'ясовано, що забарвлення соляних мінералів буває двох типів: алохроматичне, зумовлене домішками сторонніх іонів та атомів у мінералі, а також механічною домішкою кольорових мінералів, та ідіохроматичне – власне забарвлення, пов'язане зі структурними дефектами самого мінералу і процесом радіоактивного випромінювання [13, 14, 16]. Провести межу між ними іноді складно, оскільки алохроматичне забарвлення за походженням також пов'язане з ізоморфними домішками – дефектами в кристалічній структурі мінералів.

Забарвлення мінералів викликає великий інтерес – воно має важливе діагностичне, генетичне й розшукове значення [7, 13, 14, 16]. Ми досліджували забарвлення карналіту, лангбейніту, сильвіну, полігаліту, леоніту й астраханіту.

Карналіт у родовищах калійно-магнієвих солей Передкарпаття найчастіше забарвлений у червоний, рідше – у жовтий, оранжевий, рожевий і зеленкувато-жовтий колір. Він утворює різнозернисті, іноді грубозернисті та волокнисті агрегати. В зернистих агрегатах червоного карналіту під мікроскопом виявлено дуже тонкі лусочки залізної слюдки (гематиту), бурі голочки й волокна гетиту, а також криптокристалічні скупчення оксидів заліза [9].

За характером забарвлення карналіт із Передкарпаття, зокрема із Калуша і Стебника, близький до карналіту з Солікамська і Стассфурта. В шліфах солікамського карналіту С.Е.Разумовська [15] описала тонкі шестикутні кристалики гематиту бурувато-червоного кольору розміром від 0,5 до 70 мкм, а також тонькі голочки й волокна такого ж кольору товщиною до 2 мкм. Переважно вони розміщені в карналіті закономірно й орієнтовані паралельно у двох–трьох напрямках, іноді без видимого порядку. Крім того, у карналіті виявлені бурувато-червоні згустки, в яких не видно зернистої структури навіть при дуже великих збільшеннях [15].

Природу забарвлення передкарпатських калійно-магнієвих солей ми вивчали за допомогою рентгенівського і спектрофотометричного методів аналізу (криві спектрального поглинання одержані на спектрофотометрі СФД-2 на фізичному факультеті Львівського національного університету імені Івана Франка; автори вдячні за аналіз ст. наук. співробітнику Віталію Ковалику). Попередньо для рентгенівського аналізу соляні мінерали розчиняли в дистильованій воді й виділяли нерозчинний

залишок. У водній суспензії червоного карналіту спостерігали дрібні шестикутні лусочки, очевидно, гематиту, які внаслідок виділення пігменту були втрачені, і довгі волокнисті утворення буровато-червоного кольору.

На дифрактограмі нерозчинного залишку карналіту (рис. 1) простежуються чіткі інтенсивні відбиття гетиту з гострими піками (4,18; 2,68; 2,48 Å), слюди (10,0; 5,0; 3,33 Å), залізо-магнезійного хлориту (14,0; 7,0; 4,70 Å) і кварцу (4,24; 3,33 Å), а також слабкі – кальциту (3,03 Å) і магнезиту (2,73 Å). В інтервалі 2θ від 17 до 38° фон дифрактограми дещо піднятий, що, очевидно, свідчить про наявність у карналіті окисних сполук заліза в колоїдному стані.

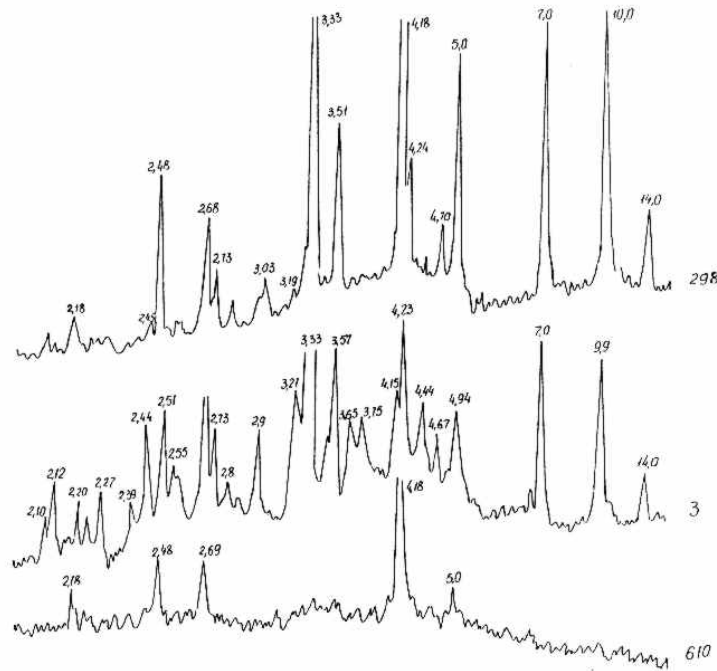


Рис. 1. Дифрактограми нерозчинних залишків, виділених із червоного карналіту (298) і сильвіну (3) Стебницького рудника та вишнево-червоного карналіту (610) Приуралля

Важливе генетичне значення має характер розподілу гетиту й гематиту в карналіті. Закономірне їх розміщення в певних напрямках відбувається під час розпаду твердих розчинів у процесі перекристалізації первинного карналіту [15]. У цьому випадку кристалічна структура мінералу вивільняється від елементів-домішок. Це явище відоме як автолізія.

У карналіті Передкарпаття гетит і гематит розміщені хаотично. Внаслідок перекристалізації мінералу в його структурі ще залишилася незначна частка ізоморфних домішок заліза (про це свідчать результати хімічного аналізу). Наприклад, у водних

витяжках червоного карналіту визначено 0,0048 % Fe_2O_3 і 0,0118 % FeO , у витяжках жовтого – 0,0017 % Fe_2O_3 і 0,0039 % FeO , також виявлений Mn [9].

На кривій спектрального поглинання жовтого карналіту, за даними М.С.Коробцової [9], спостерігаються невеличкі максимуми в інфрачервоній ділянці спектра на довжині хвиль 740 і 950 нм. Форма кривої наближається до кривих спектрів поглинання мінералів, забарвлених двовалентним залізом у шестерній координації. На кривій спектрального поглинання червоного карналіту є добре виражене підняття в ультрафіолетовій ділянці спектра, що типове для Fe^{3+} в шестерній координації. Найімовірніше, домішки Fe^{2+} і Mn входять у кристалічну структуру карналіту, ізоморфно заміщуючи Mg . Такі ізоморфні заміщення відомі в карбонатах, зокрема в магнезиті й доломіті [11].

Зазначимо, що карбонати двовалентного заліза випадають із водних розчинів у вигляді білого порошку, який у вологому стані швидко зеленіє, а потім буріє на повітрі. Це відбувається в результаті гідролізу карбонату й окислення його Fe^{2+} з утворенням $Fe(OH)_3$ або $Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$. У разі часткового збезводнювання утворюється гетит $Fe(OH)$, а у випадку повного – гематит Fe_2O_3 бурувато-червоного кольору. У воді гідрати окису заліза практично нерозчинні, легко утворюють колоїдні розчини. Сульфати заліза також білого кольору, однак із часом забарвлюються в жовто-коричневий і бурувато-коричневий колір у результаті гідролізу й окислення заліза. Іон Fe^{3+} сам по собі безбарвний [12].

Жовтий карналіт під час нагрівання в термокамері М.П.Єрмакова почав знебарвлюватися при температурі 150°C, а при 200°C повністю знебарвився (вицвів). Про вицвітання деяких мінералів писав О.Є.Ферсман [16].

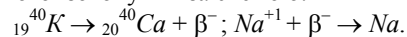
Лангбейніт – головний мінерал покладів калійно-магнієвих солей Передкарпаття. Його структура крупнокристалічна, іноді зерниста. Забарвлений у рожевий, фіолетовий (бузковий) і ясно-сірий колір, місцями безбарвний. У водній витяжці бузкового лангбейніту хімічним аналізом визначено 0,013% Fe_2O_3 і 0,03% MnO ; Fe^{2+} не виявлено [10]. За даними спектрального аналізу, вміст мангану в забарвлених відмінах лангбейніту значно більший (0,1–0,001%), ніж у безбарвних (0,001%) [10, 11].

Колір синтезованого манганолангбейніту $K_2Mn_2[SO_4]_3$ рожево-червоний [5].

На дифрактограмі нерозчинного залишку рожевого лангбейніту зі Стебника простежуються слабкі відбиття при 14; 10; 7; 4,24 Å і сильніше – при 3,33Å. Вони свідчать про незначні домішки в мінералі слюди, хлориту і дещо більші – кварцу. Гетит і гематит не виявлені.

Природу забарвлення лангбейніту досліджували на підставі аналізу спектрів оптичного поглинання його рожевої та фіолетової відмін. На кривій спектрального поглинання фіолетового (бузкового) лангбейніту (рис. 2, а) є два широкі максимуми в ультрафіолетовій і видимій ділянках спектра при 310–330 і, відповідно, 500–520 нм. Зазначимо, що подібні максимуми майже при тих же довжинах хвиль є й на кривій спектрального поглинання фіолетового галіту зі Стебника (рис. 2, б).

За даними К.Пшібрама [14], фіолетовий, як і синій, колір галіту зі Стассфуртського родовища зумовлений колоїдними частинами Na , а з області Вера (Німеччина) – головні атомними центрами. Металічний Na у галіті утворюється в результаті розпаду радіоактивного ізотопу ^{40}K за схемою:



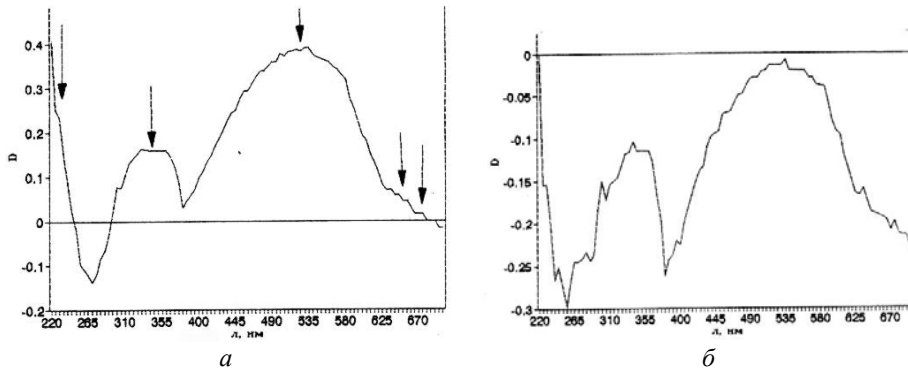


Рис. 2. Криві спектрального поглинання фіолетового лангбейніту (а) і фіолетового галіту (б) Стебницького рудника

Ультрамікроскопічні (колоїдні) частинки натрію виявлені під мікроскопом у природному синьому галіті. Дослідженнями з'ясовано, що забарвлення синього й фіолетового галіту може бути зумовлене як колоїдними частинками, так і атомними центрами. Пересування максимуму на кривій поглинання в бік коротких хвиль означає зменшення розмірів колоїдних частинок *Na*. Розширення смуги свідчить про неоднорідність колоїдних частинок. Максимум, що відповідає найменшим колоїдним частинкам, є на ділянці довжини хвилі 555 нм. Забарвлення F-центрами спостерігають при довжині хвилі 460 нм, R-центрами – 570–580 нм. Припускають, що в природі відбувається перехід від F- через R-центри до колоїдних частинок. Найстійкішими є колоїдні частинки [14].

Дослідження за допомогою ЕПР засвідчили, що індивідуальність кожного центра зберігається в усіх класах мінералів, хоча особливості структури і складу кристалів виявляються у вигляді варіацій спектроскопічних параметрів. Ці центри є вакансією або групою вакансій, що захоплюють електрон або дірку. Захоплення катионом чи аніоном електрона або дірки, тобто утворення електронно-діркових центрів, відбувається звичайно в результаті природного опромінення [13]. У цьому випадку, як зауважив К.Пшібрам, для утворення електронно-діркових центрів забарвлення вирішальним є не стільки розподіл радіоактивних речовин у вмісних породах, скільки їхній вміст у самому мінералі [14]. За нашими спостереженнями, важливою умовою утворення синього й фіолетового забарвлення галіту є наявність мінералів калію, що утворюють з ним тісні парагенетичні асоціації. Є дані про те, що фіолетові зразки лангбейніту сильно забарвлюють полум'я натрієм. У них визначено 0,5% *NaCl*, у безбарвних зразках *Na* не виявлений. Фіолетові відміни лангбейніту розчиняються краще, ніж безбарвні, що також зумовлене домішкою *NaCl* [14].

Питання про те, чи забарвлення фіолетового лангбейніту пов'язане тільки з тонкорозсіяним фіолетовим галітом і його електронно-дірковими центрами, чи, може, лангбейніт має свої центри забарвлення, остаточно не з'ясовано.

На кривій спектрального поглинання рожевого лангбейніту простежується вузький максимум в ультрафіолетовій ділянці спектра при 290–300 нм (рис. 3, а). Він може бути зумовлений як наявністю одного з діркових центрів, так і ізоморфними домішками іонів *Mn* й *Fe*.

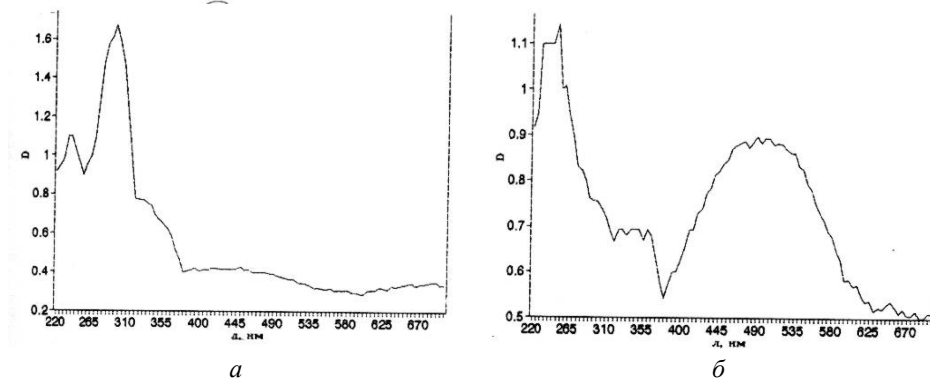


Рис. 3. Криві спектрального поглинання рожевого лангбейніту (а) та оранжевого сільвіну (б) Стебницького рудника

Унаслідок нагрівання в термокамері рожевий лангбейніт при температурі 200°C почав знебарвлюватися, при 300° став мутно-білим, а при 400° розтріскався. Як зазначає К.Пшібрам [14], фіолетовий лангбейніт знебарвлюється при нагріванні до 200° і стає мутно-білим, тоді як безбарвний залишається прозорим. У випадку опромінювання радієм безбарвний лангбейніт не забарвлюється, а фіолетовий стає сірим.

Сильвін у Передкарпатті забарвлений у червоний, бурий, рожевий, оранжевий, сірий, голубий кольори, місцями безбарвний, білий. Він є у вигляді зернистих агрегатів, рідше у формі зростків кристалів і волокнистих утворень у тісній асоціації з галітом, полігалітом, каїнітом, ангідритом, лангбейнітом та іншими мінералами.

У зернах червоного сільвіну під мікроскопом видно бурувато-червоні волокнисті виділення гетиту й лусочки гематиту, а також їхні колоїдні скупчення. Забарвлення в сільвіні розподілене нерівномірно. Воно концентрується біля тріщин [10], що свідчить про його постседиментаційне походження.

На підставі хімічних аналізів з'ясовано, що в червоному сільвіні є тільки тривалентне залізо, а двовалентного нема. Зокрема, у білому сільвіні із Калуша і Стебника вміст Fe_2O_3 становить 0,003–0,006%, у жовтому – 0,032, а в темно-рожевому – 0,050–0,070% [3]. У водному розчині сільвіну залізо не виявлене.

На дифрактограмі нерозчинного залишку червоного сільвіну із Стебника простежуються відбиття гематиту (3,65; 2,69; 2,51; 2,20; 1,84; 1,69Å), гетиту (4,15; 2,69; 2,55; 2,44; 2,27; 2,20; 1,72Å) та інших мінералів (див. рис. 1). В інтервалі $2\theta = 12\text{--}38^\circ$ фон дифрактограми значно піднятий, що свідчить про наявність окисних сполук заліза в колоїдному стані. Такий же фазовий склад пігменту виявлено й у нерозчинному залишку оранжевого сільвіну.

На кривій спектрального поглинання оранжевого сільвіну видно два добре виражені максимуми, що відповідають довжинам хвиль 230–240 нм в ультрафіолетовій ділянці спектра і 490–500 нм – у видимій (рис. 3, б). Останній максимум, можливо, пов'язаний з колоїдними частинками й електронно-дірковими центрами, як у галіті та лангбейніті, а в ультрафіолетовій – з домішками Fe^{3+} .

Унаслідок нагрівання оранжевого сільвіну в термокамері до 500°C його колір не змінився.

Полігаліт у досліджуваних родовищах утворює прошарки, лінзи і круглі виділення в підшві й покрівлі покладів калійних солей і як домішка є у складі багатьох соляних порід. Його структура щільна, крипнокристалічна, рідше дрібнозерниста. Колір бурувато-червоний, червоний, рожевий, жовтий, іноді білий, строкастий. Забарвлення полігаліту розподілене зазвичай рівномірно. В рожевому полігаліті зі Стебника хімічним аналізом визначено 0,032% Fe_2O_3 [3]. На думку М.С.Коробцової [8], забарвлення полігаліту зумовлене крипнокристалічними включеннями гематиту й гетиту, які дуже дисперговані і їх не можна розрізнити під мікроскопом.

Для того, щоб з'ясувати це питання, ми провели рентгенівське дослідження пігменту червоного полігаліту. На його дифрактограмі видно відбиття гематиту (3,65; 2,69; 2,51; 2,20 Å), гетиту (4,18; 2,69; 2,20 Å), марказиту (2,69; 1,91; 1,75 Å) та інших мінералів. Зазначимо, що в алевритовій фракції, виділеній із солоносних глин, виявлено пірит і марказит [2]. Частина пігменту в полігаліті перебуває в колоїдному стані, оскільки фон дифрактограми в межах $2\theta = 12-40^\circ$ піднятий (рис. 4).

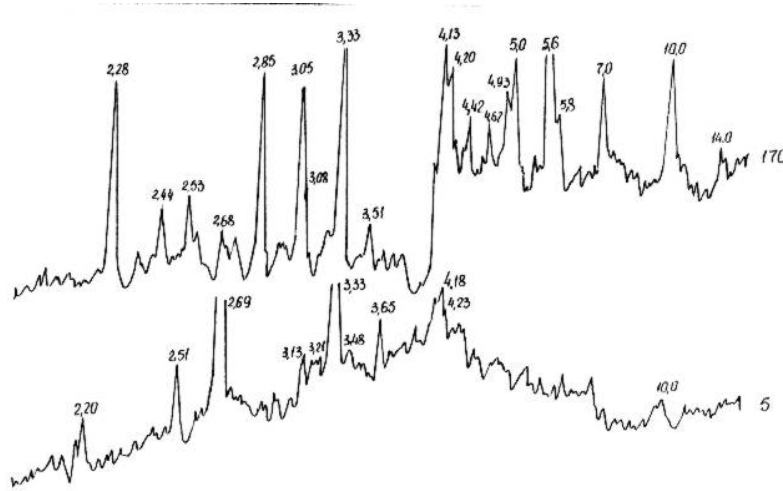


Рис. 4. Дифрактограми нерозчинних залишків, виділених із жовтого астраханіту (170) і червоного полігаліту (5) Стебницького рудника

Криві спектрів поглинання полігаліту типові для мінералів, забарвлених тривалентним залізом у шестерній координації [8].

Рожевий полігаліт під час нагрівання в термокамері почав знебарвлюватися при 150°C , а при 250°C знебарвився цілком.

Леоніт порівняно рідкісний мінерал. Прожилки ясно-жовтого волокнистого леоніту потужністю 3–4 см ми виявили в глинистій солоносній брекчії поблизу покладів калійних солей у Стебницькому руднику [1]. На дифрактограмі його нерозчинного залишку визначено відбиття гетиту (4,13; 2,65; 2,46 Å), ярозиту (5,9; 5,6; 5,0; 3,08; 3,05 Å), а також гідрослюди, хлориту, кварцу й ангідриту. Піднятий фон дифрактограми в інтервалі $2\theta = 14-44^\circ$ свідчить про наявність у мінералі колоїдних частинок ярозиту й гетиту.

Астраханіт у Стебницькому руднику трапляється у вигляді прошарків ясно-сірого і прожилків жовтого кольору. Його структура дрібнозерниста. Рентгенівським аналізом виявлено, що пігмент жовтого астраханіту з буруватим відтінком представлений ярозитом (5,8; 5,6; 5,0; 3,05; 2,85; 2,53; 2,28 Å) і гетитом (4,13; 2,68; 2,44Å) з домішками інших мінералів (рис. 4).

Ярозит $KFe_3(OH)_6[SO_4]_2$ у складі пігменту в калійно-магнієвих солях Передкарпаття ми виявили вперше. Унаслідок нагрівання в термокамері жовтий астраханіт почав знебарвлюватися при 150°C, при 200°C знебарвився цілком, а при 350°C став кремовий.

Отже, на підставі виконаних досліджень з'ясовано, що червоне забарвлення карналіту, полігаліту й сильвіну зумовлене домішками заліза у вигляді гетиту й гематиту. Найімовірніше, на стадії кристалізації солей у седиментаційному басейні іони Fe^{2+} входили в кристалічні структури карналіту й полігаліту, ізоморфно заміщуючи іони Mg^{2+} . У процесі перекристалізації солей на стадіях діагенезу й катагенезу їхні структури вивільнялися від домішки заліза, оскільки це енергетично вигідно. Одночасно відбувалося окислення Fe^{2+} до Fe^{3+} і утворення гематиту й гетиту. Останні зосереджувалися в дефектах кристалічних структур солей по тріщинах спайності та на периферії зерен.

Оскільки іони Fe^{2+} не можуть ізоморфно заміщувати іони K^+ у кристалічній структурі сильвіну внаслідок великої різниці їхніх радіусів, то, можливо, відбувалося співосадження $FeCl_2$ з KCl на стадії утворення сильвіну з наступним його окисленням до Fe_2O_3 . Іони Mn^{2+} у процесі кристалізації солей, очевидно, входили переважно в структуру лангбейніту, ізоморфно заміщуючи Mg^{2+} . Оскільки ж у калійно-магнієвих солях Передкарпаття домішки Fe й Mn порівняно значні, то постає питання про джерела вод, у складі яких вони надходили в солеродні басейни.

Стосовно цього треба зазначити, що в сучасній океанічній воді вміст заліза становить $1 \cdot 10^{-6}$ %, або 10 мкг/л, мангану – $2 \cdot 10^{-7}$ %, або 2 мкг/л, тобто дуже низький. У річкових водах середній вміст Fe 410,0 мкг/л, Mn – 10 мкг/л, а в підземних водах зони гіпергенезу їхній вміст відповідно дорівнює 547 та 49,4 мкг/л [6], тобто значно більший.

За сольовим складом океанічної води різних стадій згущення [4] можна, знаючи вміст $MgCl_2$ як компонента, що не випадає в тверду фазу до початку кристалізації карналіту, визначити ступінь зменшення її початкового об'єму, або ступінь концентрування її елементів і солей. Якщо навіть врахувати, що на початку кристалізації сильвіну концентрація Fe і Mn в океанічній воді, яка згущувалася, збільшилася в 50 разів, а на початку кристалізації карналіту – у 64,5 рази, то вміст Fe в калійних солях досягав би лише значення $6,5 \cdot 10^{-5}$ %, а Mn – $1,3 \cdot 10^{-5}$ %. Однак, за даними хімічних аналізів, вміст Fe в карналіті, сильвіні й полігаліті, а Mn в лангбейніті Передкарпаття досягає сотих часток відсотка, тобто значно вищий. Ці дані дають підставу допускати, що джерелами вод для утворення досліджуваних покладів солей могли також бути річкові та підземні води.

Унаслідок хімічного вивітрювання флішу Карпат відбувалося окислення розсіяного в ньому піриту. Особливо високий його вміст є в бітумінозних породах мєнілітової серії, де звичайно він становить 2,0–4,5 %, а подекуди навіть досягає 10–40 % [11]. Під час окислення піриту утворюються гідроксиди заліза $Fe(OH)_3$, які мігрують у водному розчині лише в дуже кислому середовищі, при рН 2,5–3,0. Оскільки породи флішу карбонатні, то досить швидко зросло значення рН розчинів і відбувалося осадження гідроксидів Fe на шляху міграції. У цьому випадку в

солеродні басейни могла надходити лише незначна частина заліза і то в тривалентному стані. Про це свідчить і наявність розсіяного тонкодисперсного ярозиту в прожилках леоніту й астраханіту Стебницького рудника, адже відомо, що ярозит найчастіше виникає внаслідок окислення сульфідів заліза.

Отже, найімовірніше, в міоценову епоху *Fe* і *Mn* надходили в солеродні басейни Передкарпатського прогину головню з підземними водами.

1. *Билонизжа П.М., Малашевский В.В.* Леонит из калийных месторождений Прикарпатья // Изв. ВУЗов. Геология и разведка. 1963. № 7. С. 63–67.
2. *Билонизжа П.М., Винар О.Н., Мельников В.С.* О минеральном составе глин соляных пород калийных месторождений Прикарпатья // Вопросы минералогии осадочных образований: Сб. науч. ст. Львов, 1966. Кн. 7. С. 147–158.
3. *Борщевский Ю.А.* Происхождение красной окраски калийных солей // Минерал. сб. 1966. № 20, вып. 1. С. 58–69.
4. *Валяшко М.Г.* Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей. М., 1962.
5. *Винчелл А.Н., Винчелл Г.В.* Оптические свойства искусственных минералов. М., 1967.
6. *Войткевич Г.В., Кокин А.В., Мирошников А.Е., Прохоров В.Г.* Справочник по геохимии. М., 1990.
7. *Данчев В.И.* Цвет осадочных пород как один из показателей условий их формирования // Вопросы минералогии осадочных образований: Сб. науч. ст. Львов, 1956. Кн. 3–4. С. 57–72.
8. *Коробцова М.С.* Полигалит из прикарпатских соляных месторождений // Минерал. сб. 1953. № 7. С. 233–246.
9. *Коробцова М.С.* О карналлите из Прикарпатья // Минерал. сб. 1954. № 8. С. 243–252.
10. *Коробцова М.С.* Минералогия калийных месторождений Восточного Прикарпатья // Вопросы минералогии осадочных образований: Сб. науч. ст. Львов, 1955. Кн. 2. С. 3–137.
11. *Лазаренко Є.К., Габінет М.П., Сливко О.П.* Мінералогія осадочних утворень Прикарпаття. Львів, 1962.
12. *Некрасов Б.В.* Курс общей химии. М.;Л., 1948.
13. *Платонов А.Н.* Природа окраски минералов. К., 1976.
14. *Пишбрам К.* Окраска и люминесценция минералов. М., 1959.
15. *Разумовская Е.Э.* Причина и характер красной окраски калиевых соединений Соликамского месторождения // Материалы по исследованию Прикамского соленосного района: Сб. науч. ст. Л., 1927. Вып. 11. С. 61–72.
16. *Ферсман А.Е.* Цвета минералов. М.;Л., 1936.

P.M.Bilonizhka, N.V.Guminilovych
Lviv. Ivan Franko National University

**COLOUR NATURE OF THE POTASSIUM-MAGNESIUM SALTS
FROM THE PRECARPATHIAN**

Nature of the Precarpathian potassium-magnesium salts colour with the help of X-ray and spectrophotometric methods have been studied with chemical, spectral and microchemical data using. Red colour of the carnallite, sylvite and polyhalite as had been ascertained is conditioned by goethite and hematite admixtures while yellow colour of the leonite and astrakhanite – by jarosite ones. The most probable reasons of the langbeinite and halite violet colour are metallic sodium colloid particles (had been formed under the radioactive radiation of potassium), manganese admixtures and atomic centres presence. Increased iron and manganese contents in potassium-magnesium salts are connected with underground waters transported into salt bearing Precarpathian foredeep basin along faults in Miocene epoch.

Стаття надійшла до редколегії 10.05.1997