

УДК 549.761.23:553.632(477.8)

## ПОХОДЖЕННЯ ЛАНГБЕЙНІТУ В ПОКЛАДАХ КАЛІЙНИХ СОЛЕЙ ПЕРЕДКАРПАТТЯ

П. Білоніжка

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

Вивчено походження лангбейніту в родовищах калійних солей Передкарпаття на підставі аналізу літературних даних і власних мінералогічних, геохімічних та експериментальних досліджень. Зазначено, що лангбейніт кристалізується із соляних розчинів за температури 37 °С і вище. Така порівняно висока температура в соляному басейні малоїмовірна, і погляди щодо седиментаційного й ранньодіагенетичного походження мінералу викликають сумнів. Унаслідок експериментальних досліджень з'ясовано, що походження лангбейніту післяседиментаційне. Він утворився на стадії катагенезу покладів калійних солей за умов підвищення температури й тиску, у процесі так званого термодинамометаморфізму внаслідок розпаду каїніту, шеніту, леоніту. Це підтверджене визначенням його віку К-Аг методом. На денній поверхні лангбейніт нестійкий, і залежно від стану вологості повітря відбувається його заміщення шенітом і епсомітом або леонітом і гексагідритом.

*Ключові слова:* лангбейніт, каїніт, шеніт, леоніт, соляні породи, післяседиментаційне походження, абсолютний вік, міоцен, Передкарпаття.

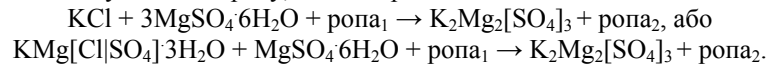
Для родовищ калійних солей, що утворилися в міоценову епоху у внутрішній зоні Передкарпатського прогину, характерні велика різноманітність соляних мінералів і мінеральних асоціацій, винятково високий вміст теригенного глинистого матеріалу, складна морфологія рудних тіл, різка просторова зміна їхнього мінерального складу, складчаста структура пластів соляних порід і тектонічні розривні порушення.

Тому з'ясування фізико-хімічних умов утворення й післяседиментаційного перетворення соляних мінералів – нелегке завдання. З огляду на це генезис багатьох соляних мінералів дослідники трактують по-різному. Значні труднощі виникають у з'ясуванні генезису лангбейніту, який є головним мінералом калійних соляних порід Передкарпатського регіону.

За даними Я. Вант-Гоффа (1936), лангбейніт кристалізується із соляних розчинів за температури 37 °С і вище. У досліджуваних родовищах лангбейніт утворює лангбейнітову, каїнітову, каїніт-лангбейнітову породи, а також входить до складу інших соляних порід. Він перебуває в тісній парагенетичній асоціації з галітом, каїнітом, сильвіном, кізеритом, полігалітом, з якими утворює зростки зернистих агрегатів, а також трапляється у вигляді монокристалів розміром до 4 см. Зокрема, В. Лобанова [12] описала мономінеральні утворення лангбейніту тетраедричної форми з зональною будовою. Наявність зональної будови лангбейніту вона трактувала як показник його первинного седиментаційного походження. В. Ковалевич [10], вивчаючи включення в соляних міне-

ралах, зауважив, що зональну будову можуть мати мінерали різного походження. М. Коробцова [11], беручи до уваги велику потужність і пластове залягання лангбейнітовмісних порід, також уважала, що лангбейніт має первинне походження.

М. Валяшко [5] висловив ідею, що лангбейніт утворився на стадії раннього діагенезу внаслідок взаємодії на дні соляного басейну первинно осаджених з ропи сильвіну і гексагідриту або каїніту і гексагідриту, згідно з реакціями



У такому разі склад ропи на хімічній діаграмі повинен бути десь на межі поля кристалізації лангбейніту з полем каїніту.

С. Ходькова [13] унаслідок детальних мікроскопічних досліджень лангбейнітових порід виділила такі відміни мінералу:

- склоподібний неперекристалізований глинистий;
- перекристалізований зернистий;
- у вигляді окремих кристалів та їхніх зростків тетраедричного й близько до нього обрису;
- паралельно-тичкуваті агрегати.

Місцями вона спостерігала також поступовий перехід від глинистого склоподібного неперекристалізованого до перекристалізованого середньо-, крупнозернистого лангбейніту. Услід за М. Валяшком С. Ходькова вважала лангбейніт ранньодіагенетичним мінералом. Причому лангбейніт у вигляді крупнозернистих утворень і паралельно-тичкуватих агрегатів, на її погляд, має дещо пізніше походження, ніж склоподібний неперекристалізований.

Проте чимало дослідників (Прехт, 1930; Лепешков, 1946 та ін.), беручи до уваги високу температуру кристалізації лангбейніту, вважає малоімовірним його утворення на дні седиментаційного басейну.

На наш погляд, порівняно висока температура на дні соляного басейну могла бути лише в тому випадку, коли ропа соляних лагун, сконцентрована до кристалізації калійно-магнієвих солей, була затоплена поверхневими порівняно слабо мінералізованими водами. У такому разі в соляному басейні могли існувати два чітко розділені шари: нижній з висококонцентрованою ропою і верхній з невеликим вмістом солей. Під дією сонячного проміння прогрівалися обидва шари. В нічний час верхній шар соляних розчинів охолоджувався, а температура в нижньому шарі зберігалася порівняно високою. Із нижнього шару ропи відбувалося осадження солей. Нині цей процес відомий як висолювання.

Утворення двох шарів соляних розчинів відоме в сучасних озерах. М. Валяшко [5] спостерігав таке явище у 1938 р. на озері Кок-Чага в Хорезмському оазисі. У це озеро завглибшки 3,5 м прорвалися аричні води і затопили його, утворивши два шари ропи. У верхньому шарі температура була 27 °С, густина – 1,070 г/см<sup>3</sup>, а в нижньому температура досягала 54–57 °С, а густина – 1,28 г/см<sup>3</sup>. А. Дзенс-Литовський (1953) описав оз. Курортне в Ілєцьку, де температура нижнього шару ропи досягала 61 °С. За спостереженнями А. Колеснінського (1902), на оз. Медве (Угорщина) на глибині 1,32 м під верхнім шаром слабкої ропи є нижній шар концентрованої ропи, температура якого досягала 71 °С [5].

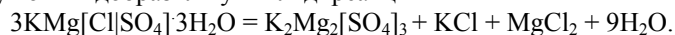
Можливо, такі рідкісні явища з утворенням двох незмішуваних шарів ропи різної концентрації й температури траплялися й у міоценовий час у соляних лагунах Перед-

карпаття. У такому разі лангбейніт міг безпосередньо кристалізуватися з висококонцентрованої ропи або ж утворюватися на стадії раннього діагенезу внаслідок взаємодії раніше утворених соляних мінералів.

Інший погляд на походження лангбейніту висловили С. Гемп та С. Корінь [7]. Дослідники виділили в історії розвитку покладів калійно-магнієвих солей Передкарпаття два етапи. Перший етап пов'язаний з формуванням осадів солей та їхнім перетворенням у соляні породи, а другий зумовлений ростом складчастих споруд Карпат, який захопив і внутрішню зону Передкарпатського прогину. Унаслідок тектонічних рухів у Карпатах утворилися численні насуви-скиби, які частково насунені й на внутрішню зону прогину. Пласти соляних порід Передкарпаття також зім'яті в складки, розірвані й насунені одні на одних. Нема сумніву в тому, що інтенсивні деформації соляних утворень супроводжувалися підвищенням температури й тиску.

Під впливом цих чинників соляні породи зазнали суттєвих змін. Особливо нестійкими були мінерали, які містять у структурі кристалізаційну воду, тобто кристалогідрати. За умов підвищеної температури відбувалася їхня дегідратація й утворення безводних або маловодних мінералів. Найбільшу увагу С. Гемп та С. Корінь [7] приділили процесам зміни каїніту, який є одним із головних мінералів калійних солей Передкарпаття.

На засадах теоретичних позицій термодинаміки утворення лангбейніту внаслідок розпаду каїніту вони відобразили у вигляді реакції

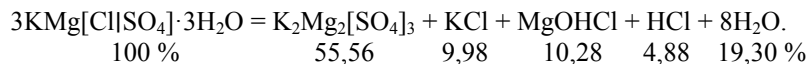


Оскільки ця реакція ґрунтується на теоретичному припущенні, то виникла необхідність з'ясувати, наскільки вона відображає реальні процеси.

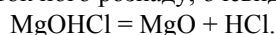
Для вивчення фаз перетворення каїніту, а також шеніту й леоніту за умов підвищеної температури ми провели експериментальні дослідження. Матеріалом для дослідів слугували зернисті агрегати каїніту з Домбровського кар'єру, а також кристали шеніту й волокнисті утворення леоніту зі Стебницького рудника. Проби кожного мінералу нагрівали в муфельній печі з терморегулятором за температури від 50 до 600 °С залежно від хімічного складу і структури мінералу. Тривалість нагрівання кожної проби – 30 хв. Мінерали і продукти їхнього нагрівання досліджували за допомогою рентгенівського аналізу [2–4].

З'ясовано, що дифрактограма каїніту, нагрітого до 100 °С, подібна до дифрактограми природного каїніту, однак інтенсивність його рефлексів дещо слабша. Це пов'язано з початком руйнування мінералу і виділенням кристалізаційної води. Унаслідок нагрівання каїніту до 200 °С його кристалічна структура ще зберігається, проте інтенсивність рефлексів ще зменшилася, тобто процес руйнування мінералу триває. Подальше нагрівання каїніту до температури 300 °С зумовлює повне руйнування його структури, про що свідчить відсутність його рефлексів на дифрактограмі [4]. Ці дані добре узгоджуються з результатами термічних аналізів. На кривій ДТА простежується інтенсивний ендотермічний ефект з найбільшим розвитком за температури 275 °С [1].

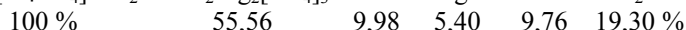
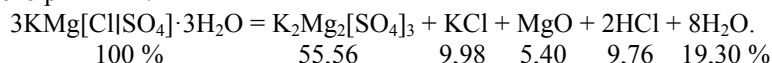
Унаслідок руйнування каїніту утворилися лангбейніт (0,404, 0,314, 0,298, 0,274, 0,265, 0,240 нм), сильвін (0,314, 0,222, 0,1815 нм) і, очевидно, гідроксохлорид магнію (0,54, 0,51, 0,49, 0,438 нм). Процес руйнування каїніту, найімовірніше, відбувається за такою схемою:



Дифрактограма каїніту, нагрітого до 400 °С, подібна до дифрактограми продуктів його розпаду, утворених за температури 300 °С, проте інтенсивність рефлексів MgOHCl слабкіша, що свідчить про початок його розпаду, очевидно, за схемою



З огляду на це остаточний розпад каїніту з утворенням нових фаз можна описати у вигляді такого рівняння:



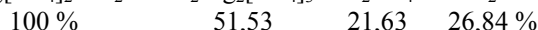
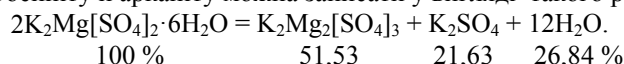
Наявність відбиття MgO (периклазу) фіксована на дифрактограмі прожареного лангбейніту у вигляді відбиття 0,211 нм [4].

Зазначимо, що, згідно з теоретичною формулою, вміст кристалізаційної води в каїніті становить 21,71 %. Однак хімічні аналізи дають занижений вміст води. Водночас втрата маси каїніту в процесі нагрівання, за даними термічних досліджень (термоваговий аналіз), становить 29 % [1]. Пояснити ці чинники раніше було складно, оскільки продукти перетворення каїніту під впливом нагрівання не були вивчені.

На стадії катагенезу утворення лангбейніту відбувається також унаслідок руйнування шеніту і леоніту. Про це свідчать результати наших експериментальних досліджень [2, 3].

Зокрема, за  $T \sim 80$  °С починається руйнування шеніту  $\text{K}_2\text{Mg}[\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  й утворення леоніту  $\text{K}_2\text{Mg}[\text{SO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Подальше нагрівання мінералу до 100 °С приводить до руйнування леоніту та утворення, ймовірно, двоводної солі  $\text{K}_2\text{Mg}[\text{SO}_4]_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , яка за температури  $\sim 150$  °С руйнується. З продуктів її розпаду утворюються лангбейніт (0,57, 0,406, 0,314, 0,300, 0,276, 0,265, 0,240, 0,228 нм) і арканіт  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (0,417, 0,373, 0,314, 0,300, 0,290 нм).

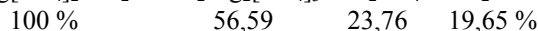
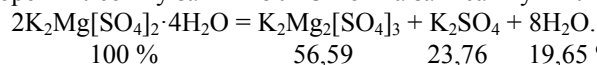
Остаточне руйнування шеніту за підвищеної температури та утворення з продуктів його розпаду лангбейніту й арканіту можна записати у вигляді такого рівняння:



Дегідратація природного леоніту відбувається за дещо вищої температури. Зокрема, на дифрактограмах леоніту, нагрітого до 100 і 150 °С, є всі відбиття, властиві його природному утворенню [2]. Подальше нагрівання леоніту до 200 °С 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: 0,67, 0,56, 0,52, 0,493, 0,473, 0,363, 0,356, 0,333, 0,315, 0,308, 0,304, 0,301, 0,291, 0,287, 0,284, 0,267, 0,256, 0,243, 0,230, 0,224, 0,222, 0,217 нм та ін. Очевидно, ця двоводна сіль метастабільна й за природних умов не зберігається.

Нагрівання леоніту до 250 °С призводить до повного руйнування двоводної солі й утворення з продуктів її розпаду лангбейніту (0,57, 0,406, 0,315, 0,301, 0,275, 0,266, 0,241, 0,228, 0,217 нм та ін.) та арканіту (0,417, 0,375, 0,314, 0,300, 0,290 нм та ін.).

Процес перетворення леоніту за  $T = 250$  °С можна записати у вигляді рівняння



Отже, перетворення природного леоніту відбувається за значно вищої температури, порівняно з леонітом, утвореним за лабораторних умов у процесі руйнування шеніту. Це, очевидно, можна пояснити ліпшою окристалізованістю природного леоніту.

В. Ковалевич [9, 10] на підставі вивчення включень у лангбейніті й у перекристалізованому галіті, який перебував з ним у парагенетичній асоціації, з'ясував, що соляні роз-

чини включень насичені газовими компонентами і перебувають під високим тиском. Температура гомогенізації включень коливається від 56 до 77 °С і в середньому дорівнює 71 °С, а  $T_{\text{гом}}$  включень у галіті з сільвіну досягає навіть 100–120 °С. Газова фаза має високий внутрішній тиск, який подекуди досягає 240–280 атм. Завдяки проведеним дослідженням В. Ковалевич також дійшов висновку, що основна маса лангбейніту утворилася внаслідок перекристалізації соляних мінералів на стадії катагенезу.

Отже, результати наших експериментальних досліджень щодо утворення лангбейніту внаслідок руйнування каїніту, шеніту й леоніту на стадії катагенезу під впливом підвищеної температури і тиску підтверджені даними визначення включень у мінералах соляних родовищ Передкарпаття. Зазначимо, що за умов високого тиску стабільніші мінерали, які займають менший об'єм, тобто мають більшу густину. У цьому разі стабільніші лангбейніт (2,83 г/см<sup>3</sup>) і арканіт (2,66), а не каїніт (2,13), шеніт (2,03) і леоніт (2,20 г/см<sup>3</sup>).

Для з'ясування питання, якого ж усе-таки походження лангбейніт – седиментогенного, ранньодіагенетичного чи катагенетичного, – виконано визначення його віку калій-аргоновим методом. У ході аналізів визначено, що вік лангбейніту Стебницького і Калуш-Голинського родовищ коливається від 15,93 до 13,63 млн років і в середньому дорівнює 14,3 млн років (за 11 пробами). А вік двох проб лангбейніту виявився ще молодшим: 9,61 та 5,83 млн років [6].

Важливо зазначити, що за віком лангбейніт цих родовищ суттєво не відрізняється, хоча його стратиграфічне положення різне. Зокрема, калійні солі Стебницького родовища приурочені до відкладів воротищенської світи, стратиграфічним аналогом якої є егер, егенбург Центрального Паратетису; за шкалою абсолютної геохронології їхній вік становить 23,8–18,8 млн років. Стратиграфічне положення калійних солей Калуш-Голинського родовища дискусійне. Його пов'язують зі стебницькою й тираською світами, стратиграфічними аналогами яких вважають, відповідно, отнанг і баденій Центрального Паратетису. Згідно зі шкалою абсолютної геохронології, вік стебницької світи коливається в межах 18,4–17,7 млн років, а тираської – близько 15 млн років [6].

Зазначимо, що склад глинистих мінералів соляних порід Калуш-Голинського родовища нічим не відрізняється від складу таких мінералів Стебницького родовища і різко відрізняється від глинистих мінералів соляних порід тираської світи. Тому можливо, що Калуш-Голинське родовище калійних солей приурочене до стебницької, а не до тираської світи. Отже, результати датування лангбейніту підтверджують його післяседиментарне (катагенетичне) походження.

Тепер нема жодного сумніву в тому, що висновок С. Ходькової [13] про те, що за “умов пізнього діагенезу, катагенезу” лангбейніт не утворювався, є помилковим.

Оскільки лангбейніт утворюється за умов підвищеної температури, то в середовищі денної поверхні він нестійкий і зазнає змін. За даними Я. Яржемського [14], у вологому середовищі під впливом пари води він перетворюється в шеніт і епсоміт. Інша картина зміни лангбейніту простежується в разі зберігання його в музеях і лабораторіях. У цьому випадку за умов звичайної температури й нормальної вологості повітря він покривається з поверхні білою кіркою (завтовшки 2–3 мм) новоутворених мінералів, яка захищає його від подальшого звітрювання. Продукти заміщення лангбейніту ми діагностували за допомогою рентгенівського аналізу.

На одержаній дифрактограмі простежуються відбиття леоніту (0,607, 0,587, 0,492, 0,475, 0,421, 0,397, 0,347, 0,341, 0,303, 0,288, 0,273, 0,262, 0,238 нм та ін.) і гексагідриту (0,542, 0,506, 0,485, 0,438, 0,403, 0,375, 0,373 нм та ін.).

Отже, на підставі аналізу й узагальнення геологічних, петрографічних, мінералогічних і геохімічних даних та власних мінералого-геохімічних і експериментальних досліджень можна зробити висновок, що лангбейніт теоретично може утворитися з ропи соляного басейну в процесі так званого висолювання. Однак таке явище в природі рідкісне. Основна маса лангбейніту, поширеного в лангбейнітовій, каїніт-лангбейнітовій і каїнітовій породах, має післяседиментаційне походження. Він утворився на стадії катагенезу, у процесі так званого термодинамометаморфізму за умов підвищених значень температури й тиску внаслідок розпаду каїніту, шеніту, леоніту.

На денній поверхні лангбейніт нестійкий і залежно від вологості повітря зазнає заміщення шенітом і епсомітом або леонітом і гексагідритом.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Білоніжка П. М. Кристаллы каинита Стебницкого калийного месторождения в Прикарпатье / П. М. Білоніжка, В. В. Малашевский // *Минерал. сб.* – 1961. – № 15. – С. 277–284.
2. Білоніжка П. Леоніт із покладів калійних солей Передкарпаття та його перетворення / П. Білоніжка // *Мінерал. зб.* – 2003. – № 53, вип. 1–2. – С. 117–121.
3. Білоніжка П. Шеніт із галогенних відкладів Передкарпаття і його перетворення в процесі нагрівання / П. Білоніжка, І. Мамчур // *Мінерал. зб.* – 2004. – № 54, вип. 2. – С. 224–229.
4. Білоніжка П. М. Фазові перетворення каїніту в процесі нагрівання та їхнє геологічне значення / П. М. Білоніжка // *Вісн. Львів. ун-ту. Сер. геол.* – 2001. – Вип. 15. – С. 77–82.
5. Валяшко М. Г. Геохимические закономерности формирования месторождений калийных солей / М. Г. Валяшко. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1962. – 397 с. 5
6. Вуйтович А. Каїніт і лангбейніт Передкарпаття: радіометричне датування та умови утворення / А. Вуйтович, С. Гринів, П. Білоніжка // *Мінерал. зб.* – 2002. – № 52, вип. 2. – С. 111–118.
7. Гемп С. Д. Роль метаморфизма в формировании минерального состава калийных солей Предкарпатья / С. Д. Гемп, С. С. Коринь // *Сов. геология.* – 1980. – № 37. – С. 104–109.
8. Гемп С. Д. Термодинамометаморфизм сульфатных калийно-магнєвых солей / С. Д. Гемп, Н. М. Джиноридзе, В. И. Раевский // *Литолого-фациальные и геохимические проблемы соленакопления.* – Л., 1985. – С. 48–59.
9. Ковалевич В. М. Физико-химические условия формирования солей Стебницкого калийного месторождения / В. М. Ковалевич. – Киев : Наук. думка, 1978. – 99 с.
10. Ковалевич В. М. Генезис лангбейнита Предкарпатья по данным исследования включений минералообразующих растворов / В. М. Ковалевич // *Геология и геохимия неметаллических полезных ископаемых.* – Киев : Наук. думка, 1982. – С. 32–41.
11. Коробцова М. С. Минералогия калийных месторождений Восточного Прикарпатья / М. С. Коробцова // *Вопр. минералогии осадочных образований.* – 1955. – Кн. 2. – С. 3–137.
12. Лобанова В. В. Вопросы петрографии калийных залежей Восточного Предкарпатья / В. В. Лобанова // *Тр. ВНИИ галургии.* – 1956. – Вып. 32. – С. 164–214.

13. Ходькова С. В. Лангбейнит Предкарпаття и его парагенезисы / С. В. Ходькова // Литология и полезные ископаемые. – 1968. – № 6. – С. 73–85.
14. Яржемский Я. Я. О шенитизации лангбейнита в парах воды / Я. Я. Яржемский // Докл. АН СССР. – 1950. – Т. 74, № 5. – С. 1015–1017.

*Стаття: надійшла до редакції 22.06.2014  
прийнята до друку 24.09.2014*

## GENESIS OF LANGBEINITE IN POTASH DEPOSITS OF PRECARPATHIANS

**P. Bilonizhka**

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

The origin of langbeinite in the potash deposits of Precarpathians has been studied based on the analysis of literature data and own mineralogical, geochemical, and experimental studies. It is believed that langbeinite crystallizes from salt solutions at 37 °C and above. Such a relatively high temperature in the saline basin is unlikely therefore the existing point of view about its sedimentation or early-diagenetic origin is questionable. The experimental investigations show that the mineral has post-sedimentary origin. Langbeinite is formed on katagenetic stage of potash salts with increase of temperature and pressure during thermo-dynamic metamorphism by kainite, schoenite and leonite. This is confirmed by the definition of its age (K-Ar method). Langbeinite is unstable at the surface, and is replaced (depending on the humidity) by schoenite and epsomite, or leonite and hexahydrite.

*Key words:* langbeinite, kainite, schoenite, leonite, salt rock, post-sedimentary origin, absolute age, Miocene, Precarpathians.

## ПРОИСХОЖДЕНИЕ ЛАНГБЕЙНИТА В ЗАЛЕЖАХ КАЛИЙНЫХ СОЛЕЙ ПРЕДКАРПАТЬЯ

**П. Билонижка**

*Львовский национальный университет имени Ивана Франко,  
ул. Грушевского, 4, 79005 г. Львов, Украина  
E-mail: mineral@franko.lviv.ua*

Изучено происхождение лангбейнита в залежах калийных солей Предкарпаття на основании анализа литературных данных и собственных минералогических, геохимических и экспериментальных исследований. Отмечено, что лангбейнит кристаллизуется из соляных растворов при температуре 37 °C и выше. Такая сравнительно высокая температура в соляном бассейне маловероятна, поэтому существующие точки зрения относительно его седиментационного и раннедиагенетического происхождения вызывают сомнения. В резуль-

тате експериментальних досліджень встановлено, що походження мінерала постседиментационне. Лангбейніт утворився на стадії катагенезу калійних солей в умовах підвищення температури і тиску, в процесі термодинамометаморфізму за рахунок розпаду каїніту, шеніту і леоніту. Це підтверджено визначенням віку мінерала К-Аг методом. На дні поверхні лангбейніт нестійкий, і (в залежності від вологості повітря) його заміняють шеніт і епсоміт або леоніт і гексагідрит.

*Ключевые слова:* лангбейніт, каїніт, шеніт, леоніт, соляні породи, постседиментационне походження, абсолютний вік, міоцен, Предкарпаття.