

УДК 549.761.23:553.632(477.8)

Петро Білоніжка

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Грушевського, 4, Львів, Україна, 79005,
mineral@lnu.edu.ua*

ГЕНЕЗИС ВАНТГОФІТУ, ЛЕВЕЇТУ Й КІЗЕРИТУ В РОДОВИЩАХ КАЛІЙНИХ СОЛЕЙ ПЕРЕДКАРПАТТЯ ЗА ДАНИМИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

Схарактеризовано генезис вантгофіту, левеїту й кізериту в родовищах калійних солей Передкарпаття на підставі мінералогічних, геохімічних та експериментальних досліджень. З'ясовано, що ці мінерали утворилися внаслідок післяседиментаційної зміни кристалогідратів у процесі підвищення температури й тиску під час насуву Скибової зони Карпат на Внутрішню зону Передкарпатського прогину й утворення складчастості у відкладах солей. Вантгофіт і левеїт сформувалися завдяки розпаданню астраханіту, а кізерит – епсоміту.

Ключові слова: вантгофіт, левеїт, кізерит, експериментальні дослідження, перетворення мінералів, генезис, родовища калійних солей, Передкарпаття.

Вантгофіт $\text{Na}_6\text{Mg}[\text{SO}_4]_4$ і левеїт $\text{Na}_2\text{Mg}[\text{SO}_4]_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ – рідкісні мінерали. Серед калійних соляних відкладів Передкарпаття левеїт уперше відшукав Ч. Кужняр 1934 р. у Стебницькому руднику [7], а вантгофіт – Нгуєн Тат Чан та ін. 1973 р. у керні бурової свердловини (район Борислава) на контакті лангбейніт-каїнітової породи й зони її зміни – гіпсоглинистої шапки [8].

Вантгофіт асоціює з астраханітом $\text{Na}_2\text{Mg}[\text{SO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ і левеїтом. Макроскопічно ці мінерали дуже подібні, тому їх важко відрізнити один від одного. До того ж їхні показники заломлення близькі. Проте густина вантгофіту ($2,69 \text{ г/см}^3$) значно більша, ніж левеїту ($2,37$) й астраханіту ($2,32$). Це дало змогу відділити вантгофіт від мінералів, що з ним асоціюють, у важкій рідині густиною $2,43 \text{ г/см}^3$ й виконати мінералогічні дослідження.

Автори праці [8] вважають, що вантгофіт, левеїт і астраханіт утворюються в процесі зміни лангбейніту, тобто є гіпергенними мінералами. З таким висновком можна погодитися тільки стосовно астраханіту, який кристалізується з соляних розчинів системи $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--MgSO}_4$ за температури $18,5\text{--}67,0 \text{ }^\circ\text{C}$ [10]. Його утворення відомі серед новоосаджень соляних озер [5], а також у зоні гіпергенної зміни калійно-магнієвих солей у Домбровському кар'єрі поблизу Калуша. Водночас твердження авторів праці [8] щодо утворення вантгофіту й левеїту в зоні гіпергенезу внаслідок зміни лангбейніту помилкові, оскільки ці мінерали утворюються за температури вище $65 \text{ }^\circ\text{C}$ [10].

У праці В. Ковалевича [6] на стабільній діаграмі показано положення фігуративних точок складу розчинів включень у перекристалізованому галіті на стадії катагенетичної зміни калійних солей Стебницького родовища і точок складу згущеної океанічної води

за температури 70 °С. Відповідно, виділено поля вантгофіту, левеїту, кізериту, лангбейніту й інших мінералів, тоді як полів астраханіту й епсоміту нема.

Однак асоціація астраханіту, левеїту й вантгофіту не випадкова. Вона дає підстави припускати, що вантгофіт і левеїт утворилися внаслідок дегідратації астраханіту за умов підвищених значень температури й тиску на стадії катагенетичної зміни фазового складу покладів калійних солей. Такі зміни вірогідні, адже відомо, що в гірських спорудах Карпат, особливо у Скибовій зоні, відклади крейди й палеогену насунуті одні на одних. Ці тектонічні процеси зачепили і Внутрішню зону Передкарпатського прогину, де поширені родовища калійних солей. Крім того, гірські споруди Карпат насунуті на Внутрішню зону прогину. Під час цих процесів (термодинамометаморфізму) значно підвищувалися температура й тиск. За таких умов соляні мінерали, особливо кристалогідрати, зазнавали суттєвих змін. Відбувалося їхнє руйнування з виділенням кристалізаційної води, і з продуктів їхнього розпаду формувалися безводні й маловодні мінерали, у тім числі лангбейніт, левеїт, вантгофіт і кізерит.

З метою вивчення можливості утворення вантгофіту й левеїту завдяки фазовим перетворенням астраханіту під впливом підвищення температури ми виконали експериментальні дослідження [3]. Кожну пробу подрібненого водяно-прозорого кристала астраханіту із зони зміни каїніт-лангбейнітової породи Домбровського кар'єру нагрівали в муфельній печі з терморегулятором за температури 100, 150, 200, 250, 300 °С протягом 30 хв. Продукти нагрівання досліджували за допомогою рентгенівського аналізу.

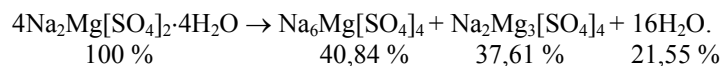
На дифрактограмі астраханіту, нагрітого до 100 °С, інтенсивність його рефлексів дещо зменшується, що свідчить про початок руйнування структури мінералу й виділення кристалізаційної води. З підвищенням температури до 200 °С відбувається повне руйнування структури астраханіту й перетворення його в клевеїт (рис. 1, 485/3).

На дифрактограмі проби 485/3 наявні тільки відбиття левеїту, нм: 1,04, 0,69, 0,62, 0,55, 0,54, 0,428, 0,404, 0,375, 0,345, 0,326, 0,316, 0,293, 0,286, 0,279, 0,270, 0,263 та ін. Процес руйнування астраханіту й утворення левеїту відбувається за таким рівнянням:



Нагрівання астраханіту до 250 °С призводить до руйнування кристалічної структури левеїту й утворення вантгофіту (див. рис. 1, 485/4). Його головні відбиття такі, нм: 0,380, 0,370, 0,315, 0,307, 0,290, 0,286, 0,283, 0,276, 0,253, 0,250 та ін. Крім вантгофіту, на дифрактограмі є слабкі відбиття погано окристалізованого продукту (1,6, 0,74, 0,51, 0,433 нм та ін.). Імовірно, це антивантгофіт $\text{Na}_2\text{Mg}_3[\text{SO}_4]_4$. Про його утворення внаслідок розпадання астраханіту в процесі нагрівання зазначав Л. Берг [1].

Перетворення астраханіту за температури 250 °С, вірогідно, відбувається за такою схемою:



Серед галогенних відкладів антивантгофіт поки що не відомий. Підвищення температури до 400 °С приводить до поліпшення кристалічної структури антивантгофіту (див. рис. 1, 485/6).

Отже, на підставі виконаних експериментальних досліджень можна зробити висновок, що на стадіях пізнього діагенезу–катагенезу за умов підвищеної температури відбувається дегідратизація астраханіту. З продуктів його розпаду спочатку утворюється левеїт, а потім – вантгофіт. Цьому сприяє й підвищення тиску, за умов якого стабільніші мінерали з більшою густиною.

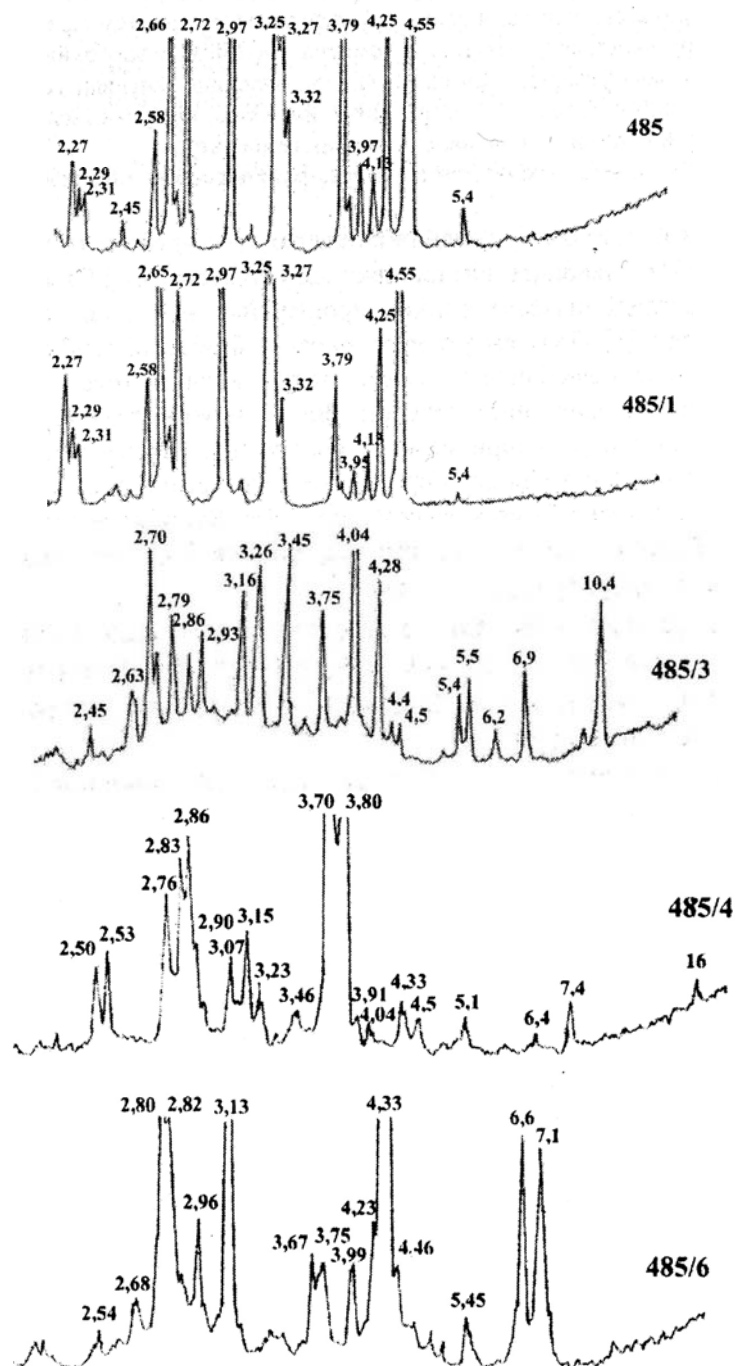


Рис. 1. Дифрактограми продуктів перетворення астраханіту (485) і продуктів його нагрівання до температури 100 (485/1), 200 (485/3), 250 (485/4) і 400 °C (485/6), Å.

Значний інтерес з погляду генезису також становить кізерит із відкладів калійних солей Передкарпаття. В осадовій оболонці Землі відомо п'ять мінеральних видів водних сульфатів магнію: епсоміт (рейхардит) $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, гексагідрит (сакіт) $MgSO_4 \cdot 6H_2O$, пентагідрит $MgSO_4 \cdot 5H_2O$, тетрагідрит $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ і кізерит $MgSO_4 \cdot H_2O$. У галогенних відкладах найбільше поширені епсоміт і кізерит. Епсоміт відомий у сучасних соляних озерах [5]. У родовищах калійних солей Передкарпаття він міститься, головню, у вигляді волокнистих прожилків потужністю 2–8 см у глинистій соленосній брекчії й у зоні звіт-рювання калійно-магнієвих солей.

Зі згущеної морської води епсоміт випадає в осад після галіту й супроводжує виділення калійних солей. За температури 25 °C замість епсоміту виділяється гексагідрит [5]. На підставі вивчення процесів кристалізації солей у сучасних соляних басейнах (Саки, Індер, Ельтон, Кара-Богаз-Гол) з'ясовано, що до останніх стадій згущення ропи кристалізується гексагідрит. Кізериту не виявлено ніде, незважаючи на те, що температура ропи досягала 40 °C [5]. За лабораторних умов кізерит кристалізується з водних розчинів за температури вище 65 °C [10]. М. Валяшко [5] помістив епсоміт і гексагідрит у нормальну стратиграфічну колонку океанічних соляних відкладів, а кізерит зачислив до продуктів їхньої післяседиментаційної зміни.

М. Коробцова на підставі мінералогічних і петрографічних досліджень соляних порід Передкарпаття дійшла висновку [7], що кізерит є первинним мінералом. Інший погляд на генезис кізериту висловила С. Ходькова [11]. На її думку, кізерит утворюється як на стадії раннього діагенезу з гексагідриту або епсоміту, так і на стадіях пізнього діагенезу й катагенезу.

Для з'ясування питання про умови утворення кізериту ми виконали експериментальні дослідження. Проби безбарвного волокнистого епсоміту зі Стебницького рудника нагрівали в муфельній печі з терморегулятором до температури 50, 100, 150 і 200 °C. Продукти нагрівання досліджували за допомогою рентгенівського аналізу [2].

На дифрактограмі епсоміту, нагрітого до 50 °C, наявні як відбиття епсоміту, так і новоутвореного гексагідриту (рис. 2). За температури 100 °C унаслідок зневоднення епсоміту й гексагідриту утворюються пентагідрит і тетрагідрит. На дифрактограмі епсоміту, нагрітого до 150 °C, є відбиття, які, вірогідно, належать триводному сульфату магнію, рентгенограма якого нам не відома, і двоводному сульфату магнію – зандериту. Унаслідок нагрівання епсоміту до 200 °C утворилися кізерит (0,483, 0,340, 0,284, 0,256 нм) і зандерит (0,443, 0,318, 0,314 нм). Подальше нагрівання епсоміту до 250 °C призводить до повного його зневоднення з утворенням $MgSO_4$ [4].

Кізерит міститься в сильвініті, каїнітовій і каїніт-лангбейнітовій породах у кількості від незначних домішок до 10–33 %. На денній поверхні він нестійкий: поглинає воду з атмосфери й перетворюється в гексагідрит.

Отже, на підставі аналізу літературних даних і виконаних експериментальних досліджень з'ясовано, що кізерит у соляних седиментаційних басейнах в осад не випадає, а утворюється з епсоміту (гексагідриту) унаслідок його дегідратації за умов підвищених значень температури й тиску на стадіях пізнього діагенезу й катагенезу.

Стосовно питання, чи могли бути такі порівняно високотемпературні (до 200 °C) умови в покладах калійних солей Передкарпаття, зазначимо таке. За даними В. Ковалевича [6], температура гомогенізації включень водних розчинів з кристаликом-в'язнем сильвіну в крупнокристалічному перекристалізованому галіті Стебницького родовища коливається в межах 56–86 °C і в середньому становить 71 °C. Включення в кристалах перекристалізованого галіту з виділеного білого сильвініту зазнають гомогенізації за

температури 100–120 °С. У деяких включеннях галіту зафіксовано тиск понад 100 атм, а в кристалах сильвіну в асоціації з лангбейнітом – навіть 240–280 атм.

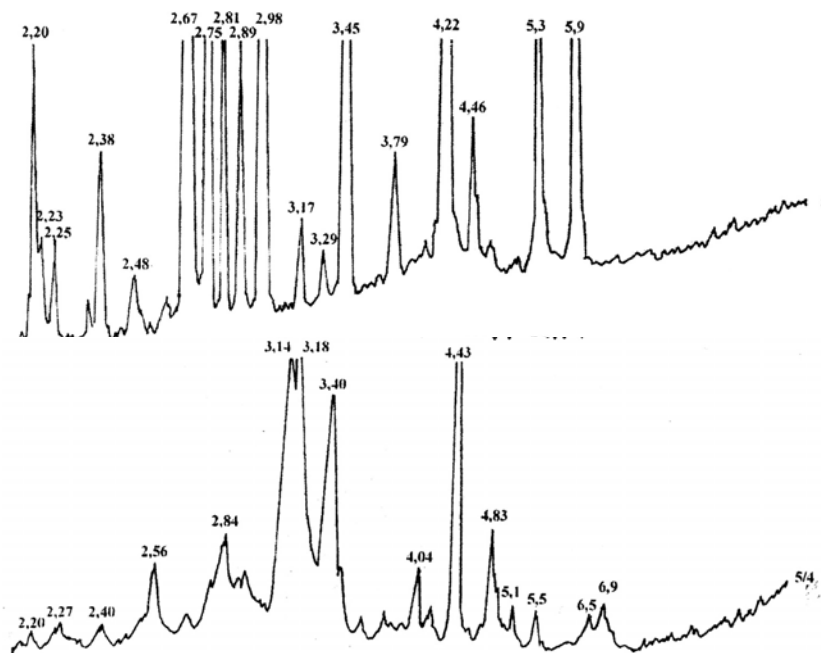


Рис. 2. Дифрактограми епсоміту за нормальних умов (5) і нагрітого до температури 200 °С (5/4), Å.

Доцільно також брати до уваги геологічний чинник, тобто вплив тривалості нагрівання кристалогідратів на їхні фазові перетворення. Зокрема, за даними О. Петриченка [9], час, необхідний для початку переходу седиментаційного гіпсу в басаніт (півгідрат), за температури 180–200 °С становить 10–15 с, за 100–105 – 10–15 хв, за 70–73 – 10–14 год, за 61–65 – 23 доби, а за 50–52 °С – 220–250 діб.

Нема сумніву в тому, що підвищені значення температури, які були в покладах калійних солей Передкарпаття під час формування тектонічних насувів і розломів, цілком достатні для фазового перетворення астраханіту в левейт і вантгофіт, а епсоміту (гексагідриту) – у кізерит.

Виконані дослідження ще раз переконливо довели, що мінералогічний експеримент – це один із важливих методів генетичної мінералогії.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Берг Л. Г. Введение в термографию / Л. Г. Берг. – Москва : Наука, 1969. – 395 с.
2. Білоніжка П. Водні сульфати магнію та продукти їхнього перетворення / П. Білоніжка // Мінерал. зб. – 2002. – № 51, вип. 2. – С. 95–101.
3. Білоніжка П. Перетворення астраханіту в умовах підвищених температур / П. Білоніжка // Мінерал. зб. – 2002. – № 52, вип. 1. – С. 157–162.

4. Білоніжка П. Геохімічні закономірності формування родовищ калійних солей Передкарпаття / П. Білоніжка. – Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2017. – 228 с.
5. Валяшко М. Г. Астраханит в новосадке соляных озер / М. Г. Валяшко // Природа. – 1949. – № 1. – С. 64–67.
6. Ковалевич В. М. Физико-химические условия формирования солей Стебникского калийного месторождения / В. М. Ковалевич. – Киев : Наук. думка, 1978. – 99 с.
7. Коробцова М. С. Минералогия калийных месторождений Восточного Прикарпатья / М. С. Коробцова // Вопросы минералогии осадочных образований. – 1955. – Кн. 2. – С. 3–137.
8. Нгуен Тат Чам. Первая находка вантгоффита в соляных отложениях Восточного Предкарпатья / Нгуен Тат Чам, В. В. Лобанова, В. А. Франк-Каменецкий // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. – 1973. – Ч. 102, вып. 2. – С. 192–193.
9. Петриченко О. И. Эпигенез эвапоритов / О. И. Петриченко. – Киев : Наук. думка, 1989. – 64 с.
10. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем / сост. А. Б. Здановский, Е. И. Ляховская, Р. Э. Шлеймович. – Ленинград : Госхимиздат, 1953. – Т. 1. – 672 с.
11. Ходькова С. В. Кизерит, каинит и галит Стебникского месторождения / С. В. Ходькова // Геология и условия образования месторождений калийных солей. – Ленинград, 1972. – С. 54–69.

*Стаття: надійшла до редакції 02.11.2021
прийнята до друку 24.11.2021*

Petro Bilonizhka

*Ivan Franko National University of Lviv,
4, Hrushevskoho St., Lviv, Ukraine, 79005,
mineral@lnu.edu.ua*

GENESIS OF VANTHOFFITE, LOEWITE AND KIESERITE IN PRECARPATHIAN POTASSIUM SALT DEPOSITS ACCORDING TO EXPERIMENTAL RESEARCH

The genesis of vanthoffite, loeweite and kieserite in the potassium salts deposits of Precarpathian region is characterized on the basis of mineralogical, geochemical and experimental studies.

Vanthoffite and loeweite are rare minerals. Vanthoffite associates with astrakhanite and loeweite. It is proved due to experimental studies that dehydration of astrakhanite occurs at the stages of late diagenesis–katagenesis under conditions of increasing temperature. From the products of its decomposition, loeweite is formed first, and then vanthoffite. This is facilitated by an increase of pressure, under which minerals with a higher density are more stable (the density of vanthoffite (2.69 g/cm³) is much higher than that of loeweite (2.37) and astrakhanite (2.32)).

Kieserite is found in sylvinite, kainite and kainite-langbeinite rocks in the amount of small impurities up to 10–33 %. It is unstable on the day surface: it absorbs water from the atmosphere and transforms into hexahydrate. Experimental studies have shown that kieserite does not precipitate in salt sedimentary basins, but is formed from epsomite (hexahydrate) due to its dehydration

under conditions of increasing temperature and pressure at the stages of late diagenesis and katagenesis.

Increasing temperature values (up to 200 °C), which existed in the potassium salts deposits of Precarpathian region during the thrust of the Skybova zone to the Precarpathian Foredeep Inner zone and the formation of folding in salt deposits, are sufficient for phase transformation of astrakhanite to loeweite and vanthoffite, and epsomite (hexahydrate) – to kieserite.

Key words: vanthoffite, loeweite, kieserite, experimental research, mineral transformation, genesis, potassium salts deposits, Precarpathian region.