

УДК (549.76+549.45):553.632(477.8)

ЖИЛЬНІ МІНЕРАЛИ В ПОКЛАДАХ КАЛІЙНИХ СОЛЕЙ ПЕРЕДКАРПАТТЯ – ІНДИКАТОРИ ПОСТСЕДИМЕНТАЦІЙНИХ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ І ТЕКТОНІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

П. Білоніжка

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

Вивчено поширення і склад жильних мінералів у покладах калійних солей Передкарпаття, фізико-хімічні та геологічні умови їхнього утворення. На підставі експериментальних досліджень зміни кристалогідратів під час нагрівання зроблено висновок, що на стадії катагенезу за умов складних тектонічних процесів під впливом підвищених температури й тиску відбувалася дегідратація кристалогідратів та утворювалися безводні й маловодні мінерали. З виділеної води сформувалися соляні розчини, а з них у зонах тектонічних розривних порушень утворилися жильні мінерали. За результатами визначення віку (калій-аргоновий метод) каїніту й леоніту з прожилків з'ясовано, що формування розривних порушень і жильних мінералів зумовлене тектонічними процесами, які неодноразово виявлялися в Передкарпатському прогині.

Ключові слова: калійні солі, жильні мінерали, карналіт, галіт, сильвін, каїніт, леоніт, епсоміт, кристалогідрати, розривні порушення, джерела соляних розчинів, вік мінералів, Передкарпатський прогин.

У покладах калійних солей Передкарпаття жильні мінерали представлені карналітом, галітом, сильвіном, каїнітом, леонітом, епсомітом. Серед них найбільше поширені й вивчені жильні утворення карналіту [2, 14, 18].

Прожилки та лінзоподібні утворення *карналіту* простежуються в глинистій соленосній брекчії близько до пластів і лінз калійних соляних порід, а також у глинистих соляних породах, що залягають усередині пластів калійних порід. Карналіт, приурочений до тектонічних розривних порушень, представлений зернистими й волокнистими агрегатами неправильної, зрідка овальної або видовженої форми. Розмір його зерен коливається від 1,5 до 10,0 мм. Мінерал забарвлений у жовтий і червоний колір. Подекуди жовті й червоні волокнисті агрегати карналіту розміщені близько одні до одних.

Під мікроскопом у жовтому карналіті простежено незначні домішки ангідриту, глинистого матеріалу та однофазові включення ропи. У червоному карналіті, крім зазначених домішок, інколи наявні галіт, сильвін, голкоподібні виділення гетиту, лусочки гематиту і криптокристалічні утворення оксидів заліза.

Жильні утворення *галіту* у вигляді волокнистих агрегатів поширені переважно в глинистій соленосній брекчії. Потужність його прожилків і жил коливається від 1–2 до 10–

12 см. Волокнистий галіт безбарвний, місцями червонуватий, жовтий, оранжевий, білий, синій і блакитний.

У прикарпатських родовищах калійних солей звичайно фіксують дві відміни волокнистого галіту: грубоволокнисту матово-білу, подібну до волокнистого гіпсу, і тонковолокнисту, складену прозорими агрегатами галіту. Подекуди тонковолокнисті агрегати галіту забарвлені в синій колір, який інтенсивніший біля стінок тріщин і загасає в центральній частині прожилків [17]. Синій колір галіту пояснюють впливом радіоактивного ізотопу калію. Під дією β -частинок калію на галіт відбувається перехід іонів натрію у нейтральні атоми, які й зумовлюють синє забарвлення солі.

Ріст волокон солі відбувається переважно перпендикулярно від стінок тріщин назустріч однієї до однієї у напрямі до центру, часом з неоднаковою швидкістю, про що свідчить зміна положення шва, який наближається то до однієї, то до іншої стінки тріщини. Сліди швів іноді слабо виражені, а деколи досить чіткі – уздовж шва розташовані частинки глинистого матеріалу, виштовхані волокнами галіту під час їхнього росту. Іноді волокна галіту розташовані до стінок тріщин під кутом $< 90^\circ$. Це пов'язано з переміщенням блоків соляних товщ під час росту жильного утворення. У зрізці, зображеному на рис. 1, простежується незначний перегин, зумовлений ростом спочатку ясно-блакитного галіту, а після деякого зміщення блока, розташованого з правого боку тріщини, – ростом оранжевого галіту.

Сильвін у досліджуваних родовищах поширений обмежено. Значні поклади сильвініту відомі в Калуші (Північне сильвінітове і Хотинське поля) та в Голині (Західне поле). У Стебницькому родовищі домішки сильвіну містяться в каїнітовій, каїніт-лангбейнітовій і полімінеральній породах у вигляді різнозернистих агрегатів в асоціації з галітом, каїнітом, лангбейнітом, полігалітом, карналітом та іншими мінералами.

Жильні утворення сильвіну трапляються порівняно зрідка в глинистій соленосній брекчії поблизу пластів калійних солей. Вони представлені тонковолокнистими агрегатами білого, жовтуватого й синього кольору. Жовтувате забарвлення зумовлене тонкодисперсними оксидами заліза, а синє – волокнами синього галіту, розміщеними паралельно до волокон сильвіну. Іноді дрібні кристалики синього галіту наростають на кінцях безбарвних волокон сильвіну і приурочені до зони серединного шва [17]. Потужність прожилків сильвіну – 3–7 см.

У родовищах калійних солей Передкарпаття *каїніт* є головним породоутворювальним мінералом. Він формує каїнітову, каїніт-лангбейнітову і полімінеральну породи, де міститься у вигляді дрібно- і середньозернистих агрегатів у тісній асоціації з іншими мінералами солей. Більш-менш мономінеральні утворення каїніту трапляються зрідка. Декілька прожилків жовтого волокнистого каїніту потужністю 2–5 см ми виявили у Стебницькому руднику в глинистій соленосній брекчії близько до покладів калійних солей. Його забарвлення зумовлено тонкодисперсними домішками гетиту й гідрогетиту.

Леоніт належить до рідкісних мінералів. Упродовж тривалого часу в родовищах калійних солей Передкарпаття він був відомий лише як мікроскопічна домішка в каїнітовій, каїніт-лангбейнітовій і полімінеральній породах [17]. Уперше макроскопічні виділення леоніту у вигляді прожилків потужністю 3–5 см ми виявили в глинистій соленосній брекчії та пластах каїнітової породи у Стебницькому калійному руднику [9]. У прожилках леоніт міститься у вигляді прозорих волокнистих агрегатів ясно-жовтого кольору. Для нього, як і для інших жильних соляних мінералів, характерна наявність серединного шва (рис. 2). Біля стінок тріщин на леоніті простежуються кірочки жовтувато-

білого порошкоподібного шеніту. Жовте забарвлення леоніту пов'язане з наявністю в ньому тонкодисперсних оксидів заліза. У місцях їхньої концентрації леоніт набуває інтенсивнішого жовтувато-коричневого забарвлення [9].

Жильний *епсоміт* досить поширений у глинистій соленосній брекчії Стебницького родовища. Потужність його прожилків коливається від 2–3 до 10–12 см (рис. 3). Епсоміт волокнистий, прозорий, безбарвний. У волокнистому епсоміті М. Коробцова [17] зафіксувала велику кількість однофазових рідких включень овальної форми. У зрізці, показаному на рис. 3, бачимо слабо виражений серединний шов і розміщення волокон під кутом $< 90^\circ$ до стінок тріщин. Крім того, волокна епсоміту зігнуті в дугу. Це зумовлено незначним переміщенням обох блоків та їхнім стисненням (зближенням).

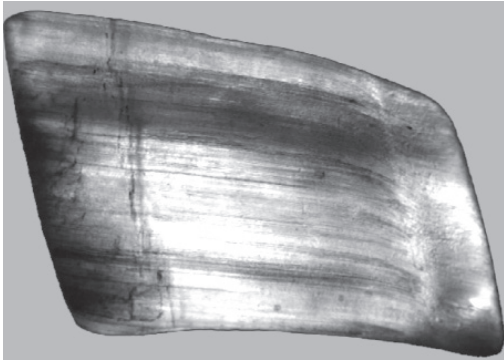


Рис. 1. Жильний волокнистий галіт. Стебницький рудник.

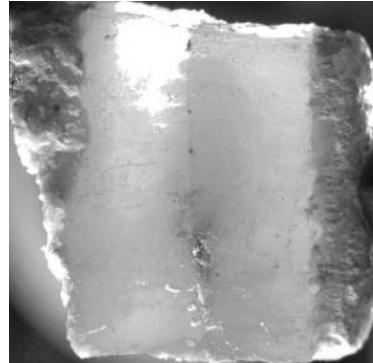


Рис. 2. Жильний леоніт з чітко вираженим серединним швом, по боках – шеніт. Стебницький рудник.

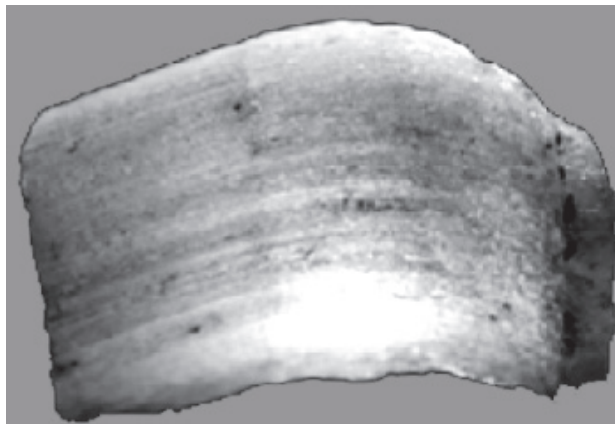


Рис. 3. Безбарвний волокнистий епсоміт. Стебницький рудник.

За умов кімнатної температури епсоміт нестійкий. Він поступово втрачає одну молекулу кристалізаційної води і перетворюється в гексагідрит. Заміщення прозорих безбарвних волокон епсоміту білим порошкоподібним гексагідритом починається з поверхні й поширюється в середину його прозорих волокнистих агрегатів.

Для вивчення фізико-хімічних процесів утворення жильних мінералів необхідно, передусім, з'ясувати джерело соляних розчинів, з яких вони утворилися.

Зазначимо, що в калійних рудниках Передкарпаття трапляються ділянки глинистої соленосної брекчії (зубер) і роздробленої, перем'ятої глини з дзеркалами ковзання (мидлярка) у вологому стані.

Л. Богашева, М. Валяшко, Л. Садиков [10] за допомогою прес-форми видавили з них порові розчини. Вологість глин (вміст розчинів) становила 6–20 %, їхня мінералізація – 300–320 г/кг, густина – 1,28–1,29 г/см³. За хімічним складом порові розчини з глинистої соленосної брекчії належать до сульфатно-магнієвого підтипу сульфатного типу, а з роздробленої глини – до хлоридного типу (хлоркальцієві).

Згідно з припущенням авторів [10], сульфатно-магнієві та хлоркальцієві порові розчини – це захоронена ропа солеродного басейну, яка була по-різному метаморфізована в постседиментаційний період та під час взаємодії з вмісними соленосними глинами, а утворення жильних мінералів у тектонічних розривних порушеннях пов'язане з інфільтрацією висококонцентрованих маточних розчинів із вмісних соленосних глин у розривні порушення.

На наш погляд [2], це малоімовірно. У соленосних глинах порові розчини перебувають у специфічному зв'язаному стані. Їхню міграційну здатність утримує замкнутість середовища (соляні розчини містяться між пелітовими частинками й у мікропорах), а також вандерваальсові міжмолекулярні сили хімічного зв'язку. Із вологих соленосних глин порові розчини були видавлені за допомогою пресу під високим тиском – 4 000–7 000 атм. Такі розчини мігрувати не можуть.

Очевидно, треба шукати інші джерела соляних розчинів, з яких утворились карналіт та інші жильні мінерали в зонах розривних порушень. Зазначимо, що на будову і стан покладів калійно-магнієвих солей Внутрішньої зони Передкарпатського прогину певним чином впливали будова і геологічний розвиток складчастих споруд Карпат. Простягання покладів калійно-магнієвих солей збігається з простяганням флішових товщ Карпат. Пласти солей зім'яті в складки різного порядку, розбиті розломами на окремі блоки, кулісоподібно насунуті одні на одних. Очевидно, ці деформаційні зміни галогенних відкладів відбулися під час насуву Берегової зони Карпат на Внутрішню зону Передкарпатського прогину. Це, безумовно, спричинило підвищення температури й тиску в товщі солей і призвело до так званого термодинамометаморфізму [12, 13]. За таких умов соляні мінерали, особливо кристалогідрати, були нестійкими і зазнавали суттєвих змін.

Для вивчення процесів постседиментаційного перетворення кристалогідратів у покладах калійних солей Передкарпаття ми виконали експериментальні дослідження [1, 3–8]. Досліди проводили на мономінеральних пробах, одержаних подрібненням кристалів або зернистих агрегатів кристалогідратів. Вплив температури на дегідратацію кристалогідратів вивчали, нагріваючи їх у пічці з терморегулятором у діапазоні від 25–100 до 400 °С через кожні 25, 50 чи навіть 100 °С (залежно від їхнього складу). Тривалість нагрівання кожної проби – 30 хв. Після охолодження проби досліджували рентгенівським аналізом.

Унаслідок виконаних досліджень з'ясовано, що за умов підвищеної температури відбувається руйнування кристалогідратів з виділенням води та утворення безводних, іноді маловодних фаз. Зокрема, виявлено таке:

- 1) каїніт $\text{KMg}[\text{Cl}|\text{SO}_4]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ перетворюється в лангбейніт $\text{K}_2\text{Mg}_2[\text{SO}_4]_3$ + сильвін KCl ;

2) шеніт $K_2Mg[SO_4]_2 \cdot 6H_2O$ – у леоніт $K_2Mg[SO_4]_2 \cdot 4H_2O$, який через проміжну двоводну фазу $K_2Mg[SO_4]_2 \cdot 2H_2O$ переходить у лангбейніт $K_2Mg_2[SO_4]_3$ + арканіт $K_2[SO_4]$;

3) астраханіт $Na_2Mg[SO_4]_2 \cdot 4H_2O$ спочатку перетворюється в левеїт $Na_2Mg[SO_4]_2 \cdot 2,5H_2O$, а той – у вантгофіт $Na_6Mg[SO_4]_4$ + антивантгофіт $Na_2Mg_3[SO_4]_4$;

4) гіпс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ через проміжний півгідрат $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$ перетворюється в ангідрит $CaSO_4$;

5) епсоміт $Mg[SO_4] \cdot 7H_2O$ перетворюється в кізерит $Mg[SO_4] \cdot H_2O$.

Про вплив тиску на обезводнення кристалогідратів можна судити на підставі експериментальних досліджень В. Колодія та Б. Нудика [16] щодо дегідратації гіпсу: кристалізаційна вода за кімнатної температури з гіпсу не виділяється навіть під тиском $7\ 000\ \text{кгс/см}^3$. Це свідчить про те, що тиск не сприяє виділенню води з кристалогідратів. Навіть навпаки, високий тиск дещо знижує процес виділення кристалізаційної води з мінералів. Отже, обезводнення кристалогідратів відбувається головню за умов підвищення температури.

Зазначимо, що досліджувані кристалогідрати містять таку кількість води, %: епсоміт – 51,16; шеніт – 26,84; каїніт – 21,71; астраханіт – 21,54; гіпс – 20,93; леоніт – 19,65.

З наведених даних випливає, що в постседиментаційний період під час фазового перетворення кристалогідратів у соляні товщі Передкарпаття виділилося чимало води. Вона в процесі міграції розчиняла солі й поступово перетворювалася у висококонцентровану ропу. Під її впливом у покладах калійних солей відбувалися складні постседиментаційні процеси мінералоутворення. Частина ропи потрапляла в зони тектонічних розривних порушень, де утворювалися різні за складом жильні мінерали. Не виключено, що по тріщинах розривних порушень знизу піднімалися підземні води, які під час міграції також розчиняли солі й перетворювалися в насичені розчини.

Важливу інформацію про фізико-хімічні умови утворення карналіту та інших жильних мінералів одержав В. Ковалевич [15] на підставі вивчення в них включень. У зернах карналіту двофазові включення дуже рідкісні. Лише в окремих видовжених зернах учений відшукав двофазові включення (Р + Г) під високим тиском, розміщені по зонах росту мінералу. У процесі нагрівання включення не гомогенізувалися. Про високий тиск газу у включеннях у карналіті свідчить і той факт, що в підземних гірничих виробках під час відбирання проб за допомогою геологічного молотка було чути сильне скрипіння, а в разі розчинення карналіту в воді відчувалося потрiскування внаслідок розривання газових включень.

Значний інтерес також становлять результати визначення віку соляних мінералів К-Аг методом. З'ясовано, що вік жильного каїніту, відібраного з двох прожилків у соленосних глинах Стебницького калійного рудника, становить 6,14 і 4,43 млн років, а жильного леоніту з двох інших прожилків цього ж рудника – 3,64 і 2,95 млн років [11].

Ці дані засвідчують, що процеси постседиментаційних перетворень соляних мінералів, утворення тектонічних розривних порушень та кристалізація жильних мінералів зумовлені тектонічними процесами, які неодноразово виявлялися на досліджуваній території.

Отже, на підставі виконаних мінералогічних, геохімічних та експериментальних досліджень з'ясовано, що жильні мінерали – це індикатори постседиментаційних фізико-хімічних і тектонічних процесів, що відбувалися в Передкарпатському прогині.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Білоніжка П. Водні сульфати магнію та продукти їхнього перетворення / П. Білоніжка // Мінерал. зб. – 2001. – № 50, вип. 2. – С. 95–101.
2. Білоніжка П. Вплив постседиментаційних процесів на формування карналіту в галогенних відкладах Передкарпаття / П. Білоніжка // Мінерал. зб. – 2007. – № 57, вип. 1. – С. 87–92.
3. Білоніжка П. Леоніт із покладів калійних солей Передкарпаття та його перетворення / П. Білоніжка // Мінерал. зб. – 2003. – № 53, вип. 1–2. – С. 117–121.
4. Білоніжка П. Перетворення астраханіту в умовах підвищених температур / П. Білоніжка // Мінерал. зб. – 2002. – № 52, вип. 1. – С. 157–162.
5. Білоніжка П. Постседиментаційні перетворення кристалогідратів у покладах калійних солей Передкарпаття (за даними експериментальних досліджень) / П. Білоніжка // Мінерал. зб. – 2007. – № 57, вип. 2. – С. 103–109.
6. Білоніжка П. Шеніт із галогенних відкладів Передкарпаття та його перетворення в процесі нагрівання / П. Білоніжка, І. Манчур // Мінерал. зб. – 2004. – № 54, вип. 2. – С. 224–229.
7. Білоніжка П. Фізико-хімічні умови дегідратації гіпсу (за даними експериментальних досліджень) / П. Білоніжка, І. Манчур, М. Яцишин // Мінерал. зб. – 2005. – № 55, вип. 1–2. – С. 156–162.
8. 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.
9. Білоніжка П. М. Леонит из калийных месторождений Прикарпатья / П. М. Білоніжка, В. В. Малашевский // Изв. вузов. Сер. геология и разведка. – 1963. – № 7. – С. 65–67.
10. Богашева Л. Г. Поровые растворы глинистых пород Стебникского месторождения калийных солей / Л. Г. Богашева, М. Г. Валяшко, Л. З. Садыков // Материалы по гидрогеологии и геологической роли подземных вод. – Л., 1971. – С. 165–173.
11. Вуйтович А. Каїніт та лангбейніт Передкарпаття: радіометричне датування та умови утворення / А. Вуйтович, С. Гринів, П. Білоніжка // Мінерал. зб. – 2002. – № 52, вип. 2. – С. 111–118.
12. Гемп С. Д. Роль метаморфизма в формировании минерального состава калийных солей Прикарпатья / С. Д. Гемп, С. С. Коринь // Сов. геология. – 1980. – № 37. – С. 104–110.
13. Гемп С. Д. Термодинамометаморфизм сульфатных калийно-магниевых солей / С. Д. Гемп, Н. М. Джиноридзе, В. И. Раевский // Литолого-фациальные и геохимические проблемы соленакопления. – Л., 1985. – С. 48–59.
14. Карналлитовые зоны Стебникского месторождения / Ю. Е. Кудрявцев, В. Н. Аполлонов, В. А. Бучинский [и др.] // Литолого-фациальные и геохимические проблемы соленакопления. – Л., 1985. – С. 175–185.
15. Ковалевич В. М. Физико-химические условия формирования солей Стебникского калийного месторождения / В. М. Ковалевич. – Киев : Наук. думка, 1978. – 99 с.
16. Колодий В. В. Экспериментальное исследование дегидратации гипсов при высоких температурах и давлениях и его значение для гидрогеологии / В. В. Колодий,

- Б. И. Нудык // *Вопр. геологии и геохимии галогенных отложений*. – Киев : Наук. думка, 1979. – С. 76–84.
17. Коробцова М. С. *Минералогия калийных месторождений Восточного Прикарпатья / М. С. Коробцова // Вопр. минералогии осадочных образований*. – 1955. – Кн. 2. – С. 3–137.
18. Повстен Е. Ф. *Карналлит как показатель разрывных нарушений в галогенных отложениях Прикарпатья / Е. Ф. Повстен, Г. М. Повстен // Литология и геохимия соленосных толщ*. – Киев : Наук. думка, 1980. – С. 65–69.

*Стаття: надійшла до редакції 29.05.2013
прийнята до друку 19.06.2013*

**VEINED MINERALS IN POTASSIUM SALTS DEPOSITS
OF PRE-CARPATHIANS REGION
AS THE INDICATORS OF POST-SEDIMENTATION
PHYSICAL-CHEMICAL AND TECTONIC PROCESSES**

P. Bilonizhka

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

Distribution, chemical composition, physical-chemical and geological forming conditions of veined minerals from potassium salts of Pre-Carpathian foredeep have been investigated. Due to experimental researches of crystallohydrates changes during heating the conclusion has been made, that dehydration of crystallohydrates and formation of anhydrous and low-hydrous minerals took place during katagenesis stage accompanied by different tectonic processes under influencing of rising temperature and pressure. Saline solutions have been formed from the extracted water, and veined minerals have been appeared from them in the areas of tectonic dislocations. The age of veined kainite and leonite (K-Ar method) proves that appearance of tectonic dislocations and veined minerals is conditioned by tectonic processes which repeatedly have been showed up in the Pre-Carpathians foredeep.

Key words: potassium salts, veined minerals, carnallite, halite, sylvite, kainite, leonite, epsomite, crystallohydrates, tectonic dislocations, sources of saline solutions, age of minerals, Pre-Carpathians foredeep.

**ЖИЛЬНЫЕ МИНЕРАЛЫ
В ОТЛОЖЕНИЯХ КАЛИЙНЫХ СОЛЕЙ ПРЕДКАРПАТЯ –
ИНДИКАТОРЫ ПОСТСЕДИМЕНТАЦИОННЫХ
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕКТОНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**

П. Білоніжка

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

Изучено распространение и состав жильных минералов в отложениях калийных солей Предкарпатья, физико-химические и геологические условия их образования. На основании экспериментальных исследований изменения кристаллогидратов во время нагревания сделано вывод, что на стадии катагенеза в условиях сложных тектонических процессов под влиянием повышенных температуры и давления происходила дегидратация кристаллогидратов и образование безводных и маловодных минералов. Из выделившейся воды сформировались соляные растворы, из которых в зонах тектонических разрывных нарушений образовывались жильные минералы. По результатам определения возраста (К-Аг метод) каинита и леонита из прожилков выяснено, что появление разрывных нарушений и жильных минералов обусловлено тектоническими процессами, которые неоднократно проявлялись в Предкарпатском прогибе.

Ключевые слова: калийные соли, жильные минералы, карналлит, галит, сильвин, каинит, леонит, эпсомит, кристаллогидраты, разрывные нарушения, источники соляных растворов, возраст минералов, Предкарпатский прогиб.