

УДК 549.76:553.251.2: 553.632(477.8)

## ГІПЕРГЕННЕ МІНЕРАЛОУТВОРЕННЯ В РОДОВИЩАХ 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 гіпергенне мінералоутворення в покладах калійних солей Передкарпаття. У місцях виходу соляних порід під четвертинні відклади відбувається їхнє розчинення з утворенням вторинних мінералів та нагромадження залишкового піщано-глинистого матеріалу – гіпсоглинистої шапки. Описано поширення, форми виділення й умови утворення гіпергенних мінералів: гіпсу, мірабіліту, тенардиту, астраханіту, калушити (сингеніту), епсоміту, гексагідриту, шеніту, леоніту, галіту. З'ясовано, що за умов теплого сухого повітря відбувається заміщення мірабіліту тенардитом, епсоміту й кізериту – гексагідритом, шеніту – леонітом, а лангбейніту – леонітом і гексагідритом.

*Ключові слова:* поклади калійних солей, зона звітрювання, ропа вилуговування, гіпергенні мінерали, гіпсоглиниста шапка, гідратація, дегідратація, Передкарпаття.

Родовища калійних солей, що утворилися в міоценову епоху у Внутрішній зоні Передкарпатського прогину, характеризуються великою різноманітністю соляних мінералів і мінеральних асоціацій та винятково високим вмістом теригенного глинистого матеріалу.

Гіпергенне мінералоутворення в покладах калійних солей Передкарпаття поширене в місцях їхнього виходу на денну поверхню та під четвертинні відклади. Під впливом атмосферних опадів відбувається поступове розчинення соляних порід. Частина хімічних елементів вода виносить за межі первинного залягання порід, а інші елементи взаємодіють між собою з утворенням вторинних мінералів. Одночасно відбувається нагромадження водонерозчинних залишків соляних порід, представлених карбонатами (кальцит, доломіт, магнезит) і піщано-глинистим матеріалом. Разом з новоутвореним гіпсом цей залишковий матеріал названий гіпсоглинистою шапкою. Під нею подекуди залягають добре розчинні новоутворені мінерали – гіпс, астраханіт, шеніт, мірабіліт, епсоміт, калушит, галіт та ін.

Серед гіпергенних мінералів у зоні звітрювання калійних солей Передкарпаття найбільше поширені *ginc* і мірабіліт. Утворення гіпсу відомі в зоні звітрювання соляних порід у багатьох районах Передкарпаття. У Стебнику гіпс у вигляді великотаблитчастих і різнозернистих агрегатів простежується в заплаві річок Солониця й Воротище. У Калуші М. Коробцова [3] відшукала невелику лінзу гіпсу з глауберитом у шахті на глибині 180 м. У Домбровському кар'єрі в зоні гіпергенезу трапляються великі друзі видовжено-призматичних водянопрозорих кристалів гіпсу. Одна з них є в Мінералогічному музеї імені академіка Євгена Лазаренка (рис. 1).

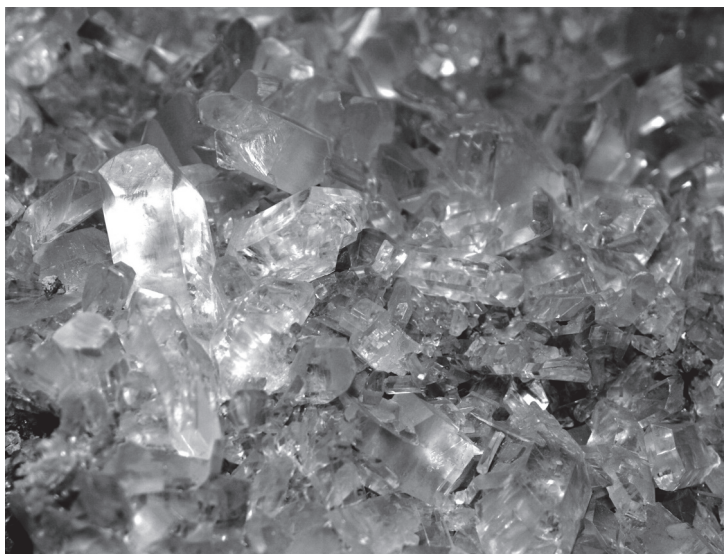


Рис. 1. Друза кристалів гіпсу. Домбровський кар'єр, зона гіпергенезу калійно-магнієвих солей.

Зростки прозорих безбарвних кристалів *астраханіту* ми виявили у Домбровському кар'єрі 1959 р. у зоні звітрювання калійно-магнієвих солей (рис. 2). На денній поверхні астраханіт стійкий і за умов сухого повітря добре зберігається.

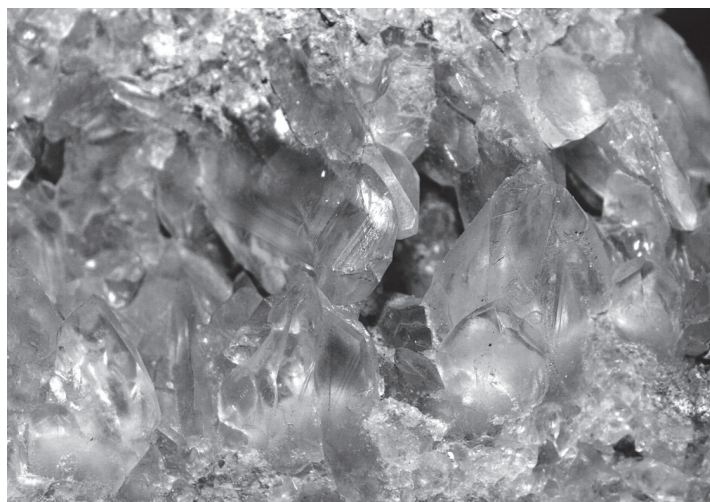


Рис. 2. Кристали астраханіту. Домбровський кар'єр, зона гіпергенезу калійно-магнієвих солей.

У процесі звітрювання сульфатних калійно-магнієвих солей утворюється *шеніт*. Його нальоти часто трапляються на стінках гірничих виробок у місцях залягання лангбейнітової, каїніт-лангбейнітової та полімінеральної соляних порід. Друзи кристалів шеніту в асоціації з галітом ми знайшли в місцях скупчення ропи вилуговування соляних порід на Голинському руднику [6], а М. Ненчук – на Стебницькому; вони наростили на уламках дерева (рис. 3).



Рис. 3. Кристали шеніту й галіту, що наростили на уламку дерева з ропи вилугування калійно-магнієвих солей. Стебницький рудник.

У Голинському руднику на другому горизонті в штреку, затопленому атмосферними водами, що надходили через зруйнований під час Другої світової війни ствол, утворилася ропка, з якої викристалізувалися прекрасні й різні за зовнішньою формою друзи *галіту*. У 1959 р. шар ропки завтовшки 80–100 см покривав штрек по всій його довжині. Тоді відібрали декілька друз галіту, одну з яких нині зберігають у нашому музеї (рис. 4).

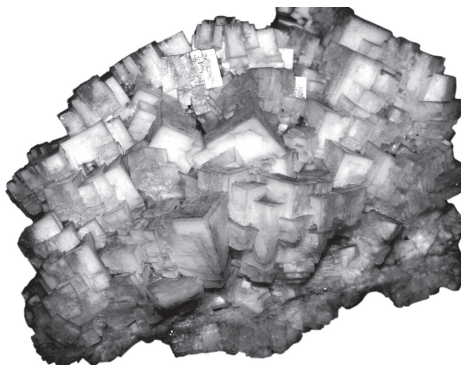


Рис. 4. Друза кристалів галіту, що утворилася з ропки вилугування соляних порід. Голинський рудник, затоплений штрек другого горизонту.

Іноді в шахтах і на стінках гірничих виробок у глинистій соленосній брекчії трапляються тонкі волосоподібні утворення галіту й сильвіну, названі капілярами росту [3]. Вони ростуть з ропки, що міститься в порах соленосних глин. У процесі їхнього росту ропка надходить по внутрішньому каналу волокон, які тісно зрослися між собою. Досягнувши певної довжини, волокнисті агрегати солей під впливом своєї маси згинаються і завдяки високій пластичності набувають різноманітної, у тім числі спіральної форми [3].

Утворення *мірабіліту* в зоні вилугування сульфатних калійно-магнієвих солей давно відомі в районах Трускавця, Стебника, Моршина і Калуша [3]. Ще 1881 р. Ю. Медвецький описав покинуті виробки мірабіліту поблизу с. Помярки, розташованого на південний схід від Трускавця. Лінза мірабіліту була серед глин, що вміщували гіпс, галіт, сірку й озокерит.

Незначні сезонні утворення мірабіліту трапляються в Стебнику в заплаві р. Солониця в місцях виходу джерел вторинної соляної ропи. Скупчення мірабіліту також відомі в Моршині та Домбровському кар'єрі поблизу Калуша під гіпсоглинистою шапкою. Мірабіліт утворює головню прозорі крупнозернисті агрегати, рідше – призматичні кристали завдовжки до 5 см. Мінерал формується з ропи вилуговування сульфатних солей за низької температури. Влітку з підвищенням температури мірабіліт втрачає десять молекул кристалізаційної води й перетворюється в тенардит.

Дегідратація мірабіліту відбувається досить швидко, й агрегати прозорого крупнозернистого мірабіліту покриваються з поверхні білим порошком тенардиту.

Дуже чутливі до зміни зовнішніх умов середовища водні сульфати магнію – епсоміт і кізерит. **Епсоміт** кристалізується з морської води за температури до 25 °С. Він випадає в осад після кристалізації основної маси галіту й супроводжує виділення всіх калійно-магнієвих солей, у яких міститься у вигляді домішки [2]. На Стебницькому родовищі також поширені жильні утворення епсоміту в глинистій соленосній брекчії поблизу покладів калійно-магнієвих солей. За температури понад 25 °С виділення епсоміту в морському басейні змінюється гексагідритом. За умов сухого клімату епсоміт нестійкий. Він втрачає одну молекулу кристалізаційної води й перетворюється в гексагідрит. Нальоти й кірочки білого порошку гексагідриту покривають безбарвні прозорі дрібнозернисті й волокнисті утворення епсоміту [1, 5]. Заміщення епсоміту гексагідритом починається з поверхні зерен і поступово поширюється на весь їхній об'єм.

**Кізерит** із морської води в процесі випаровування безпосередньо в осад не випадає [2]. У лабораторних умовах він кристалізується з водних соляних розчинів за температури 65–210 °С [8]. Найімовірніше, у покладах калійних солей він утворюється на стадіях пізнього діагенезу й катагенезу внаслідок дегідратації епсоміту, гексагідриту. У покладах калійних солей Передкарпаття кізерит міститься переважно в розсіяному стані в каїнітовій, каїніт-лангбейнітовій і полімінеральній породах. Найбільше кізериту в каїнітовій породі. Подекуди на Стебницькому родовищі він формує каїніт-кізеритову породу, де його вміст досягає 10–33 %. Мінерал безбарвний, сірувато-білий, жовтуватий, утворює щільні дрібнозернисті агрегати. На денній поверхні кізерит нестійкий: він поглинає воду з атмосфери й перетворюється в гексагідрит (рис. 5).



Рис. 5. Заміщення кізериту в каїніт-кізеритовій породі білим порошком гексагідриту.

Оскільки густина кізериту –  $2,57 \text{ г/см}^3$ , а гексагідриту – значно менша ( $1,74 \text{ г/см}^3$ ), то в процесі звітрювання внаслідок збільшення об'єму гексагідриту кізеритовмісні породи розтріскуються й розсипаються на дрібні шматки і порошок [1].

До гіпергенних мінералів належить *калушит*. Це дуже рідкісний мінерал і в Україні відомий лише в Передкарпатті. У 1872 р. цей мінерал уперше знайшов у Калуші Я. Румф і описав його під назвою калушит за місцем виявлення. Дещо пізніше цей мінерал відшукав Ф. Зефарович і присвоїв йому назву сингеніт, ніби на підставі його хімічної подібності до полігаліту. Проте, як видно з формул полігаліту  $\text{K}_2\text{MgCa}_2[\text{SO}_4]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  і калушиту  $\text{K}_2\text{Ca}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , такої подібності нема. Не простежено подібності й у формах виділення цих мінералів. Калушит утворює сплюснуті призматичні кристали, а полігаліт – щільні мікрозернисті агрегати. Незважаючи на це, мінерал увійшов в історію мінералогії під назвою сингеніт, а Ф. Зефарович – як першовідкривач мінералу [3, 4].

Неодноразово калушит у Передкарпатті знаходили Р. Зубер, Ю. Токарський, А. Лашкевич, Ч. Кузьняр, М. Коробцова та інші [3] в асоціації з гіпсом, галітом, мірабілітом, глазеритом. У 1959 р. ми виявили плоско-призматичні кристали калушиту завдовжки до 3–4 см у зоні вилуговування калійних солей Домбровського кар'єру. На деяких кристалах калушиту простежували каверни, заповнені глиною. Декілька кристалів цього мінералу зберігається в нашому музеї (рис. 6).



Рис. 6. Кристали калушиту з Домбровського кар'єру.

До речі, на кристали калушиту (сингеніту), який ми свого часу подарували професору В. Винокурову (Казанський університет), вивчено просторову групу симетрії [7]. На Калуському руднику калушит трапляється в старих покинутих виробках у місцях скупчення ропи вилуговування солей.

У Калуському і Стебницькому рудниках на стінках штреків нерідко фіксують невеликі округлі й лінзоподібні виділення *ангідриту*. Під впливом вологи, що надходить у шахту, відбувається гідратація ангідриту з утворенням гіпсу, який у вигляді білого пошкву покриває ангідрит.

*Лангбейніт* на земній поверхні нестійкий. Оскільки він утворюється за умов підвищеної температури й тиску, то в зоні гіпергенезу руйнується. У вологому середовищі відбувається його гідратація з утворенням шеніту й епсоміту. Це підтверджено результатами досліджень Я. Яржемського [9]. Процес можна описати у вигляді такої реакції:



Інша картина зміни лангбейніту простежується в разі зберігання його за умов сухого повітря. У цьому випадку він покривається білою кіркою новоутворених мінералів завтовшки 2–3 мм, яка захищає його від подальшого звітрювання (рис. 7). Для визначення її мінерального складу проведено рентгенівський аналіз. На одержаній дифрактограмі (рис. 8) зафіксовано відбиття леоніту (0,605, 0,584, 0,485, 0,4735, 0,421, 0,347, 0,341, 0,303, 0,286, 0,273, 0,265, 0,238, 0,229, 0,216 нм та ін.), гексагідриту (0,542, 0,506, 0,485, 0,438, 0,403, 0,375, 0,293 нм та ін.) та механічної домішки каїніту (0,81, 0,77, 0,73, 0,454, 0,329, 0,296, 0,281, 0,273 нм та ін.).

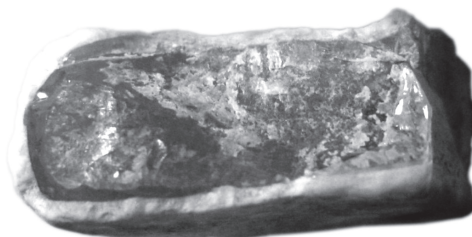


Рис. 7. Заміщення крупнокристалічного лангбейніту дрібнозернистими агрегатами леоніту й гексагідриту.

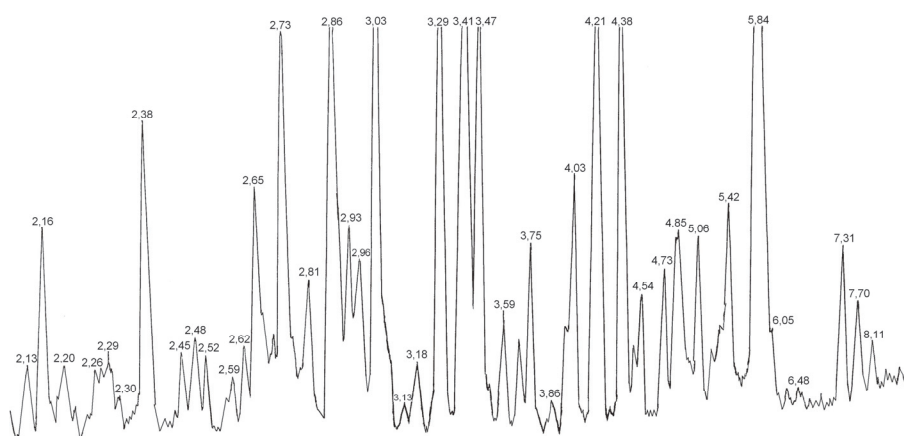
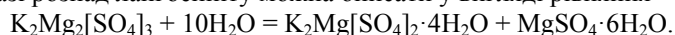


Рис. 8. Дифрактограма леоніту й гексагідриту, що утворилися внаслідок гідратації лангбейніту.

У такому разі розпад лангбейніту можна описати у вигляді рівняння



За умов сухого повітря відбувається й дегідратація *шеніту*. Його кристали з поверхні покриваються міцною білою кіркою, яка оберігає його від подальшого звітрювання. Для вивчення мінерального складу кірки її відпрепаровано й виконано рентгенівський аналіз. На одержаній дифрактограмі (рис. 9) простежуються відбиття леоніту: 0,609, 0,587, 0,524, 0,492, 0,475, 0,420, 0,398, 0,368, 0,352, 0,349, 0,342, 0,330, 0,304, 0,288, 0,275, 0,262, 0,238, 0,217 нм. Процес дегідратації шеніту можна описати у вигляді такого рівняння:



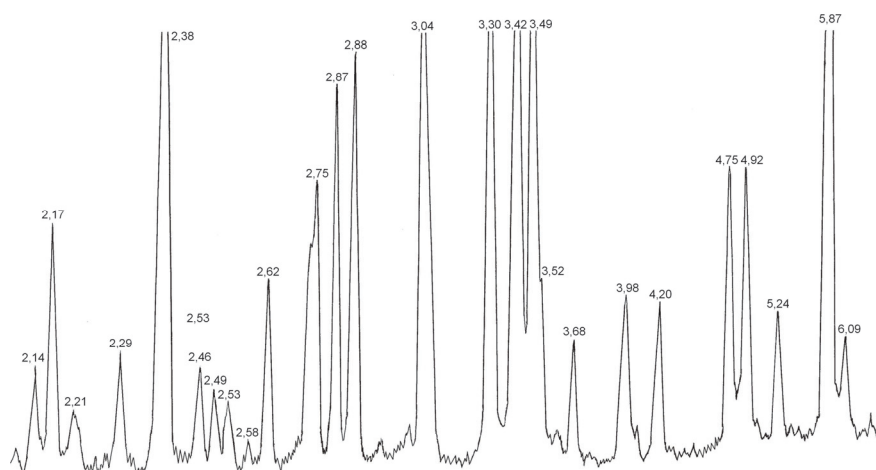


Рис. 9. Дифрактограма леоніту, утвореного внаслідок дегідратації шеніту.

Ці особливості епсоміту, кізериту, мірабіліту та інших описаних мінералів необхідно враховувати в разі їхнього зберігання й ізольовувати від впливу атмосфери.

Отже, на підставі виконаних геологічних і мінералогічних досліджень з'ясовано, що внаслідок звітрювання калійно-магнієвих солей Передкарпаття залежно від їхнього складу і зовнішніх умов середовища утворюються вторинні мінерали, представлені головню гіпсом, мірабілітом, тенардитом, епсомітом, гексагідритом, калушитом, астраханітом, шенітом, леонітом, галітом.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Білоніжка П. Водні сульфати магнію та продукти їхнього перетворення / П. Білоніжка // Мінерал. зб. – 2002. – № 51, вип. 2. – С. 95–101.
2. Валяшко М. Г. Закономерности формирования месторождений солей / М. Г. Валяшко. – М., 1962. – 397 с.
3. Коробцова М. С. Минералогия калийных месторождений Восточного Прикарпатья / М. С. Коробцова // Вопросы минералогии осад. образований. – 1955. – Кн. 2. – С. 3–137.
4. Лазаренко Є. К. Мінералогічний словник / Є. К. Лазаренко, О. М. Винар. – К. : Наук. думка, 1975. – 773 с.
5. Малашевский В. В. Гексагидрит из соляных месторождений Предкарпатья / В. В. Малашевский, П. М. Білоніжка // Мінерал. сб. – 1962. – № 16. – С. 441–445.
6. Малашевский В. В. Кристаллы шенита из калийных месторождений Прикарпатья / В. В. Малашевский, П. М. Білоніжка // Мінерал. сб. – 1964. – № 18, вып. 1. – С. 99–104.
7. О пространственной группе симметрии сингенита / Н. Низамутдинов, Н. Гайнуллина, В. Щепкин [и др.] // Кристаллография. – 1975. – Т. 20, вып. 6. – С. 1285–1288.
8. Справочник по растворимости солевых систем / [А. Б. Здановский, Е. И. Ляховская, Р. Э. Шлеймович и др.]. – Л.; М., 1953. – Т. 1. – 568 с.

9. 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 06.10.2014  
прийнята до друку 02.12.2014*

## **FORMATION OF SUPERGENE MINERALS IN POTASSIUM SALT DEPOSITS OF PRECARPATHIANS**

**P. Bilonizhka**

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

Supergene mineral-formation in potassium salts deposits of Precarpathians has been studied. In places of salt rocks under Quaternary sediments there is their dissolution with the formation of secondary minerals and accumulation of residual sand and clay material – gypsum-clayey caps. We describe the distribution, forms of segregation and formation conditions of supergene minerals: gypsum, mirabilite, thenardite, astrakhanite, kalussite (syngenite), epsomite, hexahydrate, shcoenite, leonite and halite. It was found that in warm dry air mirabilite is replaced by thenardite, epsomite and kieserite – by hexahydrate, shcoenite – by leonite, and langbeinite – by leonite and hexahydrate.

*Key words:* potassium salt deposits, zone of weathering, leaching brine, supergene minerals, gypsum-clayey cap, hydration, dehydration, Precarpathians.

## **ГИПЕРГЕННОЕ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЕ В ЗАЛЕЖАХ КАЛИЙНЫХ СОЛЕЙ ПРЕДКАРПАТЬЯ**

**П. Білоніжка**

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

Изучено гипергенное минералообразование в залежах калийных солей Предкарпатья. В местах выхода соляных пород под четвертичные отложения происходит их растворение с образованием вторичных минералов и накопление остаточного песчано-глинистого материала – гипсоглинистой шляпы. Описано распространение, формы выделения и условия образования гипергенных минералов: гипса, мирабилита, тенардита, астраханита, калушита (сингенита), эпсомита, гексагидрита, шенита, галита. Выяснено, что мирабилит в условиях теплого сухого климата замещается тенардитом, эпсомит и кизерит – гексагидритом, шенит – леонитом, а лангбейнит – леонитом и гексагидритом.

*Ключевые слова:* залежи калийных солей, зона выветривания, гипсоглинистая шляпа, рассолы выщелачивания, гипергенные минералы, гидратация, дегидратация, Предкарпатье.