

Анатолій ГАЛАМАЙ

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів,
e-mail: halamay.an@rambler.ru

**УМОВИ УТВОРЕННЯ ГАЛІТУ
В БАДЕНСЬКОМУ ЗАКАРПАТСЬКОМУ СОЛЕРОДНОМУ БАСЕЙНІ
(ЗА ДОСЛІДЖЕННЯМИ ВКЛЮЧЕНЬ)**

У зональному галіті баденських відкладів Закарпатського басейну виявлені первинні включення, які є джерелом для реконструкції хімічного складу вод евапоритового басейну. Ультрамикрохімічним методом встановлено, що термобаричні чинники (перегрів порід – на ділянці Мукачеве, соляна тектоніка – на ділянці Солотвине) не призвели до зміни хімічного складу розсолів у первинних включеннях на постседиментаційному етапі формування відкладів. Різка відмінність концентрації розчинів окремих включень від такої в первинних свідчить про їхнє постседиментаційне походження. Тому єдиним критерієм генези включень за умови їхньої повної ідентичності в седиментаційній структурі є кількісна характеристика вмісту йонів у розчинах досліджуваних включень. Розсоли солеродного басейну за вмістом основних йонів відповідають згущеній до осадження галіту океанічній воді баденського часу. Концентрація його вод досягала середньої стадії осадження галіту. Вміст (г/л) іона К у них становив від 11,1 до 19,9; Mg^{2+} – 31,4–58,3; SO_4^{2-} – 22,4–39,0. Для характеристики умов седиментації в солеродному басейні досліджено седиментаційні структури галіту і зміну вмісту йона калію в розчинах первинних включень із різних частин однієї із седиментаційних структур.

Ключові слова: баденські соленосні відклади, галіт, рідкі включення, Закарпатський басейн.

Вступ. Баденські соленосні відклади в Карпатському регіоні значно поширені. Вони відомі в Передкарпатському, Закарпатському, Трансільванському та Східнославацькому басейнах, які утворювали єдину систему басейнів соленагромадження (Хрущов, 1980; Кореневский и др., 1977; Sonnenfeld, 1997). Морське походження евапоритів підтверджують дані з їхньої геологічної будови, палеогеографії, мінералогії, вмісту бромів в солях та ізотопного складу сульфатної сірки. Реконструкцією складу вод цих басейнів займалися О. Й. Петриченко, В. М. Ковалевич, В. С. Шайдецька, А. В. Побережський, Дж. Гарсія-Вейгас, А. Р. Галамай (Петриченко, 1988; Побережський, 1991; Kovalevich, Petrichenko, 1997; Shaidetska, 1997; Veigas et al., 1997; Галамай, 2001), а об'єктом досліджень були рідкі включення в галіті, інформативність яких доводили (Петриченко, 1973, 1988; Ковалевич, 1990; Oscillations..., 2001; Secular..., 2003; Horita et al., 2002).

Седиментаційні структури в баденських солях Карпатського регіону збереглися досить добре, однак через їхню часткову постседиментаційну перекристалізацію правильно вибрати індивідуальні включення для певних

досліджень важко. Цьому питанню не завжди приділяють належну увагу, хоча неоднозначність у подальшій інтерпретації даних хімічного складу седиментаційних розсолів – це переважно наслідок неправильного визначення генези включень (Hardie, 1996; Kovalevych, Hauber, 2000; Ковалевич і ін., 2002; Origin..., 2004; Ultramicrochemical..., 2005).

Останнім часом у вітчизняній і зарубіжній літературі розгорілися дискусії щодо інформативності результатів досліджень, отриманих за включеннями в галіті. Зокрема, у роботах (Zimmermann, 2000; Horita et al., 2002; Origin..., 2004) не враховано раніше опублікованих (Shaidetska, 1997; Галогенные..., 1983) даних про склад розсолів Закарпатського басейну. Результати аналізів розсолів включень із солей цього району вважають неінформативними через інтенсивну постседиментаційну трансформацію порід унаслідок перегріву та соляної тектоніки. Мета нашого дослідження включень у галіті баденських соленосних відкладів Закарпатського басейну – це:

I – виявити первинні включення в галіті, встановити хімічний склад їхніх розчинів і його можливі зміни на постседиментаційному етапі формування відкладів. Таким чином підтвердити або спростувати твердження про суттєвий вплив локальних чинників на хімічний склад розсолів Закарпатського й інших солеродних басейнів Карпатського регіону;

II – з'ясувати питання про можливу зміну концентрації розсолів у включеннях у міру доростання шарів у седиментаційному галіті;

III – встановити залежність між фізико-хімічними параметрами середовища осадоагромадження й особливостями структур придонного галіту.

Геологічна ситуація, опис зразків та включень у галіті. Закарпатський внутрішній прогин розташований між Карпатами і Паннонським масивом, від яких відокремлений глибинними розломами (рис. 1). У районі м. Хуст він розділений поперечним розломом на Солотвинську і Мукачівську западини. Про тектонічну відокремленість цих западин свідчить аналіз геолого-геофізичних матеріалів, фацій, потужностей та структурних особливостей неогенових відкладів. У Солотвинській западині активно проявилася соляна тектоніка і широкого розвитку набули соляні діапіри, натомість у Мукачівській – соляні відклади ніде не пронизують надсольові породи і, окрім двох куполоподібних піднять у районі м. Іршава та смт Залужжя, інших соляних структур у ній достовірно не встановлено (Галогенные..., 1983).

Кам'яна сіль Закарпатського прогину належить лише до баденської галогенної формації, відклади якої (тереблянська світа) у межах української частини прогину підстилаються новоселицькими та перекриваються відкладами солотвинської світи. Тереблянська світа поділяється на дві підсвіти: нижню – теригенно-ангідрито-гіпсову, і верхню – соляну. Остання складена кам'яною сіллю із прошарками сірих глин та аргілітів, рідше пісковиків. Її потужність становить від декількох до 1400 м, хоча седиментаційна – не перевищує 600 м. Найбільші потужності соленосних відкладів приурочені до приосьової південно-східної частини прогину (Корневский и др., 1977).

Закарпатський солеродний басейн відокремлювався від Східнословачького і Трансільванського регіональними поперечними виступами домезозойського фундаменту (рис. 2). Є припущення, що в межах Закарпатського басейну через рухи по Хустському розлому (Хустський бар'єр) у певні моменти

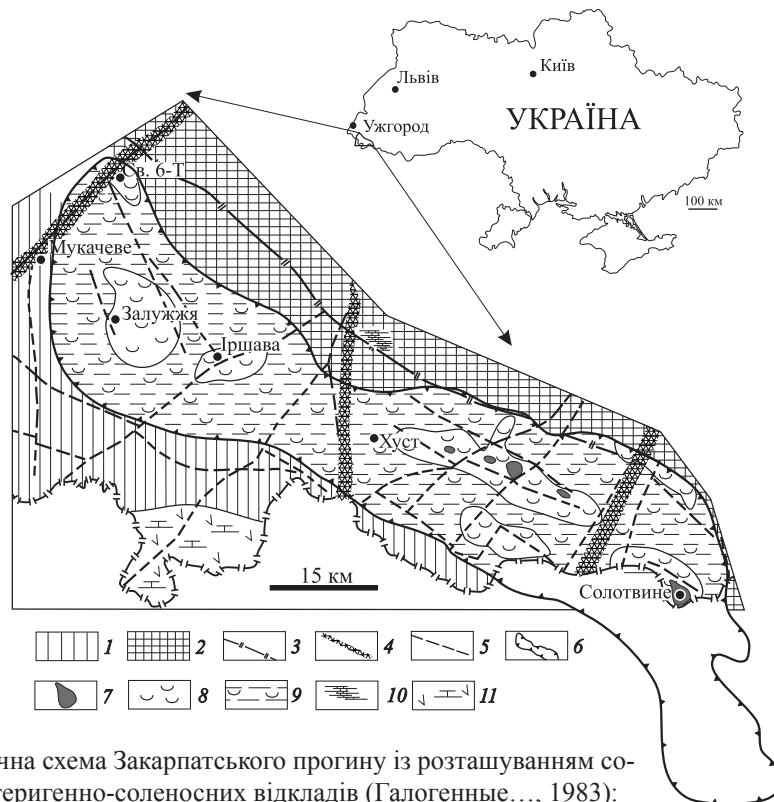


Рис. 1. Тектонічна схема Закарпатського прогину із розташуванням соленосних та теригенно-соленосних відкладів (Галогенные..., 1983): 1 – Південно-західний суходіл; 2 – Карпатський суходіл; 3 – Південнопеннінський розлом; 4 – поперечні розломи I порядку (транскарпатські); 5 – розломи II порядку; 6 – контур поширення осадів тереблянської світи; 7 – соляні штоки; 8 – соленосний комплекс; 9 – теригенно-соленосний комплекс; 10 – карбонатна (рифогенна) фація; 11 – сульфатно-карбонатно-теригенний комплекс.

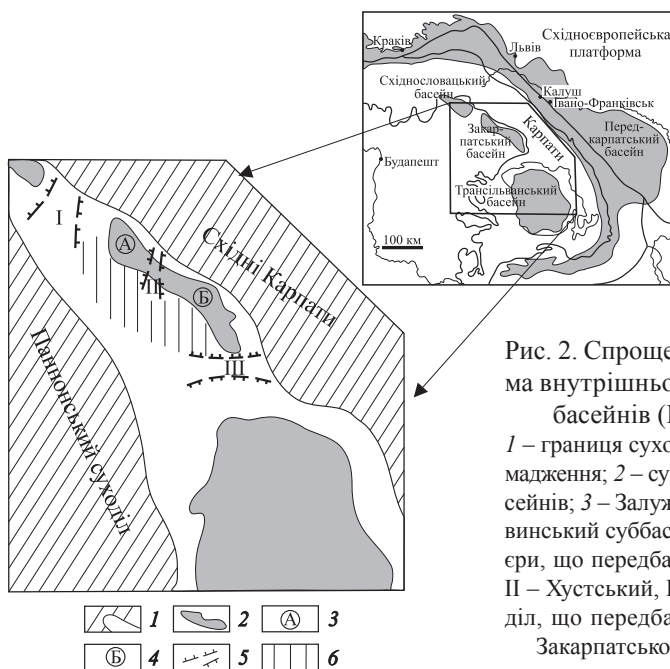


Рис. 2. Спрощена палеогеографічна схема внутрішньокарпатських соленосних басейнів (Галогенные..., 1983): 1 – границя суходолу і басейнів осадонагромадження; 2 – сучасні контури соленосних басейнів; 3 – Залужський суббасейн; 4 – Солотвинський суббасейн; 5 – розділовальні бар'єри, що передбачаються (I – Ужгородський, II – Хустський, III – Родненський); 6 – суходіл, що передбачається на півдні та заході Закарпатського солеродного басейну.

існувало два суббасейни – Солотвинський (на південному сході) та Залужський (на північному заході) (Галогенные..., 1983).

Для наших досліджень були використані зразки кам'яної солі із Солотвинського родовища, яке є штоком солянодіапірової структури (Солотвинська западина), та із керна св. 6-Т (Мукачівська западина), яка в інтервалі 1047–1318 м розкрила соляні породи (розташована за 16 км на північний схід від м. Мукачеве) (див. рис. 1).

Із шахти № 9 Солотвинського рудника досліджено 15 зразків, у яких були виявлені кристали галіту з седиментаційними структурами (табл. 1). Зразки (від № 15 до 30) відбирали через 5–130 см один від одного з різних шарів окремої товщі кам'яної солі; інтервал опробування 3,6 м (рис. 3). Із шахти № 8 того самого родовища досліджений один зразок із зональним галітом. Також один зразок досліджений із керна св. 6-Т.

Придатними для реконструкції хімічного складу океанічної води за включеннями в галіті виявилось лише 6 зразків, у яких є достатня для проведення аналізів кількість первинних включень. У цих зразках кристали галіту кубічної форми з розміром граней 1–5 см. У них виявлені лише седиментаційні структури придонного галіту – т. з. “ялинки” (рис. 4).

У кам'яній солі сорту “екстра”, з видовженою формою зерен, трапляються седиментаційні утворення приповерхневого галіту – пірамідальні “лійки” та їхні фрагменти у вигляді окремих плиток (стінок “лійок”) (рис. 5).

Згідно із генетичною класифікацією рідких включень у солях, запропонованою О. Й. Петриченком (1973), первинними є лише ті включення в галіті, які сингенетичні відносно зональної (седиментаційної) його ділянки. У галіті досліджуваних зразків первинні включення – це від'ємні кристали кубічної форми, що виникли як структурні дефекти під час його швидкого росту на дні басейну чи на поверхні розсолу. Включення однофазові, рідкі, розміром переважно від 1–5 до 100 мкм, інколи – до 150 мкм. Їхній вміст – ізольовані мікрокраплини розсолів солеродного басейну. У деяких включеннях є дрібні кристалики ангідриту. У галіті зі св. 6-Т усі включення містять

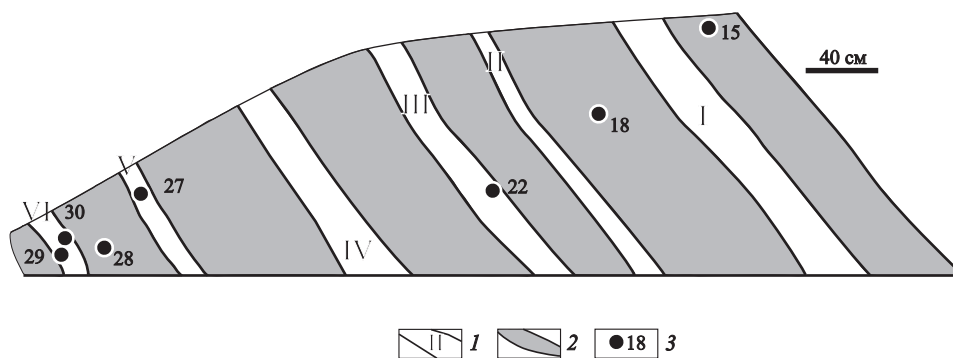


Рис. 3. Фрагмент будови соляної товщі в розрізі східного відкатного штреку орту № 1 за 20 м від устя, Солотвині, шахта № 9. Виробка орієнтована перпендикулярно до простягання товщі.

1 – біла кам'яна сіль сорту “екстра”, номери шарів позначено за послідовністю нашарування;
2 – сіра некондиційна кам'яна сіль; 3 – номери відібраних зразків.

Т а б л и ц я 1. Місце відбору та характеристика досліджуваних зразків

№ зразка	Місце відбору зразка	Характеристика кам'яної солі	Тип структури, характер зональності	Ширина ритмів і зон із міккоритмами в "ялинках", мкм
Солотвинська западина, шахта № 8				
3	Східний відкатний штрек орту № 7, вибій	Сіль сорту "екстра" із видовженими кристалами	релікти "лійок"	—
Солотвинська западина, шахта № 9				
8	Горизонт + 146	Орт № 2, 53 м від вибою	релікти "лійок"	—
9		Некондиційна сіль (кубічні кристали, розмір граней 1–1,5 см)	"ялинки", А; Б*	650**
10		Сіль II сорту (кубічні кристали, розмір граней 1 см)	— // —	700–850**
11		Некондиційна сіль (кубічні кристали, розмір граней 1–2 см)	"ялинки", А	—
13		Некондиційна сіль (кубічні кристали, розмір граней 1,5 см)	"ялинки", А; Б	150–250**
14		Некондиційна сіль (кубічні кристали, розмір граней 3–5 см)	"ялинки", Б; В; А	400–1150** 250–500***
15		Некондиційна сіль (кубічні кристали, розмір граней 1–1,5 см)	"ялинки", А	—
18		Некондиційна сіль (кубічні кристали, розмір граней 1–1,5 см)	— // —	—
22	Східний відкатний штрек орту № 1, 20 м від устя	Сіль сорту "екстра" із видовженими кристалами (трапляються окремі кристали, близькі до кубічних, із розміром граней 1,5 см)	"ялинки", А; Б	250–400**
27		Пропласток кам'яної солі (кубічні кристали, розмір граней 1–1,5 см) із теригенним матеріалом у солі сорту "екстра"	— // —	550–800**
28		Некондиційна сіль (кубічні кристали, розмір граней 2–3 см)	"ялинки", В; А; Б	400–1150** 250–1500***

Продовження табл. 1

№ зразка	Місце відбору зразка	Характеристика кам'яної солі	Тип структури, характер зональності	Ширина ритмів і зон із мікроритмами в "ялинках", мкм
Солотвинська западина, шахта № 9				
29	Східний відкатний штрек орту № 1, 20 м від устя Горизонт + 146	Сіль сорту "екстра" із видовженими кристалами (трапляються окремі кристали, близькі до кубічних, із розміром граней 1,5 см)	"ялинки", А; Б	150-250**
30		Сіль сорту "екстра" із видовженими кристалами (трапляються окремі кристали, близькі до кубічних, із розміром граней 1 см)	релікти "лійок"	—
34	Біля запасного виходу з горизонту	Сіль сорту "екстра" із видовженими кристалами	— // —	—
116	Орт № 6, устя	Сіль сорту "екстра" із видовженими кристалами	— // —	—
Мужачівська западина				
1	Св. 6-Т	Сіль білого кольору (кубічні кристали, розмір граней 3-5 см)	"ялинки", А; В; Б	150-300** 600-700***

* Зональність: А – неритмічна; Б – ритмічна; В – мікроритмічна;

** ширина ритмів ритмічної зональності;

*** ширина зон із мікроритмами.

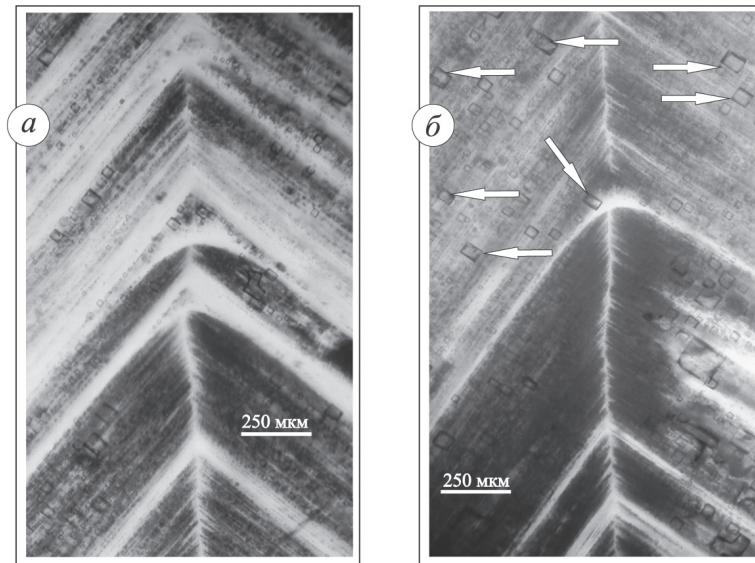


Рис. 4. Седиментаційні структури придонного галіту з ритмічною зональністю (Солотвині, шахта № 9, зразок 14):

а – “ялинка” із двома розмивами вершин; *б* – “ялинка” із розмивом однієї з вершин. Включення, що мають видовжену форму паралелепіпедів (показані білими стрілками), орієнтовані в одному напрямку, незалежно від зональності не первинні. Також вторинними слід вважати великі кубічні включення в прозорих перекристалізованих частинах “ялинок” та включення неправильної форми (у правій нижній частині структури).

газову бульбашку (займає < 1 % об’єму включення), що пов’язано із постседиментаційним перегрівом кам’яної солі цього району до температури 75–83 °С (Петриченко, 1989). Важливо зазначити, що придонна температура під час седиментації галіту в солеродному басейні не перевищувала 40–45 °С (Петриченко, 1988), а тиск як в однофазових, так і двофазових первинних включеннях близький до атмосферного (визначається якісно за поведінкою розчинів при розгерметизації включень).

Усі рідкі включення в галіті, що виникли або були перенаповнені на постседиментаційному етапі формування соляних відкладів, умовно названо вторинними. Коротко схарактеризуємо такі включення в седиментаційному галіті. Це від’ємні кристали, зазвичай, великого розміру (200–2000 мкм), форма включень неправильна, кубічна або близька до кубічної. Включення розташовані хаотично в зональних структурах галіту, перекристалізованих прозорих частинах структур і вздовж залікованих мікротріщин. Виявлено однофазові рідкі, дво-, три- і чотирифазові включення (окрім рідкої фази, у них трапляються кристалики ангідриту, теригенний матеріал, а також мікроглобулі бітумів і нафтові мікрокраплини, про які йдеться далі). Вторинні включення в галіті з Мукачівської западини, як і первинні, містять газову бульбашку. Вторинний характер включень часто проявляється в тому, що навколо чи поблизу них є очищені від первинних включень ділянки прозорого галіту, а самі ці включення пов’язані із залікованими тріщинами. Однак мікротріщини не завжди виявляються візуально (див. рис. 4, б), і в таких випадках вторинні включення важко відрізнити від основної маси первинних.

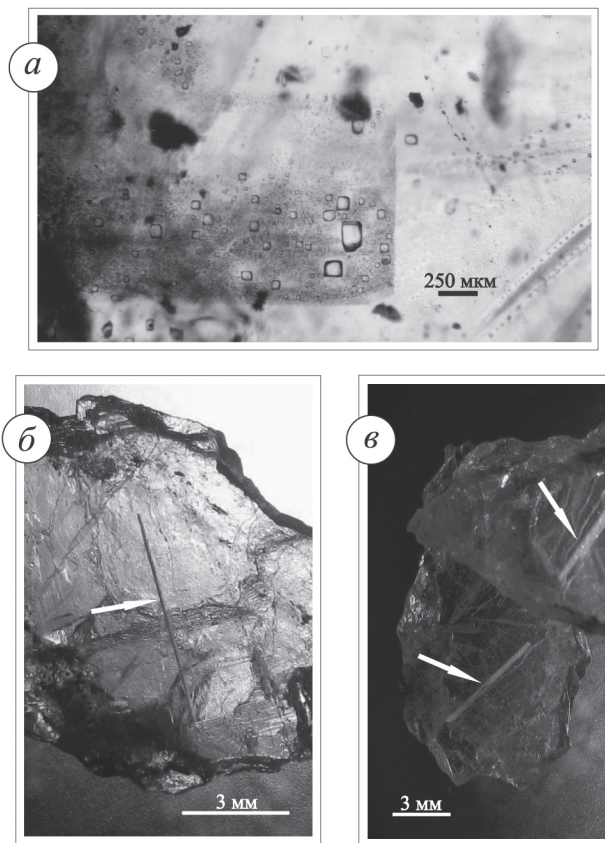


Рис. 5. Релікти “лійок” – окремі фрагменти із включеннями:

a – повздовжній переріз стінки “лійки”. Великі включення оточені прозорими ділянками, що свідчить про їхній рух у структурі під впливом градієнта температури або тиску. Після “з’їдання” більш дрібних (та збільшення таким чином своїх розмірів) такі включення залишають за собою чіткі прозорі смуги (Солотвине, шахта № 9, зразок 34); *б* – поперечний переріз стінки “лійки” (показано стрілкою). Ширина стінки в перерізі – 50 мкм, включення більшого розміру виступають за її межі в перекристалізованій галіті, а окремі з них віддаляються від неї на відстань до 500 мкм (Солотвине, шахта № 8, зразок 3); *в* – вигляд збоку стінок “лійок” у двох зернах галіту (показано стрілками) (Солотвине, шахта № 8, зразок 3).

Цікавим є факт виявлення у включеннях вуглеводнів. У галіті з Мукачівської западини раніше були знайдені включення з рідкою та твердою вуглеводневими фазами (Shaidetska, 1997), проте в солях Солотвинської западини таких включень не зафіксовано. Рідкі включення з вуглеводнями ми виявили в галіті Солотвинського рудника в зразках 9, 15, 27. Вони виключно вторинні, зазвичай, великого розміру, неправильної форми і розташовані в прозорих перекристалізованих частинах “ялинок”. Вуглеводнева фаза в них – чорні мікроглобулі бітумів (\varnothing 5–20 мкм) та червонувато-бурі в прохідному світлі краплини нафти (\varnothing до 50 мкм). Геолого-геофізичними дослідженнями та пошуково-розвідувальним бурінням на нафту і газ у Закарпатському прогині і зокрема на Солотвинській ділянці виявлені нафтогазопрояви як у породах фундаменту, так і в соленосних та теригенних відкладах моласового комплексу (Галогенные..., 1983). Знахідки включень з нафтою – одне із підтверджень перспектив нафтогазоносності підсольових відкладів Солотвинської

ділянки, адже нафтові утворення у включеннях у галіті – сліди міграції вуглеводнів із підсолевих відкладів (Кітик, Петриченко, 1978; Галамай, 2006).

Метод дослідження. Вміст основних іонів у розчинах включень визначали ультрамікрохімічним аналізом. Особливості його проведення детально описано в монографії О. Й. Петриченка (1973). Тому зазначимо лише те, що це єдиний у світі метод, який дозволяє екстрагувати і проаналізувати розчин із достатньо невеликого (> 40 мкм) включення, заздалегідь вибраного аналітиком. Із набуттям певного навичку і при проведенні 2–3-х аналізів на кожен з іонів похибка методу становить 10–17 %.

Вміст бромиду в галіті визначали йодометричним методом (хімічна лабораторія Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України, аналітики: В. Л. Крижевич, Л. К. Білик). Чутливість методу становить 0,0005 мас. %. Його точність зменшується за незначного вмісту бромиду в мінералах солей (для низького вмісту бромиду в галіті похибка визначення становить близько 30 %). Для збільшення точності методу наважка мала 0,3–0,5 г, а також була зменшена концентрація тіосульфату до 0,001 N, який застосовується для титрування. Аналізи вмісту бромиду в галіті також виконували рентгено-спектральним методом (XRF) з допомогою флюоресцентного спектрометра Philips PW 2400 (Центральна хімічна лабораторія Польського геологічного інституту, м. Варшава, аналітики: Я. Душинський, І. Івасінська-Будзик). Середня похибка визначення – 10 %.

Обговорення результатів. На сьогодні в регіоні кам'яну сіль досліджено на 11 ділянках (рис. 6), на яких хімічний склад вод солеродних басейнів визначено за включеннями в галіті. Седиментаційні розсоли Закарпатського солеродного басейну (точки 4а і 5а на рис. 7, а), за результатами дослідження В. С. Шайдецької (Галогенные..., 1983; Shaidetska, 1997), дещо відрізняються хімічним складом від розсолів інших одновікових басейнів. Згідно із раніше опублікованими даними (табл. 2), у нижній частині діаграми Ієнеке (див. рис. 7, а) розташовані точки з вищим вмістом сульфат-іона. Нижні точки відповідають хімічному складові розсолів на ділянках, де відклалися найбільш чисті солі, а верхні – де відклалися солі з високим вмістом теригенного матеріалу. Тому вищенаведена відмінність хімічного складу вод у солеродних басейнах Карпатського регіону ми пояснювали впливом процесів метаморфізації (Galamay, Karoli, 1997; Галамай, 2001; Побережський, Ковалевич, 2001).

І. Для реконструкції хімічного складу вод Закарпатського басейну ми аналізували лише розчини із первинних включень придонного галіту. У ньому відбирали включення, розташовані або вздовж однієї із зон “ялинки” (зр. 14, 28), або поруч, одне біля одного, у певній частині седиментаційної структури (зр. 1, 15, 18, 27). Встановлено, що розсоли Закарпатського солеродного басейну за вмістом основних іонів відповідають згущеній до осадження галіту океанічній воді баденського часу (Zimmermann, 2000). Концентрація розсолів Закарпатського басейну досить висока – досягає середньої стадії осадження галіту (табл. 3). Вміст (г/л) іона К у них становить 11,1–17,8; Mg^{2+} – 31,4–58,3; SO_4^{2-} – 22,4–39,0. Постседиментаційні термобаричні чинники не призвели до зміни хімічного складу розчинів у первинних включеннях. Такого висновку дійшли на підставі того, що хімічний склад



Рис. 6. Баденські евапоритові басейни Карпатського регіону: Ділянки, на яких досліджено хімічний склад розсолів (цифри в колах): 1 – Величка; 2 – Збудза; 3 – Гринівка; 4 – Солотвине; 5 – Мукачеве; 6 – Сленік-Прахова; 7 – Бохня; 8 – Окна Деж; 9 – Вікторія; 10 – Селець-Ступниця; 11 – Заболотів.

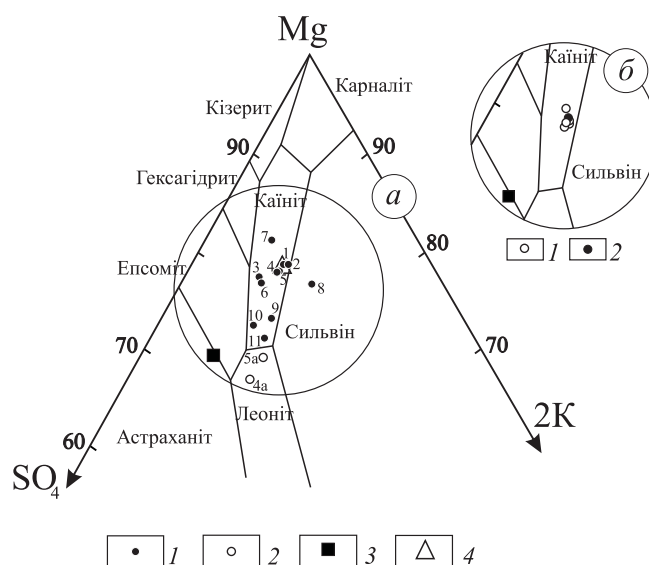


Рис. 7. Діаграма Ієнеке для океанічної води за температури 25 °С (Eugster et al., 1980) із нанесеними результатами аналізів розчинів включень:
a – розташування на діаграмі точок середнього складу розсолів баденських солеродних басейнів: 1 – точки середнього складу розсолів на ділянках: 1 – Величка, 2 – Збудза, 3 – Гринівка, 4 – Солотвине (нові дані), 5 – Мукачеве (нові дані), 6 – Сленік-Прахова, 7 – Бохня, 8 – Окна Деж, 9 – Вікторія, 10 – Селець-Ступниця, 11 – Заболотів; 2 – точки складу розсолів на ділянках: 4а – Солотвине (Галогенные..., 1983), 5а – Мукачеве (Shaidetska, 1997); 3 – точка складу сучасної океанічної води, згущеної до осадження галіту (McCaffrey et al., 1987); 4 – точка складу океанічної води баденського віку, згущеної до осадження галіту (Zimmermann, 2000);
b – розташування на діаграмі (деталь діаграми) за новими даними точок складу розчинів включень у галіті Закарпатського басейну: 1 – Солотвине; 2 – Мукачеве.

Т а б л и ц я 2. Середній вміст основних іонів у розсолах баденських солеродних басейнів Карпатського регіону (отримано методом ультрамікрохімічного аналізу розчинів включень)

Басейн	Ділянка	Вміст, г/л			Індекси (одиниці Ієнеке, %)			Джерело
		K ⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	2K	Mg	SO ₄	
Перед-карпатський	Величка (25)*	6,8	20,0	13,2	8,3	78,6	13,1	Galamay et al., 1997; Kovalevich, Petrichenko, 1997
	Бохня (2)	5,4	22,2	13,8	6,1	81,1	12,8	Kovalevich, 1997
	Селець-Ступниця (19) – св. 348 і 671	10,6	26,8	27,2	8,9	72,5	18,6	Kovalevich, Petrichenko, 1997
	Гринівка (22) – св. 525	7,4	26,0	20,5	6,9	77,4	15,7	Галамай, 2010
	Заболотів (2) – св. 3825 і 3847	13,5	27,1	28,8	10,5	71,5	18,3	Побережський, Ковалевич, 2001
	Сленік-Прахова (5)	6,1	19,8	16,1	7,4	76,8	15,8	Kovalevich, Petrichenko, 1997
Трансільванський	Вікторія (3)	8,7	19,8	17,9	10,0	73,2	16,8	— // —
	Окна Деж (1)	6,8	13,8	8,2	11,8	76,7	11,5	— // —
Закарпатський	Солотвине (7)	15,5	28,5	36,5	11,3	67,0	21,7	Галогенные..., 1983
	Мукачеве (17) – св. 6-Г	9,5	18,0	20,0	11,3	69,2	19,5	Shaidetska, 1997
Східно-словацький	Збудза (32) – св. Zb-1, Ер-2, Р-2, Р-3, Р-6, Р-7, Р-8	7,3	20,2	12,7	8,8	78,6	12,6	Galamay, Karoli, 1997; Kovalevich, Petrichenko, 1997; Origin..., 2004

* У дужках – кількість досліджених зразків.

(за співвідношенням основних іонів) седиментаційних розсолів у Солотвинському і Залужському суббасейнах (точки 4 і 5 на рис. 7, б) виявився подібним і близьким до хімічного складу розсолів на всіх інших ділянках баденських басейнів Карпатського регіону (див. рис. 7, а).

Оскільки в седиментаційному галіті не завжди вдається чітко ідентифікувати вторинні включення, можуть виникнути сумніви в правильності вибору включення для певних досліджень. Так, результати двох аналізів розсолів первинних (?) включень зразка 27 показали досить низькі значення Mg²⁺ – 22,7 і 27,1 г/л. Вони різко відрізняються від інших значень вмісту йона Mg у розсолах первинних включень того самого зразка (див. табл. 3). У зв'язку із такою розбіжністю даних, у цій “ялинці” додатково проаналізували розчин великого включення неправильної форми, яке розташоване в прозорій ділянці седиментаційної структури і є явно вторинним. Вміст (г/л) йона К у його розчині становить 10,9; Mg²⁺ – 21,1; SO₄²⁻ – 6,6. Отже, два включення з низьким вмістом Mg²⁺ у розсолах, ідентифіковані нами за всіма ознаками як первинні, виявилися перенаповненими (вторинними). Подібне трапилося і під час дослідження зразка 28: після аналізу розчину одного із первинних (?)

Т а б л и ц я 3. Хімічний склад розчинів первинних включень у галіті Закарпатського солеродного басейну (за новими даними) і вміст бром у галіті

№ зразка	Вміст, г/л		Вміст, г/л		Індекси (одиниці Ієнеке, %)			Вт, мас. %***
	K ⁺	Mg ²⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	2К	Mg	SO ₄	
14	16,8; 18,7 (17,8)*	55,1; 61,5 (58,3)	37,5; 40,4 (39,0)	79,1	7,5	79,1	13,4	40
15	10,9; 13,1 (12,0)	36,2; 31,9 (34,1)	27,1; 23,5 (25,3)	77,1	8,4	77,1	14,5	50
18	13,3; 14,4 (13,9)	41,6; 36,1 (38,9)	27,9; 27,2 (27,6)	77,5	8,6	77,5	13,9	50
27	14,5; 16,4 (15,5)	42,6; 46,8 (44,7)	29,4; 32,7 (31,1)	77,9	8,4	77,9	13,7	70
28	16,9; 18,3 (17,6)	52,0	35,8; 38,9 (37,4)	77,7	8,2	77,7	14,1	Не визначено
	15,4	45,6	32,1	77,9	8,2	77,9	13,9	50
1	10,2; 10,9; 12,3 (11,1)	29,6; 33,1; 34,6 (32,4)	20,9; 22,0; 24,3 (22,4)	78,0	8,3	78,0	13,7	70
галіту**	3,9	12,6	17,6	69,0	6,6	69,0	24,3	
епсоміту**	26,1	85,9	115,0	69,8	6,6	69,8	23,6	

* У дужках – середнє для кожного йона;

** за даними (McCaffrey et al., 1987);

*** аналітики: В. Л. Крижевич, Л. К. Білик.

включень отримано низький (17,5 г/л) вміст сульфат-іона, порівняно з його вмістом у розчинах інших включень (див. табл. 3). Тому також додатково проаналізували розчин великого, неправильної форми вторинного включення в тій самій зоні і з'ясували, що вміст SO_4^{2-} у ньому становить 15,1 г/л – середнє арифметичне двох (16,0 і 14,1 г/л) визначень. Отже, ознакою первинних включень є не лише їхнє певне розташування в седиментаційній структурі, форма, розмір, фазовий склад, а, насамперед, сталі співвідношення між іонами в розчинах включень, за умови розміщення їх в одній зоні “ялинки”. На нашу думку, певна розбіжність між отриманими новими і раніше опублікованими даними (Shaidetska, 1997; Галогенные..., 1983) хімічного складу розсолів Закарпатського басейну (див. табл. 2, 3) полягає саме у відмінності підходу до вибору включень для реконструкції його розсолів. Адже первинні включення в галіті із Солотвинського родовища (шахти № 8 і 9) описували (Галогенные..., 1983) так: “Для седиментаційного галіту характерні лише первинні однофазові рідкі включення. Їхня форма, зазвичай, кубічна або прямокутна; розмір 0,001–0,4 мм. Включення орієнтовані по напрямках граней куба або октаедра галіту”. Як було зазначено вище, включення розміром > 100 мкм у зональних структурах досліджуваних солей переважно є вторинними.

Наведені результати не підтвердили висловленого в літературі припущення про суттєвий вплив процесів метаморфізації на склад розсолів в окремих баденських солеродних басейнах регіону. Континентальні чинники мали деякий вплив на хімічний склад розсолів (Галамай, 2010), але метаморфізація вод морських солеродних басейнів не призводила до значної зміни співвідношення основних іонів у розсолах. Тому, враховуючи нові та раніше опубліковані нами й іншими дослідниками дані щодо складу розсолів баденських солеродних басейнів Карпатського регіону, можна дійти висновку, що хімічний склад розсолів більшості евапоритових басейнів регіону в цілому близький до хімічного складу океанічної води баденського часу (див. рис. 7, а). Розкиданість точок, очевидно, пов'язана з: 1) особливостями кристалізації галіту в кожній окремій частині басейнів Карпатського регіону; 2) похибкою аналізу; 3) труднощами у встановленні генетичного типу включень через, часом, значні постседиментаційні перетворення зонального галіту.

Вміст бромиду в солях – важливий показник умов їхнього формування. У галіті досліджених зразків він становить 0,004–0,007 мас. % (див. табл. 3). Нормальні значення вмісту бромиду в галіті морського походження на початку та наприкінці стадії його осадження – відповідно 0,006 і 0,016 мас. % (Brsitsch, Herrmann, 1962). Оскільки морська вода була основним джерелом солей у солеродному басейні (див. табл. 3), отримані нами значення вмісту бромиду в галіті є заниженими порівняно з нормальними для відповідної стадії осадження галіту з морської води (у нашому випадку стадія осадження – середня і вище). Також встановлено (табл. 4), що постседиментаційна перекристалізація не суттєво вплинула на зменшення вмісту бромиду в галіті і його крайні значення в різних генетичних різновидах галіту знаходяться в межах похибки аналізу. Очевидно, що низький вміст бромиду в галіті досліджених зразків зумовлений седиментаційним перевідкладенням галіту в солеродному басейні.

Т а б л и ц я 4. Вміст бром у в різних генетичних різновидах галіту (Солотвине, шахта № 9, зразок 14)

Генетичний різновид галіту	Характеристика	Вг, мас. %*
Седиментаційний	Зональний галіт із первинними включеннями	0,0035
Переважаю седиментаційний	Зональний галіт із первинними і великого розміру вторинними включеннями	0,0034
1/3–1/4 седиментаційний	Зональний галіт із перекристалізованими і докристалізованими ділянками	0,0032
Перекристалізований	Наявні лише великі вторинні включення в галіті і повна відсутність зонального галіту	0,0030
Переважаю перекристалізований	Наявні окремі великі вторинні включення неправильної форми й окремі фрагменти зональної структури	0,0033

* Аналітики: Я. Душинський, І. Івасінська-Будзик.

Т а б л и ц я 5. Вміст іона калію в розчинах первинних включень у галіті (Солотвине, шахта № 9, зразок 14)

№ зони	Відстань до зони із дослідженими включеннями від нижнього краю кристала	K ⁺ , г/л
1	300 мкм	17,2; 17,9 (17,6)*
2	3 мм	18,5; 17,9 (18,2)
3	4–4,2 мм	18,1; 18,2; 20,3; 20,5; 20,7; 21,3 (19,9)
4	7–7,2 мм	18,5; 18,9; 19,2; 20,9; 21,0 (19,7)

* У дужках – середнє значення.

II. Задля з'ясування питання про можливий ріст або зниження концентрації розсолів у включеннях у міру доростання шарів "ялинки", досліджено первинні включення в одній з них із зразка 14 (табл. 5). Збереженість седиментаційних структур у кристалах галіту цього зразка найліпша з усіх "ялинок" наявних зразків. Включення розміщувалися в чотирьох зональних ділянках шириною до 200 мкм (рис. 8). Їх попередньо вивчали під мікроскопом і для подальших досліджень відбирали лише ті, які є однотипними для кожної окремої зони і не пов'язані з тріщинами та прозорими перекристалізованими і докристалізованими ділянками всередині зонального галіту. Усі включення однофазові, рідкі, кубічної форми, розмір їхніх граней не перевищує 100–120 мкм. Оскільки чутливим індикатором зміни концентрації ропи солеродного басейну (із переважно морською генезою вод) може бути вміст у ній іона К, досліджували саме його кількісний вміст у розчинах включень. Різниця між крайніми середніми значеннями вмісту калію в розчинах первинних включень (чорні точки на рис. 8) у чотирьох досліджених зонах становить лише 12 %. Виявлено незначне збільшення концентрації ропи під час кристалізації верхньої частини кристала. Враховуючи похибку аналізу,

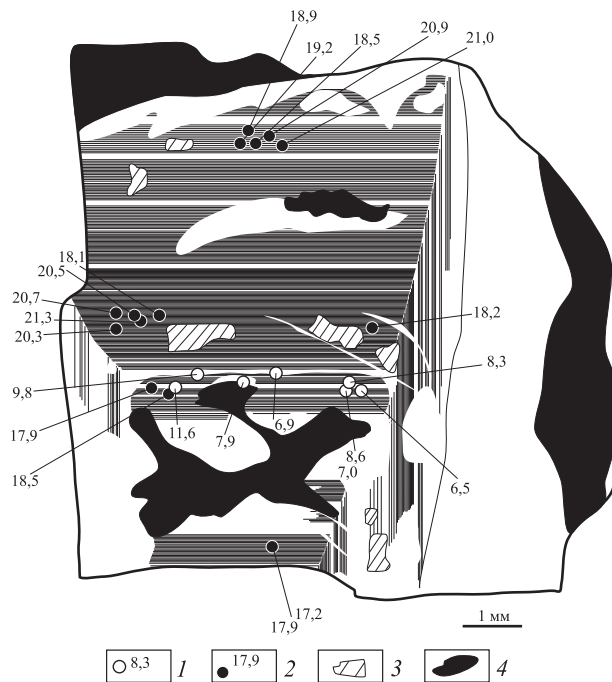


Рис. 8. Схематичне розміщення досліджених включень у седиментаційному галіті (Солотвине, шахта № 9, зразок 14):

1 – вторинне включення і вміст K^+ (г/л) у його розчині; 2 – первинне включення і вміст K^+ (г/л) у його розчині; 3 – великі за розміром вторинні включення неправильної форми; 4 – глинистий матеріал.

можна вважати, що упродовж седиментації галіту концентрація придонної ропи в басейні зростала незначно і співрозмірна з похибкою аналізу.

У другій дослідженій зоні (перед лінією заокругленої грані (див. рис. 8)) зональність галіту створена дрібними включеннями, розмір яких не перевищує 80 мкм. Більші за розміром включення кубічної і близької до кубічної форми розташовані окремими групами чи в прозорих ділянках структури (білі точки на рис. 8). Вміст калію в розчинах таких включень більш ніж удвічі нижчий, ніж у розчинах первинних включень. Також у двох дрібних (80 мкм) включеннях у зональному галіті, попередньо діагностованих як первинні, встановлено низький вміст калію в розчинах (9,8 і 11,6 г/л). Різка відмінність концентрації розчинів окремих включень від такої в первинних підтверджує їхнє постседиментаційне походження.

Про постійне надходження в солеродний басейн прісних вод свідчить наявність у седиментаційному галіті і в первинних рідких включеннях у галіті значної кількості кристаликів ангідриту. Оскільки вміст K^+ у ропі під час седиментації суттєво не змінювався, слід передбачати неодноразову стратифікацію вод басейну на верхній прісний шар та нижній шар розсолу. Седиментація галіту продовжувалася після вирівнювання концентрації усєї водної товщі. Подібні випадки розшарування часто трапляються в сучасних соляних озерах із малорухомими водами при надходженні в них річкового стоку та атмосферних опадів (Слосс, 1972). Розмив вершин придонних кристалів (див. рис. 4, 8) відбувався або внаслідок короточасної дії придонних течій

з дещо нижчою концентрацією NaCl, або під час припинення росту придонного галіту в періоди розшарування вод солеродного басейну. За характером розташування глинистого матеріалу в седиментаційному галіті можна стверджувати: він відкладався на постседиментаційному етапі під час процесів розчинення, перекристалізації та докристалізації галіту в соляній товщі.

III. Ключем до пізнання особливостей росту кристалів галіту стали детальні дослідження цього мінералу із сучасних соляних озер (Валяшко, 1952; Lowenstein, Hardie, 1985 та ін.). За аналогією із кристалами придонного галіту сучасних озер, ширина ритмів у седиментаційних структурах галіту досліджуваних відкладів (темна зона з включеннями + світла зона без включень) свідчить про добову швидкість його доростання. Темні зони утворювалися при швидкій кристалізації, а світлі – повільній. Із метою встановлення залежності між особливостями структур придонного галіту та фізико-хімічними параметрами середовища осадоагромадження в Закарпатському басейні, ми детально вивчили особливості “ялинок” із цих солей. У них виявлено три типи зональності: ритмічну, мікроритмічну і неритмічну. Який тип переважає в кожному з кристалів, показано в табл. 1 (тип, що переважає, – перший).

У ритмічній зональності ширина смуг із включеннями часто є різною, а прозорих – сталою і становить 50–100 мкм. Добова швидкість доростання галіту становила від 150 до 1150 мкм. Вона була або стабільно однаковою, або різко відрізнялася під час формування як окремої “ялинки”, так і “ялинок” різних зразків. До прикладу, результати вивчення однієї з них (зр. 14) свідчать, що протягом певного періоду швидкість доростання галіту не змінювалася і становила 400–550 мкм (9 ритмів), пізніше різко коливалася від 250 до 1150 мкм за добу (4 ритми). Мікроритмічна зональність седиментаційного галіту відрізняється від ритмічної лише шириною зон у ритмах. Так, ширина зон у ній приблизно однакова та змінюється від 20 до 50 мкм. Виникнення мікроритмічної зональності, як і ритмічної, найвірогідніше, слід пов’язувати із впливом на кристалізацію галіту добових коливань температури, що було можливим унаслідок зменшення глибини басейну седиментації. Більшості досліджених зразків притаманна переважно зональність без чітко вираженої ритмічності, яка, імовірно, утворювалася в періоди стабільних умов седиментації без різких перепадів температури упродовж доби.

У нашому розпорядженні були зразки, відібрані послідовно з чотирьох соляних пластів, згідно з нашаруванням (див. рис. 3). Результат їхнього вивчення свідчить про прогресивне в часі концентрування розсолів у басейні (рис. 9), а отже, і про зменшення його глибини внаслідок часткової чи тимчасової ізоляції басейну. У галіті, який кристалізувався тут із більш концентрованих розсолів, з’являється ритмічна і мікроритмічна зональність. Таким чином, існує певна взаємозалежність характеру зональності, яка утворюється в седиментаційному галіті, від глибини басейну седиментації. Але, на жаль, ми ще не можемо говорити про глибину в абсолютному значенні цього параметра. Судження про причини і наслідки зміни глибини басейну седиментації, зроблені на підставі фізико-хімічних досліджень, добре узгоджуються із фактичним матеріалом, який характеризує палеогеографічні та палеотектонічні умови соленагромадження в Закарпатському басейні (Галогенные...,

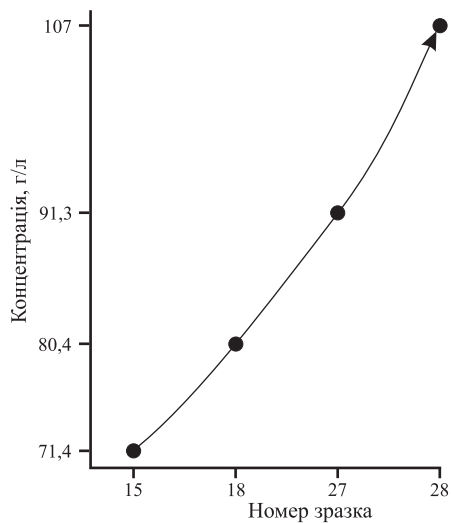


Рис. 9. Підвищення концентрації (вмісту $K^+ + Mg^{2+} + SO_4^{2-}$) розсолів у Солотвинському суббасейні у міру соленагромадження

1983). Так, аналіз літолого-фаціальних, мінералого-петрографічних, палеонтологічних та тектонічних матеріалів, виконаний Г. М. Пановим (Галогенные..., 1983), показує, що тимчасова ізоляція як Солотвинського, Залужського суббасейнів, так і цілого Закарпатського солеродного басейну відбувалася неодноразово. Морські води проникали сюди як унаслідок коливань рівня Світового океану, так і під час опускання дна і тектонічної активності Ужгородського, Хустського і Родненського бар'єрів.

Висновки.

1. Знахідки вуглеводнів у включеннях у галіті можна розглядати як одне із підтверджень перспектив нафтогазоносності підсолевих відкладів у Закарпатському прогині.

2. Проведені ультрамікрохімічні аналізи розчинів включень у галіті показали, що опубліковані раніше (Shaidetska, 1997; Галогенные..., 1983) дані, які свідчать про суттєві відхилення співвідношення основних іонів у розсолах Закарпатського солеродного басейну від їхнього співвідношення в розсолах інших баденських басейнів регіону, є частково помилковими через неправильну діагностику генетичного типу включень.

3. Седиментаційні розсоли із включень у галіті різних розрізів (Солотвині і Мукачеве) однієї формації характеризуються однаковим співвідношенням у них іонів. Отже, постседиментаційні термобаричні чинники в солених відкладах Закарпатського прогину не вплинули на хімічний склад розсолів у первинних включеннях.

4. Єдиним критерієм генези включень за умови їхньої повної ідентичності в седиментаційній структурі є кількісна характеристика вмісту йонів в екстрагованих з них розчинах. Хімічний склад розчинів первинних включень, які розміщуються в одній зоні "ялинки", залишається незмінним.

5. З урахуванням нових даних, припущення про суттєвий вплив процесів прямої метаморфізації на розсоли окремих баденських солеродних басейнів регіону не підтвердилося.

6. Низький вміст бромів у галіті Закарпатського басейну є наслідком його седиментаційного перевідкладення.

7. Вивчення седиментаційних структур придонного галіту свідчить про відносно стабільні умови його кристалізації, які порушувалися тільки час від часу. Появу в них ритмічної і мікроритмічної зональності, очевидно, слід пов'язувати із зменшенням площі та глибини басейну седиментації, що узгоджується з результатами дослідження розчинів первинних включень у галіті.

Автор висловлює подяку В. М. Ковалевичу (проф., д-р геол.-мінерал. наук) за наданий для дослідження керновий та штуфовий матеріал.

Валяшко М. Г. Галит, основные его разности, встречаемые в соляных озерах, и их структура // Тр. ВНИИГалургии. – 1952. – Вып. 23. – С. 25–32.

Галамай А. Р. Фізико-хімічні умови формування баденських евапоритових відкладів Карпатського регіону : автореф. дис. ... канд. геол. наук : 04.00.02 – геохімія / ІГГГК НАН України. – Львів, 2001. – 17 с.

Галамай А. Р. Включення з нафтовою фазою у галіті баденських евапоритів Карпатського регіону як геохімічний індикатор нафтогазоносності підстилаючих осадових товщ // Проблеми геології та нафтогазоносності Карпат : тези доп. Міжнар. наук. конф. – Львів, 2006. – С. 54–57.

Галамай А. Р. Фізико-хімічні умови формування баденських солей Українського Передкарпаття (ділянка Гринівка) // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2010. – № 2 (151). – С. 64–77.

Галогенные формации Украины: Закарпатский прогиб / В. И. Китык, А. Н. Бокун, Г. М. Панов и др. – Киев : Наук. думка, 1983. – 168 с.

Кітик В. І., Петриченко О. Й. Використання включень у мінералах для з'ясування умов формування нафтогазових родовищ // Вісн. АН УРСР. – 1978. – № 1. – С. 55–60.

Ковалевич В. М. Галогенез и химическая эволюция океана в фанерозое. – Киев : Наук. думка, 1990. – 152 с.

Ковалевич В. М., Галамай А. Р., Вовнюк С. Генетичні типи включень у галіті соленосних формацій України // Мінерал. зб. – 2002. – № 52. – Вип. 1. – С. 146–151.

Корневський С. М., Захарова В. М., Шамахов В. А. Миоценовые галогенные формации предгорий Карпат. – Л. : Недра, 1977. – 248 с.

Петриченко О. Й. Методи дослідження включень у мінералах галогенних порід. – Киев : Наук. думка, 1973. – 91 с.

Петриченко О. Й. Физико-химические условия осадкообразования в древних солеродных бассейнах. – Киев : Наук. думка, 1988. – 128 с.

Петриченко О. Й. Эпигенез эвапоритов. – К. : Наук. Думка, 1989. – 63 с.

Побережский А. В. Физико-химические условия формирования баденских сульфатно-карбонатных отложений Предкарпатья (в связи с их сероносностью) : автореф. дис. ... канд. геол.-минерал. наук : 04.00.02 – геохимия / ИГГГИ АН Украины. – Львов, 1991. – 20 с.

Побережський А. В., Ковалевич В. М. Хімічний склад морської води в кайнозой (за результатами дослідження включень у седиментаційному галіті) // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2001. – № 2. – С. 90–109.

Слосс Л. Л. Отложения эвапоритов из расслоенных растворов // Соленакпление и соленосные отложения осадочных бассейнов. – М., 1972. – С. 73–79.

Хрущов Д. П. Литология и геохимия галогенных формаций Предкарпатского прогиба. – Киев : Наук. думка, 1980. – 316 с.

Brsitsch O., Herrmann A. G. Zur Bromverteilung in salinaren Salzsystemen bei 25 °C // Die Naturwissenschaften. – 1962. – В. 49. – N 15. – S. 346.

Eugster N. P., Harvie C. E., Weare J. H. Mintral equilibria in the six-component seawater system, Na–K–Mg–Ca–SO₄–Cl–H₂O, at 25 °C // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1980. – Vol. 44. – N 9. – P. 1335–1347.

- Hardie L. A.* Secular variations in seawater chemistry: An explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporites over the past 600 m. y. // *Geology*. – 1996. – Vol. 24. – N 3. – P. 279–283.
- Horita J., Zimmermann H., Holland H. D.* Chemical evolution of seawater during the Phanerozoic: Implications from the record of marine evaporites // *Geochim. et Cosmochim. Acta*. – 2002. – Vol. 66. – P. 3733–3756.
- Galamay A. R., Bukowski K., Przybylo J.* Chemical composition and origin of brines in the Badenian evaporite basin of the Carpathian Foredeep: fluid inclusion data from Wieliczka (Poland) // *Slovak Geol. Mag.* – 1997. – Vol. 3. – N 2. – P. 165–171.
- Galamay A. R., Karoli S.* Geochemistry of the Badenian salts from the East Slovakian Basin, Slovakia // *Ibid.* – N 3. – P. 187–192.
- Kovalevich V. M.* Inkluzje fluidalne w soli kamiennej z Bochni // *Przeegl. Geol.* – 1997. – Vol. 45. – N 8. – S. 822–825.
- Kovalevych V. M., Hauber L.* Fluid inclusions in halite from the Middle Triassic salt deposits in northern Switzerland: evidence for seawater chemistry // 8th World Salt Symp. – 2000. – N 1. – P. 143–148.
- Kovalevich V. M., Petrichenko O. I.* Chemical composition of brines in Miocene evaporite basins of Carpathian region // *Slovak Geol. Mag.* – 1997. – Vol. 3. – N 3. – P. 173–180.
- Lowenstein T. K., Hardie L. A.* Criteria for the recognition of salt-pan evaporites // *Sedimentology*. – 1985. – Vol. 32. – P. 627–644.
- McCaffrey M. A., Lazar B., Holland H. D.* The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br and K with halite // *J. Sed. Petrol.* – 1987. – Vol. 57. – N 5. – P. 928–937.
- Origin of the Badenian salt from East Slovakian basin indicated by the analysis of fluid inclusions* / A. R. Galamay, K. Bukowski, A. V. Poberezhskyy et al. // *An. Soc. Geol. Pol.* – 2004. – Vol. 74. – P. 267–276.
- Oscillations in Phanerozoic seawater chemistry: Evidence from fluid inclusions* / T. K. Lowenstein, M. N. Timofeeff, S. T. Brennan et al. // *Science*. – 2001. – Vol. 294. – P. 1086–1088.
- Secular variation in seawater chemistry and the origin of calcium chloride basinal brines* / T. K. Lowenstein, L. A. Hardie, M. N. Timofeeff, R. V. Demicco // *Geology*. – 2003. – Vol. 31. – P. 857–860.
- Shaidetska V. S.* The geochemistry of Neogene evaporites of Transcarpathian trough in Ukraine // *Slovak Geol. Mag.* – 1997. – Vol. 3. – N 3. – P. 193–200.
- Sonnenfeld P.* The Environment of Miocene Salt Basins in Cis- and Transcarpathia // *Ibid.* – N 2. – P. 83–90.
- Ultramicrochemical Analyses (UMCA) and Cryogenic Scanning Electron Microscopy (Cryo-SEM-EDS) of brines in halite-hosted fluid inclusions: a comparative study of analytical data* / V. M. Kovalevych, V. Carmona, J. J. Pueyo, & T. M. Peryt // *Geochem. Intern.* – 2005. – Vol. 43. – P. 268–276.
- Veigas J. G., Rossel L., Garlicki A.* Petrology and geochemistry (fluid inclusion) of Miocene halite rock salts (Badenian, Poland) // *Slovak Geol. Mag.* – 1997. – Vol. 3. – N 3. – P. 181–186.
- Zimmermann H.* Tertiary seawater chemistry – implications from primary fluid inclusions in marine halite // *American Journ. of Science*. – 2000. – Vol. 3000. – P. 3–45.

Стаття надійшла
10.10.11

Anatoliy GALAMAY

**CONDITIONS OF THE SALT PRECIPITATION
IN THE BADENIAN TRANSCARPATHIAN BASIN
(FLUID INCLUSIONS DATA)**

The crystals of chevron halite from Transcarpathian Basin (Ukraine) contain primary (sedimentation) and secondary (postsedimentation) fluid inclusions. Correct determination of genesis of inclusions in a zonal halite for further interpretation of results of their study is very important. Primary fluid inclusions are the microdrops of brines trapped during the growth of chevron crystals and may be used to reconstruct the composition of ancient seawater. The size of these inclusions ranges from a fraction μm to 100–120 μm . Their form is cubic. Inclusions are located nearly in the growth zones of halite. Secondary inclusions in chevron halite are solitary or in groups without a clear zonation or trace the healed cracks. Size of these inclusions, as a rule, are larger (200 μm –2 mm) and their shape is mainly irregular and in some cases they are sub-cubic or cubic. Visual determination of genetic type of inclusions is not always possible. If secondary inclusions in a chevron crystal have shape, size and location similar to those of primary ones, they can be distinguished only by chemical composition of brines. When compared to primary fluid inclusions, the brine of the secondary inclusions is characterized by decreased concentration of major elements.

Fluid inclusions in halite were examined by ultra-microchemical analysis described by Petrichenko (1973) which makes it possible to analyze a solution volume in the range of 0.0003–0.0007 mm³ minimal and extract the solution from inclusions of 40 μm across and greater. Samples for such studies were prepared from chevron halite crystals taken from Soltvyno, mine No. 9 (15 samples), Soltvyno mine No. 8 (one sample) and one sample from borehole Mukachevo 6-T. Concentration of brines was high – close to the middle stage of halite sedimentation. The content of ions: K ranged from 11.1 to 19.9 g/l, Mg in the range 31.4–58.3 g/l, SO₄ in the range of 22.4–39.0 g/l. At the time of growth of individual crystals concentration (based on K⁺ content study in primary fluid inclusions) of basin's brine does not change substantially. And as far as salts precipitation (an accumulation of layers is about 4 m) the brine salinity (K⁺ + Mg²⁺ + SO₄²⁻) increases from 71.4 to 107.0 g/l. According to our data, the Transcarpathian Basin brines had composition of brines very close to the composition of modern seawater saturated to a corresponding stage. But differed from it by slightly decreased content of SO₄²⁻. This is typical for all Badenian evaporite basins due to seawater composition during Phanerozoic. The primary sedimentary halite structures: chevron and hopper were also examined. Zoned fabric of chevron halite with rhythms and microrhythms was clearly linked to the decreasing in area and depth of the sedimentary basin. This assumption was confirmed by results of the chemical composition of primary fluid inclusions in halite.

In our specimens bromine content is only 35–70 ppm. Consequently, the Badenian evaporites investigated were formed from marine brines with decreased content of bromine. Obviously, low bromine content in crystals (in comparison with the normal content in marine halite formed at initial stages of evaporation process – about 60 ppm) influenced, in particular, sedimentary redeposition of halite in salt-forming basins. Postsedimentary processes in the deposits did not influence substantially the decline of Br⁻ content in a halite.