

Анатолій ГАЛАМАЙ

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

**УМОВИ СОЛЕНАГРОМАДЖЕННЯ
В ПЕРЕДКАРПАТСЬКОМУ БАДЕНСЬКОМУ
СОЛЕРОДНОМУ БАСЕЙНІ**

(дослідження процесу кристалізації придонних кристалів галіту)

Проведено детальну реконструкцію процесу соленагромадження в баденському Передкарпатському солеродному басейні (ділянки Величка, Гринівка). Для цього ультрамікрохімічним методом вивчили хімічний склад первинних рідких включень у різних зонах придонних кристалів галіту від їхнього центру до периферії. Встановлено, що на умови кристалізації галіту впливало багато факторів, у результаті чого концентрація придонних розсолів часом підвищувалася чи знижувалася, або ж залишалася незмінною. Так, на певних етапах існування солеродного басейну порушувався водообмін між басейном та відкритим морем і внаслідок інтенсивного випаровування вод відбувалося прогресивне концентрування ропи. Також встановлено факт зниження концентрації ропи басейну впродовж кристалізації галіту, що досягалося за рахунок менш концентрованих вод, насичених NaCl (розмивання раніше відкладених соляних відкладів). Окрім того, у солеродному басейні існували умови, коли за час росту кристалів галіту концентрація калію в ропі залишалася незмінною, що було можливим за умови розділення ропи басейну на два насичені NaCl шари, що не змішувалися конвекцією.

Ключові слова: баденські соленосні відклади, Передкарпатський басейн, галіт, зони придонного кристалу, розсоли включень, концентрація ропи.

Вступ. Хімічний склад розсолів баденських солеродних басейнів Карпатського регіону вивчали О. Й. Петриченко (Петриченко, 1988), В. М. Ковалевич (Kovalevich, 1997), В. С. Шайдецька (Shaidetska, 1997), А. В. Побережський (Побережский, 1991), А. Р. Галамай (Galamay, 1997), Дж. Гарсія-Вейгас (Veigas et al., 1997), Д. Цендун (The importance..., 2004). Це дало можливість встановити хімічний склад баденської океанічної води (Ковалевич, Вовнюк, 2010; Zimmermann, 2000). Однак відомо, що, залежно від розмірів солеродних басейнів, глибини, швидкості випаровування їхніх вод, характеру зв'язку басейнів із відкритим морем, надходження в них вод від розмивання раніше відкладених солей та інших чинників, концентрація розсолів під час росту галіту на дні солеродних басейнів може суттєво змінюватися (Петриченко, 1973, 1988). Донині детальної реконструкції процесу соленагромадження в баденських солеродних басейнах регіону з урахуванням цих чинників не проводили. Для цього слід вивчити хімічний склад первинних рідких включень у різних зонах седиментаційного галіту від його центру до периферії.

Мета роботи – дослідити розчини первинних включень у різних зонах кристалів галіту і, з одного боку, з’ясувати напрямок зміни концентрації розсолів у солеродних басейнах упродовж соленагромадження (кристалізації окремих кристалів), а з іншого – підтвердити герметичність рідких включень у галіті та їхню придатність для геохімічних досліджень.

Матеріал і метод дослідження. Ми дослідили кристали придонного галіту з добре збереженими седиментаційними структурами із солених відкладів баденського Передкарпатського басейну (рис. 1). Три кристали відібрали із відкладів родовища кам’яної солі Величка (із солі Брилової, Орлової, Шибікової) (рис. 2) і один – із кам’яної солі св. 525 Гринівка (зр. 1358, гл. 422 м).

У кристалі із солі Шибікової відсутня ритмічна зональність, а в седиментаційних зонах виявлені як тверді включення ангідриту, так і рідкі включення з кристаликами сульфату кальцію. Седиментаційні структури решти кристалів характеризуються чіткою ритмічною зональністю, у них немає теригенного глинистого матеріалу та майже відсутні включення кристаликів ангідриту.

Хімічний склад розсолів включень у галіті ми вивчали ультрамікрохімічним методом, усі операції якого виконуються під мікроскопом (Петриченко, 1973). Особливо важливим для нашого дослідження було те, що, застосовуючи цей метод, аналітик може вибирати конкретні включення для подальшого аналізу їхніх розсолів. Точність визначення кожного йона за умови проведення 2–3 аналізів становить 10–17 %, причому один аналіз на конкрет-

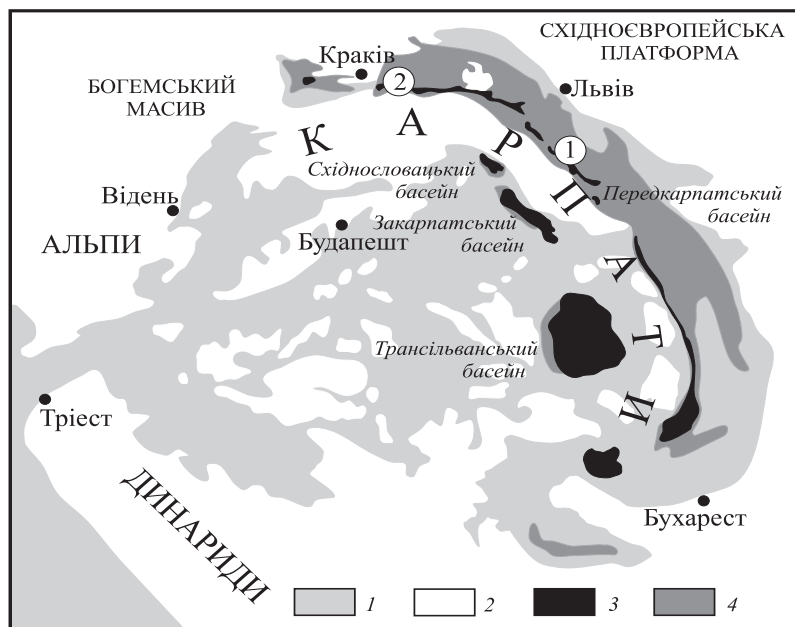


Рис. 1. Палеогеографічна карта баденських басейнів Карпатського регіону (Sedimentology..., 2007):

1 – море; 2 – суходіл; 3 – поширення солених відкладів; 4 – поширення гіпсо-ангідритових відкладів. Цифрами на карті позначені ділянки: 1 – Гринівка; 2 – Величка.

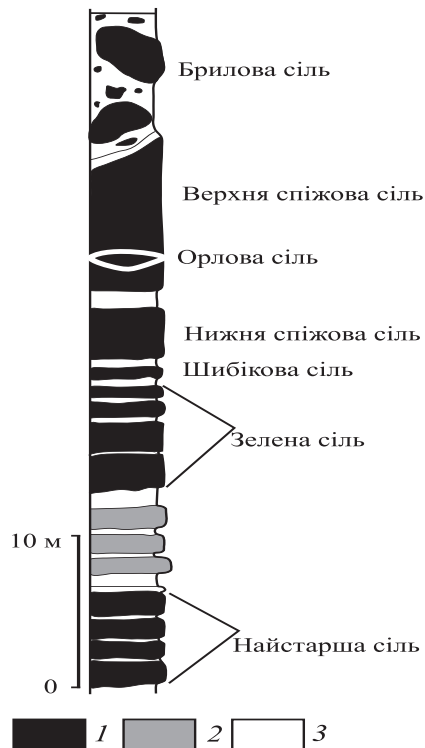


Рис. 2. Літологічна колонка баденських соленосних відкладів родовища кам'яної солі Величка (Galamay et al., 1997):
1 – кам'яна сіль; 2 – пісковики; 3 – глинисті породи.

ний іон проводиться в окремому капілярі. У досліджених кристалах аналізували розсоли із первинних включень розміром від 80 до 150 мкм. Із включень великого розміру розчин набирався у два (три) капіляри. Це дало можливість, у випадку малої похибки результатів, отриманих по одному включенні, зменшити кількість досліджуваних включень у певній зоні кристала.

Кристалізація галіту на дні солеродних басейнів. У сучасних соляних озерах, у яких концентрація розсолів досягла стадії осадження галіту, цей мінерал кристалізується на поверхні ропи (приповерхневий галіт – т. зв. “лійки”) і на дні басейну (придонний галіт).

Детально схарактеризуємо механізм утворення придонного галіту, у якому ми і досліджували включення. Зародками для нього є або “лійки” та їхні фрагменти, або спонтанно утворені в придонних умовах галітові кристалики. Характерна особливість придонного галіту – його зональна будова. Зональність утворюється через чергування молочно-білих і прозорих смуг, розташованих уздовж потрійної осі (L_3) і спрямованих догори по ребрах і сторонах куба. Таким чином формуються седиментаційні структури, які у вітчизняній літературі відомі під назвою “ялинка”, а в закордонній – “chevron”. У мілководних басейнах унаслідок несталості фізико-хімічних умов протягом доби ростуть кристали з чіткою ритмічною зональністю (рис. 3, а, б). Зони, насичені рідкими включеннями, утворюються під час швидкої кристалізації (день), а світлі, без включень, – повільної (ніч) (Валяшко, 1952; Lowenstein, Hardie, 1985). Причини росту “ялинок” без ритмічної зональності (рис. 3, в) дотепер не з'ясовані (Вовнюк, 2007). Абсолютна швидкість дозрівання придонного галіту в солеродних басейнах минулого досягала 1 мм за

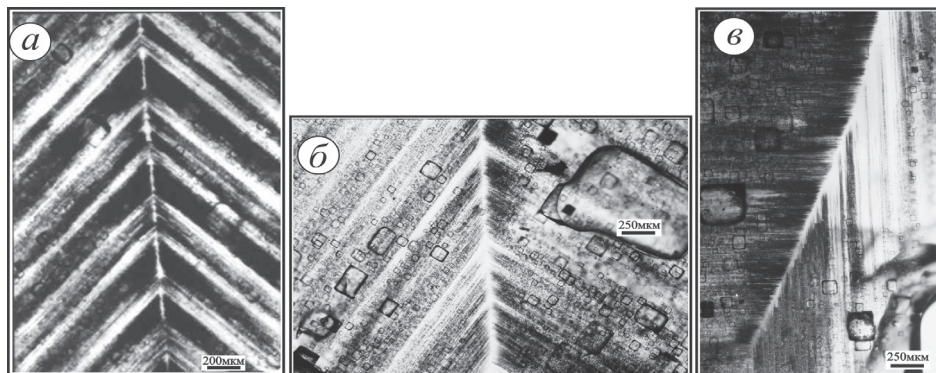


Рис. 3. Седиментаційні структури (“ялинки”) придонного галіту із баденських соленосних відкладів Карпатського регіону:

a – з ритмічною зональністю, Східнословачький басейн, св. Збудза Ер-2, гл. 236,4 м; *б* – з ритмічною зональністю, Передкарпатський басейн, сіль Шибікова, Величка; *в* – із неритмічною зональністю, Передкарпатський басейн, сіль Шибікова, Величка. Окремі зони в правому крилі “ялинки” утворені внаслідок нерівномірного надходження речовини через орієнтацію кристала на дні басейну.

добу (перевищувала швидкість росту галіту в сучасному оз. Саки у 2–3 рази) (Петриченко, 1988), а потужність річних прошарків галіту в давніх басейнах становила 3–15 см (Іванов, Воронова, 1972).

Первинні включення в “ялинці” є сингенетичними відносно кристала, що росте, і пов’язані з часом кристалізації певної зони мінералу. Від зони до зони включення утворюються в різні періоди росту кристала, і тому хімічний склад їхніх розчинів може відрізнятися. Тоді як (у седиментаційній структурі, складеній із ритмів, так і в неритмічній) у кожній окремій зоні концентрація розчинів усіх первинних включень однакова.

Вміст іона калію в розсолах басейну – показник зростання чи зниження їхньої концентрації. Комплексні геохімічні дослідження переконливо свідчать про те, що морська вода, зокрема в баденському Передкарпатському солеродному басейні, була основним джерелом солей, а приплив континентальних вод був незначним і суттєво не впливав на зміну співвідношення між основними йонами в розсолі (Galamay, Bukowski, 2011). Однак від інтенсивності континентального стоку залежала деяка зміна вмісту магнію і сульфат-іона в розсолах басейну (Галамай, 2012), тоді як вміст іона калію в них може слугувати чутливим індикатором коливання концентрації. Враховуючи це, ми вивчали лише вміст калію в розсолах включень.

Результати і їхня інтерпретація. Раніше нами було встановлено, що загальна концентрація седиментаційних розсолів за період існування баденського Передкарпатського басейну суттєво не змінювалася (Галамай, 2010; Galamay et al., 1997). Отже, існував постійний зв’язок солеродного басейну з відкритим морем. Зараз, завдяки дослідженню включень у різних зонах окремих придонних кристалів галіту (таблиця), ми отримали більш детальну інформацію про умови і хід процесу соленагромадження в басейні.

Встановлено, що за час росту окремих кристалів галіту умови соленагромадження в солеродному басейні були досить мінливими. Концентрація

Вміст іона калію в розсолах первинних включень із різних зон кристалів галіту

№ кристала	Відстань від центру (основи “ялинки”) у напрямку до периферії кристала, мм	Вміст K ⁺ , г/л (у дужках – середнє значення)
Св. 525 Гринівка		
1	зр. 1358, гл. 422	
	6,5	13,8; 11,9; 10,9; 11,5 (12,0)
	3	8,2; 9,6; 8,8; 9,3 (9,0)
	1	10,1; 7,4; 9,3 (8,9)
Родовище кам’яної солі Величка		
2	Брилова сіль	
	19,6	11,2; 12,7; 10,6 (11,5)
	12,2	13,4; 12,9; 13,8; 13,6 (13,4)
	6,7	13,2; 11,9; 13,0; 13,8 (13,0)
	1,6–2	9,4; 7,3; 8,0; 8,2 (8,2)
3	Орлова сіль	
	23,5	6,8; 7,3; 8,1 (7,4)
	22,5	6,5; 7,6; 7,2 (7,1)
	21	9,8; 8,2; 10,9 (9,6)
	17	10,0; 9,4; 11,3; 9,8 (10,1)
	6,5	10,0; 9,3; 8,4; 9,3 (9,3)
	4	11,8; 10,9 (11,4)
1,5	11,7; 12,8; 12,3 (12,3)	
4	Шибікова сіль	
	7,5	12,9; 11,1; 10,1; 12,2 (11,6)
	4,5	9,7; 11,5; 10,3; 10,6 (10,5)
	1,7	12,1; 11,3; 9,8; 10,6; 11,8 (11,1)

придонних розсолів прогресивно підвищувалася чи знижувалася, або ж залишалася незмінною (див. таблицю; рис. 4, 5). На це впливала низка чинників, а саме:

1. Порушення водообміну між басейном і відкритим морем. Це, у свою чергу, унаслідок інтенсивного випаровування вод призводило до зміни солоності ропи (див. таблицю, рис. 4, 5, *a*). Зниження концентрації ропи на завершальних етапах зонального росту кристала із Брилової солі (див. таблицю, рис. 5, *a*) є незначним і співрозмірне з похибкою аналізу.

2. Розмивання раніше відкладених соляних відкладів. Про це свідчить зниження концентрації ропи басейну впродовж кристалізації галіту (див. таблицю, рис. 5, *b*), яка відбувалася за рахунок менш концентрованих вод, насичених NaCl. Перевідкладення галіту здійснювалося морськими водами, позбавленими значної частини Ca(HCO₃)₂ (осадження карбонатів і сульфатів кальцію в зовнішніх частинах басейну на шляху до ділянок, які інтенсивно прогиналися і де проходило соленагромадження). У самому солеродному басейні відбувалося швидке змішування розсолів різної концентрації, оскільки в кристалі відсутні ознаки перерви під час його росту. Отже, припущення про перевідкладення галіту, зроблене на підставі низького вмісту бром у цьому мінералі (Галамай, 2003), підтверджується.

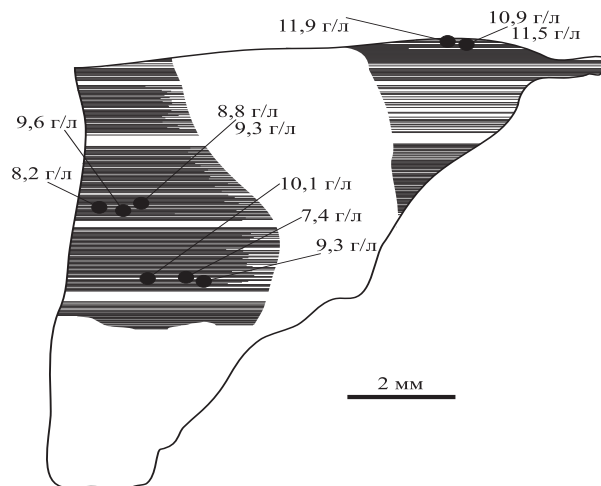


Рис. 4. Кристал галіту із керна св. 525 Гринівка. Крапками показано місця локалізації досліджених рідких включень, біля кожного нанесено значення вмісту йона калію (г/л) у його розсолі (зр. 1358, гл. 422 м).

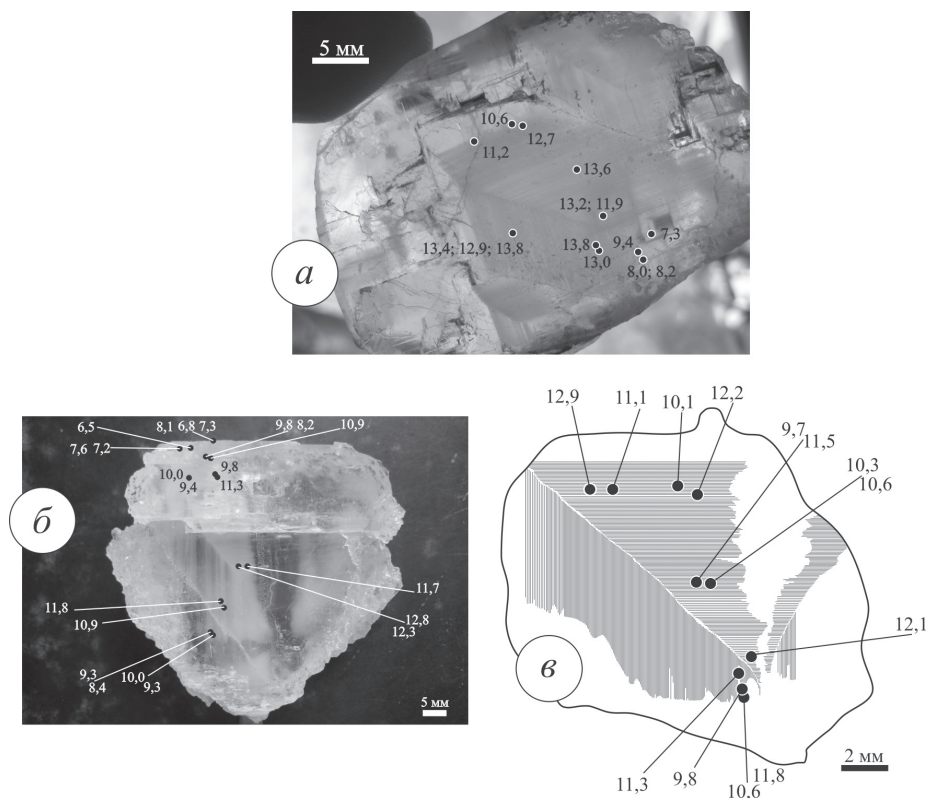


Рис. 5. Досліджені кристали галіту із соленосних відкладів родовища Величка. Крапками показано місця локалізації досліджених рідких включень, біля кожного нанесено значення вмісту йона калію (г/л) у його розсолі:
 а – Брилова сіль; б – Орлова сіль; в – Шибікова сіль.

3. Розділення ропи басейну на два шари, що не змішувалися конвекцією. Нижній придонний шар через хлориди магнію був більш щільним, ніж верхній, причому обидва вони були насиченими NaCl, а нижній був більш концентрованим. Такі умови були причиною того, що за час росту придонних кристалів галіту концентрація калію в ропі залишалася незмінною (див. таблицю, рис. 5, в). На нашу думку, причиною формування неритмічної зональності в кристалі із Шибікової солі є саме розшарування ропи. Про насиченість шарів ропи NaCl свідчить відсутність будь-яких ознак призупинення доростання “ялинки”. Сульфатні кристалики, які присутні в значній кількості в зонах седиментаційного галіту, утворювалися на границі шарів, де фізико-хімічні умови були для цього сприятливими.

Висновки. 1. Визначення хімічного складу розсолів первинних включень в кристалах галіту від їхнього центру до периферії підтверджують герметичність і високу інформативність рідких включень у галіті, які є чутливими індикаторами зміни фізико-хімічних умов соленагромадження. Такі дослідження кристалів з добре збереженими седиментаційними структурами є важливими, бо дозволяють чітко простежити характер та напрямок процесів, які призводять до зміни хімічного складу і концентрації седиментаційних розсолів у солеродному басейні.

2. Отримані результати свідчать про те, що умови соленагромадження в баденському Передкарпатському басейні були досить мінливими.

3. Проведені дослідження підтверджують існування процесу перевідкладення галіту в солеродному басейні, що передбачалося за даними вмісту бром у солях.

4. Встановлено, що седиментаційні структури галіту, у яких відсутня ритмічна зональність, формуються під час розділення ропи басейну на два насичені NaCl шари.

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

Вовнюк С. В. Генетичні типи флюїдних включень у галіті і їхня інформативність для розв’язання деяких проблем геохімії галогенезу // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2007. – № 3. – С. 49–61.

Галамай А. Р. Вміст бром у галіті баденських солених відкладів Карпатського регіону як показник їх генезису і умов формування // Там само. – 2003. – № 3–4. – С. 102–111.

Галамай А. Р. Фізико-хімічні умови формування баденських солей Українського Передкарпаття (ділянка Гринівка) // Там само. – 2010. – № 2 (151). – С. 64–77.

Галамай А. Р. Вплив континентальних вод на склад морських розсолів центральної частини баденського солеродного басейну Українського Передкарпаття // Мінерал. зб. – 2012. – № 62. – Вип. 2. – С. 228–235.

Иванов А. А., Воронова М. Л. Галогенные формации. – М. : Недра, 1972. – 328 с.

Ковалевич В. М., Вовнюк С. В. Вековые вариации химического состава рассолов морских эвапоритовых бассейнов и вод Мирового океана // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2010. – № 4. – С. 95–109.

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

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

Galamay A. R. Pochodzenie soli badeńskich regionu Karpackiego // *Przeegl. Geol.* – 1997. – Vol. 45. – N 10. – S. 1012–1017.

Galamay A. R., Bukowski K. Skład chemiczny badeńskich solanek z pierwotnych ciekłych inkluzji w halicie, basen Zakarpacki (Ukraina) // *Geologia (kwart. AGH).* – 2011. – Vol. 37. – N 2. – S. 245–267.

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.

Kovalevich V. M. Inkluzje fluidalne w soli kamiennej z Bochni // *Przeegl. Geol.* – 1997. – Vol. 45. – N 8. – S. 822–825.

Lowenstein T. K., Hardie L. A. Criteria for the recognition of salt-pan evaporites // *Sedimentology.* – 1985. – Vol. 32. – P. 627–644.

Sedimentology and geochemistry of the Middle Miocene (Badenian) salt-bearing succession from East Slovakian Basin (Zbudza Formation) / K. Bukowski, G. Czapowski, S. Karoli & M. Bąbel // *Geological Society. Special Publications.* – 2007. – Vol. 285. – P. 247–264.

Shaidetska V. S. The geochemistry of Neogene evaporites of Transcarpathian trough in Ukraine // *Slovak Geol. Mag.* – 1997. – Vol. 3. – N 3. – P. 193–200.

The importance of recycling processes in the Middle Miocene Badenian evaporite basin (Carpathian foredeep): palaeoenvironmental implications / D. I. Cendón, T. M. Pe-ryt, C. Ayora, et al. // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* – 2004. – Vol. 212. – P. 141–158.

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
09.12.13

Anatoliy GALAMAY

**SALT ACCUMULATION CONDITIONS
IN THE BADENIAN FORECARPATHIAN SALT-BEARING BASIN
(data of the crystallization process of benthal halite crystals)**

Studies of chemical composition of brines of the Badenian salt-bearing basins of the Carpathian region were studied by many scientists. However, the detailed reconstruction of salt accumulate process in Badenian salt-bearing basins of the region taking data of chemical composition of fluid inclusions brine in halite in account have not been conducted up to the present. For this purpose it should be learned chemical composition of the primary fluid inclusions in the different zones of sedimentation of halite from its centre to periphery. The benthal halite crystals with well preserved sedimentational textures (chevron) from the salt deposits of the Badenian Forecarpathian basin were investigated by us.

The primary inclusions in chevron crystals are syngenetic in regard to the growing crystal and pertinent to time of crystallization of certain halite zone. From zone to zone the

inclusions are formed in different periods of crystal growth and that is why chemical composition of their solutions can be different. Both in a sedimentation texture formed with rhythmic zones and without rhythmic ones, in every separate zone the concentration of solutions of all primary fluid inclusions is identical.

Fluid inclusions in halite were examined by ultra-microchemical method by Petrichenko. This method is accurate enough to give reliable data. Especially important for our investigation is that an analyst by the microscope can beforehand to choose the concrete fluid inclusions for the subsequent analysis of their brines.

We have established that in times of growth of separate halite crystals the conditions of salt accumulation in the Forecarpathian basin were changeable enough. The concentration of near-bottom brines progressively increased or decreased, or remained unchanged. Crystallization of benthal halite on the certain stages resulted in violation of water exchange between the salt-bearing basin and open sea. Due to water exchange violation and intensive evaporation of basin waters the change of brine concentration took place. As well the fact of decline of basin brine concentration during halite crystallization is fixed, that arrived due to the less concentrated waters which saturated with NaCl (halite redeposition). It is also shown that there were conditions in the salt-bearing basin, when in times growing of chevron crystals the concentration of potassium in the brine remained unchanged, that was possible under condition of dividing of basin brine into two layers saturated with NaCl and were unmixed by convection.

Our research was confirmed by the existence of halite redeposition process in the salt-bearing basin, that was foreseen according to the data of bromine content in salts. It is established that forming of halite sedimentation textures with unrhythmic zonality took place during dividing of basin brine into two saturated with NaCl layers. Impermeability and high informing of fluid inclusion in halite are testified by our researches.