

Ярослава ЯРЕМЧУК¹, Сергій ВОВНЮК¹, Мохамед ТАРИК²

¹ Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів, Україна,
e-mail: slava.yaremchuk@gmail.com

² Белуджистанський університет інформаційних технологій, інженерії та менеджменту, відділ нафтової та газової інженерії, Кетта, Пакистан

ГЛИНИСТІ МІНЕРАЛИ ЕОЦЕНОВОЇ КАМ'ЯНОЇ СОЛІ ФОРМАЦІЇ БАХАДАР ХЕЛЬ, ПАКИСТАН

За даними досліджень пелітової фракції водонерозчинного залишку 10 взірців еоценової кам'яної солі формації Бахадар Хель (Пакистан) визначено, що асоціація глинистих мінералів містить набухаючий хлорит, хлорит-монтморилоніт, гідрослюда і каолініт; у трьох пробах діагностовано хлорит. Неглинисті мінерали представлені кварцом, доломітом, рідше – магнезитом; одна проба містить домішки обох карбонатів. Набухаючий хлорит, хлорит і змішаношаруваті утворення є триоктаедричними, а гідрослюда й каолініт – діоктаедричні. Усі визначені глинисті мінерали, за винятком каолініту, є аутигенними.

Присутність набухаючого хлориту в еоценовій кам'яній солі вірогідно зумовлена зміною концентрації розсолів басейну на фоні складних геологічних процесів цієї епохи (зміна клімату від термального максимуму до глобального похолодання, зміна циркуляції океанічної води, зміна ізотопного складу карбонатів).

Ми вважаємо, що асоціація глинистих мінералів еоценової кам'яної солі (враховуючи особливості її складу та присутність набухаючого хлориту) формувалася в період сульфатного хімічного типу океанічної води. Це також підтверджують знахідки набухаючого хлориту в тріасових евапоритах (кам'яна сіль Західно-Мароканського басейну, мергель Мідленду), що, як відомо, відклалися із сульфатної океанічної води. Присутність каолініту майже у всіх досліджених пробах спричинена його найбільшим нагромадженням в осадових відкладах цього часового відтинку – теригенний каолініт у великій кількості надходив із суходолу та не встигав перетворюватися навіть в умовах галітової стадії евапоритового процесу.

Ключові слова: глинисті мінерали, набухаючий хлорит, кам'яна сіль, еоцен, формація Бахадар Хель, Пакистан.

Вступ. У геологічній історії Землі на середній палеоген (еоцен) припадає перехід між періодами сульфатного та хлоркальцієвого хімічного типу океанічної води (Kovalevich et al., 1998, Lowenstein et al., 2001; Horita et al., 2002). Цей відтинок викликає зацікавлення в багатьох дослідників і тим, що в цей час відбуваються й інші глобальні процеси – пришвидшилося руйнування рельєфу континентів, розвиток потужних ґрунтових покривів, кір звітрювання та покладів глин. Зміни клімату в еоцені від термального максимуму до глобального похолодання супроводжувалися зміною циркуляції атмосфери й океанічної води та зміною ізотопного складу карбонатів (Гаврилов, Щербинина, 2004; Zachos et al., 2001; Premovi et al., 2008). Усе це значною

мірою вплинуло на особливості формування глинистих мінералів осадових відкладів (Крупская и др., 2011) та, безперечно, і на асоціації глинистих мінералів евапоритових відкладів цього часового проміжку.

Метою роботи є дослідження особливостей асоціацій глинистих мінералів еоценових евапоритових відкладів на прикладі зразків кам'яної солі формації Бахадар Хель (плато Потвар, Пакистан) та визначення впливу специфічних умов еоцену на утворення і перетворення цих шаруватих алюмосилікатів.

Геологія району досліджень. Район досліджень – це частина активного передгірського складчасто-насувного поясу Гімалаїв у північному Пакистані (Jaumé and Lillie, 1988). Гімалайський гірський пояс сформувався після зіткнення Індійської та Азійської плит приблизно 45 мільйонів років тому. Плато Кохат є найпівнічнішим елементом басейну Інда та обмежене з півночі складчастим поясом Калачіта. Район басейну Кохат є тектонічно найскладнішою ділянкою півночі Пакистану (рис. 1). Осадові породи тут мають сумарну стратиграфічну товщину понад 7,8 км і представлені верхньопротерозойсько-ранньокембрійськими, юрськими, крейдовими, палеоценовими, еоценовими, міоценовими та пліоценовими відкладами, розріз складається із 21 формації (Meissner et al., 1974).

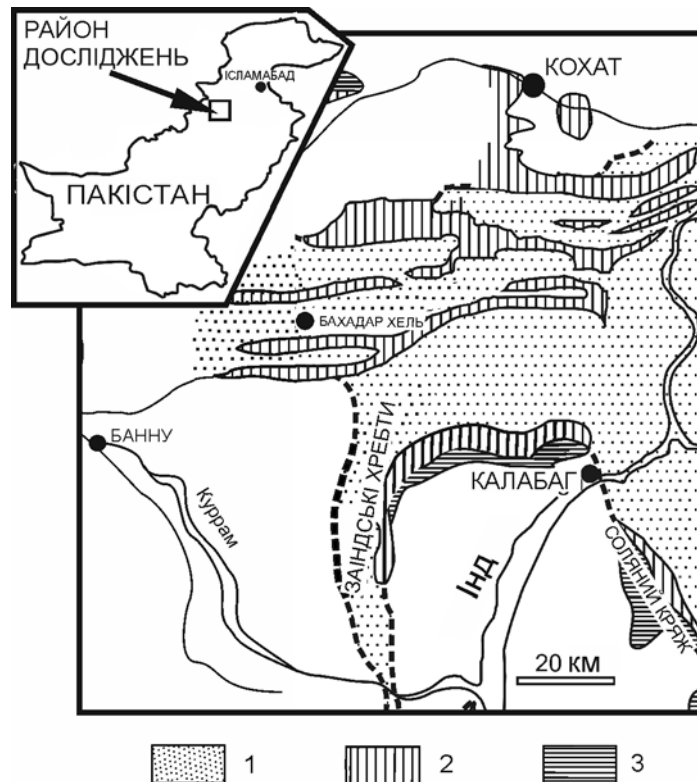


Рис. 1. Геологічне положення формації Бахадар Хель (за (Kazmi, Jan, 1997), зі змінами):
1 – неогенові відклади; 2 – третинні відклади; 3 – відклади палеозою та мезозою

Західна частина плато відома значними покладами гіпсу та кам'яної солі. Ранньоеоценова формація кам'яної солі Бахадар Хель містить запаси більше 10 млрд тонн NaCl. Типовий розріз формації розташований 80 км на південний схід від міста Кохат, у районі містечка Бахадар Хель, за яким формація отримала свою назву. Формація виходить на поверхню пасмом завдовжки 12 км та завширшки 500 м. Найбільша потужність у відслоненнях досягає 100 м, а в районі копальні Бахадар Хель пробурена свердловина глибиною 480 м, яка не досягла підошви соляного пласта. Кам'яна сіль біла, з чорними прожилками, де-не-де темно-сіра до чорної у верхній частині, масивна, часом містить прозорі кристали галіту. Верхня темноколірна частина формації є бітуминозною, із сірководневим запахом, місцями дещо піритизована.

Формація Бахадар Хель згідно перекрита гіпсовою формацією Джатта, натомість її нижня границя, там, де вона відслонена, згідно залягає на сланцевій формації Паноба (усі три формації – еоцен) (Shah, 1977).

Матеріал і методи дослідження. Ми досліджували мінеральний склад водонерозчинного залишку палеогенової (ранній еоцен) кам'яної солі формації Бахадар Хель. Взірці глинистої кам'яної солі червоно-бурого кольору (один – сіруватого), відібрані із природного відслонення з інтервалом 10–20 м. Зазначимо, що вказані взірці не репрезентують стратиграфічної послідовності, однак їх відібрано з різних соляних шарів.

Взірці глинистої кам'яної солі було розчинено в дистильованій воді та відмито до повного видалення хлоридів. З отриманого водонерозчинного залишку виділено фракцію <0,01 мм, з якої, шляхом осадження в пробірці, відібрано дрібнопелітову фракцію (<0,004 мм). Перша за мінеральним складом відрізняється тільки наявністю кварцу, іноді польового шпату і більшим вмістом неглинистих мінералів.

Рентгенодифрактометричні дослідження виконано в лабораторії Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України за методикою, описаною в працях (Франк-Каменецкий, 1983; Moore, Reynolds, 1997) (аналітик Я. Яремчук). Умови зйомки: дифрактометр АДП-2, $U = 34$ кВ, $I = 14$ мА, Fe-антикатод, Mn-фільтр, швидкість руху гоніометра – 2 град/хв (для інтервалу 76–86° 2θ – 1 град/хв). Було досліджено орієнтовані та неорієнтовані препарати, із частинками менш ніж 0,004 мм. Орієнтовані препарати було приготовано шляхом осадження глинистих частинок водної суспензії на предметне скло (Франк-Каменецкий, 1983), густина осадженої плівки – 3 мг/см². На цих препаратах, із застосуванням додаткових обробок, проведено визначення всіх глинистих мінералів та змішаношаруватих утворень. Неорієнтовані препарати досліджено для визначення структурного типу глинистих мінералів (положення рефлексу 060, ділянка 76–86° кутів 2θ).

Для ідентифікації набухаючих мінералів та змішаношаруватих утворень, які містять лабільну компоненту, було досліджено насичені етиленгліколем (одна доба, за кімнатної температури) та відпалені за $T = 550$ °С (одна година) препарати. На відпалених препаратах підтверджено діагностику й інших мінералів – каолініту, хлориту та набухаючого хлориту (Франк-Каменецкий, 1983; Carrol, 1970).

Щоб визначити вміст каолініту в присутності хлориту проби обробляли 15 % розчином соляної кислоти при нагріванні ($T = 80$ °С) на водяній

бані 2,5 години. Хлоритові мінерали за таких умов розкладаються повністю, а каолінит залишається стійким навіть до дії концентрованої соляної кислоти (Бриндли, 1965; Билонижка, 1973; Carrol, 1970).

Результати досліджень. За даними рентген-дифрактометричного аналізу, глинисті мінерали кам'яної солі ранньоеоценової формації Бахадар Хель представлені набухаючим хлоритом в асоціації із змішаношаруватим утворенням хлорит-монтморилоніту та невеликим вмістом гідрослюди і каолініту. У трьох пробах визначено також і хлорит. Набухаючий хлорит у пробах переважає, хоча в одній його не виявлено – натомість визначено багато хлорит-монтморилоніту. Ще одна проба практично мономінеральна, складена набухаючим хлоритом з домішкою гідрослюди. Змішаношаруваті утворення хлорит-монтморилоніту було визначено як невпорядковані, із широким коливанням вмісту набухаючої компоненти – від незначного до співмірного із хлоритовими пакетами, іноді переважаючого. Каолінит у підпорядкованій кількості виявлений майже у всіх пробах (окрім однієї). Набухаючий хлорит, хлорит та змішаношарувате утворення хлорит-монтморилоніт є триоктаедричними мінералами, а гідрослюда і каолінит – діоктаедричними.

Із неглинистих мінералів у пелітовій фракції трапляється і кварц, іноді з домішкою доломіту, рідше – магнезиту. Одна проба містить в асоціації із кварцом домішки обох карбонатів – доломіту й магнезиту (табл. 1).

Набухаючий хлорит – це мінеральна фаза, що має властивості притаманні як монтморилоніту (здатність набухати при насиченні органічними речовинами), так і хлориту – стійкість до термічних обробок (550 °C) (Brindley, 1961; Carrol, 1970; Khrushcheva, Nebera, 2019). Набухаючий хлорит ми ви-

Мінеральний склад пелітової фракції водонерозчинного залишку еоценової кам'яної солі Пакистану

№ проби	Мінеральний склад пелітової фракції							
	Глинисті мінерали					Неглинисті мінерали		
	Ch*	Ch	Ch-Sm	It	K	Q	Do	Mg
1E	++	(+)	+	(+)	+	(+)	–	(+)
2E	++	(+)	+	(+)	+	+	(+)	–
3E	++	–	+	(+)	+	(+)	(+)	–
4E	++	–	+	+	+	(+)	(+)	–
5E	++	–	–	(+)	–	(+)	(+)	(+)
6E	–	+	++	(+)	+	(+)	–	–
7E	++	–	(+)	(+)	+	(+)	–	–
8E	++	–	+	(+)	+	(+)	–	+
9E	++	–	+	+	+	(+)	–	–
10E	++	–	+	(+)	+	+	–	–

Вміст у пробі: «++» – значний; «+» – невеликий; «(+))» – домішка; «–» – мінерал не виявлений.

Позначення мінералів: Ch* – набухаючий хлорит; Ch – хлорит; Ch-Sm – хлорит-монтморилоніт; It – гідрослюда; K – каолінит; Q – кварц; Do – доломіт; Mg – магнезит.

значали за поведінкою базального рефлексу (002), який на дифрактограмах вихідних препаратів дає інтенсивний, розширений при основі (нагадує монтморилонітовий) рефлекс 1,51 нм, після насичення етиленгліколом цей рефлекс становить 1,58 нм, а при відпалюванні не стискається далі ніж 1,38 нм. Одночасна присутність на дифрактограмах відпалених препаратів ліній малої роздільної здатності в проміжку 1,30–1,23 нм характеризує невпорядковане змішаношарувате утворення хлорит-монтморилоніту із переважанням хлоритових пакетів у структурі, а в проміжку 1,16–1,05 нм – монтморилонітових (рис. 2, 3).

Хлорит виявлено в трьох пробах (із них у двох – на рівні домішки) за відбитками 1,38; 0,70; 0,47 та 0,350 нм. Однак визначення хлориту є ускладненим. На його рефлекс (001) накладаються лінії набухаючого хлориту та хлорит-монтморилоніту; рефлекси (002) і (004) збігаються із лініями каолініту, а рефлекс (003) є чітким тільки в магnezіальних різновидах хлориту. Щодо термічної обробки (результатами якої однозначно діагностують хлорит), то тут хлорит і набухаючий хлорит мають однакову властивість. І все-таки ми діагностували незначний вміст хлориту в трьох пробах за рефлексом (003) низької інтенсивності, тому можемо стверджувати, що цей мінерал є магnezіальний. На присутність хлориту в цих трьох пробах також вказують дрібні

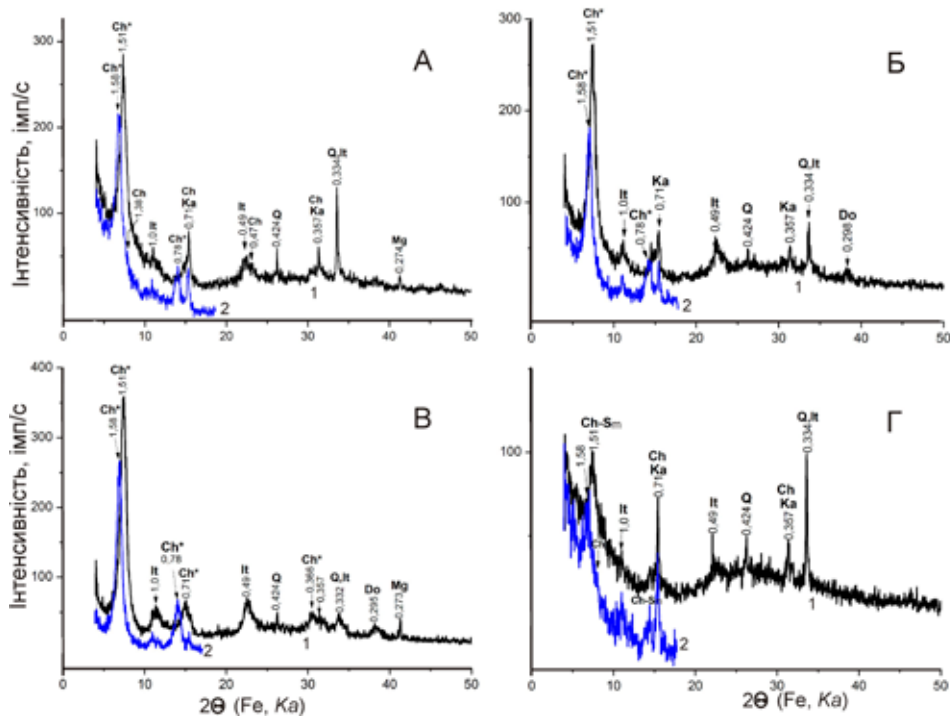


Рис. 2. Дифрактограми орієнтованих препаратів (фракція менш ніж 0,004 мм) водонерозчинного залишку кам'яної солі формації Бахадар Хель. Проби: А – 1Е; Б – 3Е; В – 5Е; Г – 6Е. Препарати: вихідний (1); насичений етиленгліколом (2). Позначення мінералів: див. табл. 1

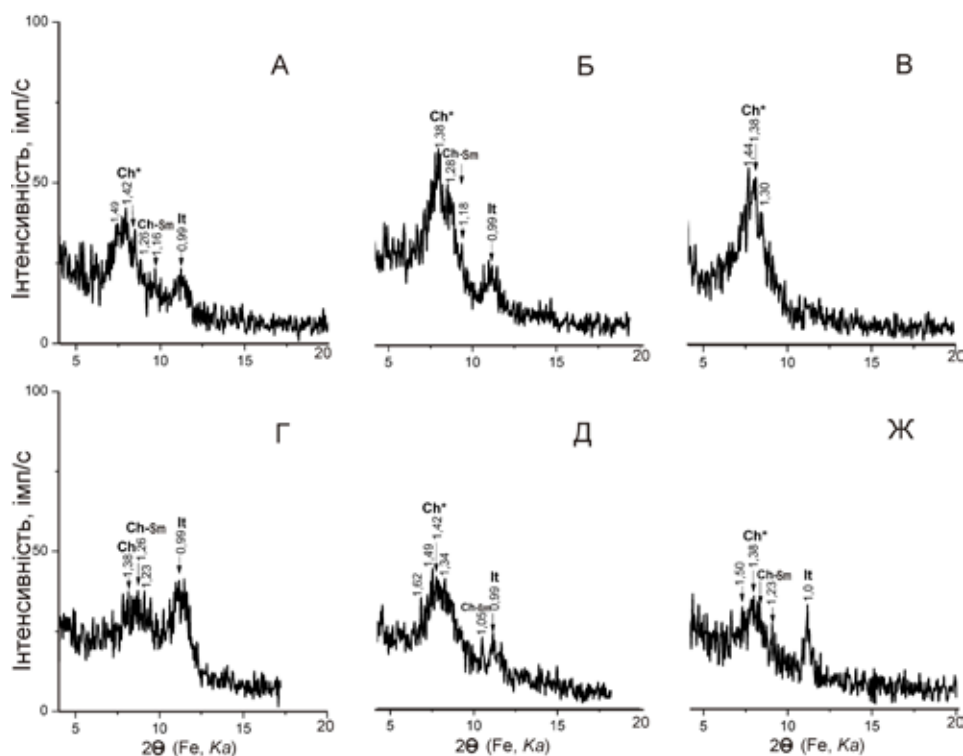


Рис. 3. Дифрактограми орієнтованих препаратів (фракції менш ніж 0,004 мм) водонерозчинного залишку кам'яної солі формації Бахадар Хель, відпалених за 550 °С. Проби: А – 1Е; Б – 3Е; В – 5Е; Г – 6, Д – 9Е; Ж – 10Е. Позначення мінералів: див. табл. 1

виступи 1,42; 1,38 нм на правому схилі екстремуму набухаючого хлориту на дифрактограмах насичених етиленгліколем препаратів (див. рис. 2, 3).

Присутність домішки гідрослюди в асоціації визначено за лініями низької інтенсивності 1,0; 0,49; 0,332 нм, які не змінюють свого положення при насиченні і термічній обробці. Перший базальний рефлекс на дифрактограмах частини проб розмитий, іноді ледь відрізняється від фону, що вказує на незначний вміст гідрослюди в пробах і її погану окристалізованість (див. рис. 2, 3). Каолініт в асоціації із хлоритом за звичними для діагностики цього мінералу рефlekсами 0,71 та 0,357 нм виявити неможливо, через те що на дифрактограмах вихідних і насичених препаратів ці рефлекси накладаються із хлоритовими, а на дифрактограмах відпалених препаратів ці лінії відсутні – каолініт руйнується. Однозначно присутність каолініту визначено за чітким рефлексом 0,72 нм на дифрактограмах проб після обробки соляною кислотою (рис. 4).

Триоктаедричний тип набухаючого хлориту, змішаношаруватого утворення хлорит-монтморилоніту та хлориту визначено за лініями (060), що становлять 0,1538 та 0,1535 нм, поряд рефлекс 0,1540 нм належить кварцу. Про діоктаедричний тип структури гідрослюди і каолініту свідчить рефлекс 0,1492 нм на цій дифрактограмі (рис. 5).

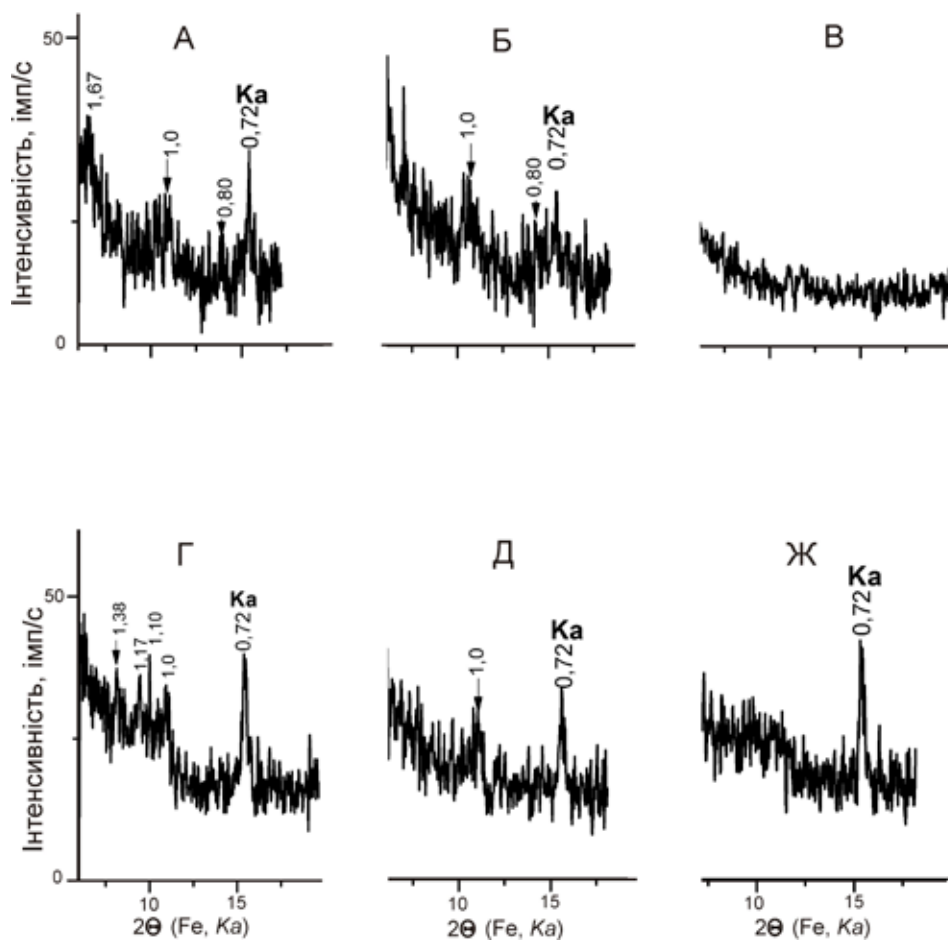


Рис. 4. Дифрактограми орієнтованих препаратів (фракція менш ніж 0,004 мм) водонерозчинного залишку кам'яної солі формації Бахадар Хель після обробки проб 15 % розчином HCl.

Проби: А – 1Е; Б – 3Е; В – 5Е; Г – 6Е; Д – 9Е; Ж – 10Е. Позначення мінералів: див. табл. 1

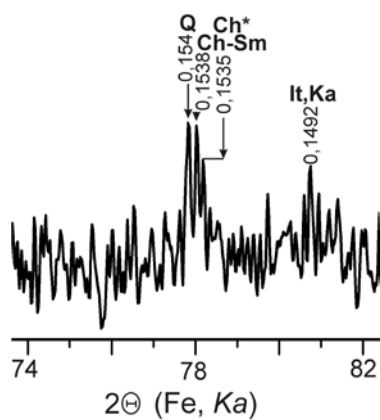


Рис. 5. Визначення структурного типу глинистих мінералів кам'яної солі формації Бахадар Хель – дифрактограма неорієнтованого препарату (фракція менш ніж 0,004 мм) водонерозчинного залишку (зразок 1Е).

Позначення мінералів: див. табл. 1

Обговорення результатів. *Особливості глинистих мінералів дослідженої кам'яної солі.* Набухаючий хлорит є мінералом хлоритового типу із проміжними властивостями між хлоритом і монтморилонітом чи вермикулітом (низькозарядним). Ідентифікація набухаючого хлориту еоценової кам'яної солі Пакистану особливих труднощів не викликала, однак з огляду на те, що ця лабільна фаза не є поширеною серед глинистих мінералів евапоритів, ми наголошуємо на окремих моментах його виявлення. Насамперед, слід зазначити, що першого базального рефлексу набухаючого хлориту із d/n 2,8 нм, що збільшується при насиченні до 3,2 нм (за Carroll, 1970), ми не спостерігаємо. Це допустимо, оскільки рефлекс 001 проявляється на дифрактограмах лише у вигляді перегину і при деякій недосконалості структури є відсутній. Поведінка другого базального рефлексу характеризує лабільну структуру цього мінералу, однак збільшене значення d/n рефлексу вихідного препарату (1,51 нм замість 1,42) і малий зсув при насиченні етиленгліколем (1,58 нм замість 1,68), як це описано в Д. Керрол (Carroll, 1970), потребує пояснення. Водночас інтенсивний, розширений при основі рефлекс 1,38–1,42 нм на дифрактограмах відпалених препаратів однозначно підтверджує хлоритову природу лабільної фази. А щодо помірного зсуву при насиченні, то висунуто два припущення: перше – міжшарові проміжки набухаючого хлориту сорбували воду в процесі тривалого відмивання від сульфатів (гіпсу, ангідриту), таким чином, уже дещо розширені, вони при насиченні захоплюють обмежену кількість органічних молекул, тому рефлекс 002 не змістився до прогнозованого значення. Друге припущення – у структурі набухаючого хлориту трапляються проміжки, у яких бруситова сітка не пошкоджена чи містить незначні розриви, ці міжшарові інтервали не розбухають при насиченні або розбухають слабше. Однак друге припущення не пояснює значення 1,51 нм рефлексу 002 вихідного препарату. Повторно проведені дослідження на окремих висушених після орієнтації препаратах (3 год за температури 50°C) підтвердили перше припущення.

Для визначення каолініту в присутності хлориту розглядали дифрактограми після відпалювання (550 °C) і після обробки розчином соляної кислоти (15 %). При високотемпературній обробці структура каолініту руйнується, а хлориту – є стійкою, тільки рефлекси змінюють свою інтенсивність (001 зростає, а 002 – зменшується аж до відсутності на дифрактограмі). У той же час, структура каолініту є стійкою навіть до високих концентрацій соляної кислоти, а хлориту – руйнується за низьких концентрацій (менш ніж 10 %), особливо чутливі до соляної кислоти йони заліза (Fe^{+2}), що містяться в октаедричних позиціях структури хлориту (Carroll, 1970; Moore, Reynolds, 1997).

Умови утворення глинистих мінералів еоценової кам'яної солі Пакистану. В евапоритових відкладах глинисті мінерали є, здебільшого, аутигенними – новоутвореними або трансформованими під впливом концентрованих розсолів басейну на стадії седиментації та раннього діагенезу (Пастухова, 1965; Милло, 1968; Коссовская, Дриц, 1975; Соколова, 1982 та ін.) Однак серед глинистих мінералів евапоритів мають місце й алотигенні мінерали, що несуть інформацію про перебіг процесів звітрявання та області знесення. До них найчастіше належить Al-гідрослюда, що не встигла трансформуватися під дією розсолів басейну.

У дослідженій еоценовій кам'яній солі гідрослюда в асоціації із набухаючим хлоритом, хлорит-монтморилонітом і хлоритом є аутигенними мінералами, а алотигенним є лише каолініт. Каолініт, який міг зноситися з суходолу (як продукт звітрювання), у гіперсолоних умовах нестійкий. Спочатку він перетворюється в ді- та триоктаедричний монтморилоніт, а кінцевими продуктами низки подальших перетворень є гідрослюда і хлорит (Франк-Камеєцький и др., 1983).

Присутність каолініту майже в усіх пробах (у дев'яти з десятих) палеогенової кам'яної солі суперечить описаній вище поведінці цього мінералу в евапоритовому басейні. Однак, за даними авторів (Weaver, Beck, 1977), палеогеновий період належить до часового проміжку фанерозою з найбільшим нагромадженням каолініту в осадових відкладах (рис. 6). Відповідно, у палеогеновий евапоритовий басейн потрапляла з суходолу велика кількість цього мінералу, який не встиг трансформуватися навіть в умовах галітової стадії. Однак перетворення каолініту, на нашу думку, все-таки тривало. Присутність

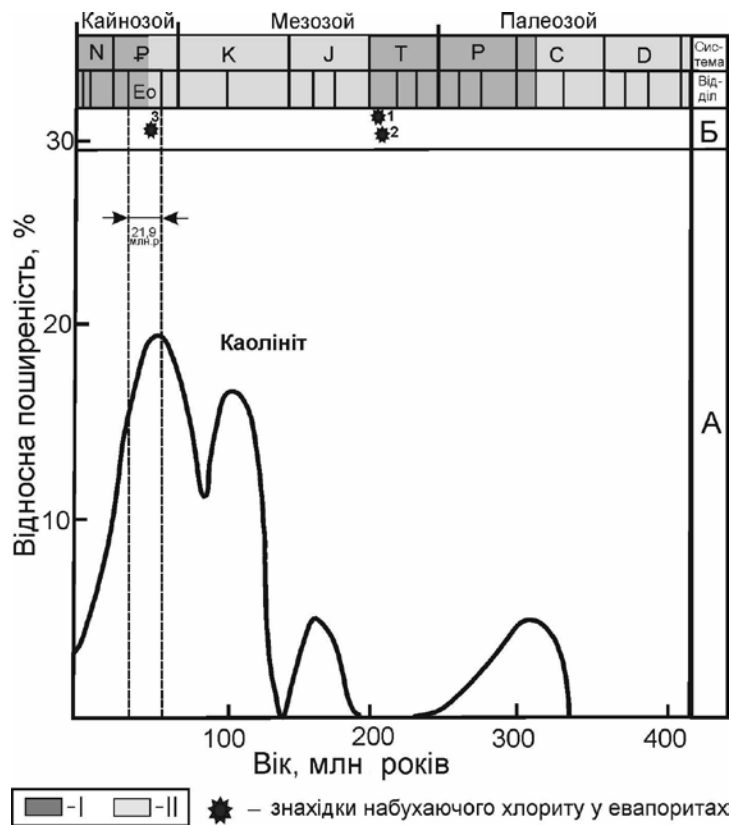


Рис. 6. Поширення каолініту в осадових відкладах фанерозою (А) (Weaver, Beck, 1977) та знахідки набухаючого хлориту в асоціаціях глинистих мінералів евапоритів (Б). Типи океанічної води: I – сульфатний; II – хлоркальцієвий (Hardie, 1996; Kovalevych et al., 1998). Відклади: 1 – кам'яна сіль, Західно-Мароканський басейн (Lucas, 1962); 2 – мергель, Мідленд (Noneyborne, 1951); 3 – кам'яна сіль, формація Бахадар Хель (це дослідження: див. текст)

в асоціації глинистих мінералів еоценової кам'яної солі змішаношаруватого хлорит-монтморилоніту із різною кількістю набухаючих пакетів (від незначної до переважаючої) є цьому доказом.

Набухаючий хлорит в осадових відкладах трапляється рідко. Нам відомі лише дві його знахідки пов'язані із морськими евапоритами: кам'яна сіль Західно-Мароканського басейну (верхній тріас) (Lucas, 1962) та мергель Мідленду (верхній тріас) (Honeyborne, 1951). По одній знахідці цього мінералу відмічено в сучасних озерних донних відкладах (озеро Ускіл поблизу гирла річки Абакан) (Khrushcheva, Nebera, 2019), продуктах перетворення базальтів (Морверн, Шотландія) (Bain, Russell, 1981) та в шарах нижнього і середнього ордовіку західного Ньюфаундленду (Suchecky et al., 1977). Фази набухаючого хлориту мають складну неоднорідну структуру і не завжди поводяться однозначно при насиченні етиленгліколем та термічній обробці (Brindley, 1961). Механізм і способи утворення цього мінералу в евапоритових відкладах чітко не окреслені. Набухаючий хлорит міг утворюватися внаслідок аградаційного перетворення монтморилоніту, як це показано для осадових відкладів в експериментальній роботі Б. Вельде (Velde, 1977), чи формуватися внаслідок реакції утвореного алюмосилікатного гелю в умовах евапоритового басейну. Найімовірніше, що в нашому випадку набухаючий хлорит є результатом нетривалої деградації дрібнодисперсного хлориту, унаслідок якої бруситова сітка частково руйнувалася, ставала фрагментарною, утворюючи «колони» між силікатними шарами. Як наслідок, послаблювалися зв'язки між бруситовим і силоксановим шарами структури хлориту, а міжшаровий проміжок ставав здатним сорбувати молекули етиленгліколю чи гліцерину. Водночас, неповний бруситовий шар запобігає стисканню структури при термічній обробці. Можливість перетворення хлориту в набухаючий хлорит відмітив Ж. Люка (Lucas, 1962). Присутність набухаючого хлориту як переважаючого мінералу в досліджених нами пробах еоценової кам'яної солі вказує на специфічні геохімічні умови соленагромадження в басейні; це узгоджується з інформацією про особливі умови в еоценовий час (Крупская и др., 2011). Ми ще цілковито не з'ясували, що саме викликало таку деградацію структури хлориту. Найімовірніше, причиною могло бути коливання концентрації розсолів у межах галітової стадії, на що вказує склад карбонатів пелітової фракції досліджених зразків. Склад карбонатів в евапоритових відкладах залежать від концентрації розсолів басейну (стадії осадження солей). У разі прогресивного засолонення склад карбонатних мінералів змінюється від кальциту через доломіт до магнезиту (Страхов, 1962), причому магнезит з'являється у верхній частині відкладів кам'яної солі (що відповідає завершенню галітової стадії). У досліджених відкладах кам'яної солі формації Бахадар Хель карбонат представлений доломітом, рідше магнезитом (в одній пробі доломіт і магнезит), що, на нашу думку, свідчить про коливання концентрації розсолів у межах галітової стадії осадонагромадження.

Як відомо, протягом фанерозою та верхнього протерозою хімічний склад океанічної води періодично змінювався від сульфатного до хлоркальцієвого типу (Kovalevych et al., 1998; Horita et al., 2002; Holland, 2003; Ковалевич, Вовнюк, 2010). За даними цих авторів, еоцен є часовим проміжком фанерозою, у якому хімічний склад океанічної води переходив від сульфатного

до хлоркальцієвого типу, точка переходу (ранній еоцен) визначена інтерполяцією між пізнім еоценом (сульфатний тип океанічної води) та ранньою крейдою (хлоркальцієвий тип) (Ковалевич, Вовнюк, 2010). Оскільки формація Бахадар Хель відкладалася в ранньому еоцені, точка, що позначає нашу знахідку набухаючого хлориту, потрапила на перехід океанічної води із сульфатного на хлоркальцієвий тип (див. рис. 6). Але, за нашими припущеннями, за складом асоціації глинистих мінералів ця формація ближче до евапоритів, утворених під час періодів сульфатного типу морської води. Для них характерними є більша кількість глинистих мінералів в асоціаціях і розмаїтіший їхній склад (Яремчук, 2010). Досліджені нами глинисті мінерали ранньоеоценової кам'яної солі формації Бахадар Хель, серед яких переважає набухаючий хлорит в асоціації із хлорит-монтморилонітом, каолінітом, гідрослюдою і хлоритом, за мінеральним складом тяжіють до асоціацій, що формувалися з океанічної води сульфатного типу. Можливим підтвердженням цього слугують також дві відомі знахідки набухаючого хлориту (Honeyborne, 1951; Lucas, 1962), що належать до евапоритів, осаджених зі згущеної океанічної води сульфатного хімічного типу (див. рис. 6). Тому ми припускаємо, що точка переходу від сульфатного до хлоркальцієвого типу океанічної води, мала б бути перед раннім еоценом (до прикладу, у палеоцені), і тоді досліджені нами відклади ранньоеоценової кам'яної солі належали б до океанічної води сульфатного хімічного типу. Однозначну відповідь на це питання може дати лише визначення складу розсолів включень у галіті ранньоеоценової кам'яної солі.

Висновки. Глинисті мінерали пелітової фракції водонерозчинного залишку ранньоеоценової кам'яної солі формації Бахадар Хель (Пакистан) представлені набухаючим хлоритом в асоціації із хлорит-монтморилонітом, гідрослюдою та каолінітом, зрідка ще і хлоритом. Із неглинистих мінералів визначено кварц, часом із доломітом, рідше – магнезитом, одна проба містить домішки обох карбонатів – доломіту й магнезиту. Ця мінеральна асоціація є характерною для сульфатного хімічного типу океанічної води. Наш висновок додатково підтверджується тим фактом, що обидві описані раніше в літературі знахідки набухаючого хлориту зроблені в евапоритах, утворених з океанічної води сульфатного типу.

Присутність каолініту майже в усіх пробах дослідженої еоценової кам'яної солі спричинена його найбільшим нагромадженням в осадових відкладах цього часового проміжку: теригенний каолінит у великій кількості потрапляв із суходолу та не встигав перетворюватися навіть в умовах галітової стадії евапоритового процесу.

Згідно з результатами, які ми отримали, асоціація глинистих мінералів ранньоеоценової кам'яної солі формувалася з океанічної води сульфатного хімічного типу.

- Билонижка, П. М. (1973). Некоторые особенности минерального состава глин нижнемоласовых отложений Прикарпатья. В *Вопросы литологии и петрографии* (Кн. 2, с. 113–120). Львов: Издательство Львовского университета.
- Бриндли, Г. В. (1965). Хлоритовые минералы. В Г. Браун (ред.), *Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов*. (В. А. Дриц и др., пер. с англ.; В. А. Франк-Каменецкий, ред.) (с. 284–344). Москва: Мир.

- Гаврилов, Ю. О., Щербинина, Е. А. (2004). Глобальное биосферное событие на границе палеоцена и эоцена. В Ю. О. Гаврилов, М. Д. Хуторской (ред.), *Современные проблемы геологии* (с. 493–531). Москва: Наука.
- Ковалевич, В. М., Вовнюк, С. В. (2010). Вековые вариации химизма морских эвапоритовых бассейнов и вод Мирового океана. *Геология и полезные ископаемые Мирового океана*, 4, 50–64.
- Коссовская, А. Г., Дриц, В. А. (1975). Кристаллохимия диоктаэдрических слюд, хлоритов и корренситов как индикаторов геологических обстановок. В *Кристаллохимия минералов и геологические проблемы* (с. 60–69). Москва: Наука.
- Крупская, В. В., Крылов, А. А., Соколов, В. Н. (2011). Глинистые минералы как индикаторы условий осадконакопления на рубежах мел-палеоцен-эоцен на хребте Ломоносова (Северный ледовитый океан). *Проблемы Арктики и Антарктики*, 2 (88), 23–35.
- Милло, Ж. (1968). *Геология глин (выветривание, седиментология, геохимия)*. (М. Е. Каплан, пер. с франц.). Ленинград: Недра.
- Пастухова, М. В. (1965). К познанию аутигенных силикатных и алюмосиликатных минералов в соленосных породах. *Литология и полезные ископаемые*, 3, 78–90.
- Соколова, Т. Н. (1982). *Аутигенное силикатное минералообразование ранних стадий осолонения*. Москва: Наука.
- Страхов, Н. М. (1962). *Основы теории литогенеза. Т. 3. Закономерности состава и размещения аридных отложений*. Москва: АН СССР.
- Франк-Каменецкий, В. А. (ред.). (1983). *Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты)*. Ленинград: Недра.
- Франк-Каменецкий, В. А., Котов, Н. В., Гойло, Э. Л. (1983). *Трансформационные преобразования слоистых силикатов*. Ленинград: Недра.
- Яремчук, Я. В. (2010). Глинисті мінерали евапоритів фанерозою та їхня залежність від стадії згущення розсолів і хімічного типу океанічної води. *Збірник наукових праць Інституту геологічних наук НАН України*, 3, 138–146. doi.org/10.30836/igs.2522-9753.2010.147301
- Bain, D. C., & Russell, J. D. (1981). Swelling minerals in a basalt and its weathering products from Morvern, Scotland: II. Swelling chlorite. *Clay Miner.*, 16 (2), 203–212. doi.org/10.1180/claymin.1981.016.2.08
- Brindley, G. W. (1961). Chlorite minerals. In G. Brown (ed.), *The X-ray identification and crystal structures of clay minerals* (pp. 242–296). The Mineralogical Society, London.
- Carroll, D. (1970). *Clay Minerals: A Guide to Their X-ray Identification* (Special Paper 126). Boulder, Colorado: Geological Society of America.
- Hardie, L. A. (1996). Secular variation 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*, 24, 279–283.
- Holland, H. D. (2003). The geologic history of seawater. *Treatise on Geochemistry*, 6, 583–625.
- Honeyborne, D. B. (1951). The clay minerals in the Keuper marl. *Clay min. Bull.*, 1 (5), 150–157.
- Horita, J., Zimmermann, H., & Holland, H. D. (2002). Chemical evolution of seawater during the Phanerozoic: Implications from the record of marine evaporites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 3733–3756.
- Jaumé, S. C., & Lillie, R. J. (1988). Mechanics of the Salt Range-Potwar Plateau, Pakistan: A fold-and-thrust belt underlain by evaporites. *Tectonics*, 7, 57–71.
- Kazmi, A. H., & Jan, M. Q. (1997). *Geology and Tectonics of Pakistan*. Nazimabad; Karachi: Graphic Publishers.

- Khrushcheva, M. O., & Nebera, T. S. (2019). Swelling clay minerals of bottom sediments of Uskol lake (Republic of Khakassia). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 319, Article 012010. doi:10.1088/1755-1315/319/1/012010
- Kovalevych, V. M., Peryt, T. M., & Petrychenko, O. I. (1998). Secular variation in seawater chemistry during the Phanerozoic as indicated by brine inclusions in halite. *The Journal of Geology*, 106 (6), 695–712.
- Lowenstein, T. K., Timofeeff, M. N., Brennan, S. T. et al. (2001). Oscillations in Phanerozoic seawater chemistry: evidence from fluid inclusions. *Science*, 294, 1086–1088.
- Lucas, J. (1962). La transformation des minéraux argileux dans la sédimentation. Etudes sur les argiles du Trias. *Mem. Serv. Carte Geol. Als. et Lorraine*, 20.
- Meissner, C. R., Master J. M., Rashid, M. A., & Hussain, M. (1974). *Stratigraphy of the Kohat Quadrangle, Pakistan*. Geological survey professional paper, 716-D. Washington: U.S. Govt. Print. Off.
- Moore, D. M., & Reynolds, R. C. Jr. (1997). *X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford; New York: Oxford University Press.
- Premovi, P. I., Todorovi, B. Z., & Stankovi, M. N. (2008). Cretaceous-Paleogene boundary (KPB) Fish Clay at Hjerup (Stevns Klint, Denmark): Ni, Co, and Zn of the black marl. *Geologica Acta*, 6 (4), 369–382.
- Shah, S. M. I. (ed.). (1977). *Memoirs of the geological survey of Pakistan. Vol. 12. Stratigraphy of Pakistan*. Quetta
- Suhecki, R. K., Perry, E. A., & Hubert, J. F. (1977). Clay Petrology of Cambro-Ordovician Continental Margin, Cow Head Klippe, Western Newfoundland. *Clays and Clay Minerals*, 25, 163–170. doi.org/10.1346/CCMN.1977.0250301
- Velde, B. (1977). A proposed phase diagram for illite, expanding chlorite, corrensite and illite-montmorillonite mixed layered minerals. *Clays and Clay Minerals*, 25, 264–270.
- Weaver, C. E., & Beck, K. C. (Eds.). (1977). *Developments in Sedimentology. Vol. 22. Miocene of the S.E. United States: A Model for Chemical Sedimentation in a Peri-Marine Environment*. New York: Elsevier.
- Zachos, J., Pagani, M., Sloan, L., Thomas, E., Billups, K. (2001). Trends, Rhythms, and Aberrations in Global Climate 65 Ma to Present. *Science*, 292 (5517), 686–693. doi.org/10.1126/science.1059412

Стаття надійшла:
09.12.2019

Yaroslava YAREMCHUK¹, Serhiy VOVNYUK¹, Mohammad TARIQ²

¹ Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals
of National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, Ukraine,
e-mail: slava.yaremchuk@gmail.com

² Baluchistan University of Information Technology,
Engineering and Management Sciences,
Department of Petroleum and Gas Engineering, Quetta, Pakistan

**CLAY MINERALS FROM ROCK SALT
OF BAHADUR KHEL FORMATION, EOCENE, PAKISTAN**

According to studies of the pelitic fraction of the water-insoluble residue of 10 samples of Eocene rock salt of the Bahadur Khel Formation (Pakistan), it was determined that the clay minerals association contains swelling chlorite, chlorite-smectite, illite and kaolinite; chlorite was identified in three samples. Non-clay minerals are represented by quartz, dolomite, less often – magnesite; one sample contains impurities of both carbonates. Swelling chlorite, chlorite and mixed-layer minerals are trioctahedral, and illite and kaolinite are dioctahedral. All identified clay minerals, with the exception of kaolinite, are authigenic.

The presence of swelling chlorite in Eocene rock salt is probably caused by changes in the concentration of brines in the basin against the background of complex geological processes of this era (climate change from thermal maximum to global cooling, changes in water circulation in oceans, changes in isotopic composition of carbonates).

The association of clay minerals of Eocene rock salt, taking into account the peculiarities of its composition and the presence of swelling chlorite in it, we attributed to that formed during the SO₄-rich seawater chemical type. This is also confirmed by two finds of swelling chlorite in the Triassic evaporites (rock salt of the Western Moroccan Basin, Midland marl) described in the literature, which are known to have been deposited from SO₄-rich seawater.

The presence of kaolinite in almost all samples is caused by its largest accumulation in sediments of this time period – terrigenous kaolinite came in large quantities from dry land and did not transform even at the stage halite precipitation.

Keywords: clay minerals, swelling chlorite, rock salt, Eocene, Bahadur Khel Salt, Pakistan.