

УДК 553.677(477:292.452)

## ГІДРОСЛЮДИ В ОСАДОВИХ ПОРОДАХ КАРПАТСЬКОГО РЕГІОНУ

**П. Білоніжка**

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

Висвітлено поширення і вміст гідрослюду в осадових породах Карпатського регіону, їхні кристалохімічні особливості, асоціації з іншими шаруватими силікатами, походження й післяседиментаційні зміни на підставі аналізу й узагальнення великого фактичного матеріалу багатьох учених та власних багаторічних мінералого-геохімічних досліджень. З'ясовано, що мономінеральні скупчення гідрослюду є лише в гідротермальних утвореннях, а в осадових породах їх нема.

На підставі визначення віку гідрослюду К-Аг методом з'ясовано, що вони мають, головню, теригенне походження. Менше поширені гідрослюди, які утворилися внаслідок трансформаційного перетворення монтморилоніту, зрідка – каолініту під впливом підвищеної температури і висококонцентрованих соляних розчинів, збагачених іонами калію. Утворення шаруватих силікатів, у тім числі гідрослюду, у солеродних басейнах є наслідком накладання двох процесів: гальміролізу вулканічного матеріалу або з гідротермальних розчинів та галогенезу.

*Ключові слова:* гідрослюди, Карпатський регіон, фліш, соленосні глини, хімічний склад, кристалохімічні формули, шаруваті силікати, післяседиментаційні зміни.

Карпатський регіон має дуже складну геологічну будову; в його межах виділяють складчасті споруди Карпат, Передкарпатський і Закарпатський прогини.

Гірські споруди Українських (Зовнішніх) Карпат складені потужною товщею крейдового й палеогенового флішу, стратиграфічно розділеного на низку світ. Вони витримані за простяганням, їх порівняно легко розпізнати за літологічними ознаками і простежити на десятки–сотні кілометрів. Водночас навхрест простягання флішові відклади зазнають різних літолого-фаціальних змін [14].

Передкарпатський прогин за особливостями геологічної будови та історії розвитку розділено на дві зони: внутрішню та зовнішню. Внутрішня зона прогину утворилася в ранньому міоцені на крейдовому й палеогеновому фліші Карпатської геосинклінальної області.

Осадів відклади, які заповнювали цю зону впродовж аквітанського, бурдигальського і карпатійського часу, називають нижніми моласами. Починаючи з раннього баденію, прогинання поширилося й на зовнішню зону. Саме тоді вона відокремилася від малорухомої Східноєвропейської платформи і приєдналася до прогину.

Осадів відклади, які впродовж баденського й сарматського часу заповнювали зовнішню зону прогину, названо верхніми моласами. В основі верхніх молас зовнішньої зони залягають мезозойські, подекуди – палеозойські породи Східноєвропейської платформи.

Основні риси геологічної будови Передкарпатського прогину вивчено порівняно добре. Проте через складність тектонічної будови, відсутність маркувальних горизонтів, фаціальні зміни світ і бідність викопної фауни стратиграфію нижніх молас остаточно не з'ясовано.

У складі нижніх молас більшість дослідників виділяє нижньо- і верхньоворотисенську, стебницьку й балицьку світи. У південно-східній частині прогину засолену верхньоворотисенську світу поступово заміщує флішоїдна товща добротівської світи. Відклади верхніх молас розділено на богородчанську, тираську (гіпсоангідритову), косівську і дашавську світи. З відкладами нижніх молас пов'язані родовища кам'яної і калійно-магнієвих солей.

Фазовий склад шаруватих силікатів, у тім числі гідрослюд, флішу Українських Карпат понад 30 років досліджував М. Габінет. У монографічних працях [13, 14, 17] учений навів значну кількість хімічних аналізів глинистих фракцій < 0,001 мм, виділених головно з аргілітів, а також з інших порід крейдового й палеогенового флішу, та результати рентгенівських і термічних аналізів.

У крейдовому фліші шаруваті силікати найліпше вивчено в соймульській, пухівській, рахівській, шипотській, березнянській, бачавській, спаській і стрийській світах, а в палеогеновому фліші – в яменській, манявській, вигодській, бистрицькій, головецькій і кросненській світах та нижньо-, середньо-, верхньоменілітовій підсвітах менілітової світи.

В осадових породах Карпатського регіону з шаруватих силікатів найбільше поширені гідрослюди. Це головна складова частина аргілітів флішу Карпат і солених глин Передкарпатського прогину. Як породоутворювальні мінерали вони є у складі алевролітів і мергелів, а також у вапняках і цементі пісковиків та конгломератів. Гідрослюди, як і інші шаруваті силікати, є індикаторами умов осадоагромадження та фізико-хімічних умов післяседиментаційних змін осадових порід.

Зазначимо, що термін “гідрослюда” досі дискусійний [16, 19, 20]. Номенклатурний комітет з нових мінералів і назв мінералів рекомендував вилучити з ужитку термін “гідрослюда” і замінити його терміном “іліт”. Проте цей термін з'явився значно пізніше, ніж “гідрослюда”, його застосовують переважно в англомовній мінералогічній літературі для опису тонкодисперсних слюдистих мінералів. Не вдаючись до детального аналізу цього важливого питання, позаяк воно заслуговує на спеціальне обговорення, схарактеризуємо гідрослюди досліджуваного регіону.

Примітно, що, незважаючи на численні аналізи глинистих фракцій, виділених з різноманітних осадових порід Карпат, Передкарпаття, Закарпаття, Криму та багатьох інших регіонів, мономінеральні гідрослюди в осадових породах не виявлені [1–9, 11, 12, 13–17]. Їхні знахідки відомі лише в гідротермальних утвореннях [16, 18].

В осадових породах Карпатського регіону гідрослюди тісно асоціюють з хлоритом, монтморилонітом, каолінітом і змішаношаруватими утвореннями. Мінералогічні дослідження цієї асоціації шаруватих силікатів провадили на підставі комплексу аналізів: хімічних, рентгенівських, термічних та ін.

Для вивчення гідрослюд із флішових товщ Карпат ми використали 220 хімічних аналізів глинистих фракцій розміром до 0,001 мм, виділених із аргілітів восьми світ крейдового і 12 світ палеогенового флішу та опублікованих М. Габінетом [14]. Враховуючи велику кількість хімічних аналізів, для характеристики кристалохімічних особливостей гідрослюд та інших шаруватих силікатів використано середній

хімічний склад глинистих фракцій кожної світи (табл. 1, 2) і перераховано їх на кристалохімічні формули методом зарядів.

Таблиця 1

Хімічний склад глинистих фракцій (< 0,001 мм), виділених із аргілітів і мергелів крейдового флішу Українських Карпат, % [14]

Оксид	Номер проби							
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO <sub>2</sub>	48,41	48,79	49,60	47,73	50,35	44,68	49,94	50,29
TiO <sub>2</sub>	0,84	0,77	1,26	0,79	0,63	0,97	0,85	0,73
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,98	24,32	26,39	27,56	26,95	26,18	20,56	22,63
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,25	4,01	2,28	1,59	2,30	1,04	2,60	4,40
FeO	4,05	2,65	3,48	2,01	1,98	2,06	2,45	1,60
MnO	0,01	–	–	0,02	–	0,02	0,02	–
CaO	0,65	0,40	0,54	0,41	0,39	0,48	0,56	1,10
MgO	2,82	3,71	2,74	2,10	1,90	2,25	3,38	2,26
K <sub>2</sub> O	4,93	5,49	5,72	5,39	5,58	6,00	3,82	3,90
Na <sub>2</sub> O	0,76	0,52	0,81	1,07	0,43	0,57	0,51	0,34
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	5,63	6,09	5,66	7,98	5,79	11,56	9,03	6,25
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	1,66	3,15	1,36	3,32	3,63	4,17	6,26	6,48
Сума	99,99	99,90	99,84	99,97	99,93	99,98	99,98	99,98

Примітка: 1 – темно-сірі аргіліти соймиської світи (7); 2 – сірі глинисті мергелі пухівської світи (10); 3 – темно-сірі, чорні мергелі рахівської світи (4); 4 – аргіліти верхньошипотської світи (12); 5 – аргіліти березнянської світи (22); 6 – аргіліти бачавської світи (3); 7 – аргіліти спаської світи (5); 8 – сірі аргіліти стрийської світи (11). Тут і далі в дужках наведено кількість хімічних аналізів, за якими розраховано середній склад глинистих фракцій.

Кристалохімічні формули гідрослюдистих глинистих фракцій, виділених із крейдового і палеогенового флішу Карпат, такі:

- 1 –  $(K_{0,43}Na_{0,10}Ca_{0,05}H_2O)(Al_{1,49}Mg_{0,29}Fe_{0,23}Fe^{3+}_{0,17})(OH)_2[(Si_{3,29}Al_{0,67}Ti_{0,04})O_{10}]$ ;
- 2 –  $(K_{0,49}Na_{0,07}Ca_{0,03}H_2O)(Al_{1,42}Mg_{0,38}Fe_{0,18}Fe^{3+}_{0,21})(OH)_2[(Si_{3,39}Al_{0,57}Ti_{0,04})O_{10}]$ ;
- 3 –  $(K_{0,49}Na_{0,11}Ca_{0,04}H_2O)(Al_{1,53}Mg_{0,27}Fe_{0,20}Fe^{3+}_{0,12})(OH)_2[(Si_{3,36}Al_{0,58}Ti_{0,06})O_{10}]$ ;
- 4 –  $(K_{0,48}Na_{0,14}Ca_{0,03}H_2O)(Al_{1,66}Mg_{0,22}Fe_{0,12}Fe^{3+}_{0,08})(OH)_2[(Si_{3,34}Al_{0,62}Ti_{0,04})O_{10}]$ ;
- 5 –  $(K_{0,48}Na_{0,06}Ca_{0,03}H_2O)(Al_{1,65}Mg_{0,19}Fe_{0,11}Fe^{3+}_{0,12})(OH)_2[(Si_{3,44}Al_{0,53}Ti_{0,03})O_{10}]$ ;
- 6 –  $(K_{0,56}Na_{0,08}Ca_{0,04}H_2O)(Al_{1,66}Mg_{0,25}Fe_{0,13}Fe^{3+}_{0,06})(OH)_2[(Si_{3,32}Al_{0,63}Ti_{0,05})O_{10}]$ ;
- 7 –  $(K_{0,35}Na_{0,07}Ca_{0,04}H_2O)(Al_{1,45}Mg_{0,37}Fe_{0,15}Fe^{3+}_{0,14})(OH)_2[(Si_{3,64}Al_{0,31}Ti_{0,05})O_{10}]$ ;
- 8 –  $(K_{0,35}Na_{0,05}Ca_{0,08}H_2O)(Al_{1,49}Mg_{0,24}Fe_{0,09}Fe^{3+}_{0,23})(OH)_2[(Si_{3,56}Al_{0,40}Ti_{0,04})O_{10}]$ ;
- 9 –  $(K_{0,38}Na_{0,08}Ca_{0,05}H_2O)(Al_{1,38}Mg_{0,29}Fe_{0,18}Fe^{3+}_{0,25})(OH)_2[(Si_{3,56}Al_{0,42}Ti_{0,02})O_{10}]$ ;
- 10 –  $(K_{0,36}Na_{0,23}Ca_{0,05}H_2O)(Al_{1,24}Mg_{0,30}Fe_{0,18}Fe^{3+}_{0,32})(OH)_2[(Si_{3,63}Al_{0,34}Ti_{0,03})O_{10}]$ ;
- 11 –  $(K_{0,40}Na_{0,09}Ca_{0,06}H_2O)(Al_{1,37}Mg_{0,30}Fe_{0,20}Fe^{3+}_{0,23})(OH)_2[(Si_{3,54}Al_{0,42}Ti_{0,04})O_{10}]$ ;
- 12 –  $(K_{0,38}Na_{0,10}Ca_{0,05}H_2O)(Al_{1,37}Mg_{0,29}Fe_{0,19}Fe^{3+}_{0,24})(OH)_2[(Si_{3,58}Al_{0,39}Ti_{0,03})O_{10}]$ ;
- 13 –  $(K_{0,34}Na_{0,05}Ca_{0,06}H_2O)(Al_{1,39}Mg_{0,36}Fe_{0,19}Fe^{3+}_{0,20})(OH)_2[(Si_{3,60}Al_{0,38}Ti_{0,02})O_{10}]$ ;
- 14 –  $(K_{0,36}Na_{0,06}Ca_{0,03}H_2O)(Al_{1,43}Mg_{0,29}Fe_{0,14}Fe^{3+}_{0,26})(OH)_2[(Si_{3,53}Al_{0,44}Ti_{0,03})O_{10}]$ ;
- 15 –  $(K_{0,38}Na_{0,11}Ca_{0,05}H_2O)(Al_{1,48}Mg_{0,24}Fe_{0,17}Fe^{3+}_{0,18})(OH)_2[(Si_{3,55}Al_{0,42}Ti_{0,03})O_{10}]$ ;
- 16 –  $(K_{0,39}Na_{0,14}Ca_{0,03}H_2O)(Al_{1,43}Mg_{0,28}Fe_{0,26}Fe^{3+}_{0,15})(OH)_2[(Si_{3,52}Al_{0,45}Ti_{0,03})O_{10}]$ ;
- 17 –  $(K_{0,43}Na_{0,07}Ca_{0,06}H_2O)(Al_{1,57}Mg_{0,23}Fe_{0,18}Fe^{3+}_{0,11})(OH)_2[(Si_{3,54}Al_{0,43}Ti_{0,03})O_{10}]$ ;
- 18 –  $(K_{0,46}Na_{0,09}Ca_{0,04}H_2O)(Al_{1,49}Mg_{0,31}Fe_{0,18}Fe^{3+}_{0,14})(OH)_2[(Si_{3,44}Al_{0,52}Ti_{0,04})O_{10}]$ ;

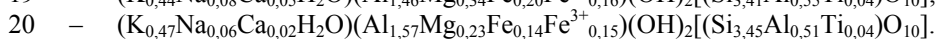
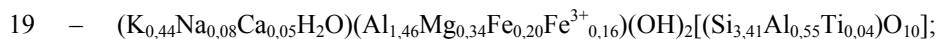
Таблиця 2

Хімічний склад глинистих фракцій < 0,001 мм, виділених із аргілітів палеогенового флішу Українських Карпат, % [14]

Оксид	Номер проби					
	9	10	11	12	13	14
SiO <sub>2</sub>	50,32	50,51	50,38	50,45	50,45	50,01
TiO <sub>2</sub>	0,46	0,53	0,68	0,56	0,39	0,64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,51	18,62	21,56	21,09	21,02	22,41
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,77	5,84	4,42	4,47	3,75	4,89
FeO	3,03	3,08	3,36	3,26	3,15	2,44
MnO	0,01	0,19	0,03	0,05	0,02	0,06
CaO	0,62	0,64	0,75	0,68	0,83	0,40
MgO	2,73	2,78	2,89	2,77	3,39	2,74
K <sub>2</sub> O	4,19	3,94	4,45	4,22	3,68	3,95
Na <sub>2</sub> O	0,62	1,68	0,66	0,75	0,39	0,48
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	6,42	6,22	7,00	8,50	7,04	6,21
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	5,29	5,90	3,84	2,94	5,76	5,07
Сума	99,96	99,93	100,02	99,74	99,87	99,30

Оксид	Номер проби					
	15	16	17	18	19	20
SiO <sub>2</sub>	50,59	50,09	50,46	50,12	48,94	50,37
TiO <sub>2</sub>	0,65	0,64	0,61	0,84	0,73	0,73
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,01	22,73	24,18	24,83	24,49	25,73
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,40	2,90	2,09	2,83	2,99	2,90
FeO	2,80	4,40	3,19	3,10	3,36	2,45
MnO	0,03	0,13	0,02	0,03	0,04	0,01
CaO	0,73	0,44	0,88	0,53	0,74	0,34
MgO	2,32	2,65	2,25	3,08	3,26	2,50
K <sub>2</sub> O	4,26	4,31	4,88	5,31	4,94	5,39
Na <sub>2</sub> O	0,80	1,01	0,54	0,66	0,61	0,48
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	6,00	5,60	5,76	5,82	6,12	6,32
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	5,68	5,15	5,00	2,90	3,78	2,78
Сума	100,27	100,05	99,86	100,05	100,00	100,00

Примітка: 9 – аргіліти яменської світи (8); аргіліти манявської світи, св. 1: 10 – гл. 560–637 м (9), 11 – гл. 3076–3233 м (5); 12 – аргіліти вигодської світи (8); аргіліти бистрицької світи, св. 7: 13 – гл. 96,2–350,0 м (11), 14 – гл. 2 224–2 853 м (7); 15 – нижньоменілітова підсвіта (28); 16 – середньоменілітова підсвіта (13); 17 – верхньоменілітова підсвіта (5); 18 – головецька світа (24); 19 – косівська світа (12); 20 – дусінська світа (20).



Такі розрахунки виконали В. Дріц, А. Косовська [16] та інші мінералоги під час вивчення тонкодисперсних слюнистих фракцій, незважаючи на наявність у цих фракціях домішок інших шаруватих силікатів. Услід за М. Слонімською зі співавт. [21] під час розрахунків ми ґрунтувалися на тому, що в міжшарових гексагональних комірках, не зайнятих іонами калію, містяться молекули води.

За даними хімічних аналізів глинистих фракцій, зокрема, за вмістом K<sub>2</sub>O, М. Габінет розрахував кількість у них гідрослюди. Дослідник припускав, що вміст

$K_2O$  в гідрослюді становить 7 %. Однак він значно вищий і, за даними В. Мельникова, М. Фішкіна [18] та ін., становить близько 8,5 %. Тому результати розрахунків М. Габінета [14] щодо вмісту гідрослюди в глинистих фракціях флішу Карпат завищені.

Згідно з нашими розрахунками, вміст гідрослюди у глинистих фракціях порід крейдового й палеогенового флішу Карпат коливається в межах 43–70 % і в середньому становить 55 %. Кристалохімічні формули засвідчують, що кількість формульних одиниць калію змінюється від 0,35 до 0,56, середнє значення – 0,42. Зауважимо, що в мономінеральній гідрослюді гідротермального походження Закарпаття [18] вміст калію сягає 0,75 формульної одиниці. Співвідношення  $Mg:(Fe+Fe^{3+})$  у глинистих фракціях флішу коливається від 0,67 до 1,27, середнє – 0,87 формульної одиниці.

Оскільки гідрослюда діоктаедричного типу (відбиття  $060 = 1,49\text{--}1,50 \text{ \AA}$ ), тобто належить до гідромусковіту, то наявність в її складі значної кількості магнію й заліза малоімовірна. Їхня наявність у глинистих фракціях зумовлена домішками хлориту, монтморилоніту і змішаношаруватих утворень типу гідрослюда-монтморилоніт і гідрослюда-хлорит, про що свідчать результати рентгенівських і термічних аналізів [13, 14]. Зокрема, на дифрактограмах глинистих фракцій аргілітів, окрім базальних рефлексів гідрослюди (10, 4,95, 3,34  $\text{\AA}$ ), є відбиття хлориту (14, 7, 4,7, 3,5), монтморилоніту (14, 12,5) та змішаношаруватих утворень (12,2  $\text{\AA}$  та ін.). Після обробки проб етиленгліколом відбиття 14 і 12,5  $\text{\AA}$  змістилися в бік менших кутів, а внаслідок нагрівання фракцій за температури 600  $^{\circ}\text{C}$  базальні відбиття гідрослюди стали чіткіші й інтенсивніші [13, 17].

Наявність домішок монтморилоніту та змішаношаруватих утворень з гідрослюди й монтморилоніту в глинистих фракціях аргілітів засвідчує порівняно інтенсивний низькотемпературний ендотермічний ефект в інтервалі 80–160  $^{\circ}\text{C}$  на кривих диференційного термічного аналізу (ДТА).

Під електронним мікроскопом у глинистих фракціях темно-сірого аргіліту й зеленкувато-сірої глини карпатського флішу помітно лусочки гідрослюди ізометричної форми, часто з гострокутними виступами або зазубленими краями. Трапляються лусочки видовженої форми з різкими краями. У значній кількості вони наявні в зеленкувато-сірих глинах, що розбухають і утворюють тоненькі (0,5–5,0 см) прошарки серед бітумінозних аргілітів. Характерною особливістю цих глин є те, що в них завжди є лусочки і згустки з нечіткими й розпливчастими краями, які належать монтморилоніту [17]. Імовірно, що тоненькі прошарки зеленкувато-сірих глин утворилися внаслідок підводного звітрявання пірокластичного матеріалу, який приносили в седиментаційний басейн Карпат повітряні течії.

На підставі великого фактичного матеріалу В. Дріц та А. Косовська [16] дійшли висновку, що гідрослюди в осадових породах, які не зазнали глибоких післяседиментаційних перетворень, містять у структурі близько 20 % шарів монтморилоніту, які розбухають. Вочевидь, структура гідрослюди з таким вмістом мікроблоків монтморилоніту стабільна у верхній зоні осадової оболонки земної кори за температури до 85–100  $^{\circ}\text{C}$ . З підвищенням температури до 185–200  $^{\circ}\text{C}$  вміст монтморилонітового компонента в гідрослюді зменшується до 10 %.

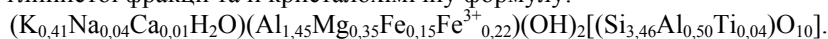
Гідрослюди, у яких майже нема мікроблоків монтморилоніту, поширені в осадових породах, що зазнали катагенетичних змін за температури близько 300  $^{\circ}\text{C}$ .

Згідно з дослідженнями М. Габінета [13], на великих глибинах в аргілітах асоціація шаруватих силікатів спрощується. Спочатку зникає монтморилоніт, потім поступово зменшується його вміст у змішаношаруватих утвореннях. Головними мінералами стають гідрослюда і хлорит. Збільшення їхнього вмісту в аргілітах флішу Карпат відбувається головню завдяки трансформаційним перетворенням монтморилоніту. У цьому разі в аргілітах збільшується вміст  $K_2O$ , а кристалічна структура гідрослюд стає досконалішою.

В аргілітах яменської і стрийської світ змішаношаруваті утворення зникають, починаючи з глибини 4,5 км. У високобітумінозних аргілітах гідрослюдиація монтморилоніту виражена слабше, тому змішаношаруваті утворення у невеликій кількості ще є на глибині 5,6 км. Зі зменшенням мікроблоків монтморилоніту в структурі гідрослюди її перше базальне відбиття стає чіткішим та інтенсивнішим [15].

До флішу Карпат за літологічними ознаками подібні відклади добротівської світи Передкарпатського прогину. Вони представлені чергуванням прошарків пісковиків, алевролітів і аргілітоподібних глин. Такі глини щільні, порівняно міцні, тому деякі дослідники зачисляють їх до аргілітів. Проте вони розмокають у воді і до аргілітів не належать. Перехід від пісковиків до алевролітів і аргілітоподібних глин поступовий.

Глинисті мінерали добротівської світи досліджено на підставі хімічних (табл. 3) і рентгенівських аналізів [5]. На дифрактограмах глинистих фракцій  $< 0,001$  мм наявні відбиття гідрослюди (10, 5,0, 3,33 Å), хлориту (14, 7,0, 4,7, 3,5) і домішок змішаношаруватих утворень гідрослюди-монтморилоніт (11,0, 12,4) та каолініту (7,0 Å). За результатами хімічних аналізів п'яти проб обчислено середній хімічний склад глинистої фракції та її кристалохімічну формулу:



Попередньо з хімічного складу проби вилучено домішку кальциту (за співвідношенням  $CaO:CO_2$ ). За мінеральним складом глинисті фракції добротівської світи близькі до подібних фракцій карпатського флішу. Середній вміст гідрослюди в складі шаруватих силікатів цієї світи становить 54 % (у фліші – 55 %), а співвідношення  $Mg:(Fe+Fe^{3+})$  – 0,94 формульної одиниці (у фліші – 0,87).

Значну увагу приділено вивченню гідрослюд із міоценових соленосних відкладів Предкарпатського прогину на підставі комплексних мінералого-геохімічних досліджень. Згідно з даними хімічних аналізів, глинисті фракції  $< 0,001$  мм, виділені з глинистих порід підсоляної товщі (проби 656, 483), містять, відповідно, 4,04 і 4,38 %  $K_2O$ , тоді як подібні фракції глинистої соленосної брекчії (проби 655, 627) мають значно більший вміст  $K_2O$  – 6,26 і 6,36 %, відповідно. За вмістом  $K_2O$  фракції глин, які є у вигляді блоків (олістолітів) у глинистій соленосній брекчії, мають проміжне значення – 4,99 і 5,42 % (проби 183, 2 013, табл. 4). Водночас зі збільшенням вмісту калію в гідрослюдах зменшується вміст низькотемпературної води.

Кристалохімічні формули досліджуваних глинистих фракцій такі:

- 656 –  $(K_{0,37}Na_{0,05}Ca_{0,06}H_2O)(Al_{1,30}Mg_{0,37}Fe_{0,17}Fe^{3+}_{0,33})(OH)_2[(Si_{3,43}Al_{0,53}Ti_{0,04})O_{10}]$ ;  
 186 –  $(K_{0,41}Na_{0,05}H_2O)(Al_{1,41}Mg_{0,47}Fe_{0,21}Fe^{3+}_{0,17})(OH)_2[(Si_{3,38}Al_{0,57}Ti_{0,05})O_{10}]$ ;  
 2013 –  $(K_{0,44}Na_{0,05}Ca_{0,02}H_2O)(Al_{1,23}Mg_{0,30}Fe_{0,10}Fe^{3+}_{0,43})(OH)_2[(Si_{3,67}Al_{0,31}Ti_{0,02})O_{10}]$ ;  
 655 –  $(K_{0,49}Na_{0,06}Ca_{0,02}H_2O)(Al_{1,41}Mg_{0,40}Fe_{0,27}Fe^{3+}_{0,08})(OH)_2[(Si_{3,51}Al_{0,45}Ti_{0,04})O_{10}]$ ;  
 627 –  $(K_{0,57}Na_{0,03}Ca_{0,05}H_2O)(Al_{1,42}Mg_{0,36}Fe_{0,22}Fe^{3+}_{0,11})(OH)_2[(Si_{3,48}Al_{0,47}Ti_{0,05})O_{10}]$ ;  
 483 –  $(K_{0,59}Na_{0,03}Ca_{0,05}H_2O)(Al_{1,31}Mg_{0,46}Fe_{0,29}Fe^{3+}_{0,06})(OH)_2[(Si_{3,60}Al_{0,36}Ti_{0,04})O_{10}]$ .

Таблиця 3

Хімічний склад глинистих фракцій <0,001 мм, виділених із осадових порід добротівської світи Передкарпатського прогину, %

Оксид	Номер проби					Середнє значення
	205	206	210	211	213	
SiO <sub>2</sub>	46,70	48,58	50,20	51,96	47,84	49,05
TiO <sub>2</sub>	0,82	0,70	0,58	0,66	0,70	0,69
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,13	24,87	22,03	21,79	23,61	23,48
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,77	5,06	4,71	2,77	4,16	4,09
FeO	2,79	1,98	2,23	2,47	2,87	2,47
MnO	0,06	0,03	0,03	0,03	0,02	0,03
MgO	2,96	2,85	3,45	3,68	3,97	3,38
CaO	1,75	0,94	1,74	1,16	0,98	1,31
K <sub>2</sub> O	5,05	4,65	4,10	4,82	4,16	4,56
Na <sub>2</sub> O	0,42	0,32	0,32	0,34	0,27	0,33
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	1,48	2,56	3,78	3,08	2,72	2,72
CO <sub>2</sub>	1,05	0,60	1,32	0,78	0,66	0,88
В.п.п.	8,44	7,36	6,18	6,63	8,30	7,38
Сума	100,42	100,50	100,67	100,17	100,26	100,37

П р и м і т к и: 205 – глина, с. Добротів, лівий берег р. Прут; 206 – слюди́стий пісковик, правий берег р. Бистриця Солотвинська поблизу притоки р. Луковець; 210 – глина, с. Жураки, правий берег р. Луковець; 211 – глини́стий алевроліт, на відстані 100 м від проби 210 вверх за течією р. Луковець; 213 – слюди́стий пісковик, правий берег р. Луковець.

Таблиця 4

Хімічний склад глинистих фракцій <0,001 мм, виділених із порід підсоляного комплексу і глинистої соляної брекчії соляної товщі стебницької, нижньо- і верхньоворотинської світ, %

Оксид	Номер проби					
	656	183	2 013	655	627	483
SiO <sub>2</sub>	47,68	52,47	49,78	48,82	49,84	46,20
TiO <sub>2</sub>	0,85	0,46	0,84	0,88	0,76	0,82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,63	18,63	22,33	22,53	19,57	22,94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,06	8,16	1,61	2,11	1,20	3,17
FeO	2,88	1,73	4,66	3,78	4,74	3,44
MnO	0,06	0,02	0,08	0,04	0,03	0,03
MgO	3,48	2,85	3,86	3,36	4,24	4,44
CaO	0,98	0,27	0,60	1,04	0,92	0,40
K <sub>2</sub> O	4,04	4,99	5,42	6,26	6,36	4,38
Na <sub>2</sub> O	0,35	0,34	0,46	0,20	0,23	0,34
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	5,00	4,18	2,34	2,86	4,84	4,84
CO <sub>2</sub>	0,12	Сліди	0,02	0,22	0,14	0,34
SO <sub>3</sub>	0,06	–	0,43	0,12	0,13	0,16
В.п.п.	6,78	6,39	8,22	7,33	7,27	8,47
Сума	99,97	100,50	100,65	99,55	100,27	99,97

П р и м і т к и: стебницька світа: 656 – строката глина із теригенного підсоляного комплексу, Рунгури, св. 656, гл. 355 м; 183 – жовтувато-коричнева глина у вигляді блока (олістоліту) в глини́стій соленосній брекчії; 2 013 – темно-сіра засолонена глина з дзеркалами ковзання, блок у глини́стій соленосній брекчії (Калуш, Хотинське поле, штрек горизонту б); 655 – глиниста соленосна брекчія з нижньої частини соляної товщі, св. 655, гл. 87 м (Рунгу-

ри); 527 – тонкошарувата засолонена глина з покрівлі підсоляного комплексу верхньоворотищенської світи; 483 – засолонений алевроліт з верхньої частини підсоляної товщі нижньоворотищенської світи, св. 483, гл. 557,7 м (Тустановичі).

Рентгенівські аналізи засвідчили, що під час осолонення басейну змінюються асоціації глинистих мінералів. Якщо в підсоляних відкладах вони представлені гідрослюдою і хлоритом з домішками змішаношаруватих утворень (гідрослюда-монтморилоніт) і каолініту, то в соленосній брекчії в їхньому складі є лише гідрослюда і хлорит [1].

Наші подальші дослідження підтвердили вплив осолонення басейну на трансформаційні перетворення теригенного монтморилоніту й каолініту в гідрослюду і хлорит. Ці дані навіть використано для з'ясування особливостей геологічної будови Стебницького родовища калійних солей, зокрема, для з'ясування положення відкладів підсоляного комплексу в розрізах нижньо-, верхньоворотищенської і стебницької світ [15], оскільки завдяки тектонічним порушенням і насувам стратиграфічні розрізи соленосних товщ порушені.

Хімічні аналізи 11 проб тонкодисперсних глинистих фракцій із глинистої соленосної брекчії і продуктів її вилуговування (гіпсоглиниста “шапка”) засвідчили, що вміст  $K_2O$  коливається в межах 5,82–7,22 % і в середньому становить 6,72 % (табл. 5), а кількість гідрослюди становить 68–83 %, середнє значення – 79 %. Кристалохімічні формули гідрослюди фракцій такі:

- 190 –  $(K_{0,53}Na_{0,03}H_2O)(Al_{1,35}Mg_{0,35}Fe_{0,17}Fe^{3+}_{0,21})(OH)_2[(Si_{3,55}Al_{0,41}Ti_{0,04})O_{10}]$ ;  
 44 –  $(K_{0,57}Na_{0,05}Ca_{0,02}H_2O)(Al_{1,32}Mg_{0,38}Fe_{0,13}Fe^{3+}_{0,25})(OH)_2[(Si_{3,55}Al_{0,40}Ti_{0,05})O_{10}]$ ;  
 257 –  $(K_{0,63}Na_{0,05}H_2O)(Al_{1,37}Mg_{0,34}Fe_{0,22}Fe^{3+}_{0,18})(OH)_2[(Si_{3,49}Al_{0,46}Ti_{0,05})O_{10}]$ ;  
 525 –  $(K_{0,60}Na_{0,03}H_2O)(Al_{1,41}Mg_{0,35}Fe_{0,14}Fe^{3+}_{0,20})(OH)_2[(Si_{3,51}Al_{0,46}Ti_{0,03})O_{10}]$ ;  
 22 –  $(K_{0,62}Na_{0,06}H_2O)(Al_{1,37}Mg_{0,32}Fe_{0,13}Fe^{3+}_{0,27})(OH)_2[(Si_{3,45}Al_{0,51}Ti_{0,04})O_{10}]$ ;  
 206 –  $(K_{0,52}Na_{0,07}H_2O)(Al_{1,50}Mg_{0,26}Fe_{0,22}Fe^{3+}_{0,17})(OH)_2[(Si_{3,38}Al_{0,56}Ti_{0,06})O_{10}]$ ;  
 542 –  $(K_{0,63}Na_{0,07}H_2O)(Al_{1,33}Mg_{0,33}Fe_{0,17}Fe^{3+}_{0,26})(OH)_2[(Si_{3,46}Al_{0,49}Ti_{0,05})O_{10}]$ ;  
 432 –  $(K_{0,65}Na_{0,06}H_2O)(Al_{1,29}Mg_{0,36}Fe_{0,17}Fe^{3+}_{0,27})(OH)_2[(Si_{3,48}Al_{0,46}Ti_{0,06})O_{10}]$ ;  
 416 –  $(K_{0,61}Na_{0,03}H_2O)(Al_{1,34}Mg_{0,39}Fe_{0,17}Fe^{3+}_{0,24})(OH)_2[(Si_{3,43}Al_{0,51}Ti_{0,06})O_{10}]$ ;  
 108 –  $(K_{0,62}Na_{0,03}H_2O)(Al_{1,27}Mg_{0,38}Fe_{0,15}Fe^{3+}_{0,32})(OH)_2[(Si_{3,45}Al_{0,52}Ti_{0,03})O_{10}]$ ;  
 32 –  $(K_{0,63}Na_{0,05}H_2O)(Al_{1,24}Mg_{0,43}Fe_{0,31}Fe^{3+}_{0,24})(OH)_2[(Si_{3,33}Al_{0,60}Ti_{0,07})O_{10}]$ .

Досліджено хімічний склад 11 проб глинистих фракцій із калійно-магнієвих соляних порід (табл. 6). У них вміст  $K_2O$  коливається в межах 6,50–7,47 %, середнє значення – 6,84 %, а кількість гідрослюди змінюється від 74 до 88 %, середнє – 80 %. Отже, порівняно з аргілітами карпатського флішу вміст гідрослюди в калійно-магнієвих солях на 25 % більший. Нижче наведено їхні кристалохімічні формули:

- 7 –  $(K_{0,57}Na_{0,04}Ca_{0,02}H_2O)(Al_{1,39}Mg_{0,32}Fe_{0,16}Fe^{3+}_{0,20})(OH)_2[(Si_{3,56}Al_{0,41}Ti_{0,03})O_{10}]$ ;  
 9 –  $(K_{0,62}Na_{0,04}H_2O)(Al_{1,38}Mg_{0,41}Fe_{0,21}Fe^{3+}_{0,18})(OH)_2[(Si_{3,35}Al_{0,60}Ti_{0,05})O_{10}]$ ;  
 73 –  $(K_{0,60}Na_{0,03}H_2O)(Al_{1,28}Mg_{0,43}Fe_{0,17}Fe^{3+}_{0,29})(OH)_2[(Si_{3,37}Al_{0,59}Ti_{0,04})O_{10}]$ ;  
 80 –  $(K_{0,61}Na_{0,06}H_2O)(Al_{1,34}Mg_{0,39}Fe_{0,19}Fe^{3+}_{0,22})(OH)_2[(Si_{3,40}Al_{0,54}Ti_{0,06})O_{10}]$ ;  
 91 –  $(K_{0,55}Na_{0,04}Ca_{0,01}H_2O)(Al_{1,42}Mg_{0,33}Fe_{0,15}Fe^{3+}_{0,21})(OH)_2[(Si_{3,50}Al_{0,47}Ti_{0,03})O_{10}]$ ;  
 42 –  $(K_{0,62}Na_{0,03}H_2O)(Al_{1,27}Mg_{0,44}Fe_{0,17}Fe^{3+}_{0,29})(OH)_2[(Si_{3,40}Al_{0,56}Ti_{0,04})O_{10}]$ ;  
 173 –  $(K_{0,67}Na_{0,03}H_2O)(Al_{1,44}Mg_{0,35}Fe_{0,21}Fe^{3+}_{0,13}Mn_{0,01})(OH)_2[(Si_{3,41}Al_{0,55}Ti_{0,04})O_{10}]$ ;  
 389 –  $(K_{0,66}Na_{0,03}H_2O)(Al_{1,43}Mg_{0,29}Fe_{0,21}Fe^{3+}_{0,16})(OH)_2[(Si_{3,49}Al_{0,47}Ti_{0,04})O_{10}]$ ;  
 150 –  $(K_{0,64}Na_{0,02}Ca_{0,01})(Al_{1,24}Mg_{0,52}Fe_{0,19}Fe^{3+}_{0,22})(OH)_2[(Si_{3,47}Al_{0,48}Ti_{0,05})O_{10}]$ ;  
 21 –  $(K_{0,57}Na_{0,04}H_2O)(Al_{1,35}Mg_{0,45}Fe_{0,18}Fe^{3+}_{0,27})(OH)_2[(Si_{3,36}Al_{0,60}Ti_{0,04})O_{10}]$ ;  
 23 –  $(K_{0,66}Na_{0,04}H_2O)(Al_{1,28}Mg_{0,48}Fe_{0,22}Fe^{3+}_{0,20})(OH)_2[(Si_{3,40}Al_{0,54}Ti_{0,06})O_{10}]$ .



Таблиця 5

Хімічний склад фракцій <0,001 мм, виділених із глинистої соленосної брекчії і гіпсоглинистої “шапки” Передкарпатського прогину, %

Оксид	Номер проби				
	190	44	257	525	22
SiO <sub>2</sub>	50,98	50,82	49,58	49,38	49,39
TiO <sub>2</sub>	0,67	0,89	0,90	0,65	0,82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,48	20,95	22,04	23,14	22,76
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,09	4,78	3,50	3,74	5,10
FeO	2,93	2,30	3,74	2,45	2,30
MnO	0,03	0,14	0,07	0,04	0,07
MgO	3,71	3,64	3,25	3,42	3,04
CaO	0,36	0,22	0,03	–	–
K <sub>2</sub> O	6,02	6,50	6,99	6,88	6,98
Na <sub>2</sub> O	0,23	0,35	0,39	0,23	0,46
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	1,95	2,08	1,26	0,75	1,42
В.п.п.	7,23	7,48	7,68	7,55	8,00
Сума	99,68	100,15	99,43	100,00	100,33

Оксид	Номер проби					
	206	542	432	416	108	32
SiO <sub>2</sub>	48,47	49,06	49,57	48,34	48,83	46,34
TiO <sub>2</sub>	1,15	1,01	1,16	1,04	0,65	1,31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25,02	21,95	21,15	22,14	21,53	21,73
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,20	4,99	5,21	4,47	6,01	4,47
FeO	3,77	2,90	2,84	2,87	2,57	5,26
MnO	0,04	0,08	0,04	0,16	0,06	0,04
MgO	2,54	3,19	3,44	3,69	3,59	3,97
CaO	–	–	–	–	–	–
K <sub>2</sub> O	5,82	7,02	7,22	6,75	6,93	6,86
Na <sub>2</sub> O	0,54	0,50	0,41	0,25	0,24	0,39
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	1,59	1,48	2,01	2,76	2,45	2,09
В.п.п.	7,86	7,82	6,95	7,42	7,14	7,54
Сума	100,00	100,00	100,00	99,89	100,00	100,00

Примітки: глиниста соленосна брекчія: 190 – Голинь, Західне поле; 44 – Калуш, Північне сильвінітове поле; 257 – Калуш, Центральне поле; 525 – Стебник, пласт 13; 22 – Пом’ярки, св. 440; 206 – Голинь, Східне поле; 542 – Стебник, пласт 7 (з вкрапленнями калійних солей); 432 – Стебник, пласт Зігмунд; 416 – Стебник, пласт 16, св. 416; гіпсоглиниста шапка: 108 – Трускавець, 32 – Домбровський кар’єр.

Отже, згідно з формулами, кількість формульних одиниць калію у глинистих фракціях підсоляних відкладів у середньому становить 0,43 (як і в карпатському фліші), а в глинистій соленосній брекчії і калійно-магнієвих соляних породах – 0,61, тобто вміст калію під час осолонення седиментаційного басейну збільшується. Водночас співвідношення формульних одиниць Mg:(Fe+Fe<sup>3+</sup>) у цих фракціях із соленосних глин становить у середньому 0,90, що близько до такого співвідношення у фліші Карпат (0,87 формульної одиниці). Ці співвідношення свідчать про те, що хлорити у фліші Карпат і в соленосних глинах Передкарпаття магnezіально-залізисті й не зазнали суттєвих змін під час галогенезу.

Таблиця 6

Хімічний склад глинистих фракцій <0,001 мм, виділених  
із калійно-магнієвих соляних порід Передкарпатського прогину, %

Оксид	Номер проби				
	7	9	73	80	91
SiO <sub>2</sub>	51,58	47,46	47,65	48,25	50,54
TiO <sub>2</sub>	0,64	0,98	0,83	1,23	0,65
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,18	23,79	22,35	22,62	23,29
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,84	3,38	5,43	4,19	4,00
FeO	2,78	3,51	2,95	3,19	2,64
MnO	0,03	0,14	0,05	0,06	0,03
MgO	3,12	3,89	4,07	3,71	3,18
CaO	0,27	–	–	–	0,18
K <sub>2</sub> O	6,50	6,86	6,66	6,79	6,26
Na <sub>2</sub> O	0,28	0,28	0,25	0,44	0,28
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	1,96	2,79	2,52	1,41	2,51
В.п.п.	6,56	6,92	7,24	8,11	6,81
Сума	99,74	100,00	100,00	100,00	100,37

Оксид	Номер проби					
	173	42	389	150	21	23
SiO <sub>2</sub>	48,66	47,96	49,69	49,15	45,82	47,72
TiO <sub>2</sub>	0,75	0,80	0,78	0,89	0,84	1,03
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,09	21,82	22,98	20,65	22,89	21,63
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,47	5,45	3,08	4,25	5,04	3,66
FeO	3,59	2,89	3,52	3,30	3,04	3,74
MnO	0,13	0,05	0,07	0,08	0,12	0,06
MgO	3,46	4,13	2,80	4,95	4,18	4,52
CaO	–	–	–	–	–	–
K <sub>2</sub> O	7,47	6,84	7,36	7,06	6,22	7,23
Na <sub>2</sub> O	0,23	0,23	0,30	0,18	0,25	0,32
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	2,34	1,98	2,94	1,57	1,69	2,20
В.п.п.	7,04	7,80	6,48	7,92	9,91	7,74
Сума	100,23	99,95	100,00	100,00	100,00	99,85

Примітки: каїнітова порода: 7, 9 – Калуш, Північне сільвінітове поле; 80 – Голинь, західне поле; 150 – Стебник, пласт 16. Лангбейнітова порода: 73 – Домбровський кар'єр; 389 – Стебник, пласт Зігмунд; 21 – Пом'ярки, св. 440; 23 – Тростянець, св. 656. Сільвініт: 91, 173 – Голинь, Західне поле. Каїніто-лангбейнітова порода: 42 – Стебник, пласт 7.

Подібне збільшення вмісту калію в глинистих породах зі зростанням ступеня осолонення морського басейну, в якому вони відклалися, зафіксоване й на Солотвинському родовищі кам'яної солі (табл. 7). Зокрема, вміст гідрослюди в глинистих фракціях незасолонених порід становить 58 %, а в солених глинах – 76 %.

Згідно з наведеними нижче кристалохімічними формулами, кількість структурних одиниць калію змінюється від 0,44 в незасолонених глинах до 0,56 у солених глинах.

Знижений вміст калію і високий вміст магнію в глинистій фракції кам'яної солі (проба 241) зумовлені утворенням магнезійного хлориту з пірокластичного матеріалу, привнесеного в солеродний басейн [2].

Таблиця 7

Хімічний склад глинистих фракцій <0,001 мм, виділених із порід Солотвинського родовища кам'яної солі Закарпаття, %

Оксид	Номер проби					
	241	230	238	221	225	246
SiO <sub>2</sub>	45,20	51,91	51,75	48,60	51,79	50,10
TiO <sub>2</sub>	0,66	0,75	0,71	0,75	0,76	0,64
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,16	23,43	22,99	23,76	22,19	22,45
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,11	2,39	2,09	4,13	3,55	4,97
FeO	5,86	3,88	3,86	3,48	3,15	2,04
MnO	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02
MgO	8,46	3,24	3,87	3,20	3,08	2,80
CaO	0,62	0,07	0,21	0,90	0,40	1,10
K <sub>2</sub> O	5,47	6,46	6,31	6,24	5,54	4,93
Na <sub>2</sub> O	0,50	0,33	0,51	0,50	0,33	0,29
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,60	0,91	1,09	1,04	2,32	3,40
В.п.п.	9,67	6,61	6,49	7,70	6,86	7,50
Сума	100,33	100,00	100,00	100,33	100,00	100,24

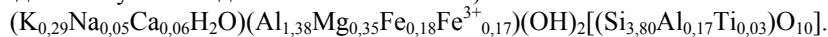
Примітки: 241 – сіра кам'яна сіль, шахта 8; 230 – прошарок соленосної глини в кам'яній солі; 238 – глина (“палаг”) – залишок соленосної глини на денній поверхні; 221 – глина (“палаг”), що покриває шток кам'яної солі на денній поверхні; 225 – слюдистий алевроліт із бічних порід поблизу контакту зі штоком кам'яної солі; 246 – глина з околиць с. Солотвино.

- 241 –  $(K_{0,50}Na_{0,07}Ca_{0,05}H_2O)(Al_{1,07}Mg_{0,90}Fe_{0,35}Fe^{3+}_{0,11})(OH)_2[(Si_{3,24}Al_{0,72}Ti_{0,04})O_{10}]$ ;  
 230 –  $(K_{0,56}Na_{0,04}Ca_{0,06}H_2O)(Al_{1,57}Mg_{0,33}Fe_{0,22}Fe^{3+}_{0,12})(OH)_2[(Si_{3,65}Al_{0,31}Ti_{0,04})O_{10}]$ ;  
 238 –  $(K_{0,55}Na_{0,07}Ca_{0,01}H_2O)(Al_{1,42}Mg_{0,39}Fe_{0,22}Fe^{3+}_{0,10})(OH)_2[(Si_{3,53}Al_{0,43}Ti_{0,04})O_{10}]$ ;  
 221 –  $(K_{0,56}Na_{0,07}Ca_{0,07}H_2O)(Al_{1,42}Mg_{0,34}Fe_{0,09}Fe^{3+}_{0,22})(OH)_2[(Si_{3,41}Al_{0,55}Ti_{0,04})O_{10}]$ ;  
 225 –  $(K_{0,49}Na_{0,04}Ca_{0,03}H_2O)(Al_{1,41}Mg_{0,32}Fe_{0,18}Fe^{3+}_{0,19})(OH)_2[(Si_{3,57}Al_{0,39}Ti_{0,04})O_{10}]$ ;  
 246 –  $(K_{0,44}Na_{0,04}Ca_{0,16}H_2O)(Al_{1,36}Mg_{0,29}Fe_{0,12}Fe^{3+}_{0,26})(OH)_2[(Si_{3,49}Al_{0,48}Ti_{0,03})O_{10}]$ .

Для з'ясування питання щодо генезису гідрослюд у відкладах нижньо-, верхньоворотинської, добротівської і стебницької світ ми визначили їхній вік К-Аг методом [11]. З'ясовано, що вік гідрослюд у глинистих фракціях <0,01 мм коливається від 278 до 132 млн років, середнє значення – 204 млн років, а у фракціях <0,001 змінюється в межах 223–70 млн років, середнє – 175 млн років. Оскільки вік міоценових відкладів не перевищує 25 млн років, то нема сумніву, що гідрослюди в міоценових відкладах внутрішньої зони Передкарпатського прогину, у тім числі в глинистій соленосній брекчії та калійно-магнієвих солях, теригенні.

Дуже низький вміст гідрослюди (близько 37 %) виявлено в глинистих фракціях <0,001 мм, виділених із баденських і сарматських глин зовнішньої зони Передкарпатського прогину (табл. 8).

Хімічний склад глинистих фракцій богородчанської, тираської (гіпсоангідритовий горизонт), косівської і дашавської світ дуже подібний. На підставі їхнього середнього хімічного складу обчислено кристалохімічну формулу (домішку кальциту попередньо вилучено за допомогою обчислень):



Отже, аналіз хімічного й фазового складу шаруватих силікатів флішу Карпат і різноманітних осадових порід Передкарпатського й Закарпатського прогинів свід-

чить про те, що найбільший вміст гідролюди притаманний соляним породам. Це пов'язано, головню, з трансформаційним перетворенням теригенного монтморилоніту і хлориту в гідролюду.

Таблиця 8

Хімічний склад глинистих фракцій <0,001 мм, виділених із баденських і сарматських глин зовнішньої зони Передкарпатського прогину, %

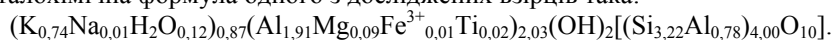
Оксид	Номер проби				Середнє значення
	319	311	317	323	
SiO <sub>2</sub>	51,84	50,44	53,58	54,14	52,50
TiO <sub>2</sub>	0,58	0,56	0,59	0,58	0,58
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,54	18,65	18,34	17,94	18,12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,81	4,48	4,00	0,25	3,13
FeO	3,03	2,08	2,01	4,66	2,94
MnO	0,06	0,07	0,03	0,04	0,05
MgO	3,21	3,56	3,13	3,03	3,23
CaO	2,98	1,93	1,42	1,76	2,02
Na <sub>2</sub> O	0,34	0,34	0,34	0,34	0,34
K <sub>2</sub> O	3,17	3,37	3,17	2,95	3,16
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	5,18	5,50	5,06	5,20	5,24
CO <sub>2</sub>	1,72	0,88	0,66	0,75	1,00
В.п.п.	6,81	8,03	7,78	8,32	7,74
Сума	100,27	99,89	100,11	99,96	100,05

Примітки: 319 – темно-сіра аргілітоподібна глина богородчанської світи, св. 674, гл. 381 м, с. Медвеже (Дрогобич); 311 – темно-сіра глина з гіпсоангідритового горизонту, св. 323, гл. 40,5 м, Калуш; 317 – темно-сіра алевритиста глина косівської світи (прутські шари), св. 674, гл. 261 м, с. Медвеже; 323 – бурувато-сіра алевритиста глина дашавської світи, св. 674, гл. ~ 105 м.

Механізм цих перетворень вивчав В. Франк-Каменецький зі співавт. [23] на підставі експериментальних досліджень за умов підвищених температури й тиску. Учені припускають, що подібні перетворення відбуваються, головню, під впливом підвищення температури, хоча зазначають про позитивний вплив на цей процес хлориду й сульфату калію.

Наші дослідження засвідчили, що вміст калію в соляних розсолах ефективно впливає на трансформаційні перетворення теригенного монтморилоніту в гідролюду навіть за порівняно низької температури – до 100 °С [7].

Важливим є питання щодо природи міжшарової води в гідролюдах. Зокрема, М. Слонімська зі співавт. [21] вивчала природу міжшарової води в гідролюдах на підставі аналізу тонкодисперсного мусковіту з гідротермально змінених порід, оскільки в осадових породах мономінеральних утворень гідролюди практично нема. За даними [21], у тонкодисперсному мусковіті (гідромусковіті) молекули води містяться в міжшарових гексагональних комірках, не зайнятих іонами калію. Кристалохімічна формула одного з досліджених взірців така:



Кількість же молекул води, потрібної для заповнення всіх вакантних місць, становить близько половини. Міжшарова вода може потрапляти в тонкодисперсний мусковіт під час його утворення або внаслідок тих чи інших обробок проби [21].

Питання про наявність оксонію в гідролюдах мало вивчене й досі дискусійне.

Зауважимо, що форми перебування молекул води в гідрослюдах значно складніші [10]. Це зумовлено також наявністю в структурі гідрослюди мікроблоків монтморилоніту, які неупорядковано перешаровані з прошарками слюди. У міжпакетному просторі монтморилоніту є обмінні катіони ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ , іноді  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ) і молекули води, які мінерал може порівняно легко вбирати або віддавати. Тому структура монтморилоніту розбухає або стискується за віссю  $C$ .

Характерною ознакою наявності монтморилонітового компонента в структурі гідрослюди є асиметрична будова її базального відбиття  $d_{001} = 10 \text{ \AA}$ , піднятого з боку малих кутів та ускладненого відбиттями  $10,4\text{--}12,0 \text{ \AA}$  (рис. 1, проба 53; рис. 2, проба 246). У мусковіті відбиття  $d_{001} = 10 \text{ \AA}$  чітке, гостре, симетричне і не ускладнене з боку малих кутів [3].

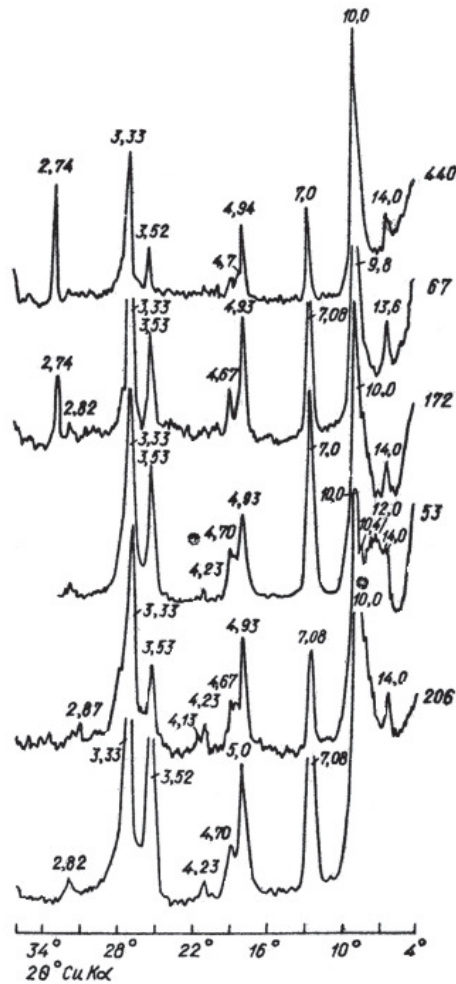


Рис. 1. Дифрактограми фракцій  $< 0,001 \text{ мм}$ , виділених із теригенних комплексів і калійних соляних порід Передкарпаття:  
440 – лангбейнітова порода; 67 – каїнітова порода; 172 – соленосна глина;  
53 – алевроліт підсоляної товщі; 206 – пісковик добротівської світи.

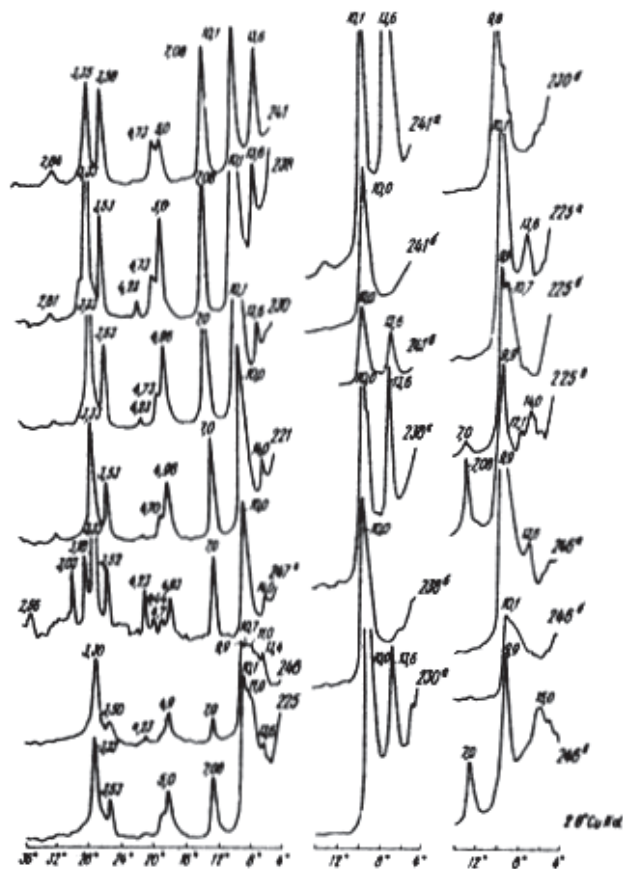


Рис. 2. Дифрактограми глинистих фракцій  $<0,001\text{ мм}$ , виділених із соляних і піщано-глинистих порід Солотвинського родовища кам'яної солі:  
*a* – фракції, прожарені за  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ; *b* – оброблені  $\text{HCl}$  (1:1); *e* – насичені етиленгліколем.  
 Назви порід, з яких виділені глинисті фракції, див. у табл. 7.

Порівнюючи форми першого базального відбиття гідрослюду у глинистих фракціях із підсоляного комплексу, глинистої соленосної брекчії та калійно-магнієвих соляних порід Передкарпаття, можна дійти висновку, що в гідрослюдах, які відклалися в морському басейні за умов прогресивного осолонення, вміст монтморилітового компонента поступово зменшувався. У зернистих же агрегатах сильвіну, каїніту, карналіту розсіяний глинистий матеріал містить уже не гідрослюду, а слюду, в якій мікроблоків монтморилоніту практично нема.

Як зазначено вище, гідрослюди в міоценових соленосних відкладах Передкарпаття здебільшого теригенні. Проте вік гідрослюди у фракціях  $<0,001\text{ мм}$  дещо нижчий (у середньому –  $175\text{ млн}$  років), ніж у фракціях  $<0,01\text{ мм}$  ( $204\text{ млн}$  років), оскільки частина гідрослюду, особливо тонкодисперсних, має трансформаційне походження. Вони утворювалися внаслідок фіксації монтморилонітом іонів калію з

висококонцентрованих розчинів солеродного басейну і перетворення монтморилоніту в гідрослюду.

Важливим є питання щодо умов утворення аутигенної гідрослюди та інших шаруватих силікатів у солеродних басейнах. Зокрема, Т. Соколова [22] зазначила, що утворення шаруватих силікатів відбувається із соляних розчинів морських басейнів, а їхній фазовий склад залежить від стадії осолонення басейну. Однак таке уявлення помилкове. Досить згадати, що в морській воді вміст кремнію становить  $3 \cdot 10^{-4}$  %, а алюмінію й заліза –  $1 \cdot 10^{-6}$  %, як і молібдену. Оскільки “будівельного матеріалу” для побудови шаруватих силікатів нема, то безпосередньо з морської води, втім числі з соляних розсолів, вони утворитися не можуть.

На наше переконання, утворення силікатів у солеродних басейнах відбувається внаслідок накладання двох процесів: гальміролізу вулканогенного (пірокластичного) матеріалу або з гідротермальних розчинів та галогенезу. Саме такі процеси відбувалися під час утворення калійних солей Солікамського та інших родовищ у Передуральському прогині, які були об’єктом досліджень Т. Соколової.

Детальніше вивчення хімічного складу і кристалохімічних особливостей гідрослюди в осадових породах стане можливим завдяки дослідженню її мономінеральних дисперсних частинок розміром  $<0,01$  мм на підставі застосування нових фізичних методів аналізу.

Актуальні й питання термінології і номенклатури тонкодисперсних слюдистих мінералів в осадових породах.

- 
1. Білоніжка П.М. Некоторые особенности минерального состава глин нижне-молассовых отложений Прикарпатья // Вопросы литологии и петрографии. 1973. Кн. 2. С. 113–120.
  2. Білоніжка П.М. О минеральном составе карбонатов и глин Солотвинского месторождения каменной соли (Закарпатье) // Вопросы геологии и геохимии галогенных отложений. Киев: Наук. думка, 1979. С. 53–61.
  3. Білоніжка П.М. Об абсолютном возрасте слюд нижних моласс Предкарпатского прогиба // Геология и геохимия горючих ископаемых. 1981. Вып. 57. С. 34–36.
  4. Білоніжка П.М. Глинистые минералы тортонских и нижнесарматских отложений Предкарпатья // Минерал. сб. 1990. № 44. Вып. 2. С. 99–104.
  5. Білоніжка П.М. Глинистые минералы и условия образования добротовских отложений Предкарпатского прогиба // Геология и геохимия горючих ископаемых. 1991. Вып. 77. С. 58–63.
  6. Білоніжка П.М. Глинистые минералы как индикаторы геологической обстановки соленакопления в Предкарпатском прогибе // Геология і геохімія горючих копалин. 1992. № 1 (78). С. 92–102.
  7. Білоніжка П.М. Трансформаційні перетворення теригенних глинистих мінералів під час галогенезу // Мінерал. зб. 1992. № 45. Вып. 2. С. 51–56.
  8. Білоніжка П.М. Типоморфізм глинистих мінералів соленосних відкладів Передкарпаття // Мінерал. зб. 1993. № 46. Вып. 1. С. 157–161.
  9. Білоніжка П.М. Глинисті мінерали-індикатори умов соленагромадження // Геология і геохімія горючих копалин. 1999. № 4. С. 142–149.

10. Білоніжка П.М. Природа міжшарової води в гідрослюдах // Мінерал. зб. 2001. № 51. Вип. 1. С. 142–148.
11. Білоніжка П.М., Костин В.А. О происхождении гидрослюд из соленосных отложений Предкарпатского прогиба по данным определения их абсолютного возраста // Геология и геохимия соленосных формаций Украины. Киев: Наук. думка, 1977. С. 53–65.
12. Білоніжка П.М., Винар О.Н., Мельников В.С. О минеральном составе глин соляных пород калийных месторождений Прикарпатья // Вопр. минералогии осадочных образований. 1966. Кн. 7. С. 147–158.
13. Габінет М.П. Постседиментационные преобразования флиша Украинских Карпат. Киев: Наук. думка, 1985.
14. Габінет М.П., Кульчицкий Я.О., Матковский О.И. Геология и полезные ископаемые Украинских Карпат. Ч. 1. Львов, 1976.
15. Гринів С.П., Корінь С.С., Білоніжка П.М. Використання глинистих мінералів і карбонатів для вияснення особливостей геологічної будови Стебницького родовища калійних солей // Геологія і геохімія горючих копалин. 1993. № 1 (82). С. 47–52.
16. Дриц В.А., Косовская А.Г. Глинистые минералы: Слюды, хлориты. М., 1996.
17. Лазаренко Є.К., Габінет М.П., Сливко О.П. Мінералогія осадочних утворень Прикарпаття. Львів, 1962.
18. Мельников В.С., Фишкин М.Ю. Характеристика некоторых гидрослюд Береговского холмогорья (Закарпатье) // Минерал. сб. 1967. № 21. Вып. 3. С. 287–292.
19. Нырков А.А. Гидрослюдам жить! Новочеркасск, 2006.
20. Нырков А.А. Про номенклатуру гидрослюд // Мінерал. журн. 2009. Т. 31. № 1. С. 100–102.
21. Слонимская М.В., Дриц В.А., Финько В.И., Салынь А.Л. Природа межслоевой воды тонкодисперсных мусковитов // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1978. № 10. С. 95–104.
22. Соколова Т.Н. Аутигенное силикатное минералообразование разных стадий осолонения. М.: Наука, 1982.
23. Франк-Каменецкий В.А., Катов Н.В., Гайло Э.Л. Трансформационные преобразования слоистых силикатов. Л.: Наука, 1983.



## HYDROMICAS IN SEDIMENTARY ROCKS OF THE CARPATHIANS REGION

**P. Bilonizhka**

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

Hydromicas from sedimentary rocks of the Carpathians region have been explored on the basis of large actual material of many scientists and own long-term mineralogical-geochemical researches analysis and generalization. Distribution and content of hydromicas in the rocks, their crystallochemical features, associations with other layered silicates, origin and postsedimentary alterations are characterized. It is found out that monomineral accumulations of hydromicas are only in hydrothermal rocks; in sedimentary ones they are absent.

By determination of hydromicas age (K-Ar method) it is set that they have a terrigenous origin mainly. Hydromicas, which appeared in the process of montmorillonite transformations, less – of kaolinite under influencing of the increased temperature and high-concentrated salt solutions, enriched the potassium ions, have an inferior value. Forming of the layered silicates, including hydromicas, in salt-bearing basins took place as a result of two processes imposition: halmyrolysis of volcanic material or due to hydrothermal solutions, and halogenesis.

*Key words:* hydromicas, Carpathians region, flysch, salt-bearing clays, chemical composition, crystallochemical formulae, layered silicates, postsedimentary alterations.

## ГИДРОСЛЮДЫ В ОСАДОЧНЫХ ПОРОДАХ КАРПАТСКОГО РЕГИОНА

**П. Билоніжка**

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

На основании анализа и обобщения большого фактического материала многих ученых и собственных многолетних минералого-геохимических исследований охарактеризовано распространение и содержание гидрослюд в осадочных породах Карпатского региона, их кристаллохимические особенности, ассоциации с другими слоистыми силикатами, происхождение и постседиментационные изменения. Выяснено, что мономинеральные скопления гидрослюд бывают только в гидротермальных образованиях, в осадочных породах их практически нет.

С помощью определения возраста гидрослюд калий-аргоновым методом установлено, что они преимущественно терригенные. Менее развиты гидрослюды, которые образовались в процессе трансформации монтмориллонита, реже – каолинита под влиянием повышенной температуры и высококонцентрированных соле-

вых растворов, обогащенных ионами калия. Формирование слоистых силикатов, в том числе гидрослюд, в солеродных бассейнах происходило в результате наложения двух процессов: гальмиролиза вулканического материала или за счет гидротермальных растворов и галогенеза.

*Ключевые слова:* гидрослюды, Карпатский регион, флиш, соленосные глины, химический состав, кристаллохимические формулы, слоистые силикаты, постседиментационные изменения.

Стаття надійшла до редколегії 24.09.2009

Прийнята до друку 30.10.2009