

УДК 550.4:552.53+553.2(477.8)

ВПЛИВ КОНТИНЕНТАЛЬНИХ ВОД НА СКЛАД МОРСЬКИХ РОЗСОЛІВ ЦЕНТРАЛЬНОЇ ЧАСТИНИ БАДЕНСЬКОГО СОЛЕРОДНОГО БАСЕЙНУ УКРАЇНСЬКОГО ПЕРЕДКАРПАТТЯ

А. Галамай

*Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України,
вул. Наукова, 3а, 79060 Львів, Україна
E-mail: halamay.an@rambler.ru*

Досліджено кам'яну сіль з центральної частини баденського соленосного басейну Українського Передкарпаття (ділянка Гринівка). Розріз соляної товщі потужністю 265 м розкритий тут свердловиною 525, з якої відібрано 22 взірці кам'яної солі. Для визначення характеру розподілу та відносної кількості в галіті кристаликів сульфату кальцію під мікроскопом вивчено понад 800 пластинок галіту, виколотих за спайністю мінералу. З'ясовано, що у дев'яти взірцях вони наявні у значній кількості й розміщені у первинних включеннях та у галіті вздовж зон росту кристалів. У 13 взірцях визначено відсотковий вміст доломіту в нерозчинному залишку солей. Ці результати зіставлені з раніше отриманими даними щодо вмісту сульфат-іона та йона магнію в розсолах первинних включень у галіті. У підсумку з'ясовано, що є залежність між хімічним складом розсолів та наявністю у взірцях седиментаційного сульфату кальцію та доломіту. Зокрема, зменшення вмісту сульфат-іона у розсолах включень корелює з наявністю значної кількості седиментаційного сульфату кальцію в галіті. Причиною цього може бути метаморфізація вод у солеродному басейні. Виконаний аналіз засвідчує певну залежність складу розсолів басейну (ділянка Гринівка) від локальних джерел надходження вод (континентальний стік). За масштабом такий вплив континентального стоку на склад морських розсолів у басейні був мінімальним.

Ключові слова: сульфати, галіт, солеродний басейн, метаморфізація, розсол, Передкарпаття.

Сьогодні зміну складу океанічної води протягом фанерозою визнають учені-“сольовики” в усьому світі. Причому більшість із них дотримується думки про глобальну закономірну еволюцію її складу безпосередньо в океані від багатого на Са до багатого на SO₄ хімічного типу в різні періоди [5, 10, 12, 13, 17]. Еволюцію складу океанічної води від хлоркальцієвого до сульфатного пов'язують головню з віковими змінами об'ємів CaCl₂ гідротерм у серединно-океанічних хребтах. Однак і досі чимало дослідників вважає, що локальні процеси безпосередньо в давніх морських солеродних басейнах або на шляху до них мали вирішальний вплив на зміну в них хімічного складу океанічної води [3, 4, 15, 16].

Для з'ясування інтенсивності впливу континентальних вод на склад морських розсолів у центральній частині баденського Передкарпатського солеродного басейну (ділянка

Гринівка) досліджено кількісний вміст седиментаційного сульфату кальцію в галіті й доломіту в нерозчинному залишку соляних взірців. Результати досліджень зіставляли з раніше отриманими даними хімічного складу розсолів первинних включень у цих же взірцях.

Хімічний склад розсолів Передкарпатського басейну (ділянка Гринівка). У баденський час у Карпатському регіоні (Передкарпаття і Закарпаття) існував єдиний солеродний мегабасейн, у межах якого виділяють низку локальних басейнів – Передкарпатський, Трансільванський, Закарпатський і Східнословачький [14]. На певних етапах окремі їхні частини або цілі басейни відділялися один від одного, проте дані палеогеографічного та палеотектонічного аналізу свідчать, що більша частина баденських солеродних басейнів регіону була слабо ізольована й у крайових їхніх частинах існували досить широкі затоки (рис. 1) [6, 7].

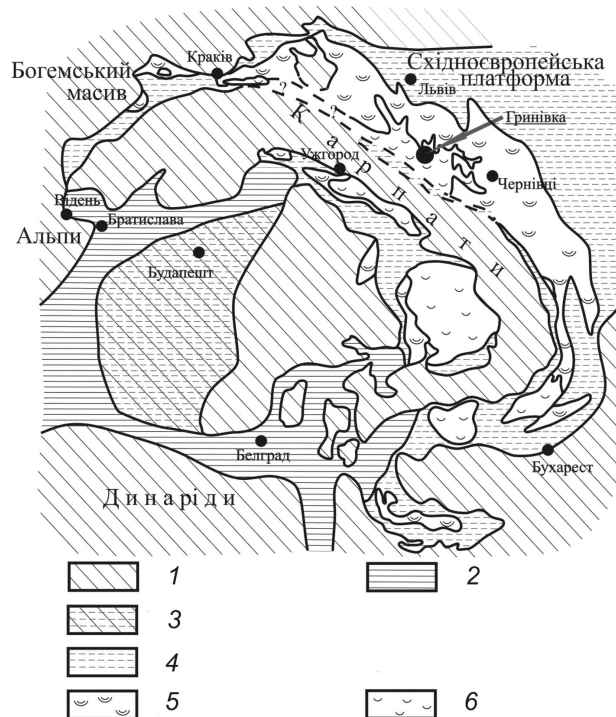


Рис. 1. Схема осадонагромадження в баденських солеродних басейнах Центрального Паратетису [7]:

1 – континентальні масиви; 2 – морські осади; 3 – перешарування морських та прісноводних осадів; 4 – осади крайових і передових фацій басейнів; 5 – сульфатні фації; 6 – соляні фації.

Раніше [2] за допомогою ультрамікрохімічного аналізу з’ясовано, що розсоли солеродного басейну на ділянці Гринівка (див. рис. 1) належали до сульфатного хімічного типу і відповідали океанічній воді баденського часу. Співвідношення між іонами у розсолах басейну протягом усього періоду соленагромадження (загальна потужність опробуваних соленосних відкладів по свердловині 525 Гринівка становить 265 м) були майже незмінними. І еліпсоподібний розподіл точок хімічного складу розсолів на діаграмі

Іенеке (рис. 2) можна було б пояснити помилкою аналітичних визначень. Крайні верхні з них мають найменший вміст сульфат-іона в розсолах, натомість крайні нижні – найвищий вміст SO_4^{2-} відносно загальної концентрації розсолів. Однак простежується певна тенденція до зниження вмісту SO_4^{2-} щодо загальної концентрації розсолів від точки 1 358 до точки 1 353 (інтервал 422–366 м, свердловина 525). Тому ми висловили припущення, що такий еліпсоподібний розподіл може бути пов'язаний з різною інтенсивністю метаморфізації вод у басейні на певних етапах його існування. Як відомо, метаморфізація розсолів у сучасних соляних озерах – доконаний факт.

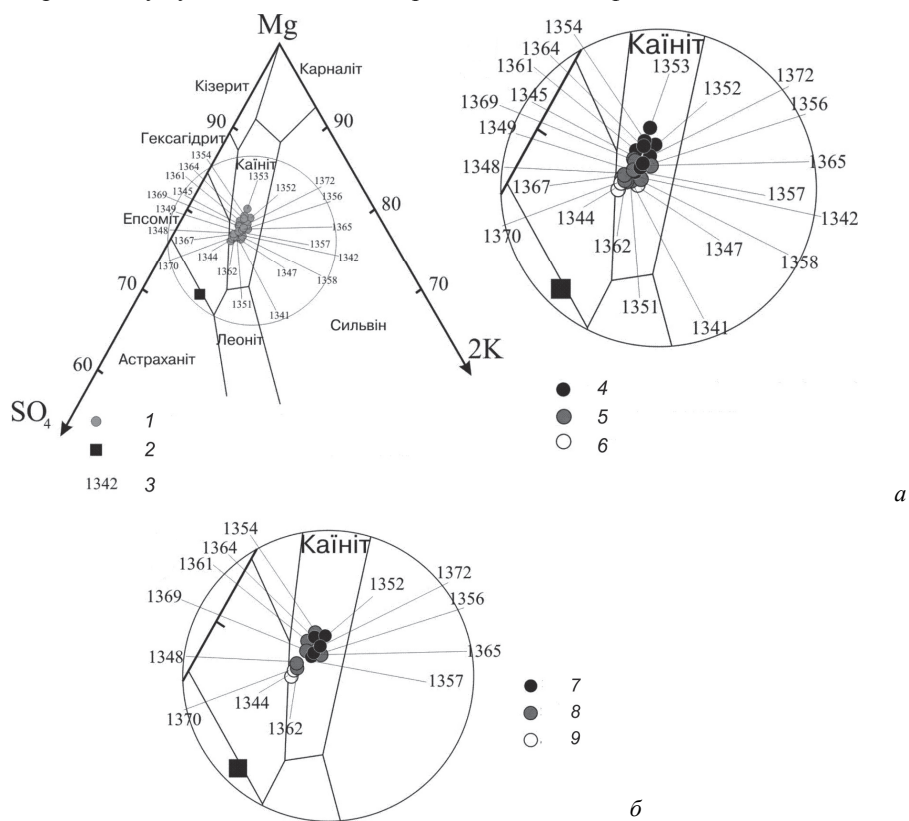


Рис. 2. Розташування точок складу розчинів включень у седиментаційному галіті на діаграмі Іенеке (для океанічної води за 25 °С); конструкція діаграми за [8]:

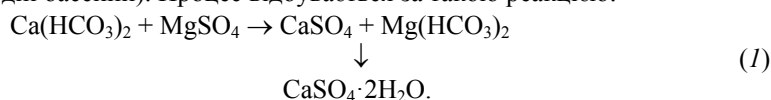
а – наявність седиментаційних кристалів сульфату кальцію в зонах росту галіту й первинних рідких включеннях у галіті (відповідно, у кожному з досліджених взірців): 1 – точки складу розсолів включень; 2 – точка складу сучасної океанічної води, згущеної до осадження галіту, за [11]; 3 – номери досліджених взірців, за [2]; *б* – вміст доломіту в алевропелітовій фракції водонерозчинного залишку кам'яної солі (відповідно, у кожному з досліджених взірців): 4 – кристалики наявні у значній кількості; 5 – поодинокі кристалики; 6 – кристаликів нема; 7 – вміст доломіту – 4,0–7,5 %; 8 – вміст доломіту – 2–4 %; 9 – доломіту нема.

Експериментальні дослідження процесів метаморфізації. У соляній геології часто використовують метод актуалізму, адже цілком очевидно, що фізико-хімічні процеси та явища, які простежують, наприклад, у Кара-Богаз-Голі та сучасних соляних озерах, були

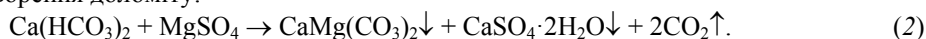
значно поширені в солеродних басейнах минулого. Польові спостереження на озерах та лабораторні досліди, що відтворюють озерні умови, дають необхідні дані для розуміння процесів у давніх солеродних басейнах.

Перші експериментальні й теоретичні дослідження впливу континентальних чинників на хімічний склад розсолів сучасних соляних озер виконали наприкінці XIX ст. проф. А. Веріго та акад. М. Курнаков. Пізніше їхнє вчення про метаморфізацію природних вод розвинули та продовжили відомі російські вчені, зокрема М. Валяшко, який запропонував розрізняти прямий (втрата розсолами SO_4^{2-} під впливом континентальних чинників) та обернений (збагачення розсолів SO_4^{2-}) напрями метаморфізації.

Для нашого конкретного випадку (сульфатний хімічний тип розсолів солеродного басейну Карпатського регіону) наведемо результати лабораторних досліджень М. Валяшка щодо процесу метаморфізації сульфатних соляних розсолів [1]. Отже, учений з'ясував, що головним агентом знесульфачення подібних розсолів є вода, яка містить бікарбонат кальцію (у цій формі головні об'єми Ca^{2+} зазнають транспортування водами і потрапляють у солеродні басейни). Процес відбувається за такою реакцією:



Одночасно з реакцією (1), проте зі значно меншою швидкістю відбувається реакція (2) – утворення доломіту:



Теоретично підраховано, що новоутворений осад має складатися з 63,5 % гіпсу і 36,5 % гідрокарбонату магнію. Однак у ході лабораторних дослідів [1] із сульфатних розсолів, насичених NaCl, у процесі їхньої метаморфізації тривалий час кристалізувався лише гіпс, а карбонати магнію утворювали пересичений розчин. Деяка підвищена кількість гіпсу (проти його теоретичного вмісту в осадах), порівняно з карбонатами магнію, засвідчує, що пересичення ними розчину повністю не ліквідоване й частина магнію міститься в розчині. Тому в дослідях М. Валяшка зі збільшенням активності реакції (1) лужність кінцевих розсолів значно зростала від досліду до досліду (з додаванням нових порцій води з бікарбонатом кальцію), а потім (після чергового впливу метаморфізуючого агента) різко знижувалася за підвищеного вмісту гідрокарбонатів магнію в осаді. Вони виділялися у вигляді дрібних, проте характерних ромбоєдрів та як об'ємиста желеподібна маса, склад якої близький до формули $2\text{MgO} \cdot \text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. З часом гідрокарбонати магнію перетворюються в нормальні карбонати магнію (наприклад, в озерному мулі).

Мікроскопічні дослідження седиментаційних структур галіту (ділянка Гринівка). Під мікроскопом ми переглянули понад 800 пластинок, виколотих за спайністю кристалів галіту (у середньому по 20–40 штук із кожного взірця), у яких були седиментаційні структури. Оскільки сульфат кальцію кристалізується одночасно з седиментацією галіту та перерозподіляється у кристалах на постседиментаційній стадії розвитку соляних відкладів, то під час аналізування даних мікроскопічного дослідження пластинок галіту необхідно було враховувати генезис цих утворень.

Кристали сульфатних мінералів у взірцях. З мінералів сульфату кальцію в рідких включеннях у галіті досліджуваних відкладів наявні гіпс, басаніт і ангідрит, які мають вигляд короткопризматичних, голчастих, пластинчастих кристалів та їхніх уламків. Во-

ни трапляються як у первинних, так і у вторинних включеннях. У седиментаційному і перекристалізованому галіті наявні численні тверді включення кристалів ангідриту найрізноманітнішої форми та розміру. Седиментаційні структури в досліджуваних кристалах галіту різного ступеня перекристалізовані й порушені тріщинами, тому вздовж залікованих мікротріщин у зональному галіті багато вторинних включень. Кристали сульфату кальцію потрапляли в них під час утворення та перенаповнення включень на постседиментаційній стадії. Тріщини часто орієнтовані під різним кутом до седиментаційної зональності, інколи виходять за межі шевронових структур у прозорий галіт.

У дев'яти взірцях (див. рис. 2, а) кристалики сульфату кальцію наявні в значній кількості й розміщені у первинних рідких включеннях, а також утворюють смуги твердих включень у галіті чітко вздовж зон його росту. Часто вони наявні лише з одного боку шеврону, який був орієнтований угору під час седиментації.

Взірці 1 352, 1 354, 1 361, 1 364 поряд зі значним вмістом седиментаційного сульфату кальцію мають значну глинистість. Теригенний глинистий матеріал у них (разом з голуватато-білими ангідритовими жовнами) міститься між окремими кристалами галіту, уздовж зон шевронів та інколи, як і седиментаційні кристалики сульфату кальцію, розміщений з одного боку шеврону. Точки складу розсолів зазначених дев'яти взірців (чорні точки на рис. 2, а) розміщені на діаграмі Іенеке у верхній і частково середній частині еліпсоподібної ділянки, а точки складу розсолів тих взірців, у яких зовсім нема седиментаційного сульфату кальцію, – у нижній її частині (білі точки на рис. 2, а).

Кристали доломіту у взірцях. Окремі взірці розчиняли у воді й так отримали нерозчинний осад, який дослідили на кількісний вміст у ньому доломіту (див. таблицю). Досліджували фракцію нерозчинного осаду розміром від 0,001 до 0,1 мм.

Відсотковий вміст доломіту в алевропелітовій фракції водонерозчинного залишку баденської кам'яної солі Передкарпатського басейну, св. 525 Гринівка (аналітик Я. Яремчук)

Номер проби	Інтервал, м	Вміст доломіту, %
1344	310,1	0
1348	330	3,6
1352	362	4,5
1354	376	1,9
1356	395–399	2,8
1357	410–411	7,5
1361	444–448	3,7
1362	454–456	3,4
1364	474	4,4
1365	480	4,8
1369	518	2,0
1370	521–528	0
1372	536	4,0

Доломіт трапляється у вигляді дрібних ромбоєдричних кристаликів та їхніх зростків. Звичайно він міститься в залікованих тріщинах у галіті, по краях кристалів галіту біля теригенного матеріалу та в самому теригенному матеріалі. У седиментаційному галіті вдалося діагностувати лише окремі добре ограничені кристалики. Чіткої залежності в розташуванні точок складу розчинів на діаграмі від відсоткового вмісту доломіту в кам'яній солі відповідних взірців не простежено (див. рис. 2, б). Хоча, як бачимо з

рис. 2, б, точки складу розсолів тих взірців, у яких нема доломіту, розташовані в нижній частині еліпсоподібної ділянки на діаграмі. У цих же взірцях нема седиментаційного сульфату кальцію (див. рис. 2, а). Отже, можна передбачати, що вплив континентальних вод у цей період існування басейну був мінімальним і, очевидно, це стало причиною дещо вищого вмісту сульфат-іона в розсолах басейну, однак не призвело до зростання в них вмісту Mg^{2+} . Водночас розташування точок складу розсолів взірців 1 357 і 1 365 (зі значним вмістом седиментаційного сульфату кальцію) не у верхній, а в центральній частині еліпсоподібної ділянки (див. рис. 2, а) може бути пов'язане з високим вмістом доломіту в нерозчинному залишку цих соляних взірців (відповідно, 7,5 і 4,8 %).

Отже, виконаний аналіз засвідчує певну залежність складу розсолів у солеродному басейні (ділянка Гринівка) від локальних джерел надходження вод. Однак такий вплив був мінімальним. Це доводять і результати раніше виконаних досліджень [9] баденських морських солеродних басейнів Карпатського регіону (до системи цих басейнів, що час від часу сполучалися між собою, входила й досліджена ділянка) – незалежно від розміру басейнів співвідношення між головними йонами в седиментаційних розсолах було близьким. На наш погляд, головна відмінність сучасних континентальних басейнів соленагромадження від баденських морських басейнів вивченого регіону полягає в різко відмінних обсягах соленагромадження і розмірах солеродних водойм. Об'єми морських розсолів у солеродних басейнах регіону були достатньо значні порівняно з тими, які надходили з континенту, а тому розсоли з континенту слабо вплинули на їхній склад.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Валяшко М. Г. Метаморфизация насыщенных сульфатных растворов бикарбонатом кальция / М. Г. Валяшко, Г. К. Пельш // Тр. ВНИИГ. – 1952. – Вып. 23. – С. 177–200.
2. Галамай А. Р. Фізико-хімічні умови осадження та постседиментаційної перекристалізації баденських солей Українського Передкарпаття на ділянці Гринівка (за рідкими включеннями у галіті) / А. Р. Галамай // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2010. – № 2 – С. 64–77.
3. Гончаренко О. П. Закономерности формирования отложений заключительных стадий галогенеза в пермских солеродных бассейнах : Автореф. дисс. ... д-ра геол.-мин. наук : 25.00.11 – Геология, поиски и разведка твердых полезных ископаемых, минерагения / О. П. Гончаренко. – Саратов, 2004. – 17 с.
4. Жарков М. А. Проблемы эволюции эвапоритового осадконакопления / М. А. Жарков // Осадочные формации и условия их образования. – Новосибирск, 1984. – С. 3–13.
5. Ковалевич В. М. Галогенез и химическая эволюция океана в фанерозое / В. М. Ковалевич. – Киев : Наук. думка, 1990. – 152 с.
6. Корневский С. М. Миоценовые галогенные формации предгорий Карпат / С. М. Корневский, В. М. Захарова, В. А. Шамахов. – Л. : Недра, 1977. – 248 с.
7. Хрущов Д. П. Литология и геохимия галогенных формаций Предкарпатского прогиба / Д. П. Хрущов. – Киев : Наук. думка, 1980. – 316 с.
8. Eugster N. P. Mineral equilibria in the six-component seawater system, Na-K-Mg-Ca-SO₄-Cl-H₂O, at 25 °C / N. P. Eugster, C. E. Harvie, J. H. Weare // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1980. – Vol. 44, N 9. – P. 1335–1347.

9. Galamay A. R. Skład chemiczny badeńskich solanek z pierwotnych ciekłych inkluzji w halicie, basen Zakarpacki (Ukraina) / A. R. Galamay, K. Bukowski // *Geologia*. – 2011. – Vol. 37, N 2. – S. 245–267.
10. Horita J. Chemical evolution of seawater during the Phanerozoic: Implications from the record of marine evaporites / J. Horita, H. Zimmermann, H. D. Holland // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2002. – Vol. 66. – P. 3733–3756.
11. McCaffrey M. A. The evaporation path of seawater and the co-precipitation of Br and K with halite / M. A. McCaffrey, B. Lazar, H. D. Holland // *J. Sediment. Petrol.* – 1987. – Vol. 57, N 5. – P. 928–937.
12. Oscillations in Phanerozoic seawater chemistry: Evidence from fluid inclusions / T. K. Lowenstein, M. N. Timofeeff, S. T. Brennan [et al.] // *Science*. – 2001. – Vol. 294. – P. 1086–1088.
13. Secular variation in seawater chemistry and the origin of calcium chloride basinal brines / T. K. Lowenstein, L. A. Hardie, M. N. Timofeeff, R. V. Demicco // *Geology*. – 2003. – Vol. 31. – P. 857–860.
14. Sonnenfeld P. The Environment of Miocene Salt Basins in Cis- and Transcarpathia / P. Sonnenfeld // *Slovak Geol. Mag.* – 1997. – Vol. 3, N 2. – P. 83–90.
15. The importance of recycling processes in the Middle Miocene Badenian evaporite basin (Carpathian foredeep): palaeoenvironmental implications / C. I. Cendón, T. M. Peryt, C. Ayora, J. J. Pueyo and C. Taberner // *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* – 2004. – Vol. 212. – P. 141–158.
16. The Messinian salt of the Mediterranean: geochemical study of the salt from the Central Sicily Basin and comparison with the Lorca Basin (Spain) / J. Garcia-Veigas, F. Orti, L. Rosell [et al.] // *Bull. Soc. geol. France*. – 1995. – Vol. 166, N 6. – P. 699–710.
17. Zimmermann H. Tertiary seawater chemistry – implications from primary fluid inclusions in marine halite / H. Zimmermann // *Amer. J. Sci.* – 2000. – Vol. 3 000. – P. 3–45.

*Стаття: надійшла до редакції 15.05.2012
прийнята до друку 29.05.2012*

INFLUENCE OF CONTINENTAL RUN-OFF ON COMPOSITION OF MARINE BRINES OF BADENIAN SALT BASIN CENTRAL PART (UKRAINIAN FORE-CARPATHIANS)

A. Halamay

*Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NASU,
3a, Naukova St., 79060 Lviv, Ukraine
E-mail: halamay.an@rambler.ru*

Rock-salt of the central part of the Badenian salt basin of Ukrainian Fore-Carpathians (Hrynivka area) has been investigated. Salt deposit profile by thickness of 256 m has been exposed here by the borehole 525, from which 22 samples of rock-salt have been selected. With the purpose of establishment of distribution character and relative amount of calcium sulphate crystals in halite more than 800 plates of halite have been studied microscopically. It has been set that

in 9 samples calcium sulphate crystals are present in significant amount, they are located in the primary inclusions and along growth zones of halite crystals. In addition dolomite was determined in the water-insoluble residue of salts (in 13 samples). These results were compared to our previous data on SO_4^{2-} and Mg^{2+} relative contents in brines of primary halite inclusions. It was determined that dependence between chemical composition of brines and presence of sedimentation calcium sulphate and dolomite in the samples exists. In particular the reduction of SO_4^{2-} content in brine inclusions correlates with the presence of sedimentation calcium sulphate in halite. The possible reason for it is the water metamorphization in salt basin. In-depth analysis shows certain dependence of brines composition in salt basin (Hrynivka area) from the local (continental inflow) sources of waters receipt. A scale of influence of continental run-off of marine brines composition in the basin was minimal.

Key words: sulphates, halite, salt basin, metamorphization, brine, Fore-Carpathians.

ВЛИЯНИЕ КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ ВОД НА СОСТАВ МОРСКИХ РАССОЛОВ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ БАДЕНСКОГО СОЛЕРОДНОГО БАССЕЙНА УКРАИНСКОГО ПРЕДКАРПАТЬЯ

А. Галамай

*Институт геологии и геохимии горючих ископаемых НАН Украины,
ул. Научная, 3а, 79060 Львов, Украина
E-mail: halamay.an@rambler.ru*

Исследовано каменную соль центральной части баденского соленосного бассейна Украинского Предкарпатья (участок Грынивка). Разрез соляной толщи мощностью 256 м раскрыт здесь скважиной 525, из которой отобрано 22 образца каменной соли. С целью выяснения характера распределения и относительного количества в галите кристаллов сульфата кальция под микроскопом изучено более 800 пластинок галита, выколотых по спайности минерала. Оказалось, что в девяти образцах они присутствуют в значительном количестве и размещены в первичных включениях и в галите вдоль зон роста кристаллов. Кроме того, в 13 образцах в нерастворимом остатке определён доломит. Эти результаты сопоставлено с ранее полученными данными относительного содержания сульфат-иона и иона магния в рассолах первичных включений в галите. В результате выяснено, что существует зависимость между химическим составом рассолов и наличием в образцах седиментационного сульфата кальция и доломита. В частности, уменьшение содержания сульфат-иона в рассолах включений коррелирует с наличием значительного количества седиментационного сульфата кальция в галите. Причиной этого может быть метаморфизация вод в солеродном бассейне. Проведенный анализ показывает определенную зависимость состава рассолов бассейна (участок Грынивка) от локальных источников поступления вод (континентальный сток). Масштаб влияния континентального стока на состав морских рассолов в бассейне был минимальным.

Ключевые слова: сульфаты, галит, солеродный бассейн, метаморфизация, рассол, Предкарпатье.