

УДК 550.4:552.53+553.2(477.5)

## ТЕРМОБАРОГЕОХІМІЧНІ УМОВИ ФОРМУВАННЯ ГАЛОГЕННИХ ВІДКЛАДІВ (НИЖНЬОПЕРМСЬКИЙ СОЛІКАМСЬКИЙ БАСЕЙН)

Д. Сидор

*Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України,  
вул. Наукова, 3а, 79060 м. Львів, Україна  
E-mail: igggk@mail.lviv.ua*

На підставі термобарогеохімічних досліджень отримано конкретні дані про фізико-хімічні умови формування солей нижньопермського Солікамського басейну в Передуральському прогині (Верхньокамське родовище калійно-магнієвих солей). З'ясовано, що галогенна седиментація відбувалася за умов домінування морських вод, близьких за складом до сучасної океанічної води (згущеної до відповідного ступеня), з дещо зниженим вмістом іона  $\text{SO}_4^{2-}$  (до 5 г/л). У процесі соленагромадження послідовне концентрування розчинів привело до повного їх знесульфачення, збільшення вмісту калію до 33 г/л і магнію до 103 г/л, що завершилось утворенням потужної товщі калійних солей хлоридного складу. Постседиментаційні перетворення калійної товщі відбувались за підвищеної температури (30–92 °С, середнє значення – 53 °С), тиску до 20 МПа, під впливом похованих метаморфізованих розчинів, насичених азотом, метаном,  $\text{CO}_2$  і воднем. Зони інтенсивної перекристалізації порід (тектонічних дислокацій, “збіднення”, “геофізичних аномалій”) вирізняються більшим ступенем перекристалізації солей завдяки підвищеним температурі й тиску. Критерієм діагностики таких зон можуть бути знахідки в перекристалізованому галіті включень з вуглеводнями.

*Ключові слова:* галогенні відклади, галіт, сильвін, карналіт, включення, термобарогеохімія, перм, Верхньокамське родовище калійно-магнієвих солей, Передуральський прогин.

Першу генетичну класифікацію включень у мінералах соленосних відкладів розробив О. Петриченко [17], узявши за основу генетичні класифікації [4, 7, 16, 20]. Згідно з цією класифікацією, усі включення в соляних мінералах, які є реліктами мінералоутворювального середовища, захопленими в макродефектах їхньої структури, поділяють на первинні (аутигенні та ксеногенні) і вторинні. Аутигенні первинні включення звичайно представлені водними розчинами. Ксеногенні можуть бути досить різноманітними: теригенний матеріал, кристалики ангідриту, гіпсу, доломіту, кальциту, кварцу, а також нафта, озокерит, сірка та ін. Усі вторинні включення в мінералах соляних порід ксеногенні. Постседиментаційними є первинні включення у перекристалізованому галіті та вторинні включення, які виникають під час перекристалізації соляних мінералів.

У термобарогеохімічній школі деякий час домінувала думка про недоцільність використання включень у мінералах галогенних відкладів для з'ясування геохімічних умов мінералоутворення. Зокрема, застереження викликала герметичність і зональність включень [3, 5]. Однак дослідження морфології, характеру розміщення, фазового співвідно-

шення, послідовності та умов утворення включень у мінералах галогенних порід низки соленосних басейнів, які ґрунтовно розроблені й висвітлені в літературі [10–13, 17, 18, 23], довели, що за термобарогеохімічними дослідженнями включень можна визначити хімічний тип і склад розсолів давніх евапоритів, фізико-хімічні умови седиментації й перекристалізації солей, термодинамічні параметри діа- та епігенезу евапоритів.

За виконаними термобарогеохімічними дослідженнями включень уперше детально реконструйовано еволюцію хімічного складу розсолів та механізм кристалізації солей Солікамського басейну, який є зразком реалізації фізико-хімічної теорії кристалізації солей в евапоритових басейнах, оскільки для розрізу відкладів на родовищі характерні розвиток повного циклу соленагромадження, чітка стратиграфічна будова, добра збереженість первинно-седиментаційних форм галіту, а послідовність нашарування кам'яної солі, сильвінітів і карналітових порід відповідає порядку осадження легкорозчинних солей у ході випаровування морської води, близької за складом до сучасної. З'ясовано, що морська (океанічна) вода в кунгурський час ранньої пермі за складом належала до сульфатного хімічного типу, як і сучасна морська вода, а відрізнялася від неї суттєво зниженим вмістом іона  $\text{SO}_4^{2-}$ . Відтворено загальну картину й деталі зміни температурних умов перекристалізації солей у нормальному вертикальному розрізі родовища та визначено склад похованих мінералоутворювальних розсолів, розчинених у них газів і тиск; виявлено специфіку фізико-хімічних умов перекристалізації солей у зонах інтенсивної перекристалізації порід.

**Геологічна позиція.** Верхньокамське родовище калійно-магнієвих солей приурочене до центральної частини Солікамської западини Передуральського прогину і представлене потужною (до 800 м) соленосною серією з багатошаровим покладом (до 90 м) калійних солей у її верхній частині. Соленосні утворення Солікамського басейну виділені в об'ємі іренського горизонту, входять до складу березниківської світи, яка належить до кунгурського ярусу нижньої пермі. Світу складають такі товщі (знизу вгору): глинисто-карбонатна сульфатно-соляна, підстильна кам'яної солі, калійних солей, покривної кам'яної солі [6]. Калійна зона, що підстелена товщею кам'яної солі потужністю до 400 м, розділена на два горизонти (або пачки): нижній – сильвінітовий, верхній – сильвініт-карналітовий, і складена серією продуктивних пластів, які перешаровані з пластами кам'яної солі.

**Включення у мінералах солей.** Під час кристалізації мінералів галогенних відкладів з високомінералізованих розчинів на поверхні й у придонних шарах розсолів, а також у разі їхньої перекристалізації виникають різні типи включень певного хімічного і фазового складу. Кожна стадія мінералоутворення супроводжується появою певної групи включень. Для з'ясування умов формування відкладів найцікавіші первинні аутигенні включення, які дають інформацію про фізико-хімічні параметри середовища мінералоутворення.

*Включення у галіті.* Найінформативнішими є включення у двох головних генетичних різновидах галіту досліджуваних відкладів – седиментаційному і перекристалізованому. Скелетно-зональні утворення седиментаційного галіту збереглися у річних і сезонних шарах кам'яної солі. За морфологією реліктів, утворених зональними включеннями, виділяють такі їхні різновиди – “ялинки” (перистий, або шевроновий галіт) і скелетні кубічні кристали (галіт висолювання). Механізм кристалізації аналогічних структур галіту детально досліджений [1, 22, 25, 26].

Перистий галіт поширений більше, його чітко діагностують у взірцях або стінках гірничих виробок як матові (білі) плями у прозорих кристалах. Включення в ньому виникають під час інтенсивного росту кристала на дні басейну. Їхнє утворення зумовлене нерівномірною кристалізацією мінералу внаслідок зміни температури протягом доби, що приводить до утворення чіткої ритмічної зональності. Ритм складається із зони з рідкими включеннями (денна кристалізація) і зони водяно-прозорого галіту (нічна кристалізація) (рис. 1). Зональність зумовлена наявністю рідких включень, які розміщені в мінералі паралельно до граней росту кристала (тому вона чітко фіксована лише в площинах, перпендикулярних до граней). О. Петриченко [17] зазначив, що зональність з погано вираженими ритмами свідчить про порівняно рівномірне випаровування в басейні, без різких температурних перепадів. У разі доростання перистого галіту водяно-прозорим різновидом за придонних умов утворюються азональні рідкі включення. Форма їх здебільшого неправильна, хоча й наближається до кубічної.

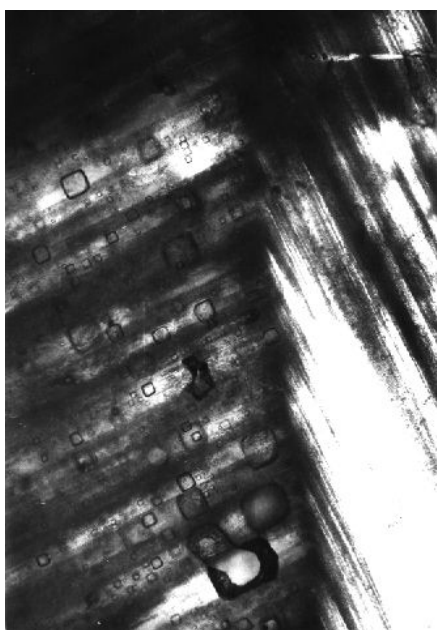


Рис. 1. Зональна структура “ялинок” асиметричної будови в зернах седиментаційного галіту. Підстильна кам’яна сіль (св. 799<sup>а</sup>, гл. 474 м),  $\times 60$ .

Розмір “ялинок” уздовж їхніх осей досягає кількох сантиметрів, хоча найбільше поширені шеврони розміром 1,0–1,5 см (див. рис. 1). Розмір включень становить від часток мікрона до 200 мкм. Форма включень – від’ємні кубічні кристали. Включення однофазові, рідкі (рис. 2) і двофазові, рідкі з твердою фазою (рис. 3).

Поява твердої фази пов’язана зі зниженням температури щодо тої (підвищеної), яка була під час кристалізації мінералу-господаря (галіту). Тверда фаза представлена кристаликом-в’язнем сильвіну або карналіту. Наявність таких двофазових включень характерна для калійної частини родовища.

У вертикальному розрізі річних шарів “ялинок” орієнтовані субпаралельно й напрямлені вершинами вверх (рис. 4). На верхніх гранях таких зональних кристалів іноді є присипки теригенного матеріалу і кристалів ангідриту. Серед різноманіття шевронових структур, які відрізняються як за розміром власне структури, так і за характером зональності, порівняно зрідка трапляються структури, у яких зафіксовані моменти розчинення кристалів і наступного їх доростання в тому ж напрямі (рис. 5). Усе це свідчить про седиментаційний генезис галіту.

Механізм кристалізації галіту детально досліджений М. Валяшом [1, 2] і Л. Делвігом [25]. Як відомо, зароджуючись на поверхні розсолів під впливом випаровування, кристалики галіту утворюють пірамідальні “човники” розміром у перерізі 2–3 мм, іноді до кількох сантиметрів. Якщо після осідання на дно басейну “човники” продовжують скелетний ріст, то, відповідно до принципу геометричного відбору, утворюється крупнозерниста периста сіль, зерна якої мають структуру “ялинок”. Їхнє утворення зумовлене нанизуванням нових зон росту галіту на одну із потрійних осей його кристалів, на-

прямлени вверх [23]. Захоплені в процесі росту кристалів уздовж потрійної осі включення й утворюють рисунок ялинки. “Човників” і “лійок” у досліджуваній нами частині розрізу родовища не виявлено.

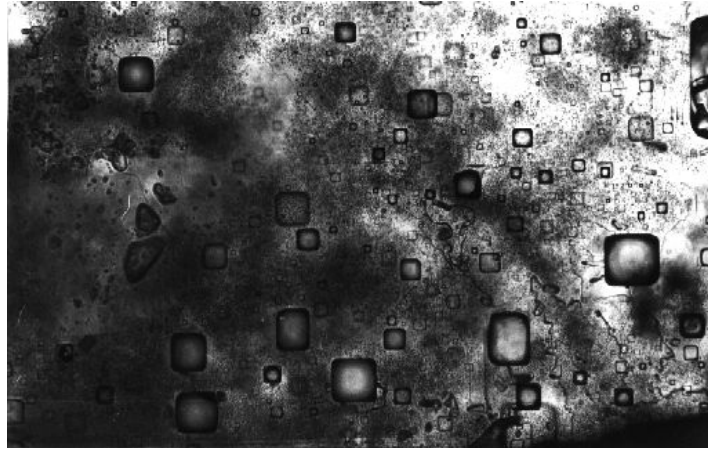


Рис. 2. Фрагмент будови седиментаційного галіту. Включення однофазові рідкі. Підстильна кам'яна сіль (св. 1 027, гл. 388 м),  $\times 60$ .

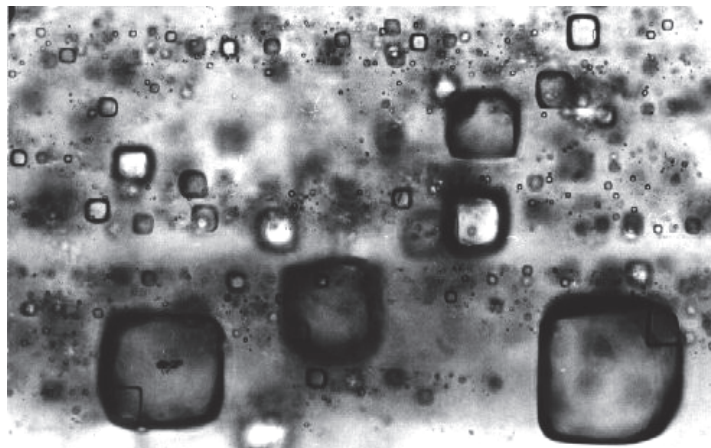


Рис. 3. Двофазові включення з кристалом-в'язнем сильвіну в зональному галіті. Пласт Кр. III (БКРУ-1, квершлаг 2),  $\times 100$ .

Галіт висолювання (кубічні “horper”-кристали) є ще однією формою скелетного седиментаційного галіту, яка утворюється на високих стадіях згущення розсолів унаслідок процесів висолювання під час змішування їхніх придонних і поверхневих шарів різної концентрації і складу [21, 22]. На межі змішування розсолів зароджуються скелетні кристали галіту кубічної форми. Такі скелетні кубічні зародки розміром до 3 мм поширені в калійній частині розрізу родовища (рис. 6). Включення в них однофазові, рідкі, форма близька до кубічної, розмір значно менший, ніж у перистому галіті.

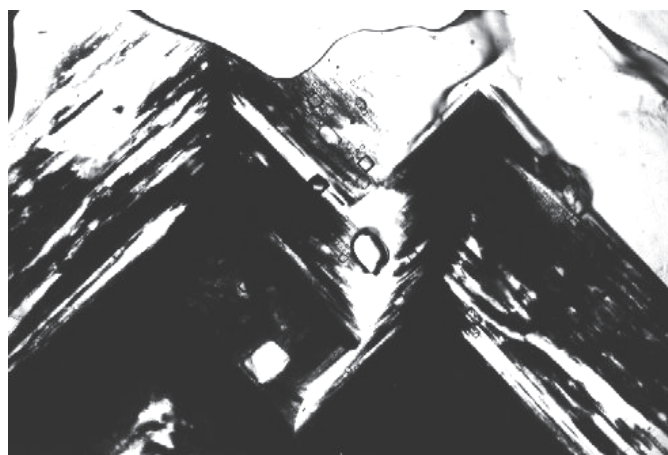


Рис. 4. Зональні структури “ялинок”, осі яких орієнтовані паралельно і напрямлені вершинами вверху по розрізу соляної товщі. Підстильна кам’яна сіль (св. 1 027, гл. 370 м),  $\times 15$ .



Рис. 5. Зональний кристал галіту, у будові якого зафіксовано два етапи розмивання (позначені стрілками). Надалі кристал ріс уздовж цієї ж осі шеврону.  
Пласт Кр. II (св. 1 027, гл. 312,4 м),  $\times 50$ .

Перекристалізований галіт за низкою ознак відрізняється від седиментаційного. Це, зазвичай, водяно-прозорий галіт, що формує периферійні частини зерен, у центрі яких містяться седиментаційні релікти, або гніздові й лінзоподібні утворення у пластах кам’яної солі. Велика різноманітність за формою, розміром і агрегатним станом включень у перекристалізованому галіті (одно-, дво-, три- і багатофазові) фіксує широту фізико-хімічних умов перекристалізації.

Найінформативнішими включеннями, що відображають перекристалізацію солей за умов підвищених тиску й температури, є двофазові рідкі включення з кристаликами-в'язнями сильвіну (рис. 7) або карналіту (рис. 8) і трифазові рідкі включення з кристаликами-в'язнями сильвіну або карналіту і мікрокраплинами ("кульками") вуглеводнів чи бітумоїдів (рис. 9).

Дво- і трифазові включення простежуються в перекристалізованому галіті порівняно зрідка і трапляються поодинокі. Частіше (густіше) ці включення поширені на периферії зональних седиментаційних реліктів – у водяно-прозорій частині зерен галіту. Форма включень наближається до кубічної, часто буває неправильною. Розмір їх більший, ніж включень у седиментаційному галіті, досягає в перерізі 300 мкм, іноді 1–2 мм. В обох типах включень рідка фаза (розсіл) становить близько 90–95 % об'єму вакуолі. Кристалики-в'язні сильвіну й карналіту у включеннях мають ідіоморфне огранювання. Кристалики сильвіну у включеннях є в галіті з сильвінітової зони, а карналіту – у галіті з сильвініт-карналітової зони. Іноді на межі зонального й водяно-прозорого галіту наявні великі включення неправильної форми з кристаликами-супутниками ангідриту.

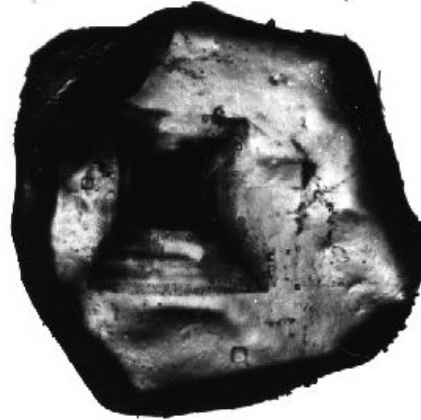


Рис. 6. Релікт скелетного кубічного зародка в галіті висолування. Пласт 3 (св. 224-с, гл. 353,3 м),  $\times 20$ .



Рис. 7. Двофазове включення у перекристалізованому галіті з кристаликом-в'язнем сильвіну. Пласт Б (БКПРУ-2, східна панель 6),  $\times 150$ .

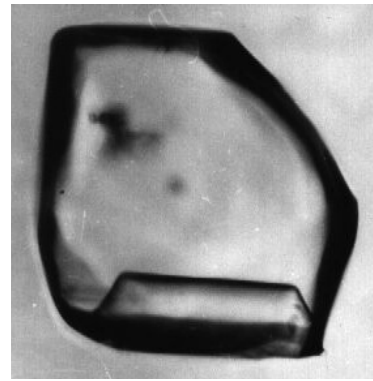


Рис. 8. Двофазове включення у перекристалізованому галіті з кристаликом-в'язнем карналіту. Пласт Ж-3 (св. 143-г, гл. 392 м),  $\times 150$ .

Мікрокраплини вуглеводнів (рис. 10, 11) у трифазових включеннях мають забарвлення від ясно-жовтого до бурого й чорного. Під час нагрівання трифазових включень до 120 °С з краплинами вуглеводнів ніяких змін не відбувається. Очевидно, вуглеводні у включеннях є ксеногенною речовиною. На поверхні деяких мікрокраплин вуглеводнів видно парафіноподібну шкірочку, яка покрита тріщинами, подібними на тріщини всихання.



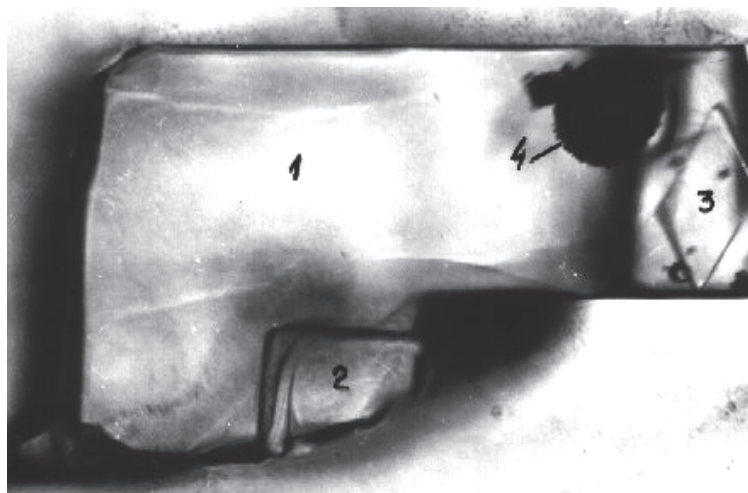


Рис. 9. Багатофазове включення у перекристалізованому галіті.  
Пласт Б (СКРУ-2, північно-західна панель 3, горизонт 143 м, камера 79),  $\times 80$ :  
1 – розсіл; 2 – кристалик-в'язень сільвіну; 3 – ксеногенний кристалик ангідриту; 4 – мікрокраплина вуглеводнів у парафіноподібній оболонці.



Рис. 10. Численні кулькоподібні утворення вуглеводнів у включенні галіту. Пласт Б (св. 200-с, гл. 327,6 м),  $\times 100$ .

Розчини описаних дво- і трифазових включень насичені газами. Особливо висока газонасиченість характерна для трифазових включень (з кульками вуглеводнів). Її фіксують за “закипанням” розчинів у разі розкриття включень. Деколи у перекристалізованому галіті трапляються газово-рідкі включення (рис. 12), у випадку розкриття яких газова фаза значно збільшується в об’ємі.

Для двофазових включень (рідких з твердою фазою) характерно повсюдне поширення в межах калійної зони родовища, а трифазові наявні головню в зонах “збіднення” (галітизація сільвінітів) і тектонічних дислокацій.

Загалом у галіті родовища виділяють такі типи включень, як одно- і двофазові в седиментаційному галіті та дво- і трифазові в перекристалізованому галіті, що і стали основою наших досліджень.

*Включення в мінералах калійних солей.* Термобарогеохімічні дослідження сільвіну та карналіту засвідчують, що включення в цих мінералах [12, 17] є порівняно малоінформативними щодо фізико-хімічних умов формування солей. Очевидно, це зумовлено тим, що за умов літифікації осадів, підвищення температури й тиску ці мінерали порівняно легше перекристалізуються, ніж галіт.

У будь-якому випадку первинно-седиментаційні утворення цих мінералів у відкладах солей не поширені. У них не виявлено також упевнено діагностованих сингенетичних включень, які можна було б використовувати для з’ясування температурних умов перекристалізації солей.



Рис. 11. Включення з аномально великою (щодо об'єму включення) вуглеводневою фазою.  
Пласт В (БКЗ-4, блок 1, камера 27),  $\times 30$ .

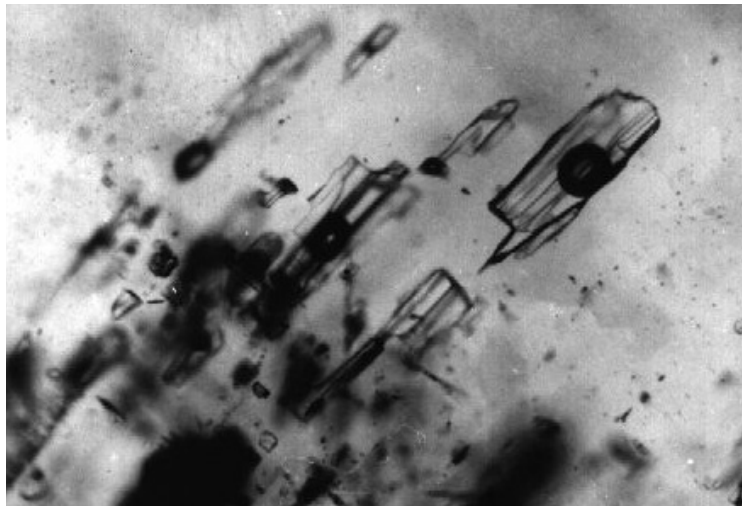


Рис. 12. Великі газово-рідкі включення видовженої форми у перекристалізованому галіті.  
Пласт Б (БКЗ-4, південно-східна панель 1, західний блок 5),  $\times 50$ .

Як поодинокий випадок, у зернах прозорого сильвіну ми виявили релікти зональної будови, подібні на структури седиментаційної “ялинки” в галіті, утворені однофазовими включеннями, і фрагменти зональної будови, утворені одно- і двофазовими включеннями (рис. 13). Подібні ділянки з зональним сильвіном, виповнені газово-рідкими включеннями, виявив О. Петриченко [17] на Старобинському родовищі. Форма і морфологія зональних утворень у сильвіні не дає змоги зробити однозначний висновок про стадію їхнього формування (седиментація, діагенез чи катагенез). Водночас у багатьох окремо розташованих рідких включеннях у сильвіні (не пов'язаних із зональністю) фіксують підвищений тиск, що свідчить про їхнє післяседиментаційне утворення.



Зазначимо, що однофазові рідкі включення у сильвіні взагалі дуже рідкісні. Як виняток, їх виявив О. Петриченко [17] у водяно-прозорому сильвіні зі Стебницького родовища, а ми вперше відшукали в зернах сильвіну із зернистих сильвін-галітових порід на Верхньокамському родовищі. За формою і розміром ці включення (рис. 14) подібні до описаних вище включень у перекристалізованому галіті.

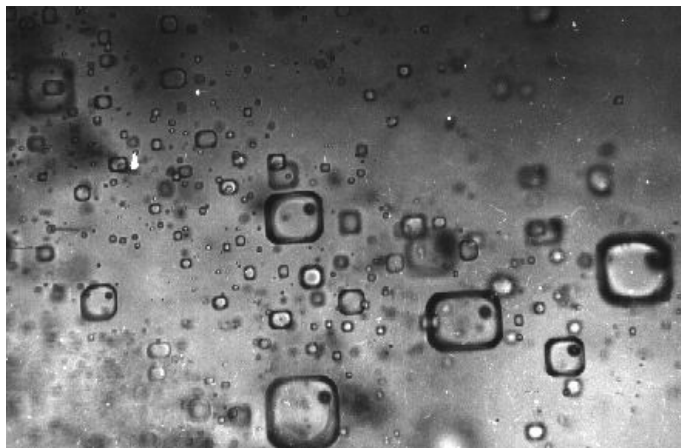


Рис. 13. Газово-рідкі включення у зональному релікті в сильвіні. Розмір включень досягає 80 мкм у перерізі. Пласт Кр. II (св. 1 034, гл. 245,8 м),  $\times 150$ .

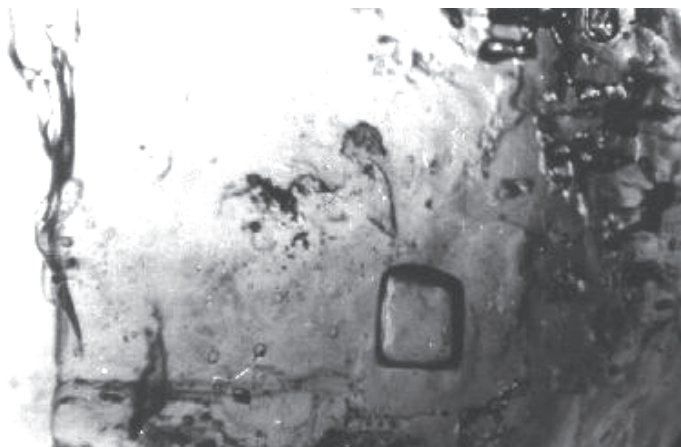


Рис. 14. Велике однофазове рідке включення у зерні сильвіну. Розмір включення у перерізі – 0,5 мм. Пласт Кр. II (св. 1 034, гл. 245,8 м),  $\times 30$ .

Білий сильвін насичений твердими й газовими включеннями, які розсіяні по всьому об'єму кристала і, по суті, створюють біле забарвлення мінералу (рис. 15). Розміщення цих включень в об'ємі мінералу-господаря (сильвіну) нерівномірне, плямисте. У прозорих ділянках (плямах) концентруються включення, більші за розміром, проте кількість їх в одиниці об'єму значно менша. Тверді включення – це кристали галіту овальної, кубічної або видовженої форми, розмір яких становить від часток мікрона до часток

міліметра. Газові включення, зазвичай, приблизно такого ж розміру, кубічної або близької до неї форми (рис. 16). Характерною особливістю газових включень є дуже високий тиск, що досягає перших десятків мегапаскалів. Результати визначення цього тиску дають змогу оцінити його в момент кристалізації мінералу за умов глибоко похованого покладу. Досить часто у прозорих ділянках (плямах) у білому силвіні трапляються трифазові включення – рідкі з газовим пухирцем і ксеногенним кристаликом галіту (рис. 17). Співвідношення фаз у цих включеннях дуже різноманітне, однак звичайно переважає рідка фаза. Тиск усередині включень підвищений. Під час нагрівання вони не гомогенізуються, і природу їхнього утворення не розшифровано. Іноді в білому силвіні наявні багатофазові включення, у яких, крім водного розчину, є ще зріджений  $\text{CO}_2$ , газова фаза і ксеногенний кристалик галіту (рис. 18). В окремих кристалах силвіну ми виявили дрібні тверді включення піриту з розводами навколо них.

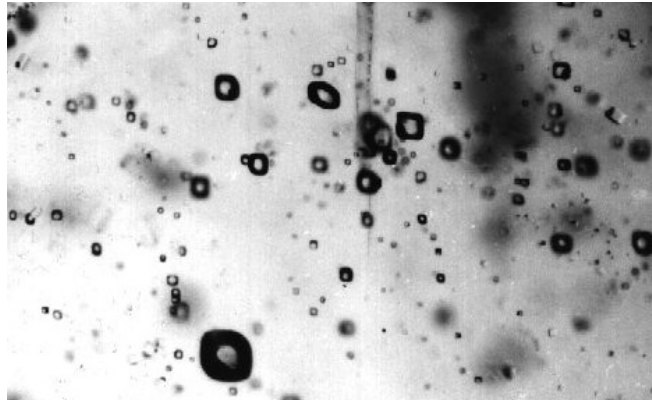


Рис. 15. Характер розподілу твердих і газових включень у білому силвіні. Пласт Е–Ж (св. 200-с, гл. 375 м),  $\times 100$ .

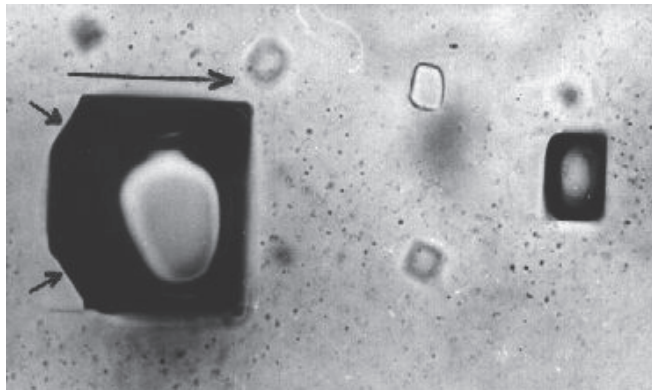


Рис. 16. Великі газові включення, форма яких близька до кубічної, з елементами граней кубооктаедра у більшому включенні. Впритул до більшого включення з його лівого боку видно ділянку прозорого силвіну, очищену від дрібних ксеногенних частинок (показана короткими стрілками), що свідчить про міграцію включення під впливом термічного градієнта в напрямі, показаному довгою стрілкою. Пласт Е–Ж (св. 200-с, гл. 374,1 м),  $\times 100$ .

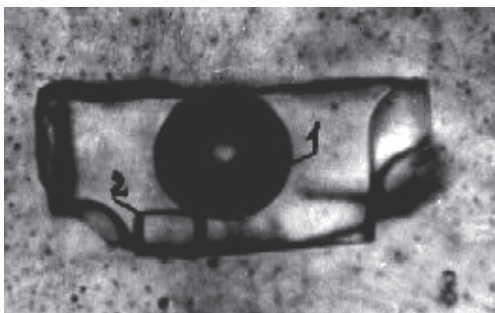


Рис. 17. Трифазове включення (рідке з газовим пухирцем (1) і кристаликом-супутником галіту (2)) у білому сильвіні. Пласт Е-Ж (св. 1 034, гл. 190,6 м),  $\times 160$ .

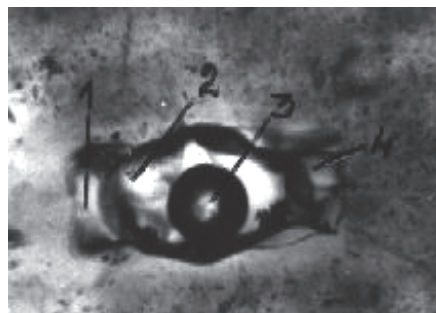


Рис. 18. Багатофазове включення у білому сильвіні. Пласт Б (СКРУ-1),  $\times 150$ :  
1 – розсіл; 2 – зріджений двооксид вуглецю; 3 – газ; 4 – галіт.

У прозорих і ясно-забарвлених різновидах карналіту досить зрідка трапляються великі тверді й газові включення. Приуроченості їх до зон росту не виявлено, тому природу захоплення включень також однозначно не з'ясовано. Тверді включення представлені, головнo, галітом, їхній розмір досягає декількох міліметрів, форма переважно близька до кубічної. Газові включення (рис. 19) часто приурочені до залікованих тріщин у кристалах. Простежуються також “прилиплі” до кристаликів галіту газові включення (рис. 20) і поодинокі розташовані, без видимого зв'язку з тріщинами (рис. 21). Тиск газу в усіх газових включеннях у карналіті підвищений. Червоне забарвлення карналіту пов'язане з мікровключеннями оксидних і гідроксидних сполук заліза різної форми: гексагональні пластинки, голки, згустки (рис. 22).

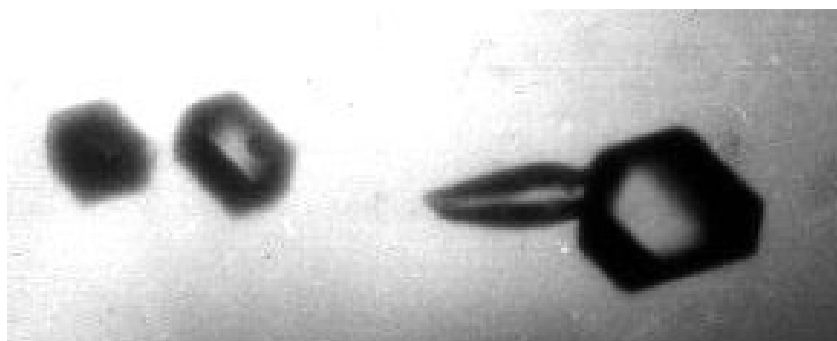


Рис. 19. Ланцюг газових включень у карналіті. Пласт Е (св. 153, гл. 394,2 м),  $\times 80$ .

Отже, деякі важливі висновки про інтенсивність і масштаби перекристалізації солей можна зробити вже на підставі візуального дослідження включень у цих мінералах. Зокрема, можна стверджувати, що процеси перетворення солей на післяседиментаційних етапах привели лише до часткової перекристалізації галіту і практично повної перекристалізації сильвіну й карналіту. Це підтверджує уявлення про значну роль температури і тиску у формуванні мінерального складу порід калійних покладів. Для визначення конкретних значень фізико-хімічних параметрів середовища мінералоутворення у процесі седиментації й перекристалізації солей можна використати одно-, дво-, трифазові включення в галіті й газові включення в сильвіні й карналіті.

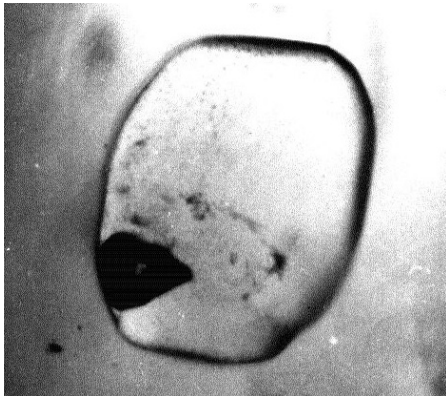


Рис. 20. “Прилиплі” до вкраплення галіту газові включення. Пласт Е (св. 153, гл. 394,2 м),  $\times 50$ .

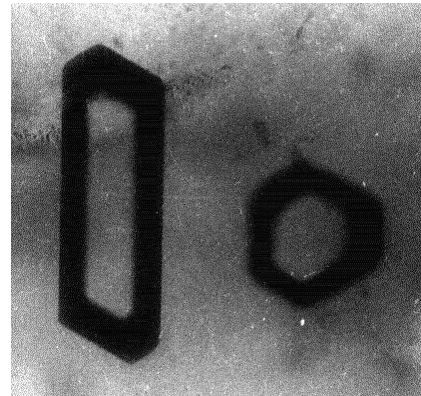


Рис. 21. Великі газові включення в карналіті. Пласт Е (св. 153, гл. 394,2 м),  $\times 50$ .

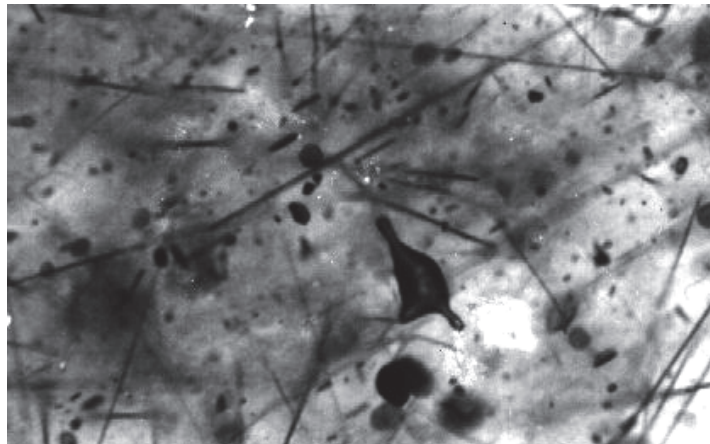


Рис. 22. Тверді включення гематиту, які створюють червоний колір мінералу-господаря – карналіту. Пласт Е (св. 153, гл. 394,2 м),  $\times 50$ .

**Методика досліджень.** Головні термодинамічні параметри і хімічний склад середовища мінералоутворення визначали винятково за первинними включеннями в галіті й сильвіні із застосуванням таких методів. Склад рідких включень аналізували об’ємним ультрамікрохімічним методом [18], за допомогою якого визначено концентрацію йонів  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$ . Відносна середня похибка аналізу становить близько 20 % у разі проведення трьох–п’яти паралельних визначень. Достовірність отриманих результатів перевірена контрольними аналізами, виконаними в лабораторії Барселонського університету за методикою рентгенівського аналізу заморожених включень з використанням електронної мікроскопії (метод  $Cryo-SEM-EDS$  [28]). Середня похибка аналізів цим методом становить 10 %. Термометричне дослідження включень проводили за методикою та за допомогою камери, запропонованої В. Калюжним [7]. Камера дає змогу вимірювати температуру з точністю  $\pm 2$  °C за режиму нагрівання 0,5–2,0 °C/хв. Температуру мінералоутворення визначено за гомогенізацією включень з кристаликами-в’язнями сильвіну й карналіту. Тиск визначали в газових включеннях у сильвіні під час безпосе-

реднього розкриття за відносним збільшенням розміру газової фази [8]. Точність методу порівняно низька, похибка становить 20–25 % і може дещо підвищуватись у разі виконання п'яти і більше паралельних аналізів. Хімічний склад газової суміші включень визначали на мас-спектрометрі MX-1303, оснащеному спеціальною вакуумною дробильною приставкою [9]. Мікрокраплини бітумінозної речовини у включеннях вивчали під петрографічним і люмінесцентним мікроскопом. Для з'ясування природи бітумінозної речовини у включеннях їх екстрагували в апараті Сокслета скороченим способом [15] з кам'яної солі та глини маркувального горизонту. Хлороформний екстракт досліджували за допомогою ІЧ-спектроскопії; визначали також його груповий склад.

**Результати та інтерпретація досліджень.** *Умови седиментації солей.* Хімічний склад розсолів басейну і спрямованість їхньої зміни в процесі формування родовища вивчали за складом первинних рідких включень у седиментаційному галіті із застосуванням методики ультрамікрохімічного аналізу. З'ясовано, що в Солікамському басейні галогенна седиментація відбувалася за домінування морських вод, близьких за складом до сучасної океанічної води. На початкових етапах розвитку басейну розчини належали до Na–K–Mg–Cl–SO<sub>4</sub> (сульфатного) типу і мали дещо знижений (порівняно з сучасною морською водою, згущеною до осадження галіту) вміст сульфат-іона – до 5 г/л. Послідовне концентрування розчинів привело до повного їх знесульфачення та збільшення вмісту калію до 33 г/л (сильвінітова пачка) і магнію до 103 г/л (сильвініт-карналітова пачка) [27]. Результати хімічного аналізу розчинів включень у седиментаційному галіті повністю узгоджуються з реальним мінеральним складом калійних солей. Простежується незворотна і напрямлена зміна хімічного складу розсолів у процесі нагромадження солей, що відповідає розвитку повного циклу галогенезу від підстильної кам'яної солі до сильвінітових і карналітових порід та покривної й перехідної товщ кам'яної солі.

*Характер і масштаби післяседиментаційних перетворень.* На підставі виконаних термобарогеохімічних досліджень можна оцінити ступінь перекристалізації за умов підвищення температури й тиску. Вважаємо, що найсуттєвіша перекристалізація досліджуваних солей відбулася в калійній товщі. Як засвідчили експерименти [29], у разі підвищення термодинамічних умов галіт стійкіший і менше зазнає перетворення, ніж сильвініт і карналіт. Його перекристалізація відбувається пізніше за схемою карналіт → сильвініт → галіт. З огляду на це галіт є інформативнішим мінералом під час термобарогеохімічних досліджень. Загалом же одно-, дво- і трифазові мікрровключення в перекристалізованому галіті, газові включення в сильвініті й карналіті дають змогу оцінити характер підвищення температури і тиску, зміну хімічного складу й газонасиченості розчинів, під впливом яких відбувалися процеси перетворення солей. Дослідження морфогенетичних типів включень у галіті, сильвініті й карналіті, вивчення їхнього фазового складу та закономірностей розподілу в кристалах підтверджують уявлення про практично повну перекристалізацію сильвініту і карналіту й часткову перекристалізацію галіту.

На підставі дослідження зазначених мінералів визначено фізико-хімічні параметри перекристалізації солей у нормальному вертикальному розрізі родовища та в зонах інтенсивної перекристалізації порід.

За складом розчинів включень у діагенетичному галіті (нормальний вертикальний розріз) з'ясовано, що мінералоутворювальні розчини, які зумовлювали перекристалізацію солей (поховані міжкристальні та порові розчини), були значно метаморфізовані й мали високу газонасиченість. Склад розчинів успадкований від складу розсолів басейну, однак розчини відрізняються значним коливанням вмісту йонів навіть у межах одного



взірця. Особливо високі значення характерні для вмісту  $K^+$  (до 52 г/л),  $Mg^{2+}$  (до 120 г/л),  $Ca^{2+}$  (до 9 г/л), яких в обстановці солеродного басейну ніколи не фіксували. Склад і концентрація розчинів значно залежали від складу вмісних порід. Коливання вмісту йонів свідчить про різко змінні фізико-хімічні умови в зоні перетворення солей.

Розсоли включень вирізняються підвищеним вмістом розчинених газів. Висока газонасиченість характерна для трифазових включень у перекристалізованому галіті. Її фіксують за “закипанням” розчинів під час розкриття включень. Особливо високий тиск характерний для газових включень у сильвіні – до 20 МПа. Найбільше газу міститься в білому сильвіні, середня кількість – у перекристалізованому галіті з трифазовими включеннями, що вміщують мікрокраплини вуглеводнів, найменше – у седиментаційному галіті з однофазовими рідкими включеннями. У складі мікрровключених газів переважає азот, інші гази – метан, двооксид вуглецю і водень – містяться приблизно в однаковій кількості в межах 0–15 об. % (кожний).

Перекристалізація солей усєї калієсною товщі відбувалася в температурному інтервалі від 30 до 92 °С за середнього значення 53 °С. Широкий інтервал значень температури гомогенізації включень свідчить про те, що процес перекристалізації був досить тривалим. Водночас у вертикальному розрізі покладу виявилася певна закономірність у зміні складу твердої фази у включеннях, що відображає успадковану в похованих маточних розчинах закономірну зміну складу розсолів солеродного басейну в процесі згущення. Наприклад, у верхній частині підстильної соляної товщі та в пластах від Кр. III до Кр. I включно кристалики-в’язні представлені сильвіном. Вище за розрізом поступово збільшується кількість включень із кристаликами-в’язнями карналіту, а від міжпластової кам’яної солі Е–Ж трапляється тільки карналіт. Результати гомогенізації засвідчують підвищення температури (з різницею 5–10 °С) між пластами кам’яної і калійних солей та безпосередньо в розрізі калійних пластів від подошви до покрівлі [24].

Зонами найінтенсивнішої перекристалізації порід є зони тектонічних дислокацій, “збіднення” та “геофізичних аномалій”, між якими, за даними Н. Джинорідзе [19], існує парагенетичний зв’язок. Провідним процесом, який сприяв утворенню подібних зон, були тектонічні рухи, які зумовлювали підвищення термодинамічних параметрів. Розвиток складчастості, розривних порушень і пов’язаних з ними зон “збіднення” відобразився в надсольовому комплексі порід утворенням зон “геофізичних аномалій”, які мають північно-західне простягання, згідне з простяганням тектонічних структур.

Для зон тектонічних дислокацій характерна повна перекристалізація галіту. Температура гомогенізації включень у перекристалізованому галіті є в межах 40–96 °С за середнього значення 71 °С, а розчини вирізняються значним коливанням вмісту  $K^+$  (12–60 г/л) і  $Mg^{2+}$  (33–100 г/л).

Сильвін є новоутворенням, сформованим під тиском до 20 МПа. У сильвіні з тріщин зафіксовано підвищений вміст  $CO_2$  – 12–50 об. %, що свідчить про зв’язок з іншими горизонтами солей. Діагностувати дислоковані зони можна за наявністю включень у перекристалізованому галіті з мікрокраплинами вуглеводнів і газиво-рідких включень з підвищеним вмістом метану (до 12 об. %).

Зони “збіднення” (зміна мінерального складу калійних солей за простяганням рудних пластів) розвинуті на площі родовища від 0,3 до 15 км<sup>2</sup>, супроводжуються значними мінеральними і структурними перетвореннями, найбільше поширені (і досліджені нами) на рівні пласта Кр. II. Щодо походження цих зон є низка дискусійних гіпотез: у разі первинно-седиментаційних умов утворення; під час діагенезу; у ході термодинамомета-



морфізму. Результати аналізу хімічного складу розчинів у седиментаційному галіті не виявляють суттєвої відмінності умов мінералоутворення в зонах “збіднення” і нормальних розрізах та узгоджуються з закономірностями зміни складу розсолів солеродного басейну, що свідчить про формування цих зон на післяседиментаційних етапах.

Екстремальна метаморфізація розчинів у діагенетичному галіті з такою концентрацією іонів:  $K^+$  – до 95 г/л,  $Mg^{2+}$  – до 115,  $Ca^{2+}$  – до 52,5,  $SO_4^{2-}$  – до 17 г/л, характеризує зони “збіднення” як зони максимального перетворення солей. За даними гомогенізації включень у перекристалізованому галіті із зон “збіднення”, температура перекристалізації солей становила 38–88 °С за середнього значення 68 °С. Тиск мінералоутворювальних розчинів у перекристалізованому галіті із зон “збіднення” підвищений, а розчини, насичені газами, “закипають” під час розкриття. Тиск у газових включеннях, розвинутих у молочно-білому сильвіні, – 10–20 МПа. Зонам “збіднення” властивий широкий розвиток включень з вуглеводнями в перекристалізованому галіті.

“Геофізичні аномалії” – зони аномально низького питомого електричного опору в породах покривної і соляно-мергельної товщі. Фізико-механічний стан порід визначений розвитком слабкозв’язаної гранульованої і пухкої кам’яної солі. З’ясовано, що перекристалізація солей як у зонах “аномалій”, так і поза їхніми межами відбувалася за подібних термобаричних умов ( $P = 20$  МПа,  $T = 48$ – $58$  °С) під дією одних і тих же розчинів, тільки в зонах “аномалій” масштаби цієї перекристалізації були значнішими. У взірцях перекристалізованого галіту з цієї зони частіше трапляються мінерали-домішки – пірит, магнезит, ангідрит; значно поширені включення з мікрокраплинами вуглеводнів.

Щодо природи мікровключених вуглеводнів, то виконані дослідження [14] свідчать на користь уявлень про те, що вони з’явилися в галіті на стадії перекристалізації солей унаслідок міграції перетвореної розсіяної органічної речовини, сконцентрованої в теригенних прошарках. В ультрафіолетових променях під люмінесцентним мікроскопом вуглеводневі утворення, які займають близько 1 % об’єму включення, чітко діагностовані завдяки яскравому солом’яно-жовтому світінню, що свідчить одночасно про їхню органічну природу і якісний склад сполук (переважання маслянисто-смолистої типу бітумінозної речовини). Вони також добре розчиняються в хлороформі, частково в бензолі. Генетична єдність бітумоїдів у пласті маркувальної глини і кам’яної солі підтверджена даними визначення групового складу, які характеризують одними й тими ж компонентами та кривими ІЧ-спектрів хлороформних бітумоїдів. Очевидно, перетворена за умов підвищених температури й тиску та активізації тектонічних рухів органічна речовина була частково переміщена похованими розсолами. Їхня локальна міграція і синхронна їй перекристалізація солей привели до герметизації розсолів (разом з продуктами перетворення органічної речовини) у вигляді включень у мінералах солей.

Отже, з’ясовано, що перекристалізація калійної товщі відбувалася в температурному інтервалі від 30 до 92 °С за середнього значення 53 °С в умовах підвищеного тиску до 20 МПа під впливом похованих метаморфізованих розчинів, насичених азотом, метаном, двооксидом вуглецю і воднем. Формування зон тектонічних дислокацій, “збіднення”, “геофізичних аномалій” є наслідком післяседиментаційного перетворення солей за умов підвищених температури (30–96 °С за середнього значення 70 °С) і тиску (до 20 МПа). Критерієм визначення зон інтенсивного перетворення солей можуть бути знахідки у перекристалізованому галіті включень з вуглеводнями.

Виконаний комплекс термобарогеохімічних досліджень Верхньокамського родовища дає підстави трактувати його як класичне для визначення закономірностей формування

відкладів та використання отриманих даних для пізнання умов утворення і прогнозування мінерального складу калійних солей в інших басейнах пермського віку.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Валяшко М. Г. Галит, основные его разновидности, встречаемые в соляных озерах, и физико-химические условия их образования / М. Г. Валяшко // Зап. Всесоюз. минерал. об-ва. – 1941. – № 3, вып. 6 – С. 15–30.
2. Валяшко М. Г. Структурные особенности отложенный современного галита / М. Г. Валяшко // Минерал. сб. – 1951. – № 5. – С. 65–74.
3. Ермаков Н. П. Исследования минералообразующих растворов / Н. П. Ермаков. – Харьков : Изд-во Харьков. ун-та, 1950. – 431 с.
4. Ермаков Н. П. Геохимические системы включений в минералах / Н. П. Ермаков. – М. : Недра, 1972. – 375 с.
5. Ермаков Н. П. Термобарогеохимия / Н. П. Ермаков, Ю. А. Долгов. – М. : Недра, 1979. – 270 с.
6. Жарков М. А. Палеозойские соленосные формации мира / М. А. Жарков. – М. : Недра, 1974. – 392 с.
7. Калюжный В. А. Методи вивчення багатозонних включень у мінералах / В. А. Калюжный. – К. : Вид-во АН УРСР, 1960. – 169 с.
8. Калюжный В. А. Основы учения о минералообразующих флюидах / В. А. Калюжный. – Киев : Наук. думка, 1982. – 240 с.
9. Калюжный В. А. Состав газа флюидных включений и вопросы обнаружения водорода в них / В. А. Калюжный, И. М. Сворень, Э. Л. Платонова // Докл. АН СССР. – 1974. – Т. 219. – С. 973–975.
10. Ковалевич В. М. Термометрические исследования включений в искусственных кристаллах галита / В. М. Ковалевич // Углерод и его соединения в эндогенных процессах минералообразования : респ. совещ. : тезисы. – Львов, 1975. – С. 25–26.
11. Ковалевич В. М. Каменная соль высаливания в миоценовых галогенных отложениях восточного Предкарпатья / В. М. Ковалевич // Геология и геохимия соленосных формаций Украины. – Киев, 1977. – С. 48–53.
12. Ковалевич В. М. Физико-химические условия формирования солей Стебникского калийного месторождения / В. М. Ковалевич. – Киев : Наук. думка, 1978. – 100 с.
13. Ковалевич В. М. Вековые вариации химического состава рассолов морских эвапоритовых бассейнов и вод мирового океана как отражение глобальной эволюции геологических процессов в фанерозойской истории Земли / В. М. Ковалевич, С. В. Вовнюк // Геология и полезные ископаемые Мирового океана. – 2010. – № 4. – С. 45–61.
14. Ковалевич В. М. Микровключенные углеводороды в каменной соли Соликамской впадины и их генетическая информативность / В. М. Ковалевич, Д. В. Сидор // Геология і геохімія горючих копалин. – 1992. – № 1 (78). – С. 89–95.
15. Корчагина Ю. И. Методы исследования рассеянного органического вещества осадочных пород / Ю. И. Корчагина, О. П. Четверикова. – М. : Недра, 1976. – 230 с.
16. Леммлейн Г. Г. Морфология и генезис кристаллов / Г. Г. Леммлейн. – М. : Наука, 1973. – 327 с.

17. Петриченко О. И. Атлас микровключений в минералах галогенных пород / О. И. Петриченко. – Киев : Наук. думка, 1977. – 182 с.
18. Петриченко О. Й. Методи дослідження включень у мінералах галогенних порід / О. Й. Петриченко. – К. : Наук. думка, 1973. – 91 с.
19. Петротектонические основы безопасной эксплуатации Верхнекамского месторождения калийно-магниевых солей / [Под ред. Н. М. Джиноридзе]. – СПб.; Соликамск : ОГУП Соликамская типография, 2000. – 400 с.
20. Пизнюр А. В. Основы термобарогеохимии / А. В. Пизнюр. – Львов : Изд-во Львов. ун-та, 1975. – 103 с.
21. Протопопов А. Л. О генезисе каменной соли высаливания / А. Л. Протопопов // Геология и условия образования месторождений калийных солей. – Л. : Недра, 1972. – С. 32–51.
22. Рауп О. Смешение рассолов: еще один механизм образования месторождений осадочных сульфатов и хлоридов / О. Рауп // Первый междунар. геохим. конгресс : докл. – М., 1973. – Ч. 4, кн. 1. – С. 369–396.
23. Реддер Э. Флюидные включения в минералах / Э. Реддер. – М. : Мир, 1987. – Т. 1. – 560 с; Т. 2. – 632 с.
24. Сидор Д. В. Температурні особливості перекристалізації калійних солей Верхньокамського родовища / Д. В. Сидор // Геологія і геохімія горючих копалин. – 1992. – № 4 (81). – С. 65–70.
25. Dellwig L. F. Origin of the saline salt of Michigan / L. F. Dellwig // J. Sediment. Petrol. – 1955. – Vol. 25, N 2. – P. 83–110.
26. Röedder E. The fluids in salt / E. Röedder // Amer. Miner. – 1984. – Vol. 69. – P. 413–439.
27. Sidor D. V. Ewolucja składu chemicznego solanek basenu Solikamskiego (Dolny Perm, zapadlisko Przeduralskie) / D. V. Sidor // Przegl. Geol. – 1997. – T. 45, N 11. – S. 1147–1150.
28. Timofeeff M. N. ESEM + X-ray EDS: an improved technique for major element chemical analysis of fluid inclusions / M. N. Timofeeff, T. K. Lowenstein, W. H. Blackburn // Chem. Geol. – 2000. – Vol. 164. – P. 171–182.
29. Urai Y. L. Water – enhanced dynamic recrystallization and solution transfer in experimentally deformed carnallite / Y. L. Urai // Tectonophysics. – 1985. – Vol. 120, N 3–4. – P. 285–317.

*Стаття: надійшла до редакції 16.09.2013  
прийнята до друку 29.11.2013*

## **THERMOBAROGEOCHEMICAL CONDITIONS OF HALOGEN DEPOSITS FORMATION (LOWER PERMIAN SOLIKAMSK BASIN)**

**D. Sydor**

*Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NASU,  
3a, Naukova St., 79060 Lviv, Ukraine  
E-mail: igggk@mail.lviv.ua*

Based on thermobarogeochemical analysis the specific data about the physical-chemical conditions of formation of Lower Permian Solikamsk basin in Pre-Urals foredeep (Verhnyokamske deposit of K-Mg salts) were obtained. We found that halogen sedimentation have been occurred of the dominant role of marine waters. These waters were close to the modern oceanic water saturated to corresponding stage and differed by slightly decreased content of sulphate-ion (up to 5 g/l). In course of salt accumulation the gradual concentration of brines led to complete loss of sulphate-ion, increasing of  $K^+$  to 33 g/l,  $Mg^{2+}$  to 103 g/l contents in solutions finished by deposition of thick potash salts of chloride composition. Post-sedimentary alteration of deposits took place under increased temperature (30–92 °C, average – 53 °C) and pressure up to 20 MPa under the impact of buried metamorphosed solutions saturated by nitrogen, methane, hydrogen and carbon dioxide. Zones of tectonic dislocations, “impoverishment”, “geophysical anomalies” differ by more significant recrystallization of salts due to increased values of temperature and pressure. The occurrence of inclusions with hydrocarbon phase can be used as a criterion for diagnostic of such zones.

*Key words:* salt-bearing deposits, halite, sylvine, carnallite, inclusion, thermobarogeochemistry, Permian, Verhnyokamske deposit of K-Mg salts, Pre-Urals foredeep.

## **ТЕРМОБАРОГЕОХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ ГАЛОГЕННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ (НИЖНЕПЕРМСКИЙ СОЛИКАМСКИЙ БАСЕЙН)**

**Д. Сидор**

*Институт геологии и геохимии горючих ископаемых НАН Украины,  
ул. Научная, 3а, 79060 г. Львов, Украина  
E-mail: igggk@mail.lviv.ua*

На основании термобарогеохимических исследований получено конкретные данные о физико-химических условиях формирования солей нижнепермского Соликамского бассейна в Предуральском прогибе (Верхнекамское месторождение калийно-магниевых солей). Установлено, что галогенная седиментация происходила при доминирующей роли морских вод, близких по составу к современной океанической воде (сгущенной до соответствующей стадии), от которой отличались несколько пониженным содержанием сульфат-иона (до 5 г/л). Последовательное концентрирование рассолов в процессе соленакопления привело к полному их обессульфачиванию, увеличению содержания  $K^+$  до 33 г/л и  $Mg^{2+}$  до

103 г/л, что завершилось образованием мощной толщи калийных солей хлоридного состава. Постседиментационные преобразования калиеносной толщи происходили в условиях повышенной температуры – 30–92 °С (при среднем значении 53 °С), давлении до 20 МПа, под влиянием захороненных метаморфизованных растворов, насыщенных азотом, метаном, диоксидом углерода и водородом. Зоны интенсивной перекристаллизации (тектонических дислокаций, “разубоживания”, “геофизических аномалий”) отличаются более значительной степенью перекристаллизации солей благодаря повышенным температурам и давлению. Критерием диагностики подобных зон может быть наличие в перекристаллизованном галите включений с углеводородами.

*Ключевые слова:* соленосные отложения, галит, сильвин, карналлит, включение, термобарогеохимия, пермь, Верхнекамское месторождение калийно-магниевых солей, Предуральский прогиб.