

УДК 550.4:552.53+553.2(477.8)

УМОВИ СЕДИМЕНТАЦІЇ БАДЕНСЬКИХ СОЛЕЙ ЦЕНТРАЛЬНОЇ ЧАСТИНИ УКРАЇНСЬКОГО ПЕРЕДКАРПАТТЯ

А. Галамай, В. Крижевич, Л. Білик

*Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України
79053 м. Львів, вул. Наукова, 3, а
E-mail: igggk@ah.ipm.lviv.ua*

За первинними включеннями у зональному галіті досліджено хімічний склад розсолів баденського солеродного басейну на ділянці Гринівка в українській частині Передкарпаття. З'ясовано, що розсоли басейну належать до Na-K-Mg-Cl-SO₄ (сульфатного) типу. За складом вони близькі до сучасної океанічної води, згущеної до осадження галіту, однак відрізняються від неї дещо зниженим вмістом іона SO₄²⁻. Це зумовлене глобальними змінами хімічного складу океанічної води в кайнозої. Частково вміст іона SO₄²⁻, очевидно, контролювали об'єми надходження з водами суходолу теригенного глинистого матеріалу. Впродовж усього часу соленагромадження простежено порівняно незначні й головню синхронні коливання вмісту йонів, а концентрація розсолів басейну досягнула лише початкової стадії осадження галіту. Вміст бромю в цьому мінералі по розрізу відкладів ділянки Гринівка суттєво не змінюється, тому можна говорити про стало низький його вміст. На вміст бромю в галіті вплинули процеси седиментаційного перевідкладення галіту та постседиментаційна перекристалізація відкладів.

Ключові слова: соленосні відклади, галіт, рідкі включення, розсоли, ультрамікрохімічний метод, баденій, Передкарпаття.

Галіт – найпоширеніший мінерал серед евапоритів різного віку, зокрема, баденських у Передкарпатті. Під час седиментації та постседиментаційних перетворень, залежно від фізико-хімічних умов, у цьому мінералі утворюються включення різного розміру, хімічного і фазового складу, з різноманітним співвідношенням фаз. Вивчення включень у галіті важливе для визначення умов кристалізації мінералу, ступеня впливу постседиментаційних чинників на соленосні відклади, а також дає змогу вирішувати деякі інші дискусійні науково-прикладні питання [9, 10]. Включення в галіті баденської евапоритової формації Українського Передкарпаття в різні часи досліджували О. Петриченко, В. Ковалевич, А. Побережський, А. Галамай [3, 10, 13, 21, 22]. У південно-східній частині Передкарпаття такі дослідження проведені лише по окремих зразках з ділянок Заболотів і Гринівка.

За наявності керна матеріалу повний розріз солей на ділянці Гринівка не вивчений. Мета наших досліджень – дослідження фізико-хімічних умов кристалізації солей на цій ділянці впродовж усього часу їхнього нагромадження, що дає змогу виявити коливання складу розсолів і визначити роль глобальних та локальних чинників у формуванні розсолів евапоритового басейну. Для цього відібрано 22 зразки галіту з керна св. 525 Гринівка. Вони характеризують нормальну стратиграфічну послідовність.

Геологія міоценових молас Карпатського регіону вивчена досить детально. Дискусійними є питання визначення віку й кореляції окремих світ і серій різних районів Передкарпатського прогину. Згідно з висновками С. Кореневського [7, 8], Д. Хрущова [15] та інших учених, баденські галогенні відклади в Передкарпатському прогині відомі лише у Більче-Волицькій площині та представлені кам'яною сіллю. Досліджувана нами ділянка розташована в межах цієї площини за 15 км на південний схід від м. Калуш (рис. 1).

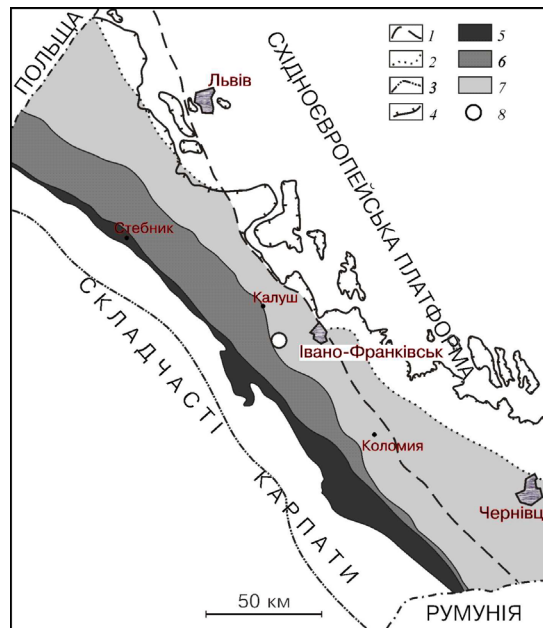


Рис. 1. Тектонічна схема української частини Передкарпаття (спрощена [25]):

1 – глибинні розломи; 2 – північно-східна межа Передкарпатського прогину; 3 – південно-західна межа передбачуваного міоценового евапоритового басейну; 4 – північно-східна ерозійно-тектонічна межа евапоритових відкладів; 5 – Бориславо-Покутська одиниця Внутрішньої зони прогину; 6 – Самбірська одиниця Внутрішньої зони прогину; 7 – Більче-Волицька одиниця Зовнішньої зони прогину; 8 – досліджувана ділянка (св. 525 Гринівка).

У нижній частині розрізу бадену в Українському Передкарпатті розміщена богородчанська світа. Вона представлена коричнево-сірими мергелями з прошарками алевролітів, брекчій і туфітів, на північному заході складена пісковиками і літотамнієвими вапняками з прошарками глин. Потужність світи досягає 250 м [7].

На породах богородчанської світи і давніших відкладах незгідно залягає тираська світа. У зовнішній (що прилягає до платформи) частині смуги поширення тираських відкладів евапорити представлені гіпсоангідритовими породами, а у внутрішній частині, у низці западин другого порядку, – відкладами кам'яної солі та солених брекчій. Потужність світи незначна – у середньому 40 м, у розрізах сульфатного комплексу місцями до 70 м, проте різко збільшується у сульфатно-соляних розрізах – до 347 м [7].

Відклади тираської світи перекриті піщано-глинистими породами косівської світи, потужність якої – 50–950 м [15].

Соленосні відклади баденського віку на досліджуваній території мають пласто-ве залягання. Складчастість виявлена слабо: наявні пологі брахіантиклінальні складки з малими кутами падіння, широкі куполоподібні підняття, розбиті розломами на окремі блоки.

Характеристика солей. Кам'яна сіль у розрізі св. 525 Гринівка виявлена у п'яти інтервалах (рис. 2), де представлена зернами галіту різного розміру та форми. У верхньому соляному інтервалі, на відміну від нижніх, характер залягання порід змінюється. Наприклад, на глибині 310–278 м виявлені не пластові соляні відклади, а брекчіювана ангідритово-галітова порода. У цьому інтервалі шаруватість часто утворена чергуванням солі й ангідриту.

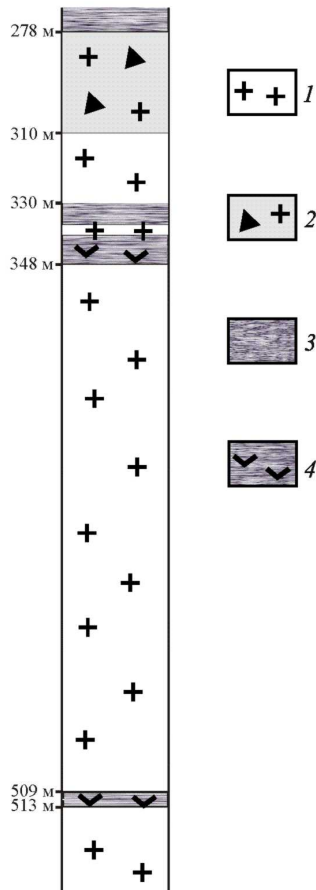


Рис. 2. Літологічна колонка баденських соленосних відкладів по св. 525 Гринівка (складена на підставі польових матеріалів Моршинської ГРП Львівської ГЕ):

1 – кам'яна сіль; 2 – ангідритово-галітова брекчія; 3 – глиниста порода; 4 – глиниста порода з ангідритом.

Розмір галітових зерен, у яких виявлені зональні седиментаційні релікти (рис. 3) (відомі в літературі під назвами ялинки або шеврони [2, 26]), становить від 0,5 до 5,0 см, а їхня форма кубічна чи близька до кубічної. Часто такі кристали розташовані в глинистому матеріалі або суцільному конгломераті серед подібних зональних галітових зерен. У деяких шарах кам'яної солі вони містяться у вигляді заокруглених (очкових) зерен серед основної маси середньо- чи дрібнозернистої солі.

Середньозерниста кам'яна сіль має видовжену форму зерен, співвідношення ширини до довжини яких становить 1:3–1:4. Вона білого, рідше сірого забарвлення. Ялинок і шевронів у кристалах такої солі нема, хоча в окремих зразках виявлені фрагменти зональних структур у вигляді площин з однофазовими включеннями (рис. 4). На нашу думку, це уламки приповерхневих галітових лійок та плотів, які після падіння на дно за певних умов доростали прозорим галітом, утворюючи прошарки зернистої кам'яної солі.

Дрібнозерниста кам'яна сіль досліджуваного розрізу масивна і дуже щільна, збагачена теригенним матеріалом і має сіре та темно-сіре забарвлення.

Включення в галіті. Включення, придатні для реконструкції умов седиментації у солеродному басейні, розташовані вздовж зони росту мінералу (див. рис. 3). У кожній окремій зональній структурі вони подібні за формою та фазовим складом. Розмір первинних включень в одній із зон ялинки може бути більшим, ніж у іншій, чи закономірно змінюватися (зменшуватися чи збільшуватися) від

осі ялинки вздовж її зони, що пов'язане зі змінами умов седиментації. Первинні включення в седиментаційному галіті переважно однофазові рідкі. Їхній розмір становить від часток мікрметра до 150 мкм, рідше 200–300 мкм. Інколи у включеннях є кристалики сульфату кальцію, представлені гіпсом, басанітом, ангідритом [4, 11], і теригенний матеріал. В окремих ялинках кристалики сульфату кальцію фіксують у більшості рідких включень. Під час до- чи перекристалізації в зональних структурах утворюються включення великого розміру. Навколо таких включень, зазвичай, помітні ділянки прозорого галіту (див. рис. 4).

Включення в перекристалізованому галіті відрізняються за формою, розміром та фазовим складом. Наприклад, залежно від умов перекристалізації галіту розрізняють одно-, дво- та багатофазові включення з різними співвідношенням фаз. Вони розташовані хаотично на периферії зональних реліктів у водяно-прозорому галіті. Включення мають здебільшого неправильну форму, характерну сходинкоподібну будову стінок та часто з'єднані між собою каналами. Рідше вони ізометричні. Розмір включень становить від часток мікрона до 1,0–1,5 мм. Подібні великі включення досить часто трапляються й у шевроновому галіті, у якому вони розміщені по всьому об'єму без видимої закономірності й досить однозначно відрізняються від первинних включень седиментаційного галіту як за особливостями розташування, так і за формою. Первинні включення седиментаційного галіту, якщо вони розкриті й переповнені на постседиментаційній стадії, не містять інформації про умови його кристалізації. Такі переповнені та новоутворені включення в седиментаційних структурах досліджуваних зразків не рідкість через мікротріщини. Часто заліковані мікротріщини можна виявити лише завдяки прозорим ділянкам, які перерізають седиментаційні структури.

Для характеристики хімічного складу розсолів у включеннях та порівняння його з сучасною океанічною водою у цих розсолах визначали основні йони – K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} і Ca^{2+} . Застосовано ультрамікрохімічний метод аналізу [9], який є простим, достатньо точним, дає змогу досліджувати досить дрібні, вибрані аналітиком включення. Процес визначення такий: стінку включення, розташованого біля поверхні пластинки, проламували гострою голкою і розчин з відкритого включення набирали у скляний капіляр. Потім за допомогою окуляра-мікрметра вимірювали об'єм розчину. У капіляр набирали відповідний реактив, рід час реагування з яким випадав осад. Після центрифугування підраховували об'єм осаду щодо вихідного об'єму розчину. Одержаний коефіцієнт вводили у формулу для визначення вмісту певного йона. У разі проведення двох–трьох паралельних аналізів похибка аналізу

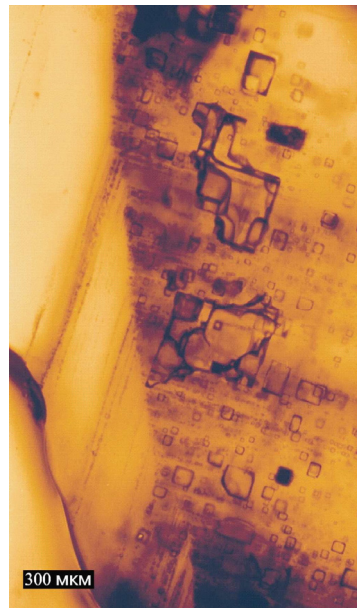


Рис. 3. Ялинка, утворена зонально розміщеними однофазовими рідкими включеннями. У правій частині розташовані великі включення неправильної форми.

Св. 525 Гринівка, гл. 454–456 м, зр. 1 362.

становить 10–17 %. Основна й найбільша похибка визначення йонів виникає через різну форму скляних капілярів. Тому для аналізів ми відбирали капіляри з правильною кінчною формою.

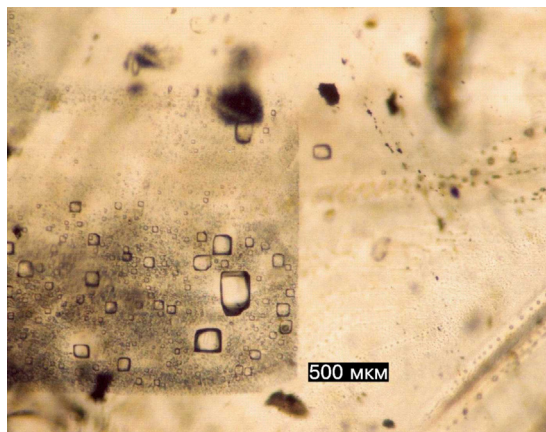


Рис. 4. Зональна площина седиментаційного галіту з численними однофазовими рідкими включеннями. Навколо великих включень розташовані прозорі ділянки галіту.
Св. 525 Гринівка, гл. 422 м, зр. 1 358.

Тиск у включеннях визначали якісно – близький до атмосферного або підвищеного. Ознака підвищеного тиску – закипання розчинів у момент розкриття включення, тоді як за тиску, близького до атмосферного, подібного ефекту не спостерігають.

Для визначення вмісту Вг в галіті відбирали кристали з крупнозернистої кам'яної солі, у яких містилися седиментаційні релікти. Вміст Вг визначали йодометричним методом (хімічна лабораторія ІГГК НАНУ, аналітики В. Крижевич, Л. Білик). Чутливість методу становить 0,0005 мас. %, похибка визначення – ~30 %. Його точність зменшується за незначного (перші десятки ppm) вмісту броду в мінералах солей. Для збільшення точності методу наважка становила 0,3–0,5 г, а також була зменшена концентрація тіосульфату до 0,001 N, який застосовують для титрування.

Виконані аналізи засвідчили, що склад розсолів у включеннях у седиментаційних структурах галіту повністю відповідає складу розсолів евапоритового басейну в момент кристалізації цього мінералу. Для з'ясування хімічного складу розсолів баденського солеродного басейну ми аналізували розчини первинних однофазових включень розміром 70–100 мкм. З'ясовано, що середній вміст K^+ , Mg^{2+} і SO_4^{2-} у розчинах включень становить, відповідно 7,4, 26,0 та 20,5 г/л, а граничні їхні значення такі, г/л: K^+ – від 5,2 до 10,3, Mg^{2+} – від 20,1 до 35,7, SO_4^{2-} – від 13,8 до 26,3 (табл. 1). Вміст Ca^{2+} є в межах розчинності сульфату кальцію і становить до 0,5 г/л. Отже, розсоли згущені тільки до стадії осадження галіту, за якими можна реконструювати склад океанічної води. За більш висококонцентрованими розсолами така реконструкція неможлива, бо вона не дає змоги враховувати зміни у співвідношенні йонів, зумовлені осадженням калійних солей.

У міру соленагромадження загальна концентрація розсолів басейну суттєво не змінювалась. Уздовж розрізу простежені порівняно незначні й головню синхронні коливання вмісту йонів (рис. 5). Це свідчить про постійний зв'язок солеродного басейну з відкритим океаном, що не сприяло інтенсивному концентруванню розсолів.

Таблиця 1

Хімічний склад розчинів включень у седиментаційному галіті (за даними ультрамікрохімічного аналізу) в розрізі соленосних відкладів св. 525 Гринівка

| Номер зразка | Глибина, м | Вміст, г/л (у дужках – середнє значення) | | |
|--------------|------------|--|---|---|
| | | K ⁺ | Mg ²⁺ | SO ₄ ²⁻ |
| 1341 | 286 | 8,1;10,4;7,9 (8,8) | 26,8; 33,1 (30,0) | 26,1; 27,9; 26,5; 21,9 (25,6) |
| 1342 | 304 | 8,5; 7,0; 7,4; 6,7; 9,0; 7,7; 6,9; 9,2 (7,8) | 22,1; 31,7; 25,4; 24,7; 31,9 (27,2) | 21,4; 22,5; 23,1; 22,9; 21,6 (22,3) |
| 1344 | 311,1 | 6,1; 6,5 (6,3) | 25,1; 21,5; 21,7 (22,8) | 19,2; 22,0 (20,6) |
| 1345 | 314 | 6,1; 5,7 (5,9) | 20,6; 23,8 (22,2) | 17,7; 16,6; 18,3 (17,6) |
| 1347 | 323–325 | 6,8; 6,3; 6,0; 5,6; 6,9 (6,3) | 21,8; 22,5; 20,0; 17,3; 19,3 (20,2) | 20,7;16,4;15,7; 15,6 (17,1) |
| 1348 | 330 | 5,5; 6,9; 6,0 (6,1) | 22,6 (22,6) | 20,1; 18,7 (19,4) |
| 1349 | 338,5 | 6,6; 6,4 (6,5) | 23,0; 22,8 (22,9) | 15,1; 21,5; 19,4 (18,7) |
| 1351 | 349 | 5,4; 5,9 (5,7) | 21,1; 19,1 (20,1) | 19,2;17,5;15,8 (17,5) |
| 1352 | 362 | 8,3; 8,8; 8,1 (8,4) | 28,5; 27,6; 23,3; 32,5; 28,6; 30,7 (28,1) | 18,9; 20,4; 18,9; 19,3; 22,3; 19,0 (19,8) |
| 1353 | 366 | 4,6; 4,8; 6,3 (5,2) | 20,2; 20,8 (20,5) | 14,3; 13,4; 13,6 (13,8) |
| 1354 | 367 | 5,2; 6,1 (5,7) | 20,9; 23,2 (21,7) | 13,6; 17,6; 14,0; 13,3; 15,6; 19,6 (15,6) |
| 1356 | 395–399 | 9,1; 8,1; 9,9; 7,9 (8,8) | 28,8; 26,3; 27,3 (27,5) | 19,7; 22,9; 19,9 (20,8) |
| 1357 | 410–411 | 7,7; 8,2; 6,5; 8,8; 8,7; 8,3 (8,0) | 27,7; 28,3; 25,5 (27,2) | 23,0; 21,4; 20,3 (21,6) |
| 1358 | 422 | 8,5; 9,3; 9,9 (9,2) | 30,6; 30,2; 30,2; 26,8 (29,4) | 23,9; 24,3 (24,1) |
| 1361 | 444–448 | 8,0; 7,6 (7,8) | 32,2; 30,4; 28,5 (30,4) | 22,4; 23,2; 23,8; 23,7 (23,3) |
| 1362 | 454–456 | 6,3; 7,1; 7,8; 7,9 (7,3) | 26,8; 25,0 (25,9) | 23,8; 22,2; 20,0; 24,9; 21,5 (22,5) |
| 1364 | 474 | 7,7; 8,5; 7,9 (8,0) | 34,1; 34,4; 27,9; 23,3 (29,9) | 22,4; 21,4 (21,9) |
| 1365 | 480 | 8,5; 9,2 (8,9) | 32,0; 33,8; 25,3 (30,4) | 23,1; 22,9; 25,0 (23,7) |
| 1367 | 496–500 | 6,3; 6,5 (6,7) | 24,7; 25,0 (24,9) | 20,7; 21,7; 22,3 (21,6) |
| 1369 | 518 | 8,1; 6,7; 8,3; 7,5 (7,7) | 33,4; 33,6; 25,6; 22,4 (28,8) | 27,2; 25,9; 19,8; 18,4; 22,8 (22,8) |
| 1370 | 521–528 | 6,6; 5,9 (6,3) | 23,1; 24,5; 22,0 (23,2) | 19,5; 20,7; 21,0 (20,4) |

Закінчення табл. 1

| Номер зразка | Глибина, м | Вміст, г/л | | |
|--|------------|----------------------------|----------------------|-------------------------------|
| | | K ⁺ | Mg ²⁺ | SO ₄ ²⁻ |
| 1372 | 536 | 11,7; 10,0; 10,7 (10,3) | 33,6; 37,8 (35,7) | 28,4; 25,5; 24,9 (26,3) |
| Середнє | | 7,4 | 26,0 | 20,5 |
| Сучасна океанічна вода, згущена до початку садки | | | | |
| галіту [24] | | 3,9 | 12,6 | 17,6 |
| епсоміту [24] | | 26,1 | 85,9 | 115,0 |

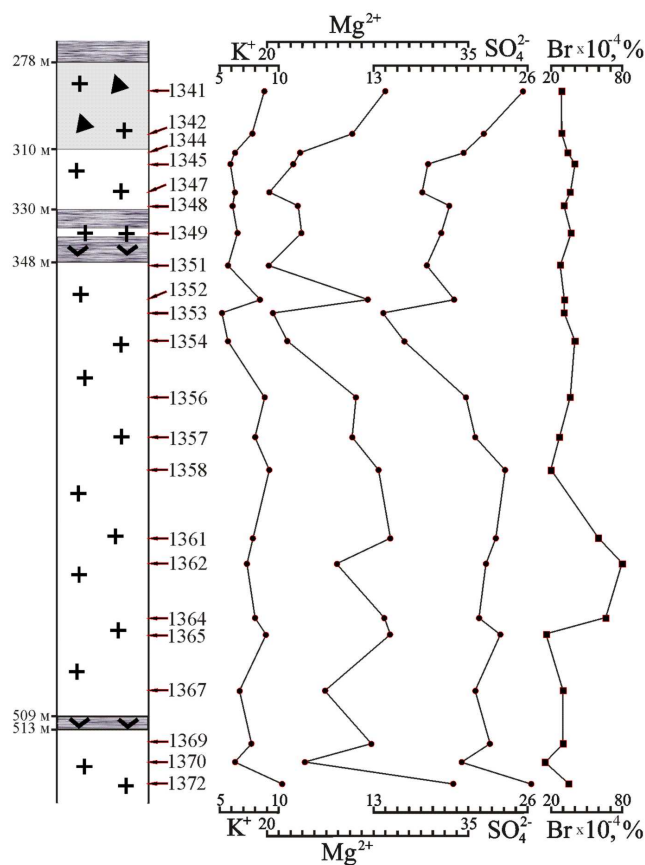


Рис. 5. Вміст K⁺, Mg²⁺ і SO₄²⁻ у розсолах первинних включень у седиментаційному галіті та вміст Br у галіті баденських солей Передкарпатського прогину на ділянці Гринівка (за св. 525). Стрілками показано місця відбору досліджених зразків. Позначення ті ж, що й на рис. 2.

За результатами аналізів розсоли басейну належать до Na-K-Mg-Cl-SO₄ (сульфатного) типу.

Зіставлення з літературними даними стосовно згущення сучасної океанічної води [24] свідчить, що за складом розсоли басейну відповідають їй, а за концентрацією основних іонів – початковим етапам стадії осадження галіту. Для вияву ступеня

подібності складу розсолів басейну до сучасної океанічної води результати аналізів нанесли на діаграму Єнеке. Точки складу розсолів розміщені компактною групою в полі кристалізації каїніту (рис. 6). Їхнє розташування на діаграмі дещо вище від точки сучасної океанічної води зумовлене нижчим вмістом SO_4^{2-} у розсолах (згідно з даними таблиці зі згущення сучасної океанічної води [24] у розсолах з концентрацією йона калію 5 та 8–9 г/л міститься, відповідно, ~18 та 30 г/л йона магнію і ~5 та 35–40 г/л сульфат-йона). У разі перерахунку вмісту йонів у одиниці Єнеке можна побачити деталі відмінностей у співвідношенні йонів K^+ , Mg^{2+} і SO_4^{2-} між окремими пробами в межах розрізу.

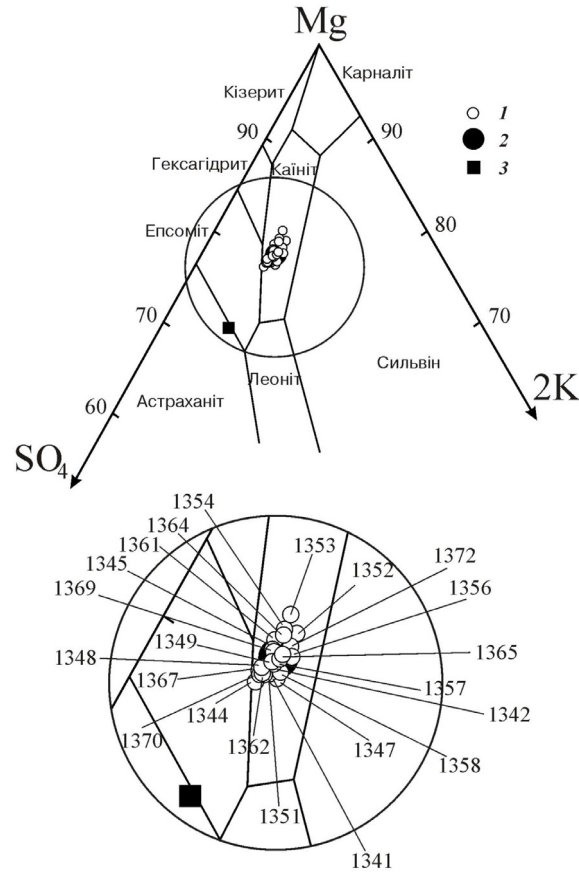


Рис. 6. Розташування точок складу розчинів включень у седиментаційному галіті баденських солей Українського Передкарпаття (св. 525 Гринівка) на діаграмі Єнеке (для океанічної води за $T = 25^\circ\text{C}$), за [16]:

1 – точки складу розсолів включень; 2 – середнє значення складу розсолів включень; 3 – точка складу сучасної океанічної води, згущеної до осадження галіту, за [24].

Зокрема, у середній частині розрізу відкладів (422–366 м) зафіксовано найнижчий вміст SO_4^{2-} у розсолах басейну. У цьому інтервалі простежена тенденція його зменшення від точки 1 358 до точки 1 353, що чітко видно за характером розподілу точок на діаграмі Єнеке (див. рис. 6).

Крайні верхні на діаграмі точки (1 354, 1 353, 1 352) відповідають найменшому вмісту SO_4^{2-} в розсолах, тоді як крайні нижні і, зокрема, найнижча точка (1 344) – найвищому вмісту щодо загальної концентрації розсолів. Такий еліпсоподібний характер їхнього розподілу ми пов'язуємо з різною інтенсивністю метаморфізації вод у басейні. Процес метаморфізації, згідно з уявленнями М. Валяшка [2], був контрольований об'ємами надходження з водами суходолу глинистого матеріалу. Відхилення точок від середнього частково можуть бути зумовлені помилкою аналізу. Поступове зменшення вмісту SO_4^{2-} в океанічній воді від мессінію до еоцену з досягненням найменшого його вмісту в олігоцені й еоцені зумовлене глобальними змінами хімічного складу вод океану [6, 20, 23]. На початку кайнозою води наближались до перехідного типу – від сульфатного до хлоридного, а в мессіні за хімічним складом і, зокрема, вмістом у них SO_4^{2-} були подібні до сучасної океанічної води.

Розсоли досліджуваного нами баденського солеродного басейну (як зазначено вище) також близькі за хімічним складом до сучасної океанічної води, згущеної до осадження галіту, і відрізняються від неї дещо пониженим вмістом іона SO_4^{2-} . Інші джерела надходження вод у солеродний басейн мали підпорядковане значення. На перший погляд, цей висновок лише частково узгоджується з отриманими даними щодо бромю (табл. 2), адже у перших кристалах галіту, що починає кристалізуватися з океанічної води, міститься близько 0,0068 [18] або, за іншими даними, – 0,0060 мас. % [1] бромю.

Таблиця 2

Вміст бромю в галіті евапоритових відкладів Передкарпатського басейну на ділянці Гринівка, св. 525

| Номер зразка | Глибина, м | Вміст Br, мас. % |
|-------------------|-------------------------------------|------------------|
| 1341 | 286 | 0,0029 |
| 1342 | 304 | 0,0029 |
| 1344 | 311,1 | 0,0034 |
| 1345 | 314 | 0,0040 |
| 1347 | 323–325 | 0,0036 |
| 1348 | 330 | 0,0031 |
| 1349 | 338,5 | 0,0037 |
| 1351 | 349 | 0,0028 |
| 1352 | 362 | 0,0031 |
| 1353 | 366 | 0,0031 |
| 1354 | 367 | 0,0040 |
| 1356 | 395–399 | 0,0036 |
| 1357 | 410–411 | 0,0027 |
| 1358 | 422 | 0,0020 |
| 1361 | 444–448 | 0,0060 |
| 1362 | 454–456 | 0,0080 |
| 1364 | 474 | 0,0066 |
| 1365 | 480 | 0,0016 |
| 1367 | 496–500 | 0,0030 |
| 1369 | 518 | 0,0030 |
| 1370 | 521–528 | 0,0015 |
| 1372 | 536 | 0,0035 |
| Середнє значення | | 0,0036 |
| Вміст Br в галіті | на початку галітової стадії [1] | 0,0060–0,016 |
| | наприкінці галітової стадії [2, 18] | 0,0068–0,026 |

З огляду на досить низький (0,003–0,004 мас.%) вміст Вг в більшості досліджених проб (див. табл. 2) логічно було б припускати, що значну роль у формуванні солей відігравали континентальні (вміст Вг в галіті неморського походження звичайно становить 0,001 мас. % [19]) і збіднені бромом глибинні води. Однак таке припущення суперечить результатам дослідження складу розсолів басейну та раніше отриманим даним ізотопного складу сульфатної сірки евапоритів [17]. По розрізу відкладів ділянки Гринівка вміст Вг в галіті суттєво не змінюється, і можна говорити про стало низький його вміст упродовж усього часу соленагромадження (див. рис. 5). Винятком є лише один зразок (1 362) з нижньої частини розрізу, вміст Вг в якому становить 0,008 мас. %, що відповідає його нормальним значенням для стадії седиментації галіту досліджуваної ділянки. Очевидно, зменшення вмісту броду в галіті є наслідком часткового його перевідкладення на стадії седиментації під впливом свіжих порцій морських вод і континентального стоку, а також процесів постседиментаційної перекристалізації. Перевідкладенню солей сприяла міграція в часі баденського солеродного басейну в напрямі до платформи, унаслідок якої розмивалися соленосні відклади прибережної частини басейну. Неодноразове перевідкладення “морського” галіту, як відомо, спричиняє зменшення в ньому вмісту Вг до 0,0010–0,0015 мас. % [18]. Залежність у розташуванні точок складу розсолів певних зразків на діаграмі Снеке від вмісту Вг у відповідних пробах галіту не простежена.

Температуру кристалізації галіту на дні солеродного басейну визначено шляхом охолодження первинних однофазових включень у седиментаційному галіті [5]. З'ясовано, що ріст галіту в баденському солеродному басейні регіону відбувався за температури 19–24 °С. Оскільки на дні озер [14] швидкий ріст галітових кристалів із формуванням у них численних рідких включень відбувався в нічний час з пересячених за NaCl і охолоджених приповерхневих розсолів, то можна говорити про аридний і теплий семіаридний клімат [27] під час седиментації в досліджуваному солеродному басейні. Температура приповерхневих розсолів басейну вдень, коли відбувалось інтенсивне випаровування, була дещо вища. Газонасиченість розсолів первинних включень у седиментаційному галіті низька, а тиск, який ми фіксуємо за поведінкою розчинів включень у момент розкриття цих включень, близький до атмосферного.

Отже, розсоли досліджуваного нами баденського солеродного басейну (за даними дослідження рідких включень у седиментаційному галіті) були близькі за хімічним складом до сучасної океанічної води, згущеної до осадження галіту, однак відрізнялися від неї дещо зниженим вмістом іона SO_4^{2-} . Інші джерела надходження вод у солеродний басейн мали тільки підпорядковане значення. Морський генезис евапоритів підтверджений результатами дослідження вмісту броду в галіті та ізотопного складу сульфатної сірки евапоритів.

У міру соленагромадження загальна концентрація розсолів басейну суттєво не змінювалась, що свідчить про постійний зв'язок між басейном та океаном, і це не сприяло інтенсивному концентруванню розсолів.

Вміст броду в галіті за розрізом відкладів ділянки Гринівка суттєво не змінюється, тому можна говорити про стало низький його вміст упродовж усього часу соленагромадження. На вміст броду вплинули процеси седиментаційного перевідкладення галіту та постседиментаційна перекристалізація відкладів.

1. *Билонижска П.М.* Использование бром-хлорного коэффициента для выяснения генезиса соляных пород (на примере Предкарпатья) // Геология и геохимия горючих ископаемых. 1975. Вып. 45. С. 55–62.
2. *Валяшко М.Г.* Закономерности формирования месторождений солей. М., 1962.
3. *Галамай А.Р.* Фізико-хімічні умови формування баденських евапоритових відкладів Карпатського регіону: Автореф. дис. ... канд. геол. наук. Львів, 2001.
4. *Галамай А.Р.* Сульфатні мінерали у рідких включеннях у галіті як індикатори умов формування соленосних відкладів // Геологія і геохімія горючих копалин. 2002. № 4. С. 77–82.
5. *Галамай А.Р.* Температура кристалізації галіту в баденських солеродних басейнах Карпатського регіону // Геологія і геохімія горючих копалин. 2003. № 1. С. 130–139.
6. *Ковалевич В.М.* Галогенез и химическая эволюция океана в фанерозое. Киев, 1990.
7. *Корневский С.М., Донченко К.Б.* Геология и условия формирования калийных месторождений Советского Предкарпатья // Геология месторождений калийных солей: Тр. ВСЕГЕИ. Нов. сер. 1963. Т. 99. С. 3–152.
8. *Корневский С.М., Захарова В.М., Шамахов В.А.* Миоценовые галогенные формации предгорий Карпат. Л., 1977.
9. *Петриченко О.Й.* Методи дослідження включень у мінералах галогенних порід. К., 1973.
10. *Петриченко О.И.* Физико-химические условия осадкообразования в древних солеродных бассейнах. Киев, 1988.
11. *Петриченко О.И.* Эпигенез эвапоритов. Киев, 1989.
12. *Петриченко О.И., Ковалевич В.М., Чалый В.Н.* Геохимическая обстановка солеобразования в торгонском эвапоритовом бассейне северо-западного Предкарпатья // Геология и геохимия горючих ископаемых. 1974. Вып. 41. С. 74–79.
13. *Побережский А.В.* Физико-химические условия формирования баденских сульфатно-карбонатных отложений Предкарпатья (в связи с их сероносностью): Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук. Львов, 1991.
14. *Страхов Н.М.* Основы теории литогенеза: В 3 т. М., 1962.
15. *Хрущов Д.П.* Литология и геохимия галогенных формаций Предкарпатского прогиба. Киев, 1980.
16. *Eugster N.P., Harvie C.E., Weare J.H.* Mineral equilibria in the six-component seawater system, Na-K-Mg-Ca-SO₄-Cl-H₂O, at 25 °C // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1980. Vol. 44. N 9. P. 1335–1347.
17. *Galamay A.R.* Pochodzenie soli badeńskich regionu Karpackiego // Przegl. Geol. 1997. Vol. 45. N 10. S. 1012–1017.
18. *Holser W.T.* Trace elements and isotopes in evaporites. Marine Minerals // Mineral. Soc. Amer. Rev. Miner. 1979. Vol. 6. P. 295–346.
19. *Holser W.T., Wardlaw N.S., Watson D.W.* Bromine in salt rocks: extraordinarily low content in the Lower Elk Point salt, Canada // Geology of Saline Deposits. Proc Hanover Symp., 1968. P. 69–75.
20. *Horita J., Zimmermann H., Holland H.D.* Chemical evolution of seawater during the Phanerozoic: Implications from the record of marine evaporites // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2002. Vol. 66. P. 3733–3756.

21. *Kovalevich V.M.* Warunki powstania soli miocénskich Ukraínskego Przedkarpacia w świetle badań inkluzji // *Przeegl. Geol.* 1994. Vol. 42. N 9. S. 738–743.
22. *Kovalevich V.M., Petrichenko O.I.* Chemical composition of brines in Miocene evaporite basins of Carpathian region // *Slovak Geol. Mag.* 1997. Vol. 3. N 3. P. 173–180.
23. *Lowenstein T.K., Hardie L.A., Timofeeff M.N.* Secular variation in seawater chemistry and the origin of calcium chloride basinal brines // *Geology.* 2003. Vol. 31. P. 857–860.
24. *McCaffrey M.A., Lazar B., Holland H.D.* The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br and K with halite // *J. Sed. Petrol.* 1987. Vol. 57. N 5. P. 928–937.
25. *Petryczenko O.I., Panow G.M., Peryt T.M.* et al. Zarys geologii miocénskich formacji ewaporatowych ukraínskiej części zapadliska przedkarpackiego // *Przeegl. Geol.* 1994. Vol. 42. N 9. S. 734–737.
26. *Roedder E.* The fluids in salt // *Amer. Mineral.* 1984. Vol. 69. P. 413–439.
27. *Stoica C., Gherasie I.* Sarea si sarurile de potasiu si magneziu din Romania. Bucu-reşti, 1981.

**CONDITIONS OF BADENIAN SALTS SEDIMENTATION
(CENTRAL PART OF THE UKRAINIAN CARPATHIANS FOREDEEP)**

A. Galamaj, V. Kryzhevytch, L. Bilyk

*Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NASU
Naukova St. 3a, UA – 79053 Lviv, Ukraine
E-mail: igggk@ah.ipm.lviv.ua*

Primary inclusions brines chemical composition halite from Badenian evaporite formations in the Ukrainian part of the Carpathians Foredeep has been studied. Investigated area is situated near Kalush. The results show that the basin brine belonged to the Na-K-Mg-Cl-SO₄-type. The seawater was the main source of salt formation, and the ratio of the ions concentration was close to those in the modern seawater saturated with NaCl by slightly decreased content of SO₄²⁻. The brine salinity did not rise over the initial stage of halite precipitation. Significant fluctuations in concentration of brines in the vertical profile of salt deposit are not observed. The reason of decreased content of SO₄²⁻-ions was the chemical evolution of seawater in the Cenozoic, in part, probably, the inflow of continental water. The bromine content (15–80 ppm) in halite from Grynivka area also indicates the marine source of brines and a relatively low grade of their evaporation.

Key words: salt-bearing deposits, halite, fluid inclusions, brines, ultramicrochemical analysis, Badenian, Ukrainian Carpathians Foredeep.

УСЛОВИЯ СЕДИМЕНТАЦИИ БАДЕНСКИХ СОЛЕЙ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ УКРАИНСКОГО ПРЕДКАРПАТЬЯ

А. Галамай, В. Крыжевич, Л. Билык

*Институт геологии и геохимии горючих ископаемых НАН Украины
79053 г. Львов, ул. Научная, 3,а
E-mail: igggk@ah.ipm.lviv.ua*

По первичным включениям в зональном галите исследован химический состав рассолов баденского солеродного бассейна участка Грынивка в Украинской части Предкарпатья. Определено, что рассолы бассейна относятся к Na-K-Mg-Cl-SO₄ (сульфатному) типу. По химическому составу они близки к современной океанической воде, сгущенной до осаждения галита, однако отличаются от нее несколько пониженным содержанием иона SO₄²⁻. Это обусловлено глобальными изменениями химического состава океанической воды в кайнозое. Содержание иона SO₄²⁻, очевидно, частично контролировалось объемами поступления с водами суши терригенного материала. В течение всего времени соленакопления прослеживаются относительно незначительные и в основном синхронные колебания содержания ионов, а концентрация рассолов бассейна достигла лишь начальной стадии осаждения галита. Содержание брома в этом минерале по разрезу отложений участка Грынивка существенно не изменяется, и можно говорить о стабильно низком его содержании. На содержание брома в галите повлияли процессы его седиментационного переотложения и постседиментационная перекристаллизация соленосных отложений.

Ключевые слова: соленосные отложения, галит, жидкие включения, рассолы, ультрамикрхимический метод, бадений, Предкарпатье.

Стаття надійшла до редколегії 24.06.2009

Прийнята до друку 15.09.2009