

УДК 549.08:549.623:552.53:551.72/732.2(549.1)

## УМОВИ УТВОРЕННЯ ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛІВ ВЕРХНЬОНЕОПРОТЕРОЗОЙСЬКО-НИЖНЬОКЕМБРІЙСЬКОЇ КАМ'ЯНОЇ СОЛІ ФОРМАЦІЇ СОЛЯНИЙ КРЯЖ, ПАКИСТАН

Я. Яремчук<sup>1</sup>, С. Вовнюк<sup>1</sup>, С. Гринів<sup>1</sup>, М. Тарік<sup>2</sup>, Ф. Менг<sup>3, 4</sup>,  
Л. Білик<sup>1</sup>, В. Кочубей<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України,  
вул. Наукова, 3а, 79060 м. Львів, Україна  
E-mail: slava.yaremchuk@gmail.com

<sup>2</sup>Белуджистанський університет інформаційних технологій, інженерії  
та менеджменту, відділ нафтової та газової інженерії, м. Кветта, Пакистан

<sup>3</sup>Гуанчжоуський інститут геохімії, Китайська АН, м. Гуанчжоу, КНР

<sup>4</sup>Державна лабораторія палеобіології та стратиграфії,  
Нанкінський інститут геології та палеонтології, Китайська АН, м. Нанкін, КНР

<sup>5</sup>Національний університет "Львівська політехніка",  
вул. Степана Бандери, 12, 79013 м. Львів, Україна

Комплексом методів (рентгенодифрактометричний, хімічний силікатний, електронно-мікроскопічний (SEM, EDSA) і термічний аналізи) досліджено глинисті мінерали верхньонеопротерозойсько-нижньокембрійської кам'яної солі формації Соляний кряж у Пакистані. Асоціація глинистих мінералів пелітової фракції водонерозчинного залишку цих відкладів складена коренситом, Mg-хлоритом та Fe-гідрослюдою з домішкою невпорядкованих змішаношаруватих утворень хлорит–коренсит і хлорит–монтморилоніт, подекуди трапляється домішка монтморилоніту. Шари коренситу, що розбухають, визначено як монтморилонітові. У досліджених взірцях хлорит, коренсит і змішаношаруваті утворення є триоктаедричними й магнезійними, а гідрослюда – діоктаедрична і збагачена залізом. Загалом така асоціація глинистих мінералів типова для евапоритових відкладів.

Що більша концентрація ропи в евапоритовому басейні, то більш упорядкованою стає структура глинистих мінералів – аж до цілковитого зникнення лабільних фаз. Урешті-решт загальна кількість глинистих мінералів зменшується. Порівняно багату (як для завершального етапу галітової стадії) мінеральну асоціацію глин у досліджених взірцях кам'яної солі ми пояснюємо сульфатним типом розсолів та значним впливом локальних чинників (привнесення вулканічного матеріалу, підвищений вміст органічної речовини).

*Ключові слова:* глинисті мінерали, кам'яна сіль, евапоритовий басейн, неопротерозой, формація Соляний кряж, Пакистан.

Глинисті мінерали седиментаційних басейнів становлять інтерес для дослідників, оскільки глини є не тільки економічно важливими породами, а й індикаторами геохімічних умов середовища осадоагромадження та післяседиментаційного перетворення порід. На зміни фізико-хімічних параметрів середовища глинисті мінерали відповідають певними трансформаціями – вони переходять у стійкі мінеральні форми [13, 46, 48]. Особливо це стосується поведінки глинистих мінералів під час евапоритового процесу,

у якому головними чинниками є концентрація та хімічний склад розсолів на стадіях седиментогенезу й діагенезу, причому це відбувається й у морських евапоритах [19], і в континентальних солоних озерах [17, 53], і в засолонених бентонітах [31, 54]. Також асоціації глинистих мінералів евапоритових товщ залежать від хімічного складу морської води [15], який протягом фанерозою декілька разів змінювався від сульфатного до хлоркальцієвого типу [32, 36, 42].

Глинам осадових відкладів Пакистану присвячено окремі публікації [18, 29, 47 та ін.], тоді як глинисті мінерали неопротерозойських евапоритів Пакистану досі не вивчено. Нечисленими є й відомості про асоціації глинистих мінералів у докембрійських евапоритах суміжних з дослідженим районом територій, які наведено без будь-яких пояснень у працях геохімічного спрямування, присвячених, головню, ізотопії С, S, Sr [37, 38]. Зокрема, констатують, що у верхньонеопротерозойсько-нижньокембрійських карбонатних породах серії Білара (західноіндійський басейн Нагаур–Гангангар, що його трактують як частину єдиного басейну Оману, Пакистану й Індії [50]) асоціація глинистих мінералів представлена гідрослюдою, хлоритом і змішаношаруватою фазою гідрослюда–монтморилоніт, а у свердловині Багевала-II – ще з коренситом [37] або коренситом, монтморилонітом і гідрослюдою [38]. У нижній підформації рифейської формації Юсмастах (Анабарське підняття, північ Сибіру), складеній потужною товщею доломітів, глинисті мінерали нижньої півтораметрової частини товщі представлені змішаношаруватим коренситом–хлоритом (у глауконітових піщано-глинистих породах нижніх 10 см) і діоктаєдричними слюдами зі слідами коренситоподібних мінералів (у глинах верхніх 1,40 м) [39].

Мета наших досліджень – визначити умови утворення асоціацій глинистих мінералів кам'яної солі верхньонеопротерозойсько-нижньокембрійської формації Соляний кряж (Пакистан) та чинники, що впливали на швидкість трансформації глинистих мінералів в евапоритовому басейні, зокрема, з'ясувати, які чинники – загальні (концентрація, склад розчинів) чи локальні (привнесення вулканічного матеріалу, підвищений вміст органічної речовини) – мали суттєвіший вплив на формування асоціацій глинистих мінералів.

**Геологічна будова району досліджень.** Соляний кряж є фронтальною частиною насуву Гімалаїв у Пакистані [25], це південна межа плато Кохат-Потвар. Його походження пов'язують із зіткненням Індійської та Євразійської плит [26]. Тектонічно це складний соляний антиклінорій з соляними антикліналями. На поверхні Соляний кряж представлений серією пагорбів у північній частині регіону Пенджаб між м. Калабаг на р. Інд та с. Куссак, що розташоване за 60 км на південний захід від м. Джелум на р. Джелум [34]. Продовження Соляного кряжа за Індом називають Заїндськими хребтами [28] (рис. 1).

Відклади достатньо поширеної формації Соляний кряж залягають на докембрійських метаморфічних породах та згідно перекриті нижньокембрійськими пісковиками Хевра. Вони представлені верхньонеопротерозойсько-нижньокембрійською евапоритовою товщею, яка складена кам'яною сіллю (іноді з калійними солями), мергелями, гіпсами, червоними глинами й доломітами. Калійні пласти перешаровані з кам'яною сіллю та соляними мергелями; звичайно це тонкі прошарки кам'яної солі з домішкою кайніту, лангбейніту, кізериту й полігаліту. У верхній частині розрізу з'являються бітумінозні сланці [49].

Типовий розріз формації Соляний кряж відслонений в ущелині Хевра (східна частина Соляного кряжа), де її потужність перевищує 830 м [49]. Формацію розділено на три частини. Верхня – це *мергелева товща Савал*, у якій наявні пласти яскраво-червоних мергелів, незаконірно перешаровані з гіпсами та доломітами, і так звані хеврські тра-

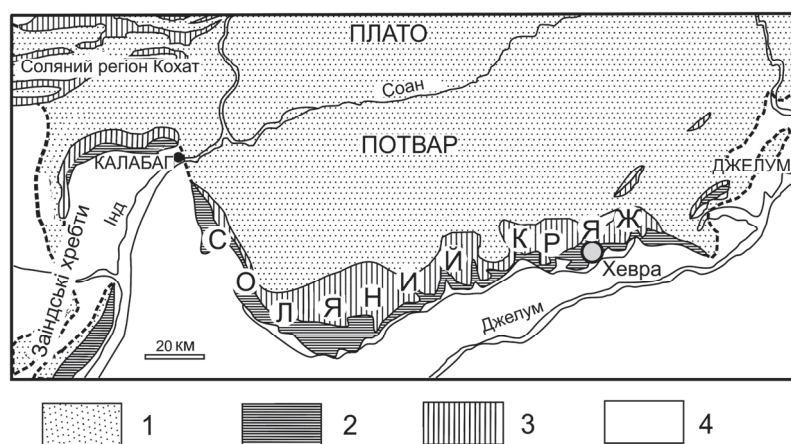


Рис. 1. Геологічне положення Соляного кряжа (за [34], зі змінами):

1 – неогенові відклади; 2 – третинні відклади; 3 – відклади палеозою та мезозою; 4 – формація Соляний кряж.

пи (потужність товщі – 3–100 м), а також тьмяно-червоні мергелі з прошарками кам'яної солі та десятиметровим пластом гіпсу у верхній частині (потужність перевищує 40 м). Середня частина формації представлена *гіпсовою товщею Бандар Кас* (> 80 м) – це масивні гіпси з незначними прошарками доломітів і глин. У нижній частині формації залягає *соляна товща Біліанвала* (> 650 м) – залізисті червоні мергелі, перешаровані з потужними пластами солі. Налічують сім масивних пластів загальною потужністю близько 150 м. Кам'яна сіль на 99 % складена галітом, прозора, біла, рожева, червонувата до м'ясо-червоної. У кам'яній солі й соляних мергелях трапляються прошарки та лінзи калійних солей [34].

**Кам'яний матеріал і методи дослідження.** Ми досліджували мінеральний склад водонерозчинного залишку кам'яної солі формації Соляний кряж. Вивчено дев'ять взірців глинистої кам'яної солі червоного кольору, відібраних з природних відслонень на поверхні соляного купола Хевра приблизно через 10–20 м у напрямі від центральної частини купола до його краю. Зазначимо, що ці взірці не репрезентують стратиграфічної послідовності, однак їх відібрано з різних соляних шарів.

Взірці глинистої кам'яної солі розчиняли в дистильованій воді та відмивали до повного видалення хлоридів. З отриманого водонерозчинного залишку виділено фракцію < 0,01 мм та дрібну пелітову фракцію (< 0,004 мм). Перша за мінеральним складом відрізняється тільки наявністю кварцу, іноді польового шпату й більшим вмістом магнієту; її використано для хімічного й термічного аналізів.

Рентгенодифрактометричні дослідження виконано в лабораторії ІГГК НАН України за методикою, описаною в працях [10, 40], аналітик Я. Яремчук. Використано дифрактометр АДП-2,  $U = 34$  кВ,  $I = 14$  мА, Fe-анткатод, Mn-фільтр, швидкість руху гоніометра – 2 град/хв (для інтервалу 76–86° 2 $\theta$  – 1 град/хв). Досліджували орієнтовані ( $\leq 0,004$  мм) та неорієнтовані ( $\leq 0,01$  мм) препарати. Орієнтовані препарати виготовляли осадженням глинистих частинок водної суспензії на предметне скло [10]; густина осадженої плівки – 3 мг/см<sup>2</sup>.

Окремо ідентифікували мінерали, що розбухають, та змішаношаруваті утворення, які містять компонент, що розбухає. Для цього використовували насичення препаратів

етиленгліколем (одна доба, за кімнатної температури) та відпалювання за  $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$  (одна година). Щоб розрізнити монтморилоніт і низькозарядний вермикуліт, орієнтовані препарати виготовляли з проб, насичених іонами  $\text{Mg}^{2+}$  (2 год у розчині  $\text{MgCl}_2$  за  $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), з подальшою сольватацією парами гліцерину (з підігрівом за  $60\text{--}70\text{ }^{\circ}\text{C}$  протягом доби). Неорієнтовані препарати досліджували для визначення структурного типу глинистих мінералів (положення рефлексу 060, ділянка  $74\text{--}98^{\circ} 2\theta$ ).

Електронно-мікроскопічні та енергодисперсійні рентгенівські дослідження виконано у Нанкінському інституті геології та палеонтології (КНР) з використанням мікроскопа LEO1530VP, обладнаного детектором Oxford INCA X-MAX 20; взірці напиляли золотом.

Хімічний силікатний аналіз на 13 компонентів виконували в лабораторії ІГГК НАН України за загальноприйнятою методикою [14], аналітик Л. Білик. Вміст органічної речовини ( $C_{\text{орг}}$ ) визначали методом “мокрого спалювання”, за якого органічну речовину окиснюють хромово-срібною сумішшю в киплячій ( $T \sim 210\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) концентрованій сірчаній кислоті з визначенням маси утвореного  $\text{CO}_2$  об’ємним методом [1]. За різницею між загальним і карбонатним  $\text{CO}_2$  обчислюють  $C_{\text{орг}}$ .

Комплексний термічний аналіз – диференційно-термічний (ДТА), диференційно-термогравіметричний (ДТГ) і термогравіметричний (ТГ) виконано на дериватографі Q-1500 D системи “Паулік-Паулік-Ердей” (лабораторія ДТА НУ “Львівська політехніка”, аналітик В. Кочубей). Проби аналізували в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$  в атмосфері повітря. Маса взірців –  $300\text{--}500$  мг. Чутливість за шкалою ТГ –  $50$  мг, за шкалою ДТА –  $250$  мг. Температурний інтервал –  $20\text{--}1\ 000\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Еталонною речовиною слугував оксид алюмінію.

За даними **рентгенівського аналізу**, у пелітовій фракції водонерозчинного залишку взірців неопротерозойської кам’яної солі формації Соляний кряж головними глинистими мінералами є коренсит, хлорит і гідрослюда. Майже в усіх пробах наявні неупорядковані змішаношаруваті утворення хлорит–монтморилоніт, які в разі переважання в їхній структурі хлоритових пакетів названо хлоритом–коренситом. Домішку дискретного монтморилоніту виявлено у двох пробах. Гідрослюда діоктаедрична, а решта глинистих мінералів та змішаношаруваті утворення триоктаедричні. З неглинистих мінералів у всіх пробах у значній кількості наявний магнезит, у двох пробах є домішка кварцу, в одній – польового шпату (табл. 1). У більшій частині проаналізованих проб на дифрактограмах у ділянці  $22\text{--}36^{\circ}$  кутів  $2\theta$  зафіксовано гало – випукле підняття фону різної форми й розміру.

Коренсит – як упорядковане (R1) перешарування хлоритових пакетів і пакетів, що розбухають, (1:1) – ідентифіковано за серією базальних рефлексів, діагностичними з яких у нашому випадку є 002 і 004. На дифрактограмах вихідних препаратів вони мають значення  $1,46$  і  $0,71$  чи  $0,70$  нм, а після насичення етиленгліколем –  $1,58\text{--}1,51$  і  $0,77\text{--}0,75$  нм, відповідно (рис. 2).

Характерну для коренситу лінію 001 зафіксовано на дифрактограмах повітряно-сухих і насичених етиленгліколем препаратів тільки частини досліджених проб. Причиною цього може бути як високий фон у ділянці малих кутів дифракції, так і відхилення в упорядкованості перешарування, зумовлені незначним порушенням кількісних співвідношень різнотипних пакетів. Зате на всіх дифрактограмах препаратів, відпалених за  $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ , є чіткий рефлекс  $2,42\text{--}2,33$  нм, який належить відбитку 001 стисненої структури коренситу (рис. 3) [3].

Таблиця 1  
Мінеральний склад пелітової фракції водонерозчинного залишку кам'яної солі  
формації Соляний Кряж

Мінерали	Номер взірця								
	1К	2К	3К	3АК	4К	5К	6К	7К	8К
Іліт	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Хлорит	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Коренсит	+	+	-	+	+	+	+	+	+
Хлорит- коренсит	+	+	+	-	+	+	-	+	+
Хлорит- монтморилоніт	-	-	+	+	-	-	-	-	+
Монтморилоніт (домішка)	+	-	+	-	-	-	-	-	-
Магnezит	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Польовий шпат (домішка)	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Кварц (домішка)	-	+	-	-	-	-	-	+	-

Пакети, що розбухають, у коренситі та змішаношаруватих утвореннях визначено як монтморилонітові – дифрактограми оброблених хлоридом магнію проб у ділянці малих кутів мають чіткі рефлекси з  $d/n$  1,54–1,51, 1,46 і 1,42–1,38 нм, а після насичення гліцерином вони набувають значень 1,85–1,68, 1,58–1,54 та 1,42–1,38 нм, відповідно (рис. 4) [40]. Такі зміни визначають не тільки монтморилонітову складову в змішаношаруватому утворенні, а й наявність дискретних фаз монтморилоніту (зміщення рефлексу 1,54–1,51 до 1,68 нм) та хлориту (рефлекс 1,42–1,38 нм не змістився після насичення) (див. рис. 4, а, б, з). Лінія 1,54 нм на спектрах проб після сольватації гліцерином є ознакою переважання хлоритових пакетів у складі змішаношаруватого утворення. У взірці 4К дифракційна картина після таких оброблень не змінилася (див. рис. 4, в), що, найімовірніше, є наслідком повільної адсорбції органічних молекул міжшаровими проміжками монтморилоніту (як це пояснено у [40]).

Дослідження термічно оброблених проб ( $T = 550$  °C) підтвердило наявність як коренситу, так і хлориту–монтморилоніту з різним вмістом у структурі пакетів, що розбухають. Зокрема, лінії 2,42–2,33, 1,26–1,23 та 0,72 нм відповідають рефлексам 001, 002 і 004 коренситу після прожарювання [13], лінії в інтервалі 1,38–1,28 нм відповідають хлориту–коренситу, а слабкі рефлекси в межах 1,2–1,0 нм – хлориту–монтморилоніту з переважанням у структурі монтморилонітових пакетів.

Визначення хлориту на дифрактограмах повітряно-сухих препаратів утруднене тим, що його базальні рефлекси перекриті рефлексами інших глинистих мінералів, особливо перший базальний рефлекс, який перекритий рефлексом 002 коренситу і серією рефлексів невпорядкованих змішаношаруватих утворень хлориту–монтморилоніту та хлориту–коренситу. Хлорит як окрему фазу однозначно діагностовано за рефлексом 1,42–1,38 нм на дифрактограмах препаратів, насичених етиленгліколем і відпалених за 550 °C (див. рис. 2, 3), а також на спектрах після оброблення магнієм та сольватації гліцерином (див. рис. 4) – лінії коренситу й фаз, що розбухають, зміщені в бік малих кутів і не перекриті рефлексами хлориту. На дифрактограмах препаратів, насичених етиленгліколем, можна порівняти інтенсивності базальних рефлексів хлориту: за інтенсивністю рефлексів 001 та 002 сумірні, що свідчить про магnezіальний склад хлориту [30, 40].

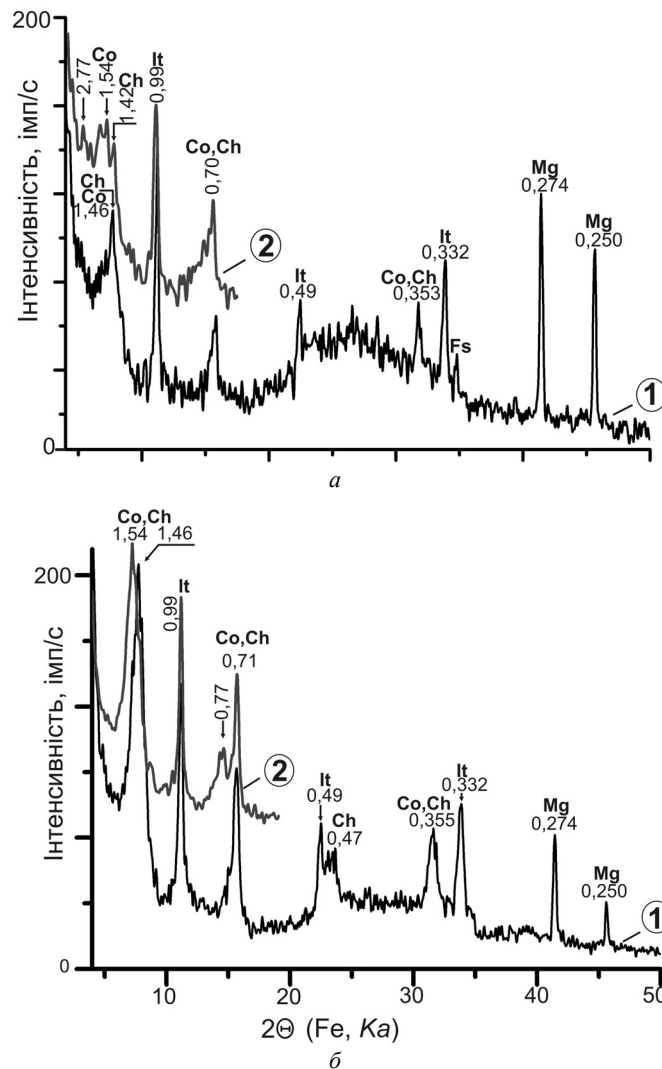


Рис. 2. Дифрактограми орієнтованих препаратів (фракція < 0,004 мм) водонерозчинного залишку кам'яної солі формації Соляний кряж:

*a* – взірець 1К; *b* – взірець 3АК; цифри в кружечках: 1 – вихідний препарат; 2 – препарат, насичений етиленгліколем; мінерали: Co – коренсит, Ch – хлорит, It – гідрослюда, Sm – монтморилоніт, Ch-Co – змішаношарувате утворення хлорит-коренсит, Mg – магнезит, Fs – польовий шпат, Q – кварц; міжплосинні відстані – у нанометрах.

Наявність гідрослюди в пелітовій фракції визначено за базальними відбиттями 0,99, 0,49 та 0,332 нм – вони не змінюють положення після насичення та відпалювання препаратів (див. рис. 2, 3).

У декількох пробах інтенсивність базальних рефлексів гідрослюди більша, ніж коренситу і хлориту, що може свідчити про її переважний вміст у цих пробах.

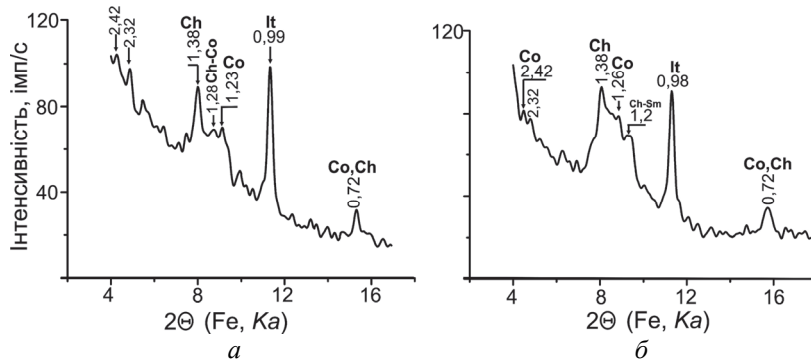


Рис. 3. Дифрактограми орієнтованих препаратів (фракція < 0,004 мм) взірців 1К (а) та 3АК (б) водонерозчинного залишку кам'яної солі, відпалених за 550 °С. Позначення мінералів тут і нижче див. на рис. 2.

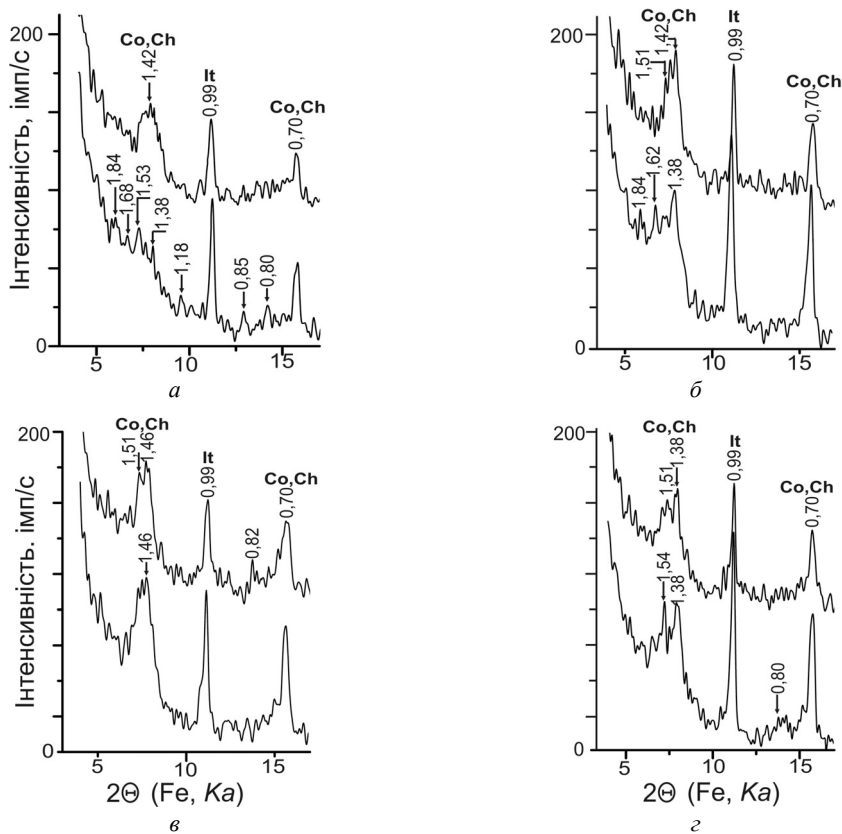


Рис. 4. Фрагменти дифрактограм водонерозчинного залишку (фракція < 0,004 мм) кам'яної солі формації Соляний кряж.

Взірці: а – 1К; б – 3АК; в – 4К; г – 8К; верхня крива – орієнтований препарат, оброблений Mg; нижня крива – орієнтований препарат, оброблений Mg і насичений гліцерином.

Рефлекси 060 на дифрактограмах неорієнтованих препаратів визначають діоктаедричний тип гідрослюди (пік 0,1506 нм) і триоктаедричний тип коренситу, хлориту й монтморилоніту, причому як мінеральних форм, так і компонентів у складі змішаносаруватих утворень (піки 0,1532 та 0,1528 нм). Чіткі рефлекси 0,1540 та 0,1485 нм у цій ділянці спектра належать кварцу й магнезиту, відповідно (рис. 5).

Згідно з результатами **електронно-мікроскопічних досліджень**, пелітова фракція вивчених зрізків складена, головню, з частинок розміром 2–4 мкм, трапляються окремі таблитчасті й ізометричні частинки розміром 0,5 мкм. Виявлено агрегати тонких пластинок, форма яких часто близька до гексагональної, а краї неправильні. Енергодисперсійний рентгенівський аналіз (EDSA) засвідчив, що це магнезіальний алюмосилікат. За даними рентгенівського аналізу, у вивчених пробах магнезіальні алюмосилікати представлені хлоритом і коренситом. Зроблено висновок, що описані вище частинки – це коренсит (рис. 6).

Ізометричні частинки значної товщини з чіткими краями визначено як хлорит, а тонкі частинки з нечіткими, дещо викривленими краями – як гідрослюду. На світлинці (див. рис. 6), одержаній за допомогою сканувального електронного мікроскопа, видно маленькі (0,5–1,0 мкм) ромбоєдри магнезиту. Більші (~ 2 мкм) кристали близької до ізометричної форми, згідно з даними EDSA, також є магнезитом.

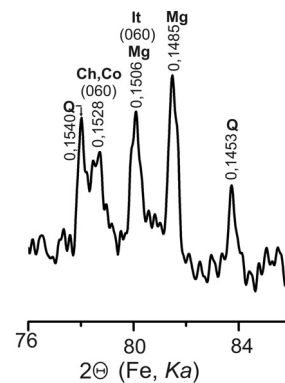


Рис. 5. Фрагмент дифрактограми неорієнтованого препарату (фракція < 0,01 мм) водонерозчинного залишку кам'яної солі формації Соляний кряж, взірець 1К.

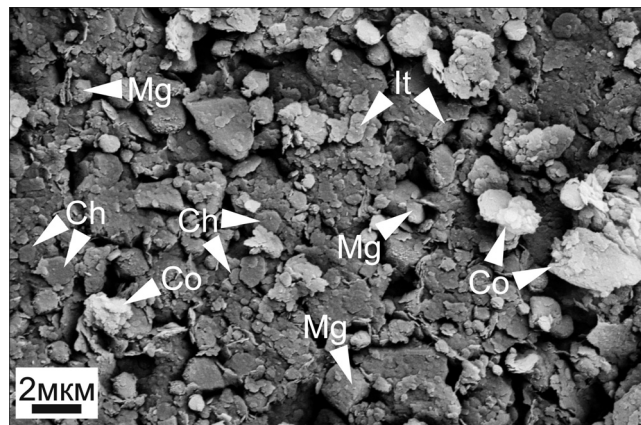


Рис. 6. Електронно-мікроскопічне зображення зрізка 6К водонерозчинного залишку (фракція < 0,004 мм) кам'яної солі формації Соляний кряж.

Результати **хімічного аналізу** досліджених проб у табл. 2 наведено без магнезиту, вміст якого коливається від 9,35 до 32,61 %. У всіх пробах зафіксовано підвищений вміст  $\text{SiO}_2$ , дещо знижений –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і дуже низький вміст  $\text{FeO}$  – 0,17–0,43 %. У чотирьох пробах виявлено знижений вміст  $\text{H}_2\text{O}$ . Значення співвідношення  $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}$  (0,05–0,12) свідчить про суттєве переважання окисного заліза над закисним. Вміст  $\text{C}_{\text{орг}}$  у пелітовій фракції водонерозчинного залишку становить 1,68–3,17 %, в одній пробі – 0,80 %.



Таблиця 2

Хімічний склад глинистих мінералів водонерозчинного залишку кам'яної солі  
формації Соляний кряж та вміст магнезиту в досліджених взірцях, %

Компо- ненти	Номер взірця								
	1К	2К	3К	3АК	4К	5К	6К	7К	8К
SiO <sub>2</sub>	45,85	58,76	51,59	51,49	55,86	53,27	58,50	47,21	53,83
TiO <sub>2</sub>	0,53	0,53	0,67	0,50	0,51	0,52	0,60	0,58	0,59
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,03	10,30	13,40	11,63	11,91	11,24	13,15	12,37	11,61
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,51	4,83	4,50	4,58	4,86	4,34	5,14	4,37	4,40
FeO	0,22	0,53	0,36	0,55	0,34	0,48	0,28	0,33	0,52
MnO	0,09	0,07	0,05	0,06	0,07	0,06	0,05	0,06	0,09
MgO	20,62	14,77	15,55	17,10	14,75	16,83	11,78	17,17	16,98
CaO	1,63	1,05	0,51	0,82	0,87	0,62	0,47	0,50	0,85
K <sub>2</sub> O	2,86	2,80	3,29	3,04	3,04	2,91	3,71	2,93	3,08
Na <sub>2</sub> O	0,20	0,15	0,22	0,15	0,16	0,13	0,21	0,16	0,13
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,00	0,03	0,05	0,04	0,05	0,04	0,07	0,08	0,04
H <sub>2</sub> O	11,46	6,18	9,82	10,02	7,58	9,55	6,02	14,25	7,89
Сума	100,00	100,00	100,01	99,98	100,00	99,99	99,98	100,01	100,01
C <sub>орг</sub>	2,57	2,68	1,83	2,27	2,08	2,31	0,80	1,68	3,17
Fe <sup>3+</sup>	3,15	3,38	3,14	3,21	3,40	3,03	3,60	3,06	3,08
Fe <sup>2+</sup>	0,17	0,41	0,28	0,43	0,26	0,38	0,22	0,26	0,40
Fe <sup>2+</sup> /ΣFe	0,05	0,11	0,08	0,07	0,12	0,11	0,06	0,08	0,12
Магне- зит	32,61	22,13	15,04	19,20	20,21	18,24	17,17	9,35	26,61

**Комплексним термічним аналізом** вивчено фракцію < 0,01 мм взірців 1К та 6К (рис. 7). Згідно з даними рентгенівських досліджень, у них є коренсит, хлорит, гідрослюда і магнезит; у взірці 1К також наявні змішаношарувате утворення хлорит–коренсит і домішка монтморилоніту (див. табл. 1). На кривих ДТА виявлено ендоефекти дегідратації й дегідроксилації, які свідчать про руйнування структури глинистих мінералів [43].

В обох взірцях перший ендопік (82 та 80 °С – втрата маси 1,25 та 1,60 %, відповідно) свідчить про втрату міжшарової води гідрослюдою. Серії слабких ендотермічних піків у температурному інтервалі 120–240 °С (втрата маси 0,34 та 0,43 %, відповідно) відповідають десорбції води з міжшарових інтервалів шарів, що розбухають, у коренситі та неупорядкованих змішаношаруватих мінералів. Перший епізод дегідроксилації структури глинистих мінералів відбувається за 465–693 °С (втрата більшості гідроксильних груп). В інтервалі 543–693 °С дегідроксилація накладена на дисоціацію магнезиту, про що свідчить глибокий ендоефект на кривій ДТА з максимумом за температури 600 та 591 °С (втрата маси 9,91 та 9,74 %, відповідно). Ендоефекти за 773 та 780 °С характеризують виділення залишків груп ОН, їм відповідає незначна втрата маси (0,83 та 1,02 %). Екзотермічний ефект за 800 °С засвідчує кристалізацію нових фаз з продуктів розкладання (див. рис. 7).

На термограмах також зафіксовано екзо- й ендоефекти, які зумовлені стадійними процесами термоокисної деструкції органічної речовини. В інтервалі 240–465 °С серія невиразних екзоефектів (втрата маси 0,94 та 0,54 %, відповідно) свідчить про виділення легких продуктів деструкції. У пробі 6К ендоефекти за 415 і 453 °С, на нашу думку, є наслідком дисоціації стійких органічних сполук; їхнє подальше окиснення супроводжується високим екзоефектом за 530 °С із втратою маси 2,32 % (див. рис. 7).

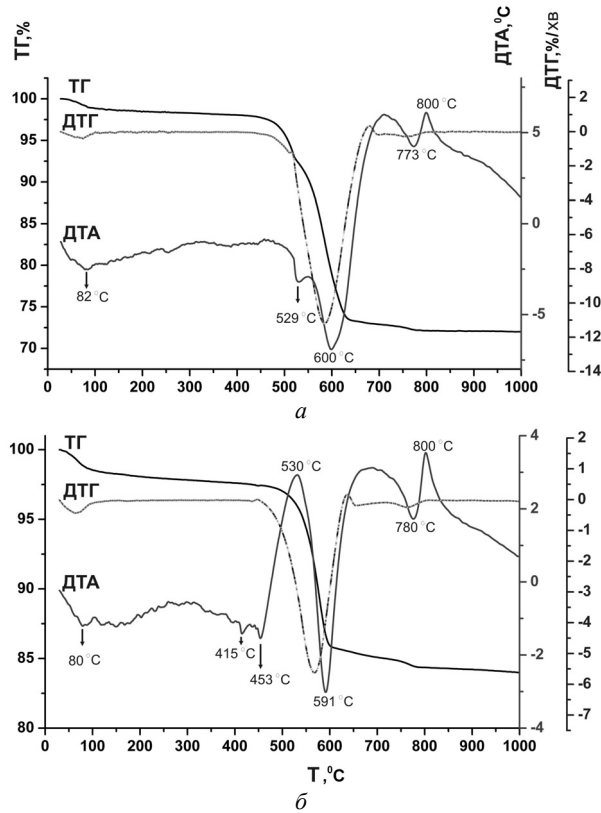


Рис. 7. Криві ДТА, ДТГ та ТГ водонерозчинного залишку (фракція < 0,01 мм) взірців кам'яної солі (а – 1К; б – 6К) формації Соляний кряж.

**Складність ідентифікації деяких глинистих мінералів.** Як відомо, коренсит є триоктаедричним мінералом з упорядкованим 1:1 перешаруванням хлориту й вермикуліту (високзарядний коренсит) або монтморилоніту (низькозарядний коренсит). Оскільки в коренситі складова, що розбухає, може бути представлена або монтморилонітовими, або вермикулітовими пакетами, а монтморилоніт і низькозарядний вермикуліт у разі насичення етиленгліколем не розрізнити, то ми обробляли препарати хлористим магнієм з подальшою сольватацією гліцерином. У процесі насичення катіонами  $Mg^{2+}$  міжшаровий заряд вермикуліту зростає завдяки утворенню катіон-гідроксильних комплексів, подібних до бруситової сітки хлориту. За подальшого насичення гліцерином така структура здатна прийняти лише один шар органічних молекул. Отже, на дифрактограмах проб, оброблених хлористим магнієм і насичених гліцерином, рефлекс 1,45 нм свідчить про наявність вермикуліту, а 1,80 нм – монтморилоніту [10, 40]. Якщо у складі змішаношаруватих утворень є лабільні пакети, то навіть незначний зсув у ділянку малих кутів після насичення гліцерином проб, оброблених магнієм, є доказом наявності монтморилонітової складової [40]. Власне за такими ознаками (лінії зсунулися до 1,85–1,68 та 1,58–1,54 нм) ми діагностували монтморилонітову складову в коренситі та змішаношаруватих утвореннях (див. рис. 4).

Додаткові дослідження потрібні й у разі визначення асоціації глинистих мінералів, у якій, крім змішаношаруватих утворень (упорядкованих і невпорядкованих) з різним співвідношенням у структурі пакетів, що розбухають, і хлоритових пакетів, наявні дискретні хлорит і монтморилоніт. Зазначені мінерали та змішаношаруваті утворення у повітряно-сухому й насиченому стані мають подібні міжплощинні відстані (близько 1,4, 1,5 та 1,7 нм). Щоб розрізнити ці мінерали, ми прогрівали препарати за 550 °С, завдяки чому лабільні міжшарові проміжки цілком втрачають молекулярну воду. У цьому разі структура монтморилоніту стискається до 0,99 нм, тоді як у хлориті за такої температури бруситова сітка утримує групи OH, і перший базальний рефлекс не змінює свого положення. Співвідношення хлоритових і монтморилонітових пакетів у складі змішаношаруватих утворень ми визначали на дифрактограмах препаратів, відпалених за 550 °С, за положенням рефлексів у ділянці 1,38–1,00 нм: рефлекси в інтервалі 1,38–1,28 нм відповідають хлориту–коренситу, 1,20–1,00 нм – хлориту–монтморилоніту, у структурі якого переважають монтморилонітові пакети.

**Хімічний склад глинистих мінералів.** Співвідношення  $Fe^{2+}/\Sigma Fe$ , яке становить 0,05–0,12, свідчить про помітне переважання в пелітовій фракції окисного заліза над закисним. Оскільки рентгенівським методом оксидів та/або гідроксидів заліза не виявлено, то зроблено висновок, що  $Fe^{3+}$ , вочевидь, міститься в октаедричних позиціях у структурі гідрослюди.

Асоціація залізистої гідрослюди й магнезійного хлориту загалом характерна для евапоритових відкладів [4]. Коефіцієнт залізистості  $Fe/(Fe+Mg)$  магнезійного хлориту змінюється в межах 0–0,25, а для залізистої гідрослюди коефіцієнт залізистості  $Fe^{3+}/(Fe^{3+}+Al)$  становить 0,2–0,5 [4]. Ми не могли обчислити ці коефіцієнти, оскільки досліджувані проби полімінеральні, проте дійшли висновку, що власне хлорит і хлоритові пакети в коренситі та змішаношаруватих утвореннях представлені магнезійними різновидами, а гідрослюда залізиста. Міркували так: основна кількість  $Fe^{2+}$  міститься в октаедричних позиціях у триоктаедричних глинистих мінералах; його вміст у досліджених взірцях низький, тому і співвідношення  $Fe/(Fe+Mg)$  дуже низьке, що підтверджує магнезійний склад хлориту й хлоритових пакетів у коренситі та змішаношаруватих утвореннях. У нас також нема доказів щодо високого вмісту  $Fe^{3+}$  у гідрослюді, проте відомо, що  $Fe^{3+}$  може займати октаедричні позиції у структурі тільки діоктаедричних глинистих мінералів. У досліджених асоціаціях єдиний діоктаедричний мінерал – це гідрослюда, тому високий вміст окисного заліза свідчить про те, що в досліджених взірцях міститься саме залізиста гідрослюда.

Вміст  $SiO_2$  у пробах коливається від 45,85 до 58,76 %, а це більше, ніж наводять у літературі: вміст  $SiO_2$  у коренситі коливається в межах 30,38–40,63 % (див. табл. 1 у [20]), у Mg-хлориті – 28,97–33,20 % (див. табл. 24 у [4]), а найвищим він є в залізистій гідрослюді – 48,45–52,59 % (див. табл. 9 у [4]). Ми з'ясували, що надлишковий вміст  $SiO_2$  пов'язаний з наявністю кварцу, який виявлено рентгенівським аналізом у всіх фракціях < 0,01 мм, проаналізованих хімічно. Водночас наші взірці містять недостатню кількість  $Al_2O_3$  і  $H_2O$ . Нестача  $Al_2O_3$  компенсована надлишком  $SiO_2$ , тобто в структурі досліджуваних глинистих мінералів у тетраедричних позиціях менше Al і більше Si, ніж наводять у працях [4, 20]. Низький вміст води може бути пов'язаний з меншою кількістю міжшарової води у структурі глинистих мінералів. Згідно з результатами термічного аналізу, втрата міжшарової води гідрослюдою становить 1,25 та 1,60 %, а монтморилонітовими пакетами коренситу або хлориту–коренситу й монтморилоніту (проба 1К) – тільки 0,34 та 0,43 %. Тому можна припустити, що воду з міжшарових проміжків паке-

тів, які розбухають, витіснили органічні сполуки – про це свідчать результати експериментальних праць [30].

**Умови утворення глинистих мінералів з кам'яної солі формації Соляний кряж.** У геологічній історії Землі часовий інтервал пізній неопротерозой–ранній кембрій винятковий, оскільки тоді відбувалися значні геологічні, геохімічні та біологічні зміни, які нині достатньо активно обговорюють численні дослідники [27, 37, 38 та ін.]. Суттєві геохімічні зміни мали глобальне значення. Зокрема, наприкінці неопротерозою в атмосфері й воді значно зросла концентрація кисню, а кількість CO<sub>2</sub> зменшилась, на межі пізнього неопротерозою–раннього кембрію відбувалися суттєві флуктуації ізотопного складу вуглецю [37], а також стронцію й сірки морських сульфатів [38, 50, 51, 52]. Водночас змінювалась і океанічна вода: якщо у неопротерозої це була вода сульфатного типу, то в ранньому кембрії – уже хлоркальцієвого [22, 32, 42, 44].

Алотигенні глинисті мінерали містять інформацію про перебіг процесів звітрювання та області знесення, а аутигенні – про умови осадоагромадження в басейні (концентрацію та склад розсолів). Звичайно дослідники трактують глинисті мінерали евапоритових відкладів як аутигенні – новоутворені або суттєво трансформовані [7–9, 11, 19].

У Південному Омані, який є східною частиною едіакарсько-ранньокембрійського евапоритового басейну, що простягався з Оману через Пакистан до Західної Індії, наявна евапоритова формація Ара. У ній виявлено туфові горизонти, які свідчать про одновікову вулканічну активність у регіоні [50]. Незначно розвинуті в докембрії кори звітрювання були складені, головню, гідрослюдою й каолінітом, монтморилоніт і змішаношаруваті утворення типу гідрослюда–монтморилоніт траплялися порівняно зрідка [5]. Каолініт, який міг зноситися в евапоритовий басейн з суходолу (як продукт звітрювання), за засолених умов нестійкий. Спочатку він перетворюється у ді- і триоктаедричний монтморилоніт, а кінцевими продуктами низки подальших перетворень є гідрослюда і хлорит [13]. У нашому випадку монтморилоніт міг бути генетично різний – формуватися в солеродному басейні в разі перетворення каолініту чи туфогенного матеріалу (вулканічного скла) або, частково, зноситися з суходолу. Як і каолініт, монтморилоніт за умов евапоритового басейну нестійкий. Його перетворення залежать від його структурного типу. Діоктаедричний монтморилоніт (який міг формуватися з каолініту або зноситися з суші) через змішаношаруваті утворення гідрослюда–монтморилоніт переходить у гідрослюду. Ми в досліджених взірцях не виявили змішаношаруватих утворень такого складу, що можна пояснити або цілковитим перетворенням монтморилоніту (тобто відбувся процес повної трансформації – до гідрослюди), або настільки незначним його вмістом, що його не зафіксовано рентгенофазовим аналізом. Триоктаедричний монтморилоніт, який звичайно утворюється в разі руйнування вулканічного скла, через хлорит–монтморилоніт переходить у хлорит [45]. У досліджених нами пробах монтморилоніт як домішку виявлено тільки у двох пробах, а хлорит–монтморилоніт – у трьох.

Коренсит в осадових відкладах часто пов'язаний з евапоритами [35], де представлений магнезійною відміною [2]. Дослідники активно обговорюють механізм і способи утворення коренситу. Уважають [33], що він може формуватися двояко: або під час трансформації монтморилоніту в хлорит (коренсит є проміжною фазою), або в процесі розчинення–перевідкладення, причому механізм утворення мінералу в цьому випадку детально обґрунтовано в праці [41], однак її автори у досліджених ними відкладах не виявили змішаношаруватих утворень.

Змішаношаруваті утворення хлорит–коренсит є наслідком перетворення коренситу у хлорит через поступове формування пакетів бруситового типу в міжшарових проміжках

монтморилоніту [39]. У разі трансформації монтморилоніту в хлорит серія проміжних невпорядкованих змішаношаруватих утворень не є неперервна, як під час перетворення монтморилоніту в гідрослюду [24]. У досліджених нами пробах хлорит–монтморилоніт виявлено у трьох пробах, а хлорит–коренсит – у шести, причому його вміст у пробах більший, ніж хлориту–монтморилоніту. На цій підставі можна зробити висновок, що коренсит у досліджених відкладах утворився внаслідок трансформації монтморилоніту в хлорит.

Алотигенна алюмінієва гідрослюда, яка зносилася в евапоритовий басейн з суходолу, трансформувалась у залізисту гідрослюду. У цьому разі відбувалося заміщення  $Al^{3+}$  в октаедричних позиціях на  $Fe^{3+}$ , тому ми вважаємо цю Fe-гідрослюду аутигенним мінералом. Підтвердженням цього можуть бути результати, викладені в праці [2]: В. Дріц та А. Коссовська довели аутигенне походження Fe-гідрослюди, пов'язаної з морськими чи континентальними евапоритовими водоймами, на численному матеріалі щодо різновікових евапоритів, які представлені різними фаціями – від доломітових мергелів до калійних солей, у Південному Приураллі, на Східноєвропейській платформі та Солігорському родовищі калійних солей у Прип'ятській западині.

Склад асоціації глинистих мінералів евапоритів і склад карбонатів залежать від концентрації ропи басейну (стадії осадження солей). Від сульфатно-карбонатної стадії через галітову до стадії осадження калійних солей в асоціаціях глинистих мінералів зменшується кількість мінералів, що розбухають, та змішаношаруватих утворень [11]; в ідеальному випадку на стадії осадження калійних солей залишаються тільки гідрослюда і хлорит [4, 23]. Склад карбонатних мінералів у разі прогресивного засолонення змінюється від кальциту через доломіт до магнезиту [12], причому магнезит з'являється у верхній частині відкладів кам'яної солі (що відповідає завершенню галітової стадії). Однак для глинистих мінералів ця залежність досить часто затушована локальними особливостями басейнів – привнесенням значної кількості вулканогенного матеріалу або впливом органічної речовини, яка сповільнює процеси трансформації. Досліджені відклади кам'яної солі формації Соляний кряж можуть належати до завершального етапу галітової стадії, оскільки карбонат у всіх пробах представлений магнезитом; у кам'яній солі купола Хевра, звідки відібрано взірці, трапляються прошарки калійних солей [49]. Надто значну (як для галітової стадії) кількість глинистих мінералів, що розбухають, можна пояснити уповільнювальним впливом на їхню трансформацію органічної речовини [6]. У досліджених взірцях вміст  $C_{org}$  становить 1,68–3,17 %, а у взірці 6К, де цей вміст найнижчий (0,8 %), нема змішаношаруватих утворень хлорит–монтморилоніт і хлорит–коренсит. Наявність органічної речовини у досліджених відкладах підтверджено геологічними даними: у верхній частині розрізу наявні тонкі прошарки бітумінозних сланців. Дослідження цих сланців у західній частині Соляного кряжа засвідчили [16], що вони достатньо збагачені органічним вуглецем – вміст  $C_{org}$  у них досягає 30 %.

Асоціація глинистих мінералів залежить також від типу морської води [15]. В евапоритах, відкладених з морської води сульфатного типу, склад глинистих мінералів різноманітніший, ніж в евапоритах, відкладених з морської води хлоркальцієвого типу, також їм притаманний вищий вміст магнезю. Досліджені породи формації Соляний кряж зазнали різних діагенетичних змін, спричинених підвищеними значеннями тиску й температури під час захоронення. Асоціацію збагачених магнеєм глинистих мінералів у різних пропорціях (включно з триоктаедричним монтморилонітом, змішаношаруватим хлоритом–монтморилонітом і коренситом) вважають типовою для прогресивного діаге-

незу [21]. Однак, на наш погляд, поява такої асоціації у досліджених відкладах більше пов'язана з концентрацією та хімічним складом розсолів басейну. Асоціація глинистих мінералів кам'яної солі формації Соляний кряж характерна для морської води сульфатного типу, визначеного [22] для неопротерозою. Ця асоціація формувалася під впливом декількох чинників, які мали різну інтенсивність та різне спрямування. Збільшення концентрації ропи в евапоритовому басейні сприяє впорядкуванню структури глинистих мінералів аж до цілковитого зникнення лабільних фаз. Як наслідок – загальна кількість глинистих мінералів зменшується. В евапоритах, що походять з морської води сульфатного типу, асоціації глинистих мінералів різноманітніші порівняно з евапоритами, які формувалися з води хлоркальцієвого типу. Кількість глинистих мінералів також збільшується завдяки локальним чинникам, як-от привнесення вулканічного матеріалу та підвищений вміст органічної речовини. Крім того, ці чинники (як і розсоли сульфатного типу) інтенсивно впливали на наявність порівняно багатой, як для кінця галітової стадії, мінеральної асоціації.

Викладені матеріали дають підстави зробити такі висновки.

Асоціація глинистих мінералів пелітової фракції водонерозчинного залишку верхньонеопротерозойсько-нижньокембрійської кам'яної солі формації Соляний кряж (Пакистан) представлена коренситом, хлоритом, гідролітою, як домішки наявні неупорядковані змішаношаруваті утворення хлорит–коренсит і хлорит–монтморилоніт; в окремих взірцях є домішка монтморилоніту. Шари коренситу, що розбухають, діагностовано як монтморилонітові. Неглинисті мінерали представлені магнезитом, в окремих взірцях трапляються домішки кварцу й польового шпату.

У міжшарових проміжках структури глинистих мінералів виявлено адсорбовані органічні сполуки (відповідні рефлекси в ділянці малих кутів ( $> 1,58$  нм) на дифрактограмах термічно оброблених препаратів). Наявністю органічної складової зумовлені недостатній вміст у пробах  $H_2O$ , виявлений хімічним аналізом, та, відповідно, незначна втрата маси під час дегідратації на кривих ДТА.

Досліджені глинисті мінерали утворювалися з привнесеного (теригенного й вулканогенного) матеріалу у гіперсолонному середовищі в процесі трансформації лабільних фаз у стабільні мінерали. У цьому випадку в разі підвищення солоності евапоритового басейну різноманіття глинистих мінералів зменшувалось. Якщо розчини походили з морської води сульфатного типу, то з'являлись багатші асоціації глинистих мінералів порівняно з випадком, коли вода була хлоркальцієвого типу. Кількість глинистих мінералів також збільшувалась завдяки впливові локальних чинників – привнесенню вулканічного матеріалу та підвищеному вмісту органічної речовини. Порівняно багату (як для кінця галітової стадії) мінеральну асоціацію ми пояснюємо, окрім наявності розсолів сульфатного типу, ще й інтенсивним впливом локальних чинників.

Виявлені особливості дослідженої асоціації глинистих мінералів (наприклад, підвищений вміст Mg у коренситі й хлориті) типові для глинистих мінералів, які формувалися в евапоритових басейнах з розчинами сульфатного типу [15], що узгоджується з визначеним складом морської води у неопротерозої [22, 32, 42].

Результати дослідження глинистих мінералів кам'яної солі формації Соляний кряж у Пакистані суттєво поповнюють наразі нечисленні дані про неопротерозойські глинисті мінерали та чинники, що впливали на їхню трансформацію.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Барс Е. А. Методическое руководство по исследованию органических веществ подземных вод нефтегазоносных областей / Е. А. Барс, С. С. Коган. – М. : Недра, 1979. – 156 с.
2. Дриц В. А. Глинистые минералы : слюды, хлориты / В. А. Дриц, А. Г. Коссовская. – М. : Наука, 1991. – 176 с.
3. Дриц В. А. Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования / В. А. Дриц, А. Г. Коссовская. – М. : Наука, 1990. – 214 с.
4. Иванов А. Г. Минеральные парагенезы галопелитов в отложениях калийных солей / А. Г. Иванов, В. Н. Аполлонов, В. И. Борисенков // Докл. АН СССР. – 1980. – Т. 253, № 2. – С. 469–472.
5. Казанский Ю. П. Седиментология / Ю. П. Казанский. – Новосибирск : Наука, 1976. – 272 с.
6. Клубова Т. Т. Глинистые минералы и их роль в генезисе, миграции и аккумуляции нефти / Т. Т. Клубова. – М. : Недра, 1973. – 255 с.
7. Коссовская А. Г. Кристаллохимия диоктаэдрических слюд, хлоритов и корренситов как индикаторов геологических обстановок / А. Г. Коссовская, В. А. Дриц // Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. – М. : Наука, 1975. – С. 60–69.
8. Милло Ж. Геология глин (выветривание, седиментология, геохимия) [пер. с франц. М. Е. Каплана] / Ж. Милло. – Л. : Недра, 1968. – 359 с.
9. Пастухова М. В. К познанию аутигенных силикатных и алюмосиликатных минералов в соленосных породах / М. В. Пастухова // Литология и полезные ископаемые. – 1965. – № 3. – С. 78–90.
10. Рентгенография основных типов породообразующих минералов (слоистые и каркасные силикаты) / [под ред. В. А. Франк-Каменецкого]. – Л. : Недра, 1983. – 359 с.
11. Соколова Т. Н. Аутигенное силикатное минералообразование ранних стадий осолонения / Т. Н. Соколова. – М. : Наука, 1982. – 164 с.
12. Страхов Н. М. Основы теории литогенеза (Закономерности состава и размещения аридных отложений) / Н. М. Страхов. – М. : АН СССР, 1962. – Т. 3. – 550 с.
13. Франк-Каменецкий В. А. Трансформационные преобразования слоистых силикатов / В. А. Франк-Каменецкий, Н. В. Котов, Э. Л. Гойло. – Л. : Недра, 1983. – 152 с.
14. Химический анализ горных пород и минералов / [под ред. Н. П. Поповой, И. А. Столяровой]. – М. : Недра, 1974. – 248 с.
15. Яремчук Я. В. Глинисті мінерали евапоритів фанерозою та їхня залежність від стадії згушення розсолів і хімічного типу океанічної води / Я. В. Яремчук // Сучасні проблеми літології осадових басейнів України та суміжних територій : зб. наук. праць ІГН НАН України. – 2010. – Вип. 3. – С. 107–115.
16. Ahmad W. Organic geochemistry and source rock characteristics of Salt Range Formation, Potwar Basin / W. Ahmad, S. Alam // AAPG Search and Discovery Article. PAPG/SPE Annual Technical Conference 1999, Islamabad, Pakistan, October 1999. Abstracts, #90146. 2012.
17. Authigenic clay minerals in continental evaporitic environments / J. P. Calvo, M. M. Blanc-Valleron, J. P. Rodriguez Arandia [et al.] // Intern. Assoc. Sedimentologists Special Publication. – 1999. – Vol. 27. – P. 129–151.

18. Baqri S. R. H. The clay mineral studies of the Khewra Sandstone, Eastern Salt Range / S. R. H. Baqri, A. R. Raipar // *Geol. Bull. Univ. Peshawar*. – 1991. – Vol. 24. – P. 203–214.
19. Bodine M. W., Jr. Trioctahedral clay mineral assemblages in Paleozoic marine evaporite rocks / M. W. Bodine, Jr. // *Sixth International Symposium on Salt 1, 1983*. – P. 267–284.
20. Brigatti M. F. Crystal chemistry of corrensite: a review / M. F. Brigatti, L. Poppi // *Clays and Clay Minerals*. – 1984. – Vol. 32. – P. 391–399.
21. Chang H. K. Comparisons between the diagenesis of dioctahedral and trioctahedral smectite, Brazilian offshore basins / H. K. Chang, F. T. Mackenzie, J. Schoonmaker // *Clays and Clay Minerals*. – 1986. – Vol. 34. – P. 407–423.
22. Chemical composition of seawater in Neoproterozoic: results of fluid inclusion study of halite from Salt Range (Pakistan) and Amadeus Basin (Australia) / V. M. Kovalevych, T. Marshall, T. M. Peryt [et al.] // *Precambrian Res.* – 2006. – Vol. 144. – P. 39–51.
23. Clay minerals of Miocene evaporites of the Carpathian Region, Ukraine / P. Bilonizhka, Ia. Iaremchuk, S. Hryniv, S. Vovnyuk // *Bull. IIG*. – 2012. – N 449. – P. 137–146.
24. Corrensite: a single phase or a mixed-layer phyllosilicate in the saponite-to-chlorite conversion series? A case study of Sancerre-Couy deep drill hole (France) / D. Beaufort, A. Baronnet, B. Lanson, A. Meunier // *Amer. Min.* – 1997. – Vol. 82. – P. 109–124.
25. Development of the Himalayan frontal thrust zone – Salt Range, Pakistan / D. M. Baker, R. J. Lillie, R. S. Yeats [et al.] // *Geology*. – 1988. – Vol. 16. – P. 3–7.
26. Evolution of the lithosphere in Pakistan / A. Farah, G. Abbas, K. A. DeJong [et al.] // *Tectonophysics*. – 1984. – Vol. 105. – P. 207–227.
27. Geology and hydrocarbon potential of Neoproterozoic–Cambrian Basins in Asia: an introduction / G. M. Bhat, J. Craig, M. Hafiz [et al.] // *Geology and Hydrocarbon Potential of Neoproterozoic–Cambrian Basins in Asia*. – Geol. Soc. London, Special Publications. – 2012. – Vol. 366. – P. 1–18.
28. Geology of petroleum in Kohat-Potwar Depression, Pakistan / M. A. Khan, R. Ahmed, H. A. Raza, A. Kemal // *Amer. Assoc. Petroleum Geol. Bull.* – 1986. – Vol. 70. – P. 396–414.
29. Ghazi S. Petrography and provenance of the Early Permian Fluvial Warchha Sandstone, Salt Range, Pakistan / S. Ghazi, N. P. Mountney // *Sediment. Geol.* – 2011. – Vol. 233. – P. 88–110.
30. Grim R. E. *Clay Mineralogy* / R. E. Grim. – New York ; London ; Toronto : Mc Graw-Hill Series in Geology, 1953. – 452 p.
31. Honty M. Smectite-to-illite alteration in salt-bearing bentonites (East Slovak Basin) / M. Honty, P. Uhlík, V. Šucha // *Clay and Clay Minerals*. – 2004. – Vol. 52. – P. 533–551.
32. 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.
33. Jiang W.-T. Formation of corrensite, chlorite and chlorite-mica stacks by replacement of detrital biotite in low-grade pelitic rocks. / W.-T. Jiang, D. R. Peacor // *J. Metamorph. Geol.* – 1994. – Vol. 12. – P. 867–884.
34. Kazmi A. H. *Geology and Tectonics of Pakistan* / A. H. Kazmi, M. Q. Jan. – Nazimabad ; Karachi : Graphic Publishers, 1997. – 554 p.



35. Kopp O. C. Corrensite in the Wellington Formation, Lyons, Kansas / O. C. Kopp, S. M. Fallis // *Amer. Min.* – 1974. – Vol. 59. – P. 623–624.
36. Kovalevich V. M. Secular variation in seawater chemistry during the Phanerozoic as indicated by brine inclusions in halite / V. M. Kovalevich, T. M. Peryt, O. I. Petrichenko // *J. Geol.* – 1998. – Vol. 106. – P. 695–712.
37. Mazumdar A. Stable isotopic study of late Neoproterozoic–early Cambrian (?) sediments from Nagaur–Ganganagar basin, western India: possible signatures of global and regional C-isotopic events / A. Mazumdar, S. K. Bhattacharya // *Geochem. J.* – 2004. – Vol. 38. – P. 163–175.
38. Mazumdar A. Sulfur and strontium isotopic compositions of carbonate and evaporite rocks from the late Neoproterozoic–early Cambrian Bilara Group (Nagaur–Ganganagar Basin, India): constraints on intrabasinal correlation and global sulfur cycle / A. Mazumdar, H. Strauss // *Precambrian Res.* – 2006. – Vol. 149, N 3–4. – P. 217–230.
39. Mixed-layer corrensite–chlorites and their formation mechanism in the glauconitic sandstone-clayey rocks (Riphean, Anabar Uplift) / V. A. Drits, T. A. Ivanovskaya, B. A. Sakharov [et al.] // *Lithology and Mineral Resources.* – 2011. – Vol. 46. – P. 566–594.
40. Moore D. M. X-Ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals / D. M. Moore, R. C. Reynolds, Jr. – Oxford ; New York : Oxford University Press, 1997. – 378 p.
41. Murakami T. HRTEM evidence for the process and mechanism of saponite-to-chlorite conversion through corrensite / T. Murakami, T. Sato, A. Inoue // *Amer. Min.* – 1999. – Vol. 84. – P. 1080–1087.
42. Oscillations in Phanerozoic seawater chemistry: evidence from fluid inclusions / T. K. Lowenshtein, M. N. Timofeeff, S. T. Brenman [et al.] // *Science.* – 2001. – Vol. 294. – P. 1086–1088.
43. Pansu M. Handbook of Soil Analysis: Mineralogical, Organic and Inorganic Methods / M. Pansu, J. Gautheyrou. – Berlin ; Heidelberg : Springer-Verlag, 2006. – 993 p.
44. Petrychenko O. Y. Early Cambrian seawater chemistry from fluid inclusion in halite from Siberian evaporites / O. Y. Petrychenko, T. M. Peryt, E. I. Chechel // *Chem. Geol.* – 2005. – Vol. 219. – P. 149–161.
45. Reynolds R. C., Jr. Mixed layer chlorite minerals / R. C. Reynolds, Jr. // *Mineral. Soc. Am. Reviews in Mineralogy.* – 1988. – Vol. 19. – P. 601–629.
46. Robinson D. Reaction pathways and reaction progress for the smectite-to-chlorite transformation: evidence from hydrothermally altered metabasites / D. Robinson, S. Th. Schmidt, A. Santana de Zambora // *J. Metamorph. Geol.* – 2002. – Vol. 20. – P. 167–174.
47. Saleemi A. A. Mineral and chemical composition of Karak mudstone, Kohat Plateau, Pakistan: implications for smectite-illitization and provenance / A. A. Saleemi, Z. Ahmed // *Sediment. Geol.* – 2000. – Vol. 130. – P. 229–247.
48. Schiffman P. The smectite to chlorite transition in a fossil seamount hydrothermal system: the Basement Complex of La Palma, Canary Islands / P. Schiffman, H. Staudigel // *J. Metamorphic Geol.* – 1995. – Vol. 13. – P. 487–498.
49. Shah S. M. I. Stratigraphy of Pakistan // *Geological Survey of Pakistan Memoir.* – 1977. – Vol. 12. – 138 p.
50. Smith A. G. A review of the Ediacaran to Early Cambrian (“Infra-Cambrian”) evaporites and associated sediments of the Middle East / A. G. Smith // *Geology and Hydrocarbon*

- Potential of Neoproterozoic–Cambrian Basins in Asia. – Geol. Soc. London Special Publications. – 2012. – Vol. 366. – P. 229–250.
51. Stratigraphy and environmental conditions of the terminal Neoproterozoic–Cambrian period in Oman: evidence from sulphur isotopes / S. Schröder, B. C. Scheiber, J. E. Amthor, A. Matter // J. Geol. Soc. London. – 2004. – Vol. 161. – P. 489–499.
52. Strauss H. The sulfur isotopic composition of Neoproterozoic to early Cambrian seawater-evidence from the cyclic Hanseran evaporites, NW India / H. Strauss, D. M. Banerjee, V. Kumar // Chem. Geol. – 2001. – Vol. 175. – P. 17–28.
53. Turner C. E. Jurassic Lake T'oo'dichi: a large alkaline, saline lake, Morison Formation, eastern Colorado Plateau / C. E. Turner, N. S. Fishman // Geol. Soc. Am. Bull. – 1991. – Vol. 103. – P. 538–558.
54. Uhlík P. Influence of salt-bearing environment to illitization / P. Uhlík, M. Honty, V. Šucha // Proceedings of the XVII Congress of CBGA, Bratislava. – Geol. Carpathica. – 2002. – 53, CD-ROM.

*Стаття: надійшла до редакції 11.10.2017*

*прийнята до друку 28.11.2017*

## **CLAY MINERALS FORMATION CONDITIONS IN THE UPPER NEOPROTEROZOIC–LOWER CAMBRIAN ROCK SALT OF SALT RANGE FORMATION, PAKISTAN**

**Ya. Yaremchuk<sup>1</sup>, S. Vovniuk<sup>1</sup>, S. Hryniv<sup>1</sup>, M. Tariq<sup>2</sup>, F. Meng<sup>3,4</sup>,  
L. Bilyk<sup>1</sup>, V. Kochubei<sup>5</sup>**

<sup>1</sup>*Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NASU,  
3a, Naukova St., 79060 Lviv, Ukraine  
E-mail: slava.yaremchuk@gmail.com*

<sup>2</sup>*Baluchistan University of Information Technology, Engineering and Management,  
Department of Petroleum and Gas Engineering, Quetta, Pakistan*

<sup>3</sup>*Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, PRC*

<sup>4</sup>*State Laboratory of Paleobiology and Stratigraphy,  
Nanjing Institute of Geology and Palaeontology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing, PRC*

<sup>5</sup>*Lviv Polytechnic National University,  
12, Bandera St., 79013 Lviv, Ukraine*

Clay minerals of the Upper Neoproterozoic–Lower Cambrian rock salt of Salt Range Formation of Pakistan have been studied by means of X-ray diffraction, scanning electron microscopy, differential thermoanalysis, thermogravimetry and chemical analyses.

The goal of our research was to study the formation conditions of clay mineral association of the Upper Neoproterozoic–Lower Cambrian rock salt of Salt Range Formation and to establish the role of factors which accelerated or slowed down clay minerals transformation in evaporite basin. We also aimed to distinguish which factors – general (salinity, brine chemistry) or local (volcanic ash input, elevated content of organic matter) had stronger influence on formation of clay mineral association.

The clay minerals association of pelitic fraction of water-insoluble residue of these deposits consists of corrensite, chlorite and illite with the admixture of unordered mixed-layered chlorite–

corrensite and chlorite–smectite; in some samples the admixture of smectite occurs. The expandable layers in corrensite are determined as smectite. In studied samples the chlorite, corrensite and mixed-layered species are presented by trioctahedral Mg-rich type and illite is dioctahedral and enriched by Fe; this association of clay minerals is typical for evaporite deposits.

The conducted studies showed the presence of organic compound in interlayer intervals of structure of clay minerals. Its presence is evidenced by reflections in the region of low angles (above 1.58 nm) at diffraction patterns of thermally treated preparations. The presence of organic compound explains insufficient content of H<sub>2</sub>O revealed by chemical analyses and, accordingly, the insignificant mass loss during dehydration at DTA-curves.

Studied clay mineral association of rock salt of Salt Range Formation expands limited data about Neoproterozoic clay minerals and the factors ruling their transformations.

Studied clay minerals were formed from terrigenous and volcanic material brought to evaporite basin by continental runoff; in hypersaline environment unstable phases were transformed to stable minerals. In evaporite basin the elevated salinity of brines causes decrease of number of clay mineral species; in the brines originated from SO<sub>4</sub>-rich seawater the clay mineral associations are richer comparing to Ca-rich brines; local factors (volcanic ash input, elevated content of organic matter) also increase the number of clay mineral species. Comparatively rich as for the end of halite stage clay mineral association is due to strong effect of local factors.

The peculiarities of clay minerals association, such as elevated Mg content of corrensite and chlorite are typical for clay minerals formed in evaporite basins with brines of SO<sub>4</sub>-rich type which is in accordance with the determination of SO<sub>4</sub>-rich seawater type for Neoproterozoic.

*Key words:* clay minerals, rock salt, evaporite basin, Neoproterozoic. Salt Range Formation, Pakistan.