

Анатолій ГАЛАМАЙ

## ФІЗИКО-ХІМІЧНІ УМОВИ ФОРМУВАННЯ БАДЕНСЬКИХ СОЛЕЙ УКРАЇНСЬКОГО ПЕРЕДКАРПАТТЯ (ДІЛЯНКА ГРИНІВКА)

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів,  
e-mail: igggk@mail.lviv.ua

Досліджено характер розподілу включень різного генетичного типу в кристалах галіту в розрізі баденських соленосних відкладів на ділянці Гринівка. Вивчено їхню форму, хімічний та фазовий склад. За результатами досліджень первинних включень у седиментаційному галіті встановлено, що розсоли солеродного басейну є морськими і відповідають сульфатному хімічному типу. За хімічним складом вони близькі до сучасної океанічної води, згущеної до осадження галіту, і відрізняються від неї трохи пониженим вмістом іона  $SO_4$ . Солі перекристалізувалися за низької температури та близького до атмосферного тиску. У перекристалізації брали участь різною мірою метаморфізовані захоронені седиментаційні розсоли. З'ясовано, що включення з нафтовою фазою утворилися в галіті на пізній стадії діагенезу соляних відкладів. Вміст метану в розсолах цих включень підвищений. Ореоли розсіювання у вигляді включень з нафтовою фазою, на нашу думку, можна використовувати як індикатор нафтогазоносності підстилаючих евапорити осадових товщ.

*Ключові слова:* баденські соленосні відклади, галіт, рідкі включення, нафтова фаза.

**Вступ.** Включення в галіті – одне з важливих джерел інформації для вивчення фізико-хімічних умов формування соленосних відкладів. Інформативність та достовірність отриманих результатів за включеннями в галіті доведена численними дослідженнями (Петриченко, 1973, 1988). Деяка неоднозначність в інтерпретації даних за включеннями в галіті пов'язана переважно з помилковим визначенням генетичного типу включень. Склад розсолів у включеннях у седиментаційних структурах галіту повністю відповідає складу розсолів евапоритового басейну в момент кристалізації цього мінералу. А розсоли включень у перекристалізованому галіті містять інформацію про різні етапи постседиментаційних перетворень відкладів. Дослідження включень у галіті баденської евапоритової формації Українського Передкарпаття проводили О. Й. Петриченко, В. М. Ковалевич, А. В. Побережський, А. Р. Галамай (Петриченко и др., 1974; Побережский, 1991; Kowalewicz, 1994; Kovalevich, Petrichenko, 1997; Галамай, 2001). Простежено зміни хімічного складу розсолів солеродного басейну на ділянці Селець–Ступниця, а також за окремими зразками вивчено хімічний склад розсолів на ділянках Заболотів і Гринівка.

За наявності ядерного матеріалу (автор вдячний за надані зразки д. г.-м. н. В. М. Ковалевичу) повний розріз солей на ділянці Гринівка залишився невивченим. Окрім того, під час досліджень включень мало уваги

приділяли умовам перекристалізації солей на різних постседиментаційних етапах. Мета наших досліджень – вивчити фізико-хімічні умови соленагромадження та перекристалізації баденських евапоритових відкладів Передкарпаття в повному розрізі на ділянці Гринівка. Для цього відібрано 22 зразки галіту з керна св. 525 на цій ділянці. Особливу увагу приділено вторинним включенням з мікрокраплинами нафти як показникам шляхів та умов її міграції. Вони можуть бути також критеріями оцінки нафтогазоносності підстиляючих товщ.

**Геологічна ситуація і характеристика солей.** У нижній частині розрізу баденських відкладів в Українському Передкарпатті розміщується теригенно-карбонатна богородчанська світа, товщина якої досягає 100 м. На її породах і більш давніх відкладах незгідно залягає тираська світа, складена переважно гіпсами й ангідритами, а кам'яна сіль відома в прогині в низці западин другого порядку, де прогинання було найбільшим. Потужність світи незначна, у середньому 40 м, у розрізах сульфатного комплексу місцями досягає 70 м і різко збільшується в сульфатно-соляних розрізах – до 347 м. Відклади тираської світи перекриваються піщано-глинистими породами косівської, потужністю 50–950 м, які завершують розріз відкладів бадену (Хрущов, 1980).

Під час пошукових робіт на калійні солі на південній околиці с. Гринівка Моршинською ГРП пробурено 14 свердловин – ділянка Гринівка (рис. 1). Ця ділянка за тектонічним планом – синкліналь з пологими (10–30°) крилами, складена косівськими, тираськими і балицькими відкладами. З південного заходу на неї насунуті верхньобалицькі відклади (див. рис. 1), а з північного сходу вона обмежена регіональним насувом, по якому породи Внутрішньої зони Передкарпатського прогину насунуті на породи Зовнішньої. На профілі XI–XI у цій синкліналі пройдено 4 свердловини. Дві з них розкрили лише косівські відклади (див. рис. 1), представлені монотонними сірими глинами й аргілітами, з багатим комплексом баденської мікро- та макрофауни. Досліджувана нами св. 525 увійшла в баденські соленосні відклади тираської світи. У її розрізі (інтервал – 280–541 м) середній вміст NaCl у кам'яній солі становить 76,3 %, решта – нерозчинний залишок (11,84 %) й ангідрит (11,86 %). За нашими даними, кам'яна сіль представлена тут крупно-, середньо- і дрібнозернистими різновидами, розмір зерен яких відповідно 10–50, 5–10 та менше ніж 5 мм. У крупнозернистій солі часто присутній зональний галіт (кристали з т. зв. “ялинками”, або “шевронами”). У деяких шарах зональні кубічні і близькі до кубічних кристали галіту (розміром 10–25 мм) знаходяться у вигляді “очкових” виділень серед основної маси середньо- чи дрібнозернистої солі або серед щільної глини. Форма зерен середньозернистої кам'яної солі видовжена (довжина кристалів перевищує ширину в 3–4 рази). Вона білого, зрідка сірого забарвлення. Зональних ділянок у кристалах такої солі, зазвичай, немає, хоча в окремих зразках виявлені фрагменти седиментаційних структур, які, на нашу думку, є уламками приповерхневих структур (“лійки”, “плоти”), що, упавши на дно, за певних умов доростали прозорим галітом, утворюючи прошарки зернистої кам'яної солі. Дрібнозерниста кам'яна сіль масивна і дуже щільна. Через значну кількість теригенного матеріалу має сіре та темно-сіре забарвлення. Кам'яна сіль свердловини міс-

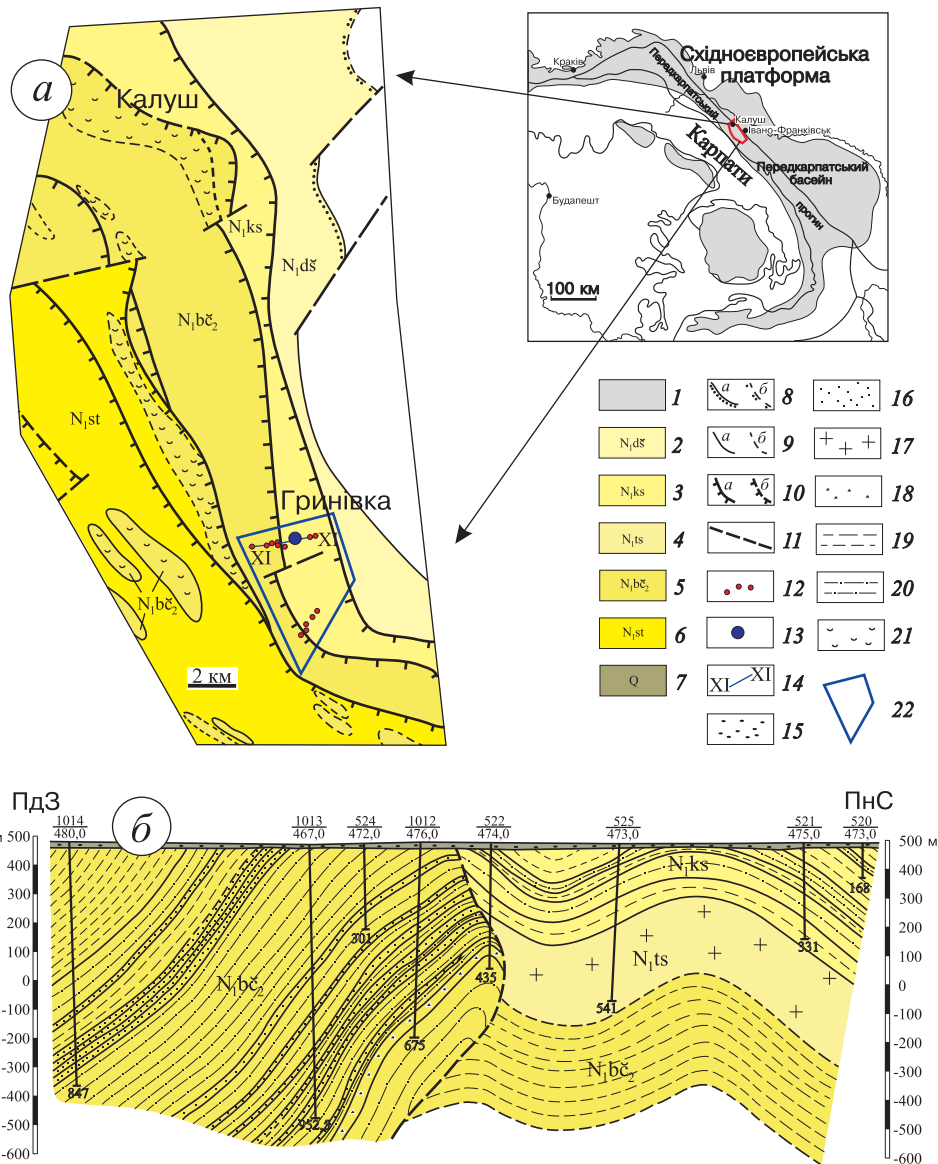


Рис. 1. Розташування ділянки Гринівка в Передкарпатському прогині (Ступницький и др., 1978):

*а* – геологічна карта Внутрішньої зони прогину в районі м. Калуш і с. Гринівка; *б* – геологічний розріз по лінії XI–XI. 1 – баденський евапоритовий басейн; світи: 2 – дашавська (пісковикоголинниста товща), 3 – косівська (перешарування глин, алевролітів, пісковиків), 4 – тираська (глини, аргіліти, кам’яна сіль з прошарками теригенних порід), 5 – верхньобалицька (глини, аргіліти, алевроліти з прошарками пісковиків та брекчій), 6 – стебницька (строкатобарвні глини та пісковики з прошарками туфів та гравелітів); 7 – четвертинні відклади (валунно-галечникова товща); 8 – границі стратиграфічних незгідностей: *а* – встановлені, *б* – які передбачаються; 9 – границі стратиграфічних підрозділів: *а* – встановлені, *б* – які передбачаються; 10 – лінії насувів: *а* – встановлені, *б* – які передбачаються; 11 – лінії скидів; 12 – пошукові свердловини на калійні солі в межах ділянки Гринівка; 13 – досліджувана св. 525; 14 – лінія профілю; 15 – валуни і галечники; 16 – пісковики; 17 – кам’яна сіль; 18 – брекчія; 19 – аргіліти; 20 – алевроліти; 21 – засолені породи; 22 – ділянка Гринівка.

тять значну кількість гнізд і прошарків (до 1,5 м) ангідриту. Окремі частини розрізу (інтервали 272–280, 303–310, 342,5–348 м) (рис. 2) представлені ангідрито-галітовою породою у вигляді ангідритового скелета, комірки якого виповнені галітом.

Товщина баденських соленосних відкладів у межах ділянки Гринівка в південно-східному напрямку різко зменшується. На профілі XI–XI вона становить 261 м, а 4 км на південний схід – лише 65,5 м.

**Рідкі включення в галіті.** У придонному галіті досліджуваних солей збереженість “ялинок” досить добра. У великих кристалах їхня довжина сягає 3 см. Зональність у них обумовлена наявністю рідких включень, розташованих у мінералі паралельно граням росту (рис. 3). Ритм седиментаційної структури складається із темної смуги, насиченої включеннями, і прозорої – без включень. Ширина зон у “ялинках”, як правило, не є сталою і змінюється від її нижньої до верхньої частини. Зони, насичені включеннями, мають ширину 100–600 мкм, а водяно-прозорі – 50–300 мкм. Окрім того, ми виявили зони з мікроритмами, кожен з яких утворений мікрозоною з включеннями шириною 10–30 мкм (зрідка – до 50 мкм) і прозорою мікрозоною подібної

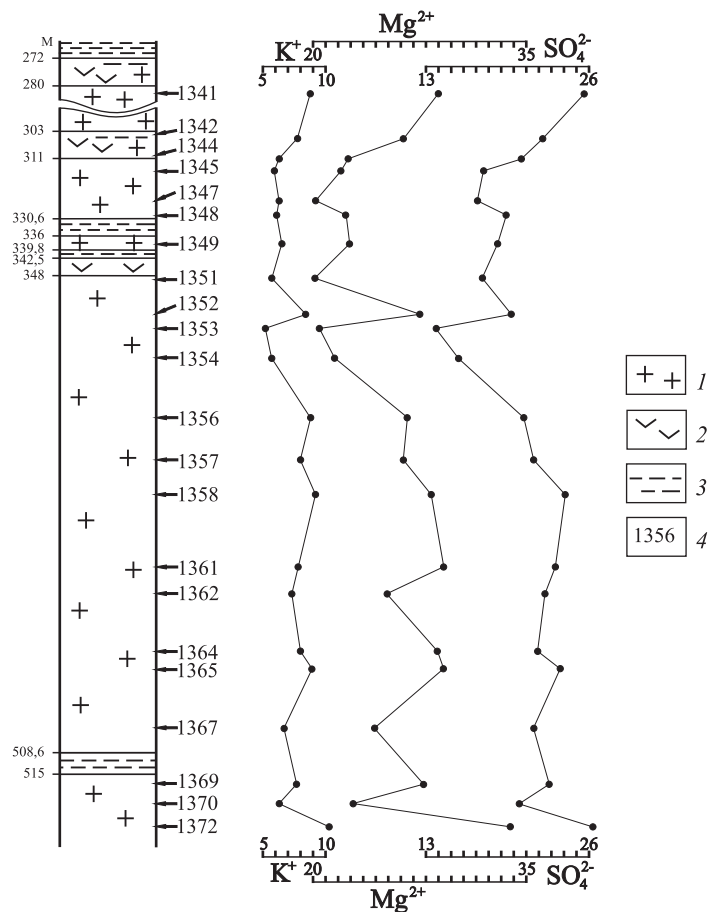


Рис. 2. Літологічний розріз (Ступницький и др., 1978) та вміст  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  і  $SO_4^{2-}$  у розсолах первинних включень у седиментаційному галіті баденських солей на ділянці Гринівка (св. 525):

1 – кам’яна сіль; 2 – ангідрит; 3 – аргіліти; 4 – номери досліджуваних зразків.

ширини. Налічується до двох десятків мікроритмів у зоні “ялинки”, а ширина таких зон становить 300–1000 мкм. Часто виділити ритми в зональній структурі не вдається через нечіткість границь між окремими зонами (ширина мегазон із “заретушованою” ритмічністю досягає 2200 мкм).

У “ялинках” первинним включенням притаманне не лише певне розташування в кристалі, але й подібність розміру, форми, хімічного, фазового складу та інших фізико-хімічних параметрів, що є відображенням спільної історії процесів седиментації. Коректна інтерпретація отриманих даних за включеннями в галіті можлива за умови правильного визначення походження цих включень. Встановлено, що первинні включення переважно однофазові, рідкі. Їхня форма – від’ємні кубічні чи близькі до кубічних кристали, а розмір – від часток мікрона до 150 мкм, іноді – 200–300 мкм. Інколи у включеннях у седиментаційному галіті знаходяться ідіоморфні кристалики сульфату кальцію (представлені гіпсом, басанітом й ангідритом (Галамай, 2002)) та теригенний матеріал. Такі двофазові включення, як правило, розташовуються з одного боку від осі “ялинки”. Уздовж залікованих тріщин у шевронах спостерігаються розгерметизовані та перенаповнені первинні включення, у яких міститься газова фаза (див. рис. 3).

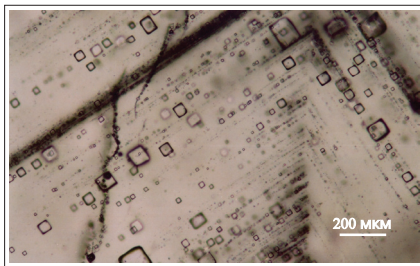


Рис. 3. “Ялинка”, утворена зонально розміщеними однофазовими рідкими включеннями. У лівій частині розкриті тріщинками включення з газовою фазою. Св. 525-Гринівка, гл. 444–448 м, зр. 1361.

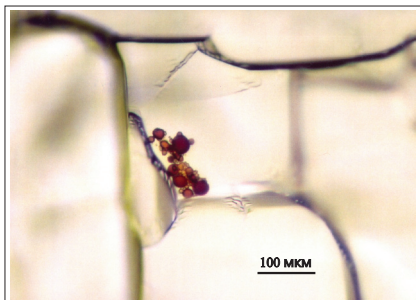


Рис. 4. Кілька десятків мікрокраплинок нафти жовтого та жовтувато-червоного кольору у включенні зі сходинкоподібними стінками (центральною частиною включення). Св. 525-Гринівка, гл. 349 м, зр. 1351.

Включення, що спостерігаються в перекристалізованому галіті, відрізняються за формою, розміром та фазовим складом. Вони розташовані хаотично на периферії зональних реліктів у водянопрозорому галіті, мають здебільшого неправильну форму з характерною сходинкоподібною будовою стінок та часто з’єднані між собою каналами. Рідше вони ізометричні. Розмір включень становить від часток мікрона до 1–1,5 мм. Подібні великі включення досить часто трапляються і в шевроновому галіті, у якому вони розміщуються по всьому об’єму без видимої закономірності.

Майже в усіх зразках у перекристалізованому галіті виявлені також окремі рідкі включення з твердими тонкими червонувато-коричневими бітумними кірками та мікрокраплинками нафти (рис. 4). Діаметр мікрокраплинок становить від кількох до 30 мкм. Вони займають менше ніж 1–2 % об’єму включення. У прохідному світлі забарвлення нафтових мікрокраплинок – від жовтувато-червоного (найбільших з них) до жовтого. У включеннях вони знаходяться самостійно чи разом з теригенним матеріалом, бітумними кір-

ками та кристаликами ангідриту. Включення з мікрокраплинками нафти розташовуються в галіті хаотично чи ланцюжками вздовж залікованих тріщин. Їхня форма різна – від близької до кубічної і до неправильної зі сходиноподібними стінками. Вторинний характер включень з нафтовою фазою в седиментаційному галіті проявляється в тому, що вони пов'язані лише із залікованими тріщинами в кристалах. Часто заліковані мікротріщини можна виявити завдяки прозорим ділянкам, які пересікають седиментаційні структури (рис. 5).

**Методи дослідження.** Для проведення досліджень кристали галіту розколювали по спайності і в отриманих пластинках під оптичним мікроскопом встановлювали генетичний тип включень. Над вибраним включенням галіту розчинявся водою, пластинку висушували і стінку включення, розташованого біля поверхні пластинки, проколювали голкою. Вміст у розчинах включень  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  і  $Ca^{2+}$  визначали методом ультрамікрохімічного аналізу (Петриченко, 1973). Його перевагою, на відміну від інших аналітичних методів дослідження включень, є маловитратність і непогана точність (при проведенні двох-трьох паралельних аналізів похибка становить 10–17%), а також можливість досліджувати невеликі (від 40 мкм) та заздалегідь вибрані включення. Вміст іонів визначали так: розчин з відкритого включення набирали в скляний конічний капіляр. З допомогою окуляр-мікрометра вимірювали об'єм одержаного розчину. Потім у капіляр набирали відповідний реактив, при реакції з яким випадав осад. Після центрифугування підраховували об'єм осаду відносно вихідного об'єму розчину. Отриманий коефіцієнт вводили у формулу для визначення вмісту певного йона.

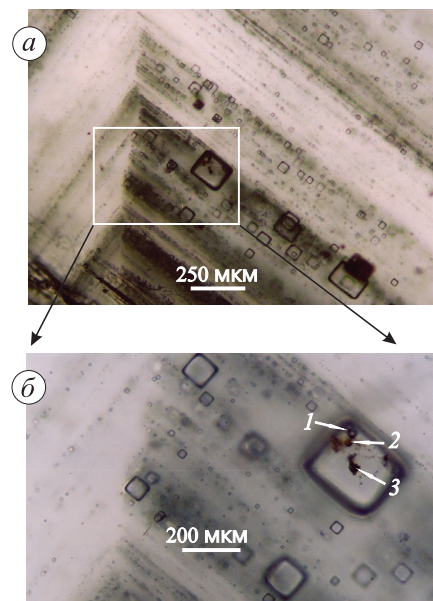


Рис. 5. Седиментаційна структура галіту з ритмічною зональністю: *а* – великі перенаповнені включення вздовж залікованої тріщини в зональному галіті (св. 525 Гринівка, гл. 338,5 м, зр. 1349); *б* – включення з газовою фазою (1) (утвореною під час відколювання галітової пластинки), із кількома десятками дрібних і великою нафтовою мікрокраплиною (2) та бітумною кіркою (3).

Тиск у включеннях визначали якісно – близький до атмосферного або підвищений. Ознака підвищеного тиску – “закипання” розчинів у момент розкриття включення, натомість за тиску, близького до атмосферного, подібного ефекту не спостерігається.

**Результати аналізів та їхня інтерпретація.** Для з'ясування хімічного складу розсолів солеродного басейну аналізували розчини первинних однофазових включень розміром 70–100 мкм. Встановлено, що середні вмісти  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$  і  $SO_4^{2-}$  у розчинах включень становлять відповідно 7,4; 26,0; 20,5 г/л, а їхні граничні значення:  $K^+$  – від 5,2 до 10,3 г/л,  $Mg^{2+}$  – від 20,1 до 35,7 г/л і  $SO_4^{2-}$  – від 13,8 до 26,3 г/л (табл. 1). Вміст  $Ca^{2+}$  знаходиться в межах розчинності сульфату кальцію і становить менше ніж 0,5 г/л.

Таблиця 1. Хімічний склад розчинів включень у седиментаційному галіті (за даними ультрамікрхімічного аналізу), св. 525-Гринівка

№ зразка	Глибина, м	Вміст, г/л			Індекси		
		K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2K	Mg	SO <sub>4</sub>
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)	7,0	76,5	16,5
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)	6,9	77,1	16,0
1344	310,1	6,1; 6,5 (6,3)	25,1; 21,5; 21,7 (22,8)	19,2; 22,0 (20,6)	6,5	76,1	17,4
1345	314	6,1; 5,7 (5,9)	20,6; 23,8 (22,2)	17,7; 16,6; 18,3 (17,6)	6,4	77,9	15,6
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)	7,4	76,3	16,3
1348	330	5,5; 6,9; 6,0 (6,1)	22,6 (22,6)	20,1; 18,7 (19,4)	6,4	76,9	16,7
1349	338,5	6,6; 6,4 (6,5)	23,0; 22,8 (22,9)	15,1; 21,5; 19,4 (18,7)	6,8	77,2	16,0
1351	349	5,4; 5,9 (5,7)	21,1; 19,1 (20,1)	19,2; 17,5; 15,8 (17,5)	6,7	76,4	16,8
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)	7,2	78,9	13,9
1353	366	4,6; 4,8; 6,3 (5,2)	20,2; 20,8 (20,5)	14,3; 13,4; 13,6 (13,8)	6,3	80,0	13,6
1354	376	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)	6,5	79,1	14,4
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)	7,7	77,5	14,8
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)	7,1	77,4	15,6

Продовження табл. 1

№ зразка	Глибина, м	Вміст, г/л			Індекси		
		K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2K	Mg	SO <sub>4</sub>
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)	7,4	76,6	15,9
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)	6,3	78,5	15,2
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)	6,7	76,5	16,8
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)	6,6	78,8	14,6
1365	480	8,5; 9,2 (8,9)	32,0; 33,8; 25,3 (30,4)	23,1; 22,9; 25,0 (23,7)	7,1	77,6	15,3
1367	496-500	6,3; 6,5 (6,7)	24,7; 25,0 (24,9)	20,7; 21,7; 22,3 (21,6)	6,4	76,7	16,8
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)	6,6	77,8	15,6
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)	6,5	76,5	17,0
1372	536	11,7; 10,0; 10,7 (10,3)	33,6; 37,8 (35,7)	28,4; 25,5; 24,9 (26,3)	7,3	78,1	14,6
Середнє		7,4	26,0	20,5	6,9	77,4	15,7
Сучасна океанічна вода, згущена до початку осадження:							
галіту**		3,9	12,6	17,6	6,6	69,0	24,3
епсоміту**		26,1	85,9	115,0	6,6	69,8	23,6

\*У дужках – середнє для кожного йона.

\*\*За даними (McCaffrey et al., 1987).



У міру соленагромадження загальна концентрація розсолів басейну суттєво не змінювалася (див. рис. 2). Це свідчить про постійний зв'язок солеродного басейну з відкритим океаном, що не сприяло інтенсивному концентруванню розсолів. За результатами аналізів розсоли басейну належали до Na-K-Mg-Cl-SO<sub>4</sub> (сульфатного) типу. Зіставлення з літературними даними по згущенню сучасної океанічної води (McCaffrey et al., 1987) підтверджує те, що розсоли басейну відповідають їй за складом, а за концентрацією основних іонів – початковим етапам стадії осадження галіту. Щоб з'ясувати ступінь подібності складу розсолів басейну з сучасною океанічною водою, результати аналізів нанесли на діаграму Єнеке. Точки складу розсолів розташовуються компактною групою в полі кристалізації кайніту (рис. 6). Їхнє розташування на діаграмі дещо вище від точки сучасної океанічної води зумовлюється трохи нижчим вмістом SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> у розсолах. Понижений вміст сульфат-іона обумовлений глобальними змінами хімічного складу океанічної води впродовж кайнозою (Ковалевич, 1990; Horita et al., 2002; Lowenstein et al., 2003): на початку кайнозою хімічний тип води наближався до перехідного (від хлоридного до сульфатного), а в мессинії за хімічним складом і, зокрема, вмістом у ній сульфат-іона, був подібний до сучасної океанічної води.

Проаналізувавши розподіл вмісту SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> у розчинах включень, ми встановили, що в середній частині розрізу (366–422 м) відкладів вміст SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> у розсолах найнижчий. У цьому інтервалі спостерігається тенденція до його зменшення від 1358 до 1353 точки, що чітко видно за характером розподілу

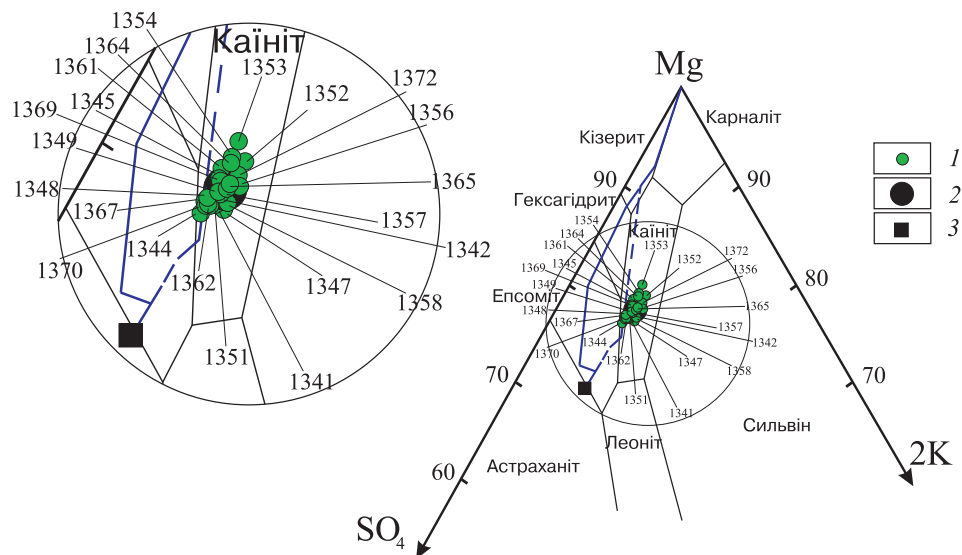


Рис. 6. Розташування точок складу розчинів включень у седиментаційному галіті баденських солей Українського Передкарпаття (св. 525-Гринівка) на діаграмі Єнеке (для океанічної води за температури 25 °С), за Н. Ігстером (Eugster et al., 1980). Суцільна синя лінія – стабільний шлях кристалізації океанічної води, пунктирна – метастабільний (сонячний) шлях її кристалізації. 1 – точки складу розсолів включень; 2 – точка складу сучасної океанічної води, згущеної до осадження галіту, за (McCaffrey et al., 1987); 3 – середнє значення складу розсолів включень.

точок на діаграмі Єнеке (див. рис. 6). Крайні верхні точки (1354, 1353, 1352) на діаграмі характеризуються найменшим вмістом сульфат-іона в розсолах, натомість крайні нижні і, зокрема, найнижча (1344) мають найвищий вміст  $\text{SO}_4^{2-}$  відносно загальної концентрації розсолів. Такий еліпсоподібний розподіл може бути пов'язаний із різною інтенсивністю метаморфізації вод у басейні. Отже, вміст сульфат-іона частково, очевидно, залежав і від кількості надходження з водами суходолу теригенного глинистого матеріалу, оскільки процес метаморфізації, згідно з уявленнями М. Г. Валяшка (1962), проходив інтенсивніше із збільшенням притоку поверхневих вод. Треба зазначити, що деяке відхилення точок на діаграмі від середнього частково може бути зумовлене похибкою аналізу.

Про умови седиментації можна робити висновки і на підставі результатів вивчення седиментаційних структур придонного галіту. Ширина зон та розмір включень, що змінюються навіть в окремо взятій "ялинці", вказують на неодноразову зміну умов седиментації. Відомо, що ширина ритму (смуга з включеннями + смуга без включень) у зональній седиментаційній структурі галіту залежить від добової швидкості кристалізації мінералу (Валяшко, 1962). Судячи з ширини окремих ритмів у "ялинках" досліджуваних солей, можна говорити про те, що за добу кристал галіту доростав на 0,2–1,2 мм. За зонами з нечітко вираженою ритмічністю важко робити однозначні висновки про швидкість його кристалізації. Очевидно, такі зони утворилися в періоди стабільної кристалізації без різких перепадів температури. Ми встановили залежність типу зональності (з мікроритмами в окремій зоні чи з ритмічністю, але без мікроритмів у зонах) у "ялинці" від розміру кристалів, що містять ці седиментаційні структури. Так, у крупних кристалах (1,5–5 см), зазвичай, переважає зональність з мікроритмами, а в малих (приблизно 1 см) – виявлена лише зональність без мікроритмів у зонах (табл. 2). Більші кристали трапляються переважно в нижній частині досліджуваної товщі солей, а менші – у верхній (див. табл. 2). Отже, існує зміна умов утворення нижньої і верхньої частин соляної товщі. Встановлення конкретних причин таких змін потребує подальших досліджень. Але зазначимо, що температура кристалізації придонного галіту частково (за винятком зр. 1354 і 1361) корелюється з розміром кристалів та типом у них зональності (див. табл. 2). Його ріст відбувався на дні басейну за температури приблизно 18,5–24 °С (Галамай, 2003) з перенасичених приповерхневих розсолів, які охолоджувалися вночі та опускалися на дно. Тиск, який ми фіксуємо за включеннями в галіті, був близький до атмосферного.

Для визначення генези включень неправильної форми, які часто трапляються в зональних структурах галіту, проведено ультрамікрохімічний аналіз їхніх розчинів. Завдяки великому розміру включень у кожному з них концентрацію йонів визначали кілька разів. У трьох зразках досліджено по два поруч розташовані включення (табл. 3). Результати свідчать, що хімічний тип постседиментаційних розсолів такий самий, як і розсолів, з яких кристалізувався галіт у солеродних басейнах. Однак відмічається понижений, порівняно із седиментацією, вміст усіх основних іонів. Нижча концентрація основних іонів пов'язана з процесами катіонного обміну, адсорбції та можливим надходженням вод дегідратації гіпсу. Тому є підстави вважати, що розсоли, які

Т а б л и ц я 2. Залежність типу зональності в “ялинках” від розміру кристалів придонного галіту та температури його кристалізації, св. 525-Гринівка

№ зразка	Розмір кристалів, см	Середня температура кристалізації*, °С	Тип зональності
1341	1	н. в. **	+
1342	2,5	18,5	- +
1344	1	н. в.	+
1345	1-1,5	н. в.	+
1347	1-1,5	н. в.	+
1348	1	н. в.	+
1349	1	н. в.	+
1351	1-1,5	24	+
1352	1,5-3	20	- +
1353	1	24	+
1354	1,5-2	24	- +
1356	3-4	н. в.	- +
1357	4,5-5	18,5	- +
1361	1,5-2,5	24	- +
1362	4-5	18,5	- +
1364	2-2,5	н. в.	- +
1365	1,5-2,5	н. в.	- +
1369	3	18,5	- +
1372	1-1,5	н. в.	+

\*За даними (Галамай, 2003); \*\*н. в. – не визначали.

Примітки: “+” – ритмічність без мікроритмів у зонах; “-” – мікроритми в окремій зоні “ялинок”.

Т а б л и ц я 3. Хімічний склад постседиментаційних розсолів (за даними ультра-мікрохімічного аналізу) включень у галіті, св. 525-Гринівка

№ зразка	Включення в галіті	Вміст, г/л			
		K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Ca <sup>2+</sup>
1342	однофазове, вкл. 1	4,9; 4,9; 4,2	19,2; 18,8	6,1	сліди
	однофазове, вкл. 2	н. в. *	15,0; 17,0; 16,2	7,0; 5,6; 8,6	сліди
1352	однофазове, вкл. 1	5,6; 5,1; 5,8	14,7; 14,2	н. в.	сліди
	однофазове, вкл. 2	н. в.	н. в.	8,2; 10,6; 9,8	сліди
1354	з нафтовою фазою	6,3; 7,0	31,1	сліди	сліди
	однофазове, вкл. 1	3,4; 3,2	13,8	н. в.	сліди
	однофазове, вкл. 2	н. в.	15,5; 15,6	8,4; 8,9	сліди
1356	з нафтовою фазою, вкл. 1	8,4	н. в.	6,3	н. в.
	з нафтовою фазою, вкл. 2	6,9	13,0; 15,5	н. в.	н. в.
	однофазове, вкл. 1	4,9	н. в.	н. в.	сліди
	однофазове, вкл. 2	4,7	22,5	13,5	сліди
1361	з нафтовою фазою, вкл. 1	5,9	н. в.	1,6	2,3; 1,5; 1,5; 2,0
	з нафтовою фазою, вкл. 2	5,4	16,8; 20,0	3,1; 3,4	н. в.
	однофазове, вкл. 1	4,6; 6,0; 5,0; 4,3	н. в.	н. в.	сліди
	однофазове, вкл. 2	н. в.	21,1; 22,4	17,7; 17,4	сліди

\*н. в. – не визначали.

брали участь у перекристалізації відкладів, мають седиментаційне походження і є захороненими розсолами солеродного басейну. Вони утворилися під час докристалізації скелетних зональних утворень та часткового перерозподілу речовини в галіті (розчинення зональних ділянок з наступним заліковуванням водяно-прозорим галітом) на стадії раннього діагенезу відкладів у ще нелітифікованому осаді. Тиск у цих включеннях, як і в первинних у седиментаційних структурах, близький до атмосферного.

Розсоли включень з нафтовою фазою містять більше  $K^+$ , порівняно з ранньодіагенетичними, та метаморфізовані більшою мірою до різкого знесульфачення і навіть до появи в розсолах іона  $Ca$  (див. табл. 3). Великі об'єми включень також дозволяли аналізувати розчини кожного з них на вміст основних іонів декілька разів (див. табл. 3). Такі включення утворювалися на пізніх стадіях діагенезу. Вуглеводні в сіль проникали за низькотемпературних умов (температурні показники не перевищували  $30\text{ }^{\circ}C$ ). Результатом таких умов формування соляних відкладів на пізніх стадіях діагенезу є незначна глибина залягання та низький геотермічний градієнт регіону. Вміст розчиненого в розсолах метану (за даними мас-спектрометричного аналізу), порівняно із його вмістом у седиментаційних розсолах, суттєво підвищений та досягає 98 % (Galamaу, Bukowski, 2004). Солі на пізніх стадіях діагенезу перекристалізувалися по тріщинах і площинах спайності галіту за участі захоронених розсолів. Часто перекристалізовані ділянки займають значний об'єм кристала.

За нашими даними, ореол розсіювання вуглеводнів у солях у вигляді включень з нафтовою фазою охоплює всю галогенну товщу (понад 200 м, окрім потужності нерозбуреної частини солей). Це свідчить про те, що увесь розріз евапоритових відкладів досліджуваної ділянки – тектонічно ослаблена зона, у межах якої з підстилаючих осадових товщ мігрували вуглеводні. Очевидно, подібні ореоли розсіювання в евапоритах можна використовувати як індикатор нафтогазоносності осадових відкладів, що залягають нижче.

#### **Висновки.**

1. Розсоли баденського солеродного басейну регіону (за даними дослідження рідких включень у седиментаційному галіті) належали до  $Na-K-Mg-Cl-SO_4$  (сульфатного) хімічного типу, а основним джерелом солей була океанічна вода, близька за складом до сучасної. Понижений вміст сульфат-іона в баденському басейні зумовлений глобальними змінами хімічного складу океанічної води. Близький хімічний склад і низька концентрація розсолів не змінювалися впродовж соленагромадження, що свідчить про постійний зв'язок між басейном та океаном.

2. Температура кристалізації придонного галіту частково корелюється з розміром кристалів та типом зональності у них. За цими показниками існує зміна умов утворення нижньої і верхньої частин соляної товщі.

3. Солі перекристалізувалися за участі захоронених седиментаційних розсолів, на які, зокрема, деякою мірою впливали процеси катіонного обміну, адсорбції та дегідратації гіпсу.

4. Мікрокраплинки нафти захоплювалися включеннями в галіті на постседиментаційному (пізньодіагенетичному) етапі формування соляних відкладів. Міграція розсолів з вуглеводнями в солях відбувалася за умов низької

температури та незначного тиску. ореоли розсіювання у вигляді включень з нафтовою фазою, на нашу думку, можна використовувати як індикатор нафтогазоносності підстиляючих евапорити осадових товщ.

*Валяшко М. Г.* Закономерности формирования месторождений солей. – М. : Изд-во МГУ, 1962. – 397 с.

*Галамай А. Р.* Фізико-хімічні умови формування баденських евапоритових відкладів Карпатського регіону : автореф. дис. ... канд. геол. наук : 04.00.02 – Геохімія / Ін-т геології і геохімії горюч. копалин НАН України та НАК “Нафтогаз України”. – Львів, 2001. – 17 с.

*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.

*Галамай А. Р.* Температура кристалізації галіту в баденських солеродних басейнах Карпатського регіону // Там само. – 2003. – № 1. – С. 130–139.

*Ковалевич В. М.* Галогенез и химическая эволюция океана в фанерозое. – Киев : Наук. думка, 1990. – 152 с.

*Петриченко О. Й.* Методи дослідження включень у мінералах галогенних порід. – К. : Наук. думка, 1973. – 91 с.

*Петриченко О. И.* Физико-химические условия осадкообразования в древних солеродных бассейнах. – Киев : Наук. думка, 1988. – 128 с.

*Петриченко О. И., Ковалевич В. М., Чальый В. Н.* Геохимическая обстановка солеобразования в тортонском эвапоритовом бассейне северо-западного Предкарпаття // Геология и геохимия горючих ископаемых. – 1974. – Вып. 41. – С. 74–79.

*Побережский А. В.* Физико-химические условия формирования баденских сульфатно-карбонатных отложений Предкарпаття (в связи с их сероносностью) : автореф. дис... канд. геол.-минерал. наук : 04.00.02 – Геохимия / Ін-т геології і геохімії горюч. ископаемых АН України. – Львов, 1991. – 20 с.

*Ступницький В. М., Федченко А. И., Корзун Н. И.* Отчет о результатах рекогносцировочно-поисковых работ на калийные соли на площади Нежухов–Гриневка Львовской и Ивано-Франковской областей УССР за 1975–1978 гг. : в 4 кн. – Киев, 1978.

*Хрущов Д. П.* Литология и геохимия галогенных формаций Предкарпатского прогиба. – Киев : Наук. думка, 1980. – 316 с.

*Eugster N. P., Harvie C. E., Weare J. H.* Mineral equilibria in the six-component seawater system, Na-K-Mg-Ca-SO<sub>4</sub>-Cl-H<sub>2</sub>O, at 25 °C // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1980. – Vol. 4. – N 9. – P. 1335–1347.

*Galamay A. R., Bukowski K.* Skład gazu w inkluzjach fluidalnych w solach badeńskich regionu karpackiego // *Miocene Salt Deposits in the Carpathian Region : Intern. Symp. (Kraków, February 11–12, 2004).* – Kraków, 2004. – P. 39–40.

*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.

*Kowalewich V. M.* Warunki powstania soli mioceńskich Ukraińskiego Przedkarpacia w świetle badań inkluzji // *Przegl. Geol.* – 1994. – T. 42. – N 9. – S. 738–743.

*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.

*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.

*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.

Стаття надійшла  
22.06.08

**Anatoliy GALAMAY**

**PHYSICO-CHEMICAL CONDITIONS  
OF THE FORMATION OF THE BADENIAN SALT DEPOSITS  
OF THE UKRAINIAN PRECARPATHIA (GRYNIVKA AREA)**

The chemical composition of brines in primary inclusions in halite from Badenian evaporite formations in the Ukrainian part of the Carpathian Foredeep have been studied. Investigated area is located near Kalush.

Data on the chemical composition of brines in inclusions in sedimentary and post-sedimentary halite are very important sources of information for revealing evaporite genesis and conditions of its forming. The results show that the basin brine belonged to the Na-K-Mg-Cl-SO<sub>4</sub>-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 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. 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 SO<sub>4</sub>-ions was the chemical evolution of seawater in the Cenozoic, in part, probably, the inflow of continental water.

The investigated secondary inclusions were located, as a rule, in the same chevron structures, but they differed from primary inclusions in terms of irregular shape and large dimensions. Brine inclusions in early diagenetic halite as well as in sedimentary ones have Na-K-Mg-Cl-SO<sub>4</sub>-composition. When compared to sedimentary halite, the brine inclusions in diagenetic halite are characterized by decreased concentration of major ions.

The most interesting are presented inclusions with hydrocarbons. They are mainly irregular in shape and rarely cubic. Hydrocarbons form microdroplets or thin red-brown crusts. Such inclusions were formed at the latest diagenetic stage of the salt deposits. The brine with oil migration through salt occurred under low temperature. Areas of dispersion are present as fluid inclusions with oil. In our opinion, this area may be used as indicator of oil and gas bearing of underlying evaporite sedimentary beds.