

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОХИМИИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

На правах рукописи

Побережский
Андрей Владимирович

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ
БАДЕНСКИХ СУЛЬФАТНО-КАРБОНАТНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ
ПРЕДКАРПАТЯ (В СВЯЗИ С ИХ СЕРОНОСНОСТЬЮ)

Специальность 04.00.02 - геохимия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук

Львов - 1991

AB 25.473

ЛННБ України ім.В.Стефаника



00815783 (W)

Работа выполнена в Институте геологии и геохимии горючих ископаемых Академии наук Украины

Научный руководитель: доктор геолого-минералогических наук
О.И.Петриченко

Официальные оппоненты: доктор геолого-минералогических наук,
профессор В.А.Калюжный (Институт геологии
и геохимии горючих ископаемых АН Украины,
г.Львов)

кандидат геолого-минералогических наук,
доцент П.М.Гилонижка (ЛГУ, г.Львов)

Ведущая организация: Институт геохимии и физики минералов АН
Украины, г.Киев

Защита состоится "6" марта 1992 г. в 15 часов
на заседании специализированного совета К 016.53.01 при Институте
геологии и геохимии горючих ископаемых АН Украины.

Адрес: 290053, г.Львов, ул.Научная, За.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института
геологии и геохимии горючих ископаемых АН Украины.

Автореферат разослан "4" февраля 1992 г.

Ученый секретарь
специализированного совета
кандидат геолого-минералогических
наук

 Л.Т.Бойчевская

Актуальность темы определяется необходимостью изучения закономерностей формирования комплекса полезных ископаемых, генетически связанных с эвапоритовыми отложениями Предкарпатского прогиба, что обусловлено постоянным дефицитом серы, гипса, калийных сульфатных руд, каменной соли, целестина. В теоретическом плане остаются неразработанными вопросы, которые с геохимических позиций могли бы объяснить причины образования различных месторождений в пределах относительно небольшой хомогенной осадочной толщи и возникновения серной минерализации лишь в определенных местах развития гипсоангидритовых отложений. Нуждаются в уточнении и представления о происхождении известняков ратынского горизонта и целестиновой минерализации.

Цель работы: разработать единую физико-химическую модель формирования сульфатно-карбонатных баденских отложений Предкарпатя и генетически связанных с ними полезных ископаемых - серы, целестина, гипса, каменной соли.

Для этого проведены следующие работы:

1. Исследованы различные морфологические типы включений в сере, целестине, гипсе, кальците и галите и оценены наиболее рациональные приемы их изучения.

2. Выяснены условия хомогенной седиментации в эвапоритовом бассейне на стадии выпадения карбоната и сульфата кальция.

3. Установлены физико-химические параметры среды минералообразования в процессе формирования залежей самородной крупнокристаллической серы и целестина.

4. Проведены исследования вещественного состава гипсоангидритовых отложений.

5. Разработаны показатели возможной сероносности гипсоангидритовых отложений.

Фактический материал и методика исследований. В основу работы положены материалы изучения баденских сульфатно-карбонатных и других отложений Предкарпатского прогиба. При проведении полевых работ были отобраны образцы пород и минералов на Щирецком, Песковском, Ганнусовском, Чертовецком, Волчинецком, Ньрковском, Веренчанском, Завальевском, Кудринецком, Мамалыжском, Кривском гипсовых карьерах, а также с обнажений на всем протяжении выходов гипсов на дневную поверхность. Исследовался также каменный

материал из разрабатываемых серных месторождений (Роздольского, Подороженского и Язовского). Изучено до 1000 образцов. Некоторые виды исследований включений в минералах проведены по образцам Гаурдакского месторождения Средней Азии.

Непосредственно автором выполнены:

1. Сбор каменного материала и подготовка проб к исследованию.
2. Методические разработки по изучению индивидуальных включений в минералах.
3. Ультрамикрохимические анализы растворов индивидуальных включений (около 1000 анализов).
4. Изготовление и минералого-петрографическое изучение шлифов, пластинок (около 300 шт.).
5. Методические разработки по проведению спиртового-водных и водных вытяжек из гипса, серы, целестина.

Некоторые аналитические работы были осуществлены специалистами других подразделений ИГГТИ АН Украины (Ж.М.Шлаен, С.Д.Висталюк, В.П.Гаевский, К.П.Лобас, Л.А.Нестерович, Л.И.Скульская, И.Л.Лобкова, В.И.Мигович, И.Л.Петрус).

Научная новизна и практическая ценность работы. В развитии минералого-геохимических исследований сульфатно-карбонатных сероносных образований Предкарпатского прогиба впервые на основании изучения включений в минералах (сере, целестине, гипсе, галите, кальците) сделаны обобщения об условиях образования гипсовых, сероносных и целестиновых залежей; уточнены физико-химические параметры и особенности среды хемогенного осадконакопления в баденском эвапоритовом бассейне; выделены генетические разновидности гипса; установлен химический состав минералообразующих эпигенетических растворов; дана геохимическая интерпретация причин возникновения серной минерализации сульфатных отложений; высказаны новые представления о происхождении карбонатных (ратынских) пород; рассмотрены геохимические закономерности поведения стронция и бария; получены дополнительные сведения о содержании органического вещества в породах; выделены аутигенные (акцессорные) минералы гипсовых пород. Полученные геохимические сведения служат основой для прогнозной оценки сульфатно-карбонатных отложений на самородную серу.

Основные защищаемые положения.

1. В истории эвапоритового бассейна в баденское время прослежены два этапа: первый – прогрессирующее осолонение морских растворов вплоть до выпадения галита, второй – снижение общей минерализации вод.

2. Второй этап жизни бассейна характеризовался выпадением и кристаллизацией гипса двух генетических разновидностей (придонного и приповерхностного) в условиях стабильного испарения вод бассейна.

3. Существовавшие физико-химические условия среды седиментации в бассейне в период накопления гипсов явились определяющими наряду с тектоническим фактором для зарождения и развития наложенной эпигенетической серной минерализации среди сульфатных отложений.

4. Формирование рудных залежей самородной серы и целестина обусловлено дополнительным поступлением минералообразующих растворов, которые по составу, степени минерализации и газонасыщенности существенно отличались от вод седиментационного бассейна.

5. Включения в минералах сероносных сульфатно-карбонатных отложений – это источник прямой информации о химическом составе вод древних эвапоритовых бассейнов на стадии выпадения гипса и минералообразующих растворов, формировавших рудные залежи.

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались на конференциях молодых ученых и специалистов Института геологических наук АН Украины "Актуальные вопросы геологии Украины" (г. Киев, 1984 г.); УП Всесоюзном совещании "Термобарогеохимия и геохимия рудообразующих флюидов (по включениям в минералах)" (г. Львов, 1985 г.); на конференциях молодых ученых и специалистов Института геологии и геохимии горючих ископаемых АН Украины (1986-1990 г.г.); IV Всесоюзном совещании "Проблемы морского и континентального галогенеза" (г. Новосибирск, 1988 г.); Всесоюзном литологическом совещании "Осадочные формации и связанные с ними полезные ископаемые" (г. Ростов-на-Дону, 1990 г.). По теме диссертации опубликовано 9 работ. В соавторстве написаны разделы двух отчетов по госбюджетной тематике.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения; общий объем ее составляет 222 машинописные страницы. Работа иллюстрирована 78 рисунками, 16 таблицами.

Список литературы включает 199 наименований работ советских и зарубежных авторов.

В основу диссертации положены исследования, проведенные во время работы в отделе геохимии осадочных толщ нефтегазоносных провинций ИГГТИ АН Украины в период 1984-1991 г.г.

Автор благодарен научному руководителю, зав.отделом геохимии осадочных толщ нефтегазоносных провинций ИГГТИ АН Украины, доктору геолого-минералогических наук О.И.Петриченко за помощь и поддержку при выполнении диссертационной работы, доктору геолого-минералогических наук В.М.Ковалевичу за всестороннюю помощь и обсуждение полученных результатов, кандидатам наук С.П.Гринив, Е.В.Долишнему, Е.И.Сребродольскому, В.С.Шайдецкой, С.В.Кушниру, старшим инженерам Е.Д.Архиповой и В.И.Мигович за консультации в процессе работы. Диссертант благодарит всех сотрудников лабораторий, выполнивших многочисленные анализы.

Автор признателен геологам Львовской ГРЭ объединения "Зап-укргеология" М.Ф.Сулю и И.И.Алексенко за помощь и содействие в сборе фактического и каменного материала.

СО Д Е Р Ж А Н И Е Р А Б О Т Ы

Глава I. КРАТКИЙ ОЧЕРК ГЕОЛОГИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ

Отложения тирасской галогенной формации (баденский ярус, средний миоцен) распространены в Предкарпатском прогибе, на Волно-Подольской окраине Восточно-Европейской и частично Западно-Европейской платформ, на площади более 80 тыс. кв. км (свыше 60 тыс. кв. км занято гипсоангидритовыми толщами). Они залегают на разнотой поверхности нижнебаденских, реже более древних отложений и представлены двумя толщами: гипс-ангидритовым (днестровским) и известняковым (ратынским) горизонтами. Формация состоит из осадочных гипсов, ангидритов, гипсоангидритов и вторичных гипсов, каменной соли и прослоев хемогенных известняков, глин, мергелей и песчаников. В пределах платформенной части отложения залегают на глубинах 10-200 м, в прогибе они погружаются на глубину до 1200-2200 м и более.

Первые литературные данные по геологии отложений, в частности гипсов, слагающих тирасскую галогенную формацию, относятся к XVI столетию. Изучению геологического строения и стратиграфии

посвящены работы А.Альта, Ф.Беняша, М.Ломницкого, В.Тейссейре, Я.Черноцкого, Ф.Фридберга, О.С.Вялова, В.В.Глушко, Г.Н.Доленко, В.В.Горецкого, Н.Р.Лальженского, Я.О.Кульчицкого; литологических особенностей отложений — Л.Г.Ткачука, Д.В.Гуркия, Л.П.Хрушова, В.И.Колтуна, Ю.Н.Сеньковского, М.Ф.Суля, Л.Н.Кудрина, И.И.Александренко и других исследователей. Наиболее полная характеристика минералогии сульфатных отложений тирасской свиты приведена в работах С.Г.Дромашко (1958), Е.К.Лазаренко и Е.И.Сребродольского (1972).

Глава 2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Изучение минерало-геохимических особенностей состава и геохимических условий формирования саденских эвапоритовых отложений осуществлялось применением химического, силикатного, спектрального, рентгенометрического и масс-спектрометрического анализов. Структурно-текстурные особенности пород и их минеральный состав выяснялись с помощью петрографического описания шлифов и изучения нерастворимого в воде остатка.

Исследование физико-химических условий минералообразования проводилось методами ультрамикрoхимического анализа, который дал возможность судить о содержаниях всех основных (K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} и Cl^-) компонентов растворов включений в сере, целестине, гипсе, галите, кальците.

Учитывая имеющиеся в литературе разногласия (Хитаров и др., 1978) по поводу возможностей применения водных и других видов вытяжек для определения состава растворов включений, нами был проведен комплекс специальных методических работ. Постановке таких экспериментов преследовала основную цель — определить состав минералообразующих растворов включений в минералах. Применялись также криометрические исследования растворов во включениях и искусственных растворов в капиллярах.

В процессе работы над темой возник ряд теоретических вопросов, которые нуждались в уточнении путем постановки специального лабораторного моделирования. Было изучено, во-первых, поведение сульфата кальция в процессе смешивания растворов, насыщенных по этому химическому компоненту, с морскими водами различной концентрации, и, во-вторых — закономерности поведения стронция и бария в процессе постепенного испарения морских вод и выпадения карбоната и сульфата кальция до начала садки хлористого натрия.

Полученный цифровой материал обрабатывался с помощью методов математической статистики.

Глава 3. МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКАЯ И ПЕТРОГРАФИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БАДЕНСКИХ ЭВАПОРИТОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

Эвапоритовые образования выделяется в самостоятельную тирасскую свиту. В ее составе присутствуют три хемогенных комплекса: карбонатный, сульфатный и хлоридный.

К а р б о н а т н ы й комплекс сложен подгипсовыми отложениями шесторовского горизонта, целестино-карбонатными и сульфатно-карбонатными породами, вторичными (метасоматическими) и ратинскими известняками. Получены дополнительные сведения по петрографии и минералогии отложений этого комплекса, которые согласуются с представлениями о метасоматическом происхождении известняков сероносных толщ, об эпигенетическом происхождении целестина, широким развитием процесса наложенной минерализации и интенсивном выщелачивании пород. Геохимическими исследованиями уточнен химический состав известняков ратинского горизонта; по данным водных вытяжек впервые установлен состав межкристалльных растворов и растворов микровключений в кальците известняка, который по отношению к химическому составу морских вод характеризуется повышенным содержанием гидрокарбоната кальция и хлористого калия.

Су л ь ф а т н ы й комплекс - гипсовые, гипсоангидритовые и ангидритовые породы, составляющие в среднем около 95% объема хемогенных отложений тирасской свиты. Гипсовые породы, обычно периферического осадочного происхождения, сохранились по периферии территории распространения сульфатного комплекса. Гипс в этих породах представлен двумя разновидностями: мелкозернистый (приповерхностный) и крупнокристаллический (придонный). Изучаемые сульфаты характеризуются высокой химической чистотой. Данные о содержании 14 микроэлементов получены на основании статистической обработки количественных спектральных анализов. Установлено, что связи между отдельными элементами объясняются действием шести факторов, из которых наибольшую нагрузку несут лишь два ($F_1=39,1\%$, $F_2=21,3\%$). Для гипсовых пород выделено три ассоциации микроэлементов: 1) $Zr - Cu - Cr$; 2) $Ba - Mn - Fe - Ti$; 3) Sr . Первая обусловлена присутствием в гипсах терригенного глинистого материала, вторая связана с наличием в породе окислов и гидроксидов железа и марганца, третья

объясняется постоянным присутствием среди гипсовых отложений целестина.

В монокристаллах крупнокристаллического гипса путем его растворения в воде изучен минеральный состав нерастворимого остатка, который представлен, помимо терригенных минералов (хлорит, монтмориллонит, слюда, каолинит), идиоморфными аутигенными минералами (кварц, доломит, кальцит). При петрографическом изучении крупнокристаллического гипса выявлено, что в процессе его дегидратации образуется в первую очередь полугидрат - бассанит, а затем - ангидрит. Бассанит образует удлиненно-призматические, игольчатые, таблитчатые и брусковидные кристаллы. Характерно, что вокруг выделений бассанита во вмещающем гипсе отмечается наличие существенно жидких микровключений (менее 1-3 мкм), образовавшихся за счет кристаллизационной воды при его дегидратации.

Ангидритовые породы, самые распространенные сульфатные породы, характеризуются тонкослоистой, слоистой и массивной текстурой. Слоистость обусловлена чередованием тонких прослоев ангидрита и глины. По результатам химических анализов, на долю CaSO_4 приходится 94-96%, на глинистый материал и различные примеси - 4-6%. Гипсоангидриты представляют собой продукт неполной гидратации ангидритов. Структуры этих пород отражают степень гидратации ангидрита и носят реликтовый характер.

Х л о р и д н ы й комплекс сложен исключительно каменной солью. В качестве аутигенных минералов в подчиненном количестве (менее 1-2%) присутствуют ангидрит, гипс, бассанит, кварц, доломит, магнетит и кальцит. Состав терригенного материала изменчив, но в целом в нем преобладает глинистая фракция - гидрослюда и хлорит.

Глава 4. ВКЛЮЧЕНИЯ В МИНЕРАЛАХ СЕРНОСНЫХ ГИПСОАНГИДРИТОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

В процессе роста минералов из водных растворов происходит захват вещества, которое локализуется в кристаллах в виде включений. Законсервированный в них материал служит источником информации о химическом составе минералообразующих растворов и других физико-химических условиях среды минералообразования. Первые сведения о включениях в минералах серных руд предкарпатских месторождений приведены в работах 50-60-х годов В.М.Брандыбуры, Е.И.Сребродольского, Е.К.Лазаренко и М.М.Сливко. Ими изучались

морфологические особенности включений в кристаллах серы, целестина и барита. Включения в гипсе и ангидрите изучены сравнительно мало; существенный вклад в исследование этого вопроса внесен А.А. Кульчечкой (1978). Автором с помощью упомянутых выше методов изучались включения в гипсе, галите, сере, целестине, кальците.

Г и п с. В процессе выполнения работы нами изучался гипс из гипсовых отложений и серных месторождений. Основной объем информации получен при исследовании крупнокристаллического придонного гипса. Жидкие включения в нем встречаются очень редко. В основном, это включения, имеющие несовершенную форму (с различными разветвлениями), которые расположены в плоскости (010). В большинстве случаев они содержат газовую фазу, что, по нашему мнению, свидетельствует об их разгерметизации; размеры включений колеблются в значительных пределах: от 40–80 мкм до 1–2 мм. В меньших количествах в гипсе содержатся включения, сохранившие свой первоначальный облик. Размещены они в кристаллах без видимой закономерности, имеют форму отрицательных кристаллов; в некоторых кристаллах встречены включения, приуроченные к зонам роста, которые подчеркиваются присыпками терригенного материала; расстояние между зонами от 0,2 до 0,4 мм. Размер существенно жидких включений достигает 150 мкм. Более детально изучались включения, имеющие форму отрицательных кристаллов, а также включения, приуроченные к зонам роста.

По данным криметрического анализа определено, что общая концентрация растворов в различных кристаллах гипса изменяется от 4 до 12%. Растворы содержат, в основном, хлористый натрий, концентрация калия и магния в среднем составляет соответственно 2,0 и 1,2 г/л. В методическом отношении жидкие включения в гипсе поддаются исследованию с большим трудом в связи с их "неуправляемой" разгерметизацией во время вскрытия.

Г а л и т. В изучаемых отложениях тирасской свиты представлен двумя основными генетическими разновидностями – седиментационным и перекристаллизованным. Для седиментационного галита характерны скелетные формы, включения в котором однофазовые жидкие, образуют рисунок "елочки". Форма включений – отрицательные кубические кристаллы размером от долей до 150 микрон. В перекристаллизованном галите отмечены включения неправильной формы и относительно крупных размеров – до 200–300 мкм. Образование этой разновидности галита происходило в стадию диагенеза, когда в за-

хорошо, но еще не уплотненном, осадке шло превращение скелетных форм галита в полногранные. По агрегатному состоянию включений наблюдается некоторое разнообразие: встречаются однофазовые жидкие и двухфазовые, твердая фаза в которых представлена ангидритом, бассанитом и гипсом. Полученные нами данные о химическом составе растворов включений в галите дополняют ранее проведенные исследования О.И.Петриченко (1974). Установлено, что общая минерализация равна 320-350 г/л, pH=5,4-6,2, а химический тип растворов - сульфатный. Состав растворов аналогичен составу морских концентрированных вод. Для растворов включений характерна низкая газонасыщенность (до 1,7 мл/л), что свидетельствует о незначительных давлениях.

С е р а. По мнению большинства исследователей, самородная сера в Предкарпатском регионе представлена двумя генетическими разновидностями: первичной скрытокристаллической и вторичной явнокристаллической. Эпигенетическая сера представлена относительно крупными идиоморфными кристаллами (от нескольких миллиметров до 2-4 см). В кристаллах серы наблюдаются первичные и вторичные жидкие включения, а также включения аутигенных минералов. Выделено два типа первичных включений: крупные неправильной формы и мелкие округлые, удлиненные и "угловатые". Доказательством первичности включений служит приуроченность их к зонам роста кристаллов. Зоны роста в кристаллах подчеркиваются присыпками терригенного материала, а иногда и включениями аутигенных минералов. Крупные включения неправильной формы обычно размещены в кристаллах без видимой закономерности. Размер их достигает 3-5 мм в поперечнике. Часто включения имеют "оплавленную" форму с многими ответвлениями или разделены на несколько частей, соединенных узкими каналами. Из мелких жидких включений, приуроченных к зонам роста, наиболее распространены округлые и овальные. Во многих из них развиты элементы огранки отрицательных кристаллов. Размер их обычно составляет от нескольких до 100-150 мкм. Отдельную группу мелких включений образуют включения "угловатой" формы, связанные с участками ритмичной зональности; размер их достигает 200 мкм по длинной оси.

Общая минерализация растворов включений в сере варьирует от 31,2 до 122,6 г/л. Химический состав контролируется, в основном, хлористым натрием. Содержание калия, магния и сульфат-иона гораздо ниже, чем в морских водах аналогичной концентрации. Раствор

первичных включений в сере находится под давлением выше атмосферного и насыщен газами. По результатам масс-спектрометрического изучения газов установлено, что основными компонентами являются N_2 и CO_2 , в меньших количествах выявлены CH_4 , H_2 и H_2S . Величина pH растворов равна $6,5 \pm 0,2$.

Ц е л е с т и н. Исследованные включения в целестине в большинстве однофазовые жидкие. Их размеры варьируют в довольно широких пределах - от 0,01 до 1-2 мм. В большинстве своем они изометричны с неровными контурами, часть с ответвлениями или остроугольными клиновидными выступами по краям. Распределение включений в кристаллах целестина весьма неравномерное. Максимальное их количество приурочено, как правило, к вершине кристаллов. Растворы включений в целестине находятся под давлением и насыщены газами. Волюметрическим анализом в составе растворенных газов в индивидуальных включениях установлен сероводород. Масс-спектрометрический анализ газов в специально отобранных кристаллах целестина с крупными включениями показал наличие (%): CO_2 (20-30), N_2 (до 50), CH_4 (10-15) и H_2 (до 10). Анализом растворов индивидуальных включений в целестине установлен хлоридно-натриевый их состав. Растворы включений свидетельствуют о слабокислой обстановке минералообразования: pH = 5,4-5,8.

К а л ь ц и т. Включения в кальците до настоящего времени практически не изучены. Они установлены только в относительно крупных (до 1 см) кристаллах из надгипсовых известняков. Расположены без видимой закономерности, поодиночке и обнаружены всего в нескольких кристаллах. По форме включения напоминают сильно сплюснутые эллипсоиды с концентрически ступенчатой структурой стенок, размер их от 0,5 до 5 мм. Результаты анализов свидетельствуют о низкой концентрации растворов, находящейся ниже чувствительности метода ультрамикрoхимического анализа (0,5 г/л). Достоверно можно говорить о том, что установлены следы хлора, магния и кальция.

Глава 5. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ХЕМОГЕНН \bar{O} СЕДИМЕНТАЦИИ В БАДЕНСКОМ ЭВАПОРИТОВОМ БАССЕЙНЕ

Из палеогеографических реконструкций Л.А.Невесской (1984), О.С.Вялова (1965), В.В.Благовидова (1978), П.Сонненфельда (1984) и других исследователей вытекает, что основным источником поступ-

ления вод в баденский эвапоритовый бассейн Предкарпатья явились морские воды Понто-Каспийского моря, входящего в состав Восточного Паратетиса.

Наши литолого-геохимические и минералогические исследования позволили выявить основные тенденции хемогенной седиментации в Предкарпатском бассейне в течение баденского времени. Согласно с общими закономерностями выпадения солей из морских вод при возрастании их минерализации от 35 до 350 г/л (при испарении воды), начало существования баденского эвапоритового бассейна ознаменовалось выпадением, в основном, сульфата кальция с незначительной долей карбоната кальция. При этом скорость накопления была соизмерима с накоплением аналогичных осадков в других регионах Паратетиса и составляла 1000-1300 лет для формирования пласта мощностью в один метр. Хемогенная седиментация постоянно сопровождалась незначительным осаждением терригенного материала (гидрослюда, монтмориллонита, хлорита, кварца). Постепенно седиментация гипса (после накопления в некоторых местах сульфатной толщи свыше 35 м) с перерывом сменилась осаждением галита, который выпадал в локальных и наиболее погруженных частях баденского бассейна. Незначительная мощность (3-4 см) годичных прослоев каменной соли, их прерывистость и неритмичность, наличие терригенного материала позволяют говорить о довольно пассивном испарении поверхностных вод бассейна. Химический состав вод не отличался от химического состава современных морских вод, о чем свидетельствуют данные исследований включений в седиментационном галите (NaCl - 266; KCl - 14,1; MgCl_2 - 80,0; MgSO_4 - 23,3; CaSO_4 - ниже 0,5 г/л), величина бром-хлорного коэффициента, равная 1,8-3,0, данные изотопного состава углерода карбонатной фракции осадков ($\delta\text{C}^{13} = 0,45\%$). Другие физико-химические параметры (рН=5,5-6,0; состав растворенных газов и низкая газонасыщенность - до 2-3 мл/л, температура растворов - ниже 35°C) не отличались от аналогичных параметров, характерных для современного эвапоритового мелководного бассейна. Выпадением галита завершился первый этап существования баденского бассейна в Предкарпатском прогибе.

Второй этап начался с резкого распреснения рапы водами, насыщенными, возможно, по карбонату кальция, что привело к высадке этого компонента, особенно в тех местах, где в бассейн поступали питающие воды. В результате этого процесса образовался пласт известняков мощностью до 1 м. Особый интерес для наших ис-

следований представляла расшифровка геохимических условий седиментации во время выпадения гипса, с отложениями которого связаны крупные залежи самородной серы и проявления целестина. Выпадению гипса в бассейне предшествовала седиментация осадков, обогащенных стронцием. Эта закономерность подтверждена нашими лабораторными опытами по испарению растворов, близких по химическому составу к морским водам. По нашим представлениям, первичной минеральной формой образования сульфата кальция был исключительно гипс. Нами выделяются две основные седиментационные разности этого минерала — придонный и приповерхностный.

Придонный гипс, который в литературе описывается как крупнокристаллический, зарождался на границе раздела "осадок-раствор" в результате очень медленного испарения поверхностных вод. Благодаря стабильным условиям, гипс образовывал крупные (до 50-70 см) вытянутые индивиды, сросшиеся между собой, что приводило к возникновению на дне бассейна сплошной гипсовой коры, мощность которой возрастала за счет роста кристаллов непосредственно из растворов бассейна. В некоторых кристаллах нами отмечены фрагменты зон роста, которые выделяются благодаря наличию твердых и жидких включений. Ширина зон составляет от 0,1 до 0,5 см. Встречаются они чрезвычайно редко и, в целом, не являются типичным признаком для крупнокристаллического гипса Предкарпатья. По аналогии с современным гипсом Сакского озера, исследованного А.Е. Германом (1952), можно допустить, что зональность придонного гипса Предкарпатского бассейна также обусловлена сезонной сменой условий, а ширина зон соответствует скорости кристаллизации за год. Рост придонного гипса Предкарпатья, судя по размерам кристаллов, достигающих десятков сантиметров, и скорости их роста (в среднем 0,25 мм в год), продолжался сотни и тысячи лет. Слабое проявление или зачастую полное отсутствие зон роста в исследуемом гипсе никак не согласуется с представлениями о его зарождении и кристаллизации в обстановке себхи, т.к. физико-химические условия минералообразования в ней полностью контролируются приливно-отливными процессами и резко изменяющейся температурой растворов. Не трудно допустить, что такое непостоянство условий должно было привести к образованию ярко выраженных зональных кристаллов. В частности, наши исследования гипса из прибрежных частей озер Сиваша и Керченского полуострове полностью подтверждают эти допущения. Что-либо подобное в гипсе Предкарпатья нами не обнаружено.

новку, где подвергался интенсивному преобразованию в карбонат кальция. В частности, реакции сульфатредукции и превращение седиментационного гипса в арагонит весьма характерны для Кертского озера и некоторых озер арктической зоны. В Предкарпатском бассейне карбонатный осадок, который возник за счет микробиологического превращения гипса во время седиментации и на стадии раннего диagenеза осадков, по-видимому, также первоначально имел арагонитовый состав.

Поскольку кристаллическая структура арагонита весьма благоприятна для изоморфного замещения кальция стронцием, совместно с карбонатом кальция в осадок бассейна переходил и этот элемент. В процессе диagenеза хомогенного карбонатного осадка арагонит, в связи с его нестабильностью, перекристаллизовывался в кальцит. Этот переход был связан с диagenетической стадией литификации осадков и сопровождался вытеснением стронция из карбонатной системы, т.е. кристаллическая структура кальцита не позволяет стронцию из-за большого его ионного радиуса заменять кальций. Подвижность стронция в водных растворах была ограничена низкой растворимостью его солей (менее $0,1 \text{ г/л}$). Поэтому целестин кристаллизовался непосредственно в толще самого карбонатного осадка или на контакте с ним. Характерно, что общая минерализация растворов во время кристаллизации целестина была намного ниже (около $30-50 \text{ г/л}$), чем в бассейне, а средний химический состав ($\text{NaCl} - 38 \text{ г/л}$; $\text{KCl} - 3,5 \text{ г/л}$; $\text{CaSO}_4 - 3,6 \text{ г/л}$) отличался пониженной сульфатностью. Предлагаемая модель формирования карбонатного горизонта полностью согласуется с данными о повышенном содержании в пелитоморфном известняке легкого изотопа углерода, присутствии относительно повышенных количеств микро- и макрофауны, наличии темного органического вещества. Застойная обстановка в Предкарпатском бассейне, возникшая во второй половине баденского века, носила глобальный характер и продолжалась в мессинском веке уже по всей территории Центрального Паратетиса. Уместно напомнить, что многие сульфатно-карбонатные осадки этого региона являются также сероносными (Сицилия, Испания, Италия, Ближний Восток, Северная Африка) и что с этим регионом связаны основные мировые запасы самородной элементарной серы.

Совместно с сульфатом кальция в бассейн зносились остатки органического вещества, которое осаждалось на гранях придонного гипса и захватывалось в виде включений совместно с раствором. В

новку, где подвергался интенсивному преобразованию в карбонат кальция. В частности, реакции сульфатредукции и превращение седиментационного гипса в арагонит весьма характерны для Мертвого озера и некоторых озер аральной зоны. В Предкарпатском бассейне карбонатный осадок, который возник за счет микробиологического превращения гипса во время седиментации и на стадии раннего диagenеза осадков, по-видимому, также первоначально имел арагонитовый состав.

Поскольку кристаллическая структура арагонита весьма благоприятна для изоморфного замещения кальция стронцием, совместно с карбонатом кальция в осадок бассейна переходил и этот элемент. В процессе диagenеза хомогенного карбонатного осадка арагонит, в связи с его нестабильностью, перекристаллизовывался в кальцит. Этот переход был связан с диagenетической стадией литификации осадков и сопровождался вытеснением стронция из карбонатной системы, т.е. кристаллическая структура кальцита не позволяет стронцию из-за большого его ионного радиуса замещать кальций. Подвижность стронция в водных растворах была ограничена низкой растворимостью его солей (менее $0,1 \text{ г/л}$). Поэтому целестин кристаллизовался непосредственно в толще самого карбонатного осадка или на контакте с ним. Характерно, что обшая минерализация растворов во время кристаллизации целестина была намного ниже (около $30-50 \text{ г/л}$), чем в бассейне, а средний химический состав ($\text{NaCl} - 36 \text{ г/л}$; $\text{KCl} - 3,5 \text{ г/л}$; $\text{CaSO}_4 - 3,6 \text{ г/л}$) отличался пониженной сульфатностью. Предлагаемая модель формирования карбонатного горизонта полностью согласуется с данными о повышенном содержании в пелитоморфном известняке легкого изотопа углерода, присутствии относительно повышенных количеств микро- и макрофауны, наличии темного органического вещества. Застойная обстановка в Предкарпатском бассейне, возникшая во второй половине баденского века, носила глобальный характер и продолжалась в мессинском веке уже по всей территории Центрального Паратетиса. Уместно напомнить, что многие сульфатно-карбонатные осадки этого региона являются также сероносными (Сицилия, Испания, Италия, Ближний Восток, Северная Африка) и что с этим регионом связаны основные мировые запасы самородной элементарной серы.

Совместно с сульфатом кальция в бассейн заносятся остатки органического вещества, которое осаждалось на границах придонного гипса и захватывалось в виде включений совместно с раствором. В

большинстве своем, это растительные остатки, и их постоянное присутствие подтверждается результатами аналитических исследований, которые свидетельствуют о резком преобладании гумусового компонента над сапропелевым. Можно отметить также, что средние данные по битумоидному коэффициенту (β^{XB}) для гипсов характеризуются разбросом значений от 2,5 до 8,0; максимальные значения отмечаются в гипсах из серных месторождений, к ним приближаются значения в придонном (крупнокристаллическом) гипсе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые для Предкарпатья использован метод комплексного минералого-геохимического анализа баденских сульфатно-карбонатных отложений; наряду с изучением вещественного состава проведено исследование реликтовых минералообразующих растворов включений в гипсе, галите, сере, целестине и кальците. Все это позволило получить конкретные сведения о химическом составе растворов и газов, температуре, давлении и pH параметрах древних сред во время седиментации и литификации хемогенных отложений.

Основные выводы сводятся к следующему:

I В своем развитии баденский эвапоритовый бассейн Предкарпатья прошел два этапа развития. Первый этап характеризовался постепенным осолонением вод, которые по химическому составу не отличались от современной концентрированной океанической воды, и завершился выпадением галита задолго до начала кристаллизации сульфатов магния и хлоридов калия. Последовательность хемогенной седиментации в бассейне полностью соответствовала закономерностям кристаллизации минералов при постепенной эвапоритизации морских вод сульфатного химического типа. Началось осаждение с кратковременного выпадения карбоната кальция, после чего длительное время на обширных территориях шло накопление сульфата кальция, постепенно сменившееся накоплением хлористого натрия в локальных участках. Последующая хемогенная седиментация в районах непосредственного развития эвапоритовых бассейнов не обнаружена, что может быть связано с процессами постседиментационной денудации осадков или, что наиболее вероятно, с перемещением остаточной высококонцентрированной рапы галитовых бассейнов в другие районы предгорного прогиба.

Второй этап начался с распреснения растворов, изменения их

химического состава в сторону снижения роли хлоридов калия и магния, сменой седиментации галита на гипс. Данный процесс подтверждается комплексом определений состава минералообразующих растворов во включениях в крупнокристаллическом гипсе, а также криометрическими исследованиями. Общая минерализация вод (растворов) бассейна снизилась по отношению к водам галитовой стадии его существования в 2-5 раз и составляла в отдельные моменты от 150 до 65 г/л. Для этого этапа характерно лишь осаждение гипса из вод, насыщенных по сульфату кальция, содержащих хлориды натрия, калия и магния. Соотношение между катионами резко отличалось от таковых в морской воде, а также пониженным количеством хлористого натрия.

Существование эвапоритового бассейна завершилось выпадением карбонатных образований ратынского горизонта, которые перекрывают гипсовую толщу. Их происхождение, по нашему мнению, связано с процессами сульфат-редукции в толще застойных вод бассейна на завершающем этапе его развития как эвапоритового.

Двухэтапное развитие эвапоритового бассейна и последовательность выпадения хемогенных осадков, присущая испаряющимся водам морского происхождения, подтверждается особенностями распределения в эвапоритовой толще целестиновой минерализации.

2. Формирование хемогенной толщи второго этапа развития эвапоритового бассейна характеризуется кристаллизацией двух седиментационных разностей гипса. Приповерхностный гипс зарождался в верхней толще бассейна в результате интенсивного испарения и перемешивания вод. Придонный гипс кристаллизовался на границе раздела "осадок-раствор" в условиях медленного испарения поверхностных вод. Для бассейна были присущи такие глубины (по-видимому, не менее 20-30 м), которые существенно не сказывались на сезонном колебании температуры в придонных условиях. Эти данные не согласуются с существующими представлениями о кристаллизации гипса в прибрежной обстановке, которая характеризуется приливо-отливными резко изменяющимися условиями и процессами (т.н. условия "себх"). О стабильных условиях седиментации свидетельствуют результаты исследования скорости и закономерностей накопления мелкозернистого приповерхностного гипса.

3. Определяющим фактором (наряду с литологическим и тектоническим) зарождения наложенной серной минерализации среди гипсовых эвапоритовых отложений являются особые физико-химические условия

хемогенной седиментации в бассейне, которые характеризовались опреснением морских вод, очень малой скоростью кристаллизации крупнокристаллического придонного гипса, привнесом в бассейн органического вещества гумусового состава, широким развитием реакций сульфат-редукции, застойным режимом существования бассейна. Весь этот комплекс условий привел к формированию специфических гипсовых толщ, которые впоследствии подвергались метасоматическим сеорообразующим процессам. Такие геохимические условия возникали лишь на втором этапе существования эвапоритового бассейна. Поэтому среди баденских хемогенных отложений Предкарпатья необходимо выделять две самостоятельные гипсовые толщи (нижнюю и верхнюю), из которых лишь верхняя представляет интерес для постановки поисковых работ на самородную серу.

4. В результате исследований включений в эпигенетических минералах (сере, гипсе, кальците и целестине) серных месторождений установлено, что растворы, которые принимали участие в их формировании, отличались более низкой минерализацией, снижением концентраций хлоридов калия и сульфат-иона. Химический состав и другие параметры свидетельствуют о том, что отложения продуктивного горизонта заполняли растворы, которые поступали в результате потока, по-видимому, из вмещающих отложений.

5. Несмотря на достаточно полную изученность хемогенных отложений баденского возраста в Предкарпатском прогибе, ранее не известные минералого-геохимические сведения удалось получить в результате широкого применения методов исследования включений в минералах. Опыт работ показал, что это методическое направление наиболее эффективно может быть использовано для расшифровки условий эпигенетического минералообразования благодаря развитию в толще идиоморфных кристаллов целестина, серы, гипса и кальцита, содержащих относительно крупные жидкие включения. Условия хемогенной седиментации в древнем бассейне с определенными трудностями могут быть расшифрованы по включениям только в придонном крупнокристаллическом гипсе. Наряду с возможным использованием всех приемов по исследованию индивидуальных включений в минералах доказана применимость методик водных, спиртово-водных и спиртовых вытяжек.

1. Побережский А.В. Геохимия целестинообразующих растворов серных месторождений Предкарпатья //Актуальные вопросы геологии Украины: Материалы конф. молодых ученых ИГН Украины. - Киев, 1986. - С. 81-82.
2. Побережский А.В. Физико-химические условия кристаллизации целестина Язовского месторождения самородной серы //Комсомольцы ИГГТИ АН Украины навстречу XXII съезду КПСС. - Деп. в ВИНТИ, 20.02.86, № 1330 - В. - С.39-44.
3. Ковалевич В.М., Побережский А.В. Особенности исследования состава растворов включений в сере из Предкарпатья //Термобарометрия в геохимии рудообразующих флюидов: Тез. докл. УП Всесоюз. совещ. (Львов, сентябрь, 1985). - Львов, 1986. - Ч. I. - С. 195-196.
4. Ковалевич В.М., Побережский А.В. Состав растворов включений в сере из Предкарпатья //Минерал. сб. Львов. ун-та. - 1987. - №40, вып. I. - С.38-43.
5. Побережский А.В. К условиям формирования целестиновых руд эвапоритовых формаций //Проблемы морского и континентального галогенеза: Тез. докл. IV Всесоюз. солевого совещ. - Новосибирск, 1988. - С. 137-138.
6. Петриченко О.И., Побережский А.В. О седиментационных разностях гипса в древних эвапоритовых бассейнах //Проблемы морского и континентального галогенеза: Тез. докл. IV Всесоюз. солевого совещ. - Новосибирск, 1988. - С. 58-59.
7. Петриченко О.И., Ковалевич В.М., Шайдецкая В.С., Побережский А.В. Генетические особенности сероносных сульфатно-карбонатных отложений эвапоритовых формаций (по данным изучения включений в минералах). Львов, 1988. - 44 с. (Препринт АН Украины, ИГГТИ; №88-3).
8. Побережский А.В. О закономерностях распределения микроэлементов в гипсовых отложениях Приднестровья //Геология и геохимия соленосных отложений нефтегазоносных провинций: Сб. науч. тр. - Киев: Наук. думка, 1990. - С. 132-136.
9. Побережский А.В. Состав минералообразующих растворов серных месторождений Предкарпатья (по данным исследований включений) //Материалы XIV Конгресса КЕГА. - 1990. - С. 35-38.

Подпис. и печ. 20.12.91 г. формат 60 x 64/16. Бумага офсетная.
Печать офсетная. уч.-изд. л.1.0.Зак. I T 100.

УкрНИГРИ. Львов. пл. Мицкевича, 6.

AB 25.473

712