

УДК 550.4:552.53+553.2

**Анатолій ГАЛАМАЙ¹, Fanwei MENG²,
Дарія СИДОР¹, Yongsheng ZHANG³**

¹ Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів,
e-mail: galamaytolik@ukr.net

² State Key Laboratory of Paleobiology and Stratigraphy,
Nanjing Institute of Geology and Palaeontology, CAS, Nanjing 210008, China,
e-mail: mengfanwei2004@hotmail.com

³ Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences,
Beijing 100037, China

**ОСОБЛИВОСТІ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ
ОКЕАНІЧНОЇ ВОДИ РАННЬОГО ПАЛЕОЗОЮ
(за даними досліджень рідких включень
у галіті ордовицького солеродного басейну Ордос, Китай)**

Досліджено флюїдні включення галіту морських середньоордовицьких відкладів формації Мейагоу басейну Ордос (Китай). Хімічний склад розчинів флюїдних включень вивчено з допомогою ультрамікрохімічного методу, температура гомогенізації газопо-рідких включень визначена в спеціальній термокамері, розробленій В. А. Калюжним. Встановлено, що температури гомогенізації первинних і ранньодіагенетичних флюїдних включень подібні та становлять 58–72 °С. Про збереження цілісності первинних флюїдних включень галіту свідчить однаковий хімічний склад їхніх розсолів, який відрізняється від хімічного складу розсолів вторинних включень. Седиментаційні розсоли басейну були сконцентровані до середніх етапів галітової стадії і характеризують морську воду Na-K-Mg-Ca-Cl типу. Хімічний склад згущеної морської води, з якої відбувалася кристалізація галіту в ордовицькому басейні Ордос, за винятком вмісту йона кальцію, близький за складом до морської води басейнів кембрійського і силурійського періодів. Проведені дослідження та аналіз раніше опублікованого фактичного матеріалу щодо евапоритів нижнього палеозою дозволяють дійти висновку про дещо знижений у розсолах нижньопалеозойських басейнів вміст магнію, ніж у сучасній морській воді відповідної концентрації, та вищий у них вміст йона калію, ніж у розсолах басейнів більш пізніх періодів.

Ключові слова: галіт, первинні включення, температура гомогенізації, морська вода.

Вступ. Хімічний склад вод сучасного океану на 99,7 % складається з йонів Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , K^+ , HCO_3^- , частка кожного з яких у загальній концентрації нерівноцінна. Так, вміст $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ становить 85,9 %, $\text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$ – 11,4 %, $\text{Ca}^{2+} + \text{K}^+ + \text{HCO}_3^-$ – 2,7 %. Донедавна домінували уявлення про незмінність

хімічного складу морської води протягом останніх 600 млн років (Страхов, 1962; Валяшко, 1962; Гончаренко, Московский, 2004 та ін.). На сьогодні зміни в її складі протягом фанерозою є загально визнаними (Demicco et al., 2005; Lowenstein, Timofeeff, 2008; Kovalevych, Vovnyuk, 2010) і в запропонованих кількісних моделях еволюції хімічного складу морської води виокремлюються етапи сульфатного (Na-K-Mg-Cl-SO₄) типу (тріас–перм та неоген) і хлор-кальцієвого (Na-K-Mg-Ca-Cl) типу (кембрій–карбон та юра–палеоген). Вважається, що основні зміни компонентного складу океану полягали в зміні співвідношення Ca²⁺ та SO₄²⁻, а їхній добуток концентрацій у давній морській воді завжди був близьким до його сучасного значення ~319 ммоль² або знаходився в межах від 150 до 450 ммоль², натомість вміст іонів Na⁺, Cl⁻, Mg²⁺, K⁺ в обох типах води залишався приблизно однаковим (Ковалевич, 1990; Horita et al., 2002; Lowenstein et al., 2005).

Зміни хімічного складу морської води обґрунтовані неоднаково достовірно для різних етапів фанерозою, через нерівномірне розповсюдження евапоритів у часі. Зокрема, ордовик не є періодом грандіозного соленагромадження і характеризується майже повною відсутністю солеродних басейнів. Нині відомо лише три відносно невеликі за розмірами басейни ордовицького віку, у яких відкладалася кам'яна і калійна сіль – на території Канади, Китаю та Австралії (Жарков и др., 1978; Feng et al., 1998; Kovalevych, Zang et al., 2006). Ордовицький вік солених відкладів басейну Каннінг в Австралії довго був дискусійним і лише нещодавно в нових стратиграфічних схемах ці відклади почали позначати як верхньоордовицькі (Geological Survey of Western Australia, 2004). Флюїдні включення в галіті басейну Арктичного архіпелагу (Канада) не досліджували, а подібні дослідження басейну Каннінг (Kovalevych, Peryt et al., 2006) не дозволяють визначити кількісний склад компонентів ордовицької морської води через високу концентрацію розсолів включень, що відповідає стадії осадження калійно-магнієвих мінералів (McCaffrey et al., 1987).

Галіт середньоордовицького басейну Ордос (Китай), який ми досліджували, кристалізувався на галітовій стадії евапоритового процесу, відповідно, отримані дані хімічного складу розсолів первинних флюїдних включень у ньому можуть охарактеризувати компонентний склад морської води середнього ордовику.

Мета роботи – вивчення фізико-хімічних умов формування евапоритів ордовицького басейну Ордос (формація Мейагоу) та отримання нових даних про хімічний склад океанічної води раннього палеозою.

Геологічна ситуація і матеріал. Басейн Ордос розташований у північній частині Китаю (рис. 1, а). Його закладення відбулося близько 470 млн років тому в приекваторіальній зоні внаслідок обширного затоплення морськими водами мобільних материкових низин палеоблоків Китаю (рис. 1, б). Солених відкладів басейну датуються як середньоордовицькі (Feng et al., 1998; Wang, Al-Aasm, 2002; Yang et al., 2005; Li et al., 2011). Ізотопний склад сірки сульфатів ($\delta^{34}\text{S}$) цих відкладів коливається від 27,1 до 28,0 ‰ і знаходиться в межах значень, визначених для морських евапоритів ордовицького віку (Claypool et al., 1980; Fox, Videtich, 1997). Вміст бромиду в галіті (163–249 ppm) також характеризує ці відклади як морські, з мінімальним впливом континентальних вод при їхньому формуванні (Bao et al., 2004).

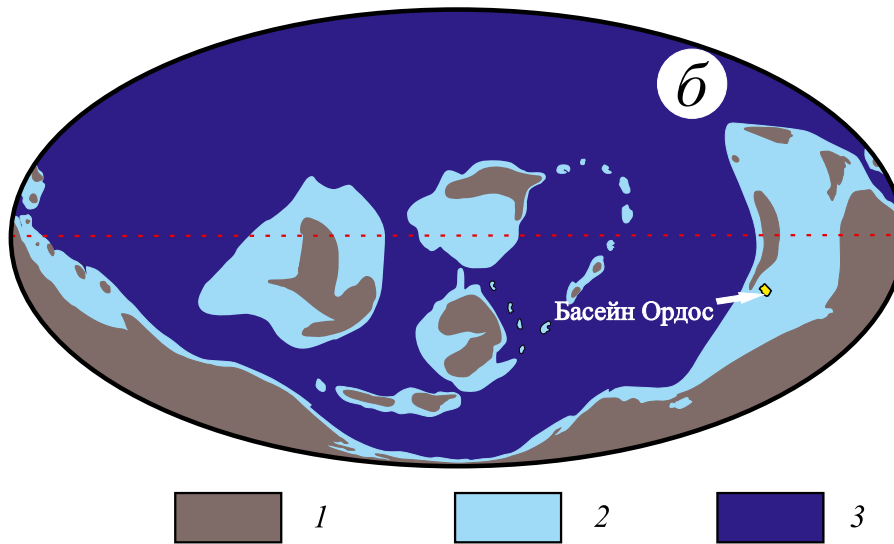
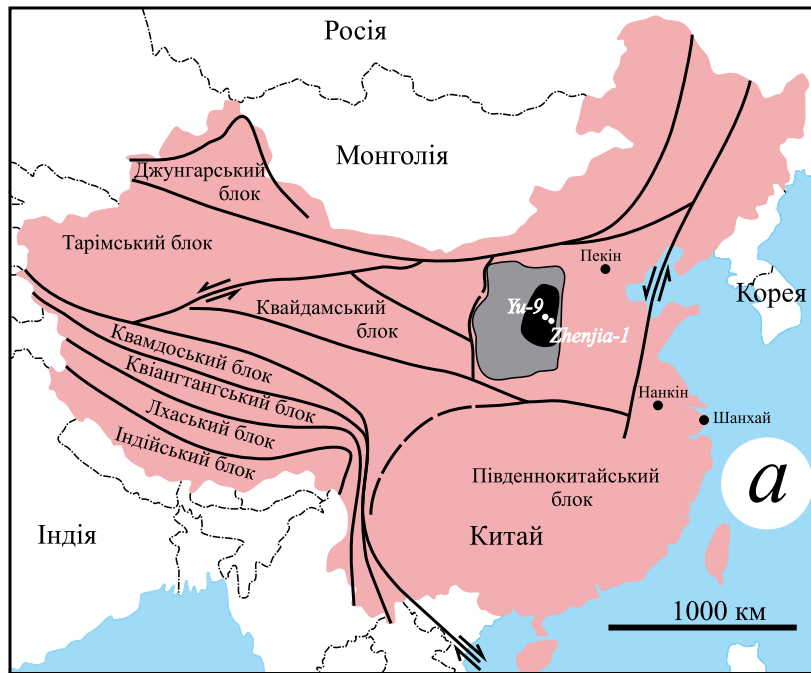


Рис. 1. Розміщення басейну Ордос:
 а) на сучасному суходолі (Бао et al., 2004): 1 – площа басейну Ордос; 2 – поширення солених відкладів та локалізація досліджуваних свердловин; б) на палеооснові ордовіцького періоду (470 млн років) (Scotese, 2014; Ogg et al., 2019): 1 – суходіл; 2 – мілководдя; 3 – глибоководні ділянки океану

Відклади формації Мейагоу мають пластове залягання і поділяються на шість секцій (Бао et al., 2004), які містять як власне соляні породи, так і доломіт з ангідритом, що поширені переважно в карбонатних секціях (табл. 1, рис. 2).

Ми дослідили зразки із св. Yu-9 і Zhenjia-1, розташованих у середній частині басейну (див. рис. 1, а). Вони представлені в основному перекристалізованою кам'яною сіллю з прозорими кристалами галіту розміром 1–3 см, часто із зеленувато-чорним глинистим матеріалом. У трьох зразках виявлені релікти седиментаційного галіту (табл. 2).

У всіх зразках у галіті присутні численні кристалики ангідриту, рідше – доломіту, розмір яких досягає 800 мкм. Розташовуються вони в прозорому перекристалізованому галіті, між окремими галітовими кристалами чи вздовж тріщин кристалів.

Методи аналізу. Хімічний склад розсолів рідких включень у галіті вивчений з допомогою ультрамікрохімічного (УМХА) методу, розробленого О. Й. Петриченком (Петриченко, 1973). Цим методом можна визначити вміст

Т а б л и ц я 1. Літолого-стратиграфічна характеристика відкладів басейну Ордос (Бао et al., 2004)

Стратиграфія			Потужність, м	Літологія
Період	Формація	Секція		
Карбон	Бенксі			Верхня частина – темно-сірий аргіліт, вкраплений у крупнозернистий літєвий кварцовий пісковик; базальна частина – сіруватий бокситовий аргіліт
		Ордовик	Мейагоу	Ма 6
Ордовик	Мейагоу	Ма 5	220–350	Верхня частина – дрібнозернистий доломіт, нижня частина – галіт та ангідрит, що перешаровується із дрібнозернистим доломітом
		Ма 4	120–180	В основному мікрит, частково доломітизований
		Ма 3	80–150	Дрібнозернистий доломіт, галіт та ангідрит
		Ма 2	50–110	Дрібно- та тонкозернистий доломіт і доломіт, що містить ангідрит
Ордовик	Ліангйашан-Йелі	Ма 1	20–80	Дрібнозернистий доломіт, галіт та ангідрит
			0–150	Дрібнозернистий доломіт, що містить кремністий вапняк чи гальку
Кембрій	Фенгшан			Дрібнозернистий доломіт і шпателеподібний доломітит

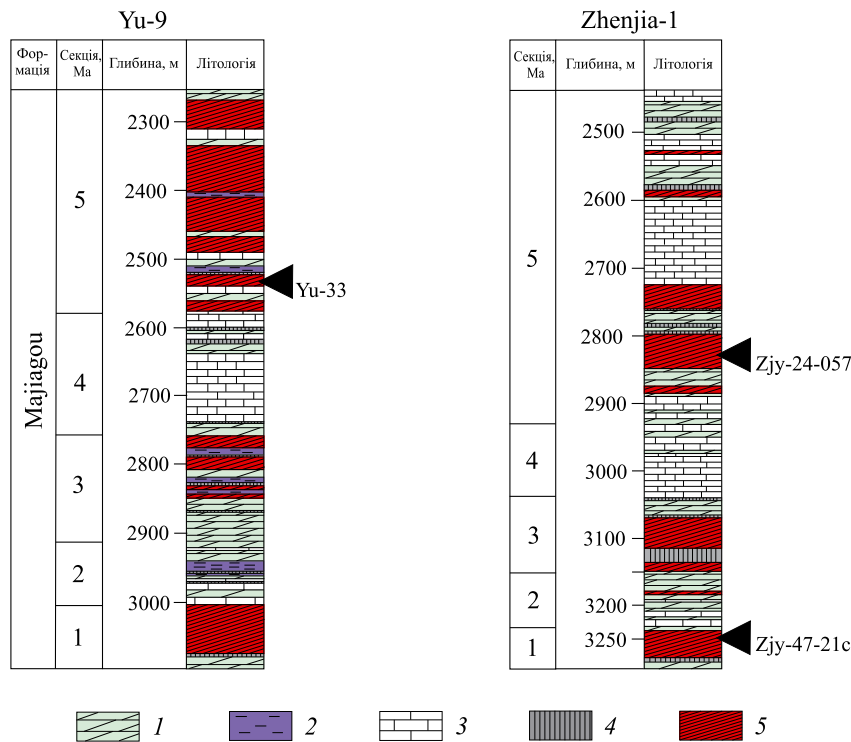


Рис. 2. Літологічні колонки св. Yu-9 і Zhenjia-1 з місцями локалізації досліджених зразків:
1 – доломіт; 2 – аргіліт; 3 – вапняк; 4 – ангідрит; 5 – галіт

у розсолах включень основних йонів: SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ . Метод дозволяє аналізувати екстраговані розчини із включень розміром понад 40 мкм. При проведенні 2–3 аналізів на кожний з йонів похибка становить 10–17 %. Оскільки в аналізованих розчинах включень концентрація кальцію висока, то для отримання в скляному капілярі компактного осаду $\text{Ca}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ розсіл попередньо розводили дистильованою водою.

Щоб визначити температуру гомогенізації дво- (P+Г) і багатозонових (P+Г+T) включень, виготовляли пластинки галіту товщиною 1–2 мм, які повільно нагрівали до досягнення температури гомогенізації включень у спеціальній термокамері конструкції В. А. Калюжного (Калюжный, 1982). Швидкість нагріву при наближенні до температури гомогенізації не має перевищувати 0,2 °С/хв. Похибка вимірювання температури гомогенізації становить менш ніж 1 °С. Оскільки в досліджуваних флюїдних включеннях, крім газової фази і мінералу-в'язня, містяться частинки глинистого матеріалу та ксеногенні кристалики, то температуру гомогенізації включень визначали за присутності цих нерозчинних фаз.

Внутрішній тиск у включеннях визначали шляхом спостереження під мікроскопом за зміною діаметра газової бульбашки в момент розкриття включень.

Включення в галіті. У досліджених зразках седиментаційні структури галіту не численні, але добре збережені. Вони характеризують галіт, що

Т а б л и ц я 2. Літолого-структурні особливості зразків галіту

Свердловина	Зразок	Секція	Характеристика
Zhenjia-1	Zjy-23-55	Ma 1	Прозорі кристали розміром до 1 см з небагаточисленними включеннями зеленувато-чорного глинистого матеріалу
– // –	Zjy-24-057	– // –	Прозорі кристали розміром до 1 см з багаточисленними включеннями зеленувато-чорного глинистого матеріалу. Присутні релікти седиментаційних структур – шеврони
– // –	Zjy-25-16	– // –	Прозорі кристали розміром до 1 см
– // –	Zjy-40-25	– // –	Прозорі кристали розміром 1–1,5 см
– // –	Zjy-42-45	– // –	Прозорі кристали розміром 1–1,5 см з небагаточисленними включеннями зеленувато-чорного глинистого матеріалу
– // –	Zjy-47-21c	– // –	Прозорі білі кристали розміром біля 1 см. Присутні релікти седиментаційних структур – шеврони
– // –	Zjy-47-23c	– // –	Прозорі кристали розміром 1–2 см з включеннями зеленувато-чорного глинистого матеріалу
– // –	Zjy-48-7	– // –	Прозорі кристали розміром 1–1,5 см з небагаточисленними включеннями зеленувато-чорного глинистого матеріалу
– // –	Zjy-48-10	– // –	Прозорі кристали розміром 1–2 см
– // –	Zjy-48-62	– // –	Прозорі кристали розміром 1–3 см
Yu-9	Yu-33	Ma 5	Прозорі кристали розміром до 2 см з включеннями зеленувато-чорного глинистого матеріалу. Присутні релікти седиментаційних структур – шеврони

кристалізувався на дні басейну (*chevron halite*) (рис. 3). Структур, характерних для приповерхневого (*raft halite*) і галіту висолювання (*salting-out halite*), не виявлено. У седиментаційних структурах придонного галіту містяться первинні флюїдні включення, які придатні для реконструкції складу давньої океанічної води. Окрім розсолу, у первинних включеннях наявна газова фаза, а іноді – кристалики ангідриту. Включення мають кубічну форму, їхній розмір становить від перших мкм до 30 мкм, у зразку Zjy-47-21c трапляються включення розміром 80–100 мкм. Внутрішній тиск включень вищий від нормального атмосферного.

Окрім первинних включень, у межах седиментаційного і в прозорому постседиментаційному галіті виявлені вторинні включення різних генерацій, які розташовуються безсистемно або ж уздовж залікованих тріщин:

1. Ранньодіагенетичні газово-рідкі включення розміром до 1 мм, кубічної або близької до кубічної форми. У включеннях присутній кристалик сільвіну. Наявність калієвого соляного мінералу свідчить про високу концентрацію

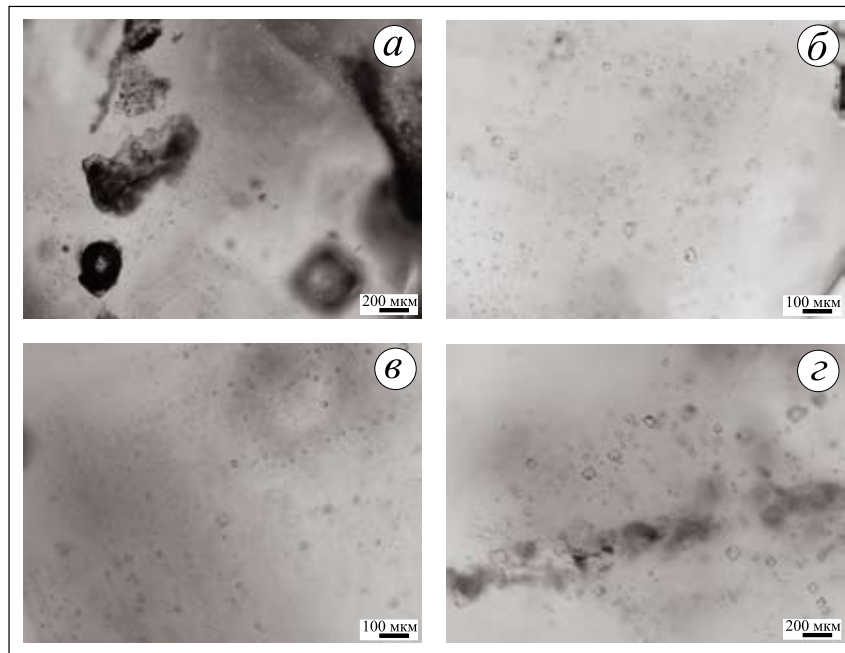


Рис. 3. Седиментаційні структури галіту (шеvronи), у яких первинні флюїдні включення утворюють субпаралельні смуги.
Зразки: а, б – Zju-24-057; в – Yu-33; г – Zju-47-21с

розсолів – стадію осадження калійних солей. Включення розміщуються безсистемно в шевроновому галіті та на периферії шевронів. Внутрішній тиск близький до тиску в первинних включеннях. Слідів розтріскування включень немає.

2. Пізньодіагенетичні газопо-рідкі включення неправильної форми, розміром до 2–3 мм. Вони розташовуються в прозорому перекристалізованому галіті, містять численні дрібні кристалики ангідриду і чорні частинки глинистого матеріалу. Внутрішній тиск у них вищий, ніж у первинних включеннях. Довкола включень у залікованих мікротріщинах розташовані ореоли дочірніх флюїдних включень.

3. Пізньодіагенетичні рідкі і газопо-рідкі включення кубічної форми, розміром 50–200 мкм. Вони розміщуються в січних тріщинах у галіті. Внутрішній тиск у них близький до нормального атмосферного.

Отримані результати. Хімічний склад седиментаційних розсолів визначений у зразку Zju-47-21с (табл. 3). В інших зразках недостатньо первинних включень розміром ≥ 40 мкм, придатних для дослідження методом УМХА.

У зразках Yu-33 та Zju-24-057 вивчений хімічний склад розсолів вторинних включень з кристаликом-в'язнем сильвіну (табл. 4) і включень, розташованих уздовж залікованих січних тріщин у галіті (табл. 5).

Температури гомогенізації первинних і ранньодіагенетичних флюїдних включень у галіті досліджуваних відкладів подібні: вони становлять 58–72 °С, при цьому температура гомогенізації переважної більшості включень проходить за 62–68 °С. Кристалик-в'язень сильвіну в ранньодіагенетичних включеннях повністю розчиняється за 46–54 °С (табл. 6).

Т а б л и ц я 3. Хімічний склад розсолів у первинних рідких включеннях у галіті (зразок Zjy-47-21c)

№ досліджених включень	Вміст, г/л			
	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻
1	—*	35,9	49,8; 76,0	< 0,5
2	—	39,2	55,4	—//—
3	—	48,6	74,6	—//—
4	21,4; 23,1	—	—	—//—
5	21,6; 17,3	41,5	69,1	—//—
6	—	—	71,6	—//—
Середнє	20,9	41,3	66,1	—//—

* Не визначався.

Т а б л и ц я 4. Хімічний склад розсолів вторинних флюїдних включень із кристаликом-в'язнем силвіну

№ досліджених рідких включень	Вміст, г/л (у дужках – середнє значення)				Приблизний об'єм кристалика-в'язня у включенні, % від об'єму включення
	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	
Зразок Yu-33					
7	—*	63,2	136,9; 132,5; 151,7 (140,4)	< 0,5	
8	—	—	87,9; 75,8 (81,9)	—//—	
9	18,6; 21,4 (20,0) 33,0**	—	—	—//—	1,3
10	26,6; 22,8 (24,7) 35,7**	—	—	—//—	1,1
11	—	42,4; 32,3 (37,4)	124,5; 81,2; 111,5; 118,7; 98,9 (106,9)	—//—	
12	21,2 31,2**	43,0; 29,3 (36,2)	131,2; 121,0 (126,1)	—//—	1
Зразок Zjy-24-057					
13	21,2; 22,8 (22,0) 34,0**	37,1	65,5; 73,2; 94,8 (77,8)	< 0,5	1,2

* Не визначався.

** Очікуваний вміст йона K⁺ після розчинення кристалика-в'язня.

Т а б л и ц я 5. Хімічний склад розсолів вторинних включень, розташованих уздовж залікованих тріщин у галіті (зразок Yu-33)

№ досліджених включень	Фазовий склад	Вміст, г/л (у дужках – середнє значення)			
		K	Mg	Ca	SO ₄
14	P+Г	16,1	–*	–	<0,5
15	–//–	–	24,6	30,6	–//–
16	P	16,8	–	–	–//–
17	–//–	–	19,4	23,9	–//–
18	–//–	–	–	21,9; 28,4 (25,2)	–//–

Примітки: P – рідина; P+Г – рідина + газ.

* Не визначався.

Т а б л и ц я 6. Температура гомогенізації первинних і вторинних дво- і багатофазових флюїдних включень

Генетичний тип включень	Розмір, мкм	Температура гомогенізації, °С	
		Включення з газовою фазою	Включення з силвініом
Зразок Yu-33			
первинні	30	66	–
–//–	50	66	–
	300x200	64	50
–//–	200	70	46
Зразок Zju-24-057			
первинні	30	65	–
–//–	30	62	–
ранньодіагенетичні	70	64	53
–//–	250x180	66	54
Зразок Zju-47-21c			
первинні	50–100	58, 62, 62, 67, 68, 68, 68, 68, 70, 72	–

Температура гомогенізації пізньодіагенетичних газово-рідких включень, розташованих у січних тріщинах, становить 27–30 °С. Крупні газово-рідкі пізньодіагенетичні включення в перекристалізованому галіті не гомогенізуються.

Інтерпретація і дискусія. *Інформативність газово-рідких включень.* Оскільки соляні відклади басейну Ордос залягають на значній глибині і за час своєї геологічної історії зазнали значного впливу *P–T* параметрів, дискусійним залишається питання про вплив цих факторів на герметичність флюїдних включень у галіті. Причиною цього є висока пластичність та розчинність галіту, через що зміни температури і тиску в соленосній товщі можуть

призводити до розвитку таких процесів, як розтягнення і міграція або руйнування раніше захоплених флюїдних включень (Петриченко, 1973; Holdaway, 1974; Roedder, 1984). Однак допустимі зміни параметрів температури і тиску, у межах яких флюїдні включення в галіті зберігають свою високу інформативність, ще мало вивчені.

Однофазові (рідкі) включення притаманні кристалам галіту, що виростили за відносно низької температури, переважно нижче, ніж 50 °С (Петриченко, 1973; Ковалевич, 1978; Acros, Ayoga, 1997). Такі включення характерні для галіту сучасних соляних озер і галіту багатьох давніх соленосних товщ. Для штучних кристалів галіту, вирощених за вищої температури, характерні двофазові (газово-рідкі) включення. У природному галіті газорідкі включення утворюються внаслідок розтріскування раніше захоплених однофазових включень при постседиментаційному прогріві соляної товщі. Дані термобарогеохімічних досліджень вказують на те, що після впливу на галіт з однофазовими рідкими включеннями температури від 50 до 100 °С та підвищеного (до декількох десятків МПа) тиску інформативність первинних включень у мінералі зберігається (Петриченко, 1973, 1989; Galatay, Bukowski, 2011).

Очевидно, що у вивченому нами розрізі відкладів газова фаза в первинних і в переважній більшості вторинних включень у галіті утворилася внаслідок перегріву однофазових включень при підвищенні температури у всій соленосній товщі на одному із постседиментаційних етапів її існування. Крупні вторинні флюїдні включення в перекристалізованому галіті за таких умов були розгерметизовані і перенаповнені за підвищеного тиску. Утворення пізньодіагенетичних включень з тиском, близьким до нормального атмосферного і нижче, є результатом сколювання і розтягу окремих блоків солі під час тектонічних процесів (Матухин и др., 1985).

Про збереження цілісності (а отже, інформативності) первинних флюїдних включень у галіті формації Мейагоу так само свідчить однаковий хімічний склад їхніх розсолів, який відрізняється від хімічного складу розсолів вторинних включень.

Хімічний склад седиментаційних розсолів ранньопалеозойських басейнів. За даними з концентрації йонів калію і магнію в первинних включеннях в галіті (див. табл. 3), розсоли басейну сконцентровані до середніх етапів галітової стадії і характеризують морську воду Na-K-Mg-Ca-Cl типу. У ній, на відміну від сучасної згущеної морської води Na-K-Mg-Cl-SO₄ типу, вміст кальцію значно підвищений, а сульфат-йона низький (у межах розчинності CaSO₄), а також дещо знижений вміст йона магнію. У зв'язку з тим, що на сьогодні немає даних, які характеризують склад седиментаційних розсолів солеродних басейнів ордовіку, ми провели порівняння отриманих даних з хімічним складом розсолів солеродних басейнів, близьких за геологічним часом (кембрій, силур) (Das et al., 1990; Kovalevych et al., 1998; Brennan, Lowenstein, 2002; Horita et al., 2002; Kovalevych et al., 2003; Petrichenko et al., 2005; Kovalevych, Zang et al., 2006). Для цього були використані літературні джерела, у яких: проведена детальна характеристика включень у галіті; результати хімічного складу седиментаційних морських розсолів схарактеризовані достатньою кількістю аналізів; зразки мають точну стратиграфічну прив'язку (табл. 7).

Т а б л и ц я 7. Середній склад головних компонентів у розсолах первинних включень у галіті кембрійських, ордовицьких і силурійських відкладів на галтвовій стадії евапоритового процесу

Локалізація	Період, ярус	Вік (млн років)	Вміст, г/л			Одиниці Ієнке, mol %				N/n*	Джерело
			K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	K	Mg	Ca		
Басейн Мічган, формація Сална, США	S ₂ , лудловський	~420	14,5	27,5	29,8	< 0,5	9,0	36,1	–	41/46	Brennan, Lowenstein, 2002
Басейн Ордос, формація Мейагоу, Китай	O ₂	~470	20,9	41,3	66,1	–/–	7,4	45,6	–	1/3	Наші нові дані
Басейн Східносибірський, ангарська формація, Росія	Є ₁ , томотський	~516	20,2	35,5	50,1	–/–	8,7	42,1	–	5/13	Петриченко и др., 2005
Басейн Східносибірський, бельська формація, Росія	Є ₁ , ботомський	~515–519	20,7	46,8	59,1	–/–	7,2	40,2	–	1/5	–/–
Басейн Східносибірський, усольська формація, Росія	Є ₁ , атдабанський, томотський	~519–530	23,3	33,9	52,6	–/–	9,9	43,7	–	5/5	–/–
Сучасна морська вода, згущена до початку осадження:											
галіту			3,9	12,6	0,22	17,6	6,7	68,9	–	24,4	McCaffrey et al., 1997
епсоміту			26,1	85,9	–	115,0		–	–	–/–	–/–
сильвіну			33,8	75,7	–	79,1		–	–		Валяшко, 1962

* N/n – кількість зразків, результати дослідження яких включені в таблицю (N), по відношенню до числа всіх вивчених зразків (n).

Для характеристики складу розсолів кембрійського Східносибірського солеродного басейну використано дані 11 зразків, у яких у розсолах первинних включень вміст основних йонів відповідає стадії осадження галіту, а для характеристики складу розсолів силурійського солеродного басейну Мічіган – дані по нижній частині розрізу формації Саліна (товща А-1), у якій немає домішки калійних солей (див. табл. 7).

На діаграмі Ієнеке (рис. 4) точки складу розсолів нижньопалеозойських басейнів розташовуються поруч, що свідчить про подібність компонентного складу морської води в нижньому палеозої. Область їхнього розташування дещо віддалена від точки SW', розрахованої теоретично. Це, вірогідно, зумовлено тим, що при розрахунку гіпотетичного складу морської води хлор-кальцієвого типу приймалася умова незмінності протягом фанерозою співвідношення та вмісту йонів калію і магнію в морській воді.

Варіації компонентного складу морської води в ранньому палеозої. Про фізико-хімічні умови процесів мінералотворення раннього палеозою відомо мало. На сьогодні дані хімічного складу розсолів первинних флюїдних включень у морському галіті є найкращими індикаторами складу океану у фанерозої. Проведені дослідження соленосних відкладів надають нові дані для характеристики компонентного складу морської води раннього палеозою.

Вміст йона магнію в розсолах. Вміст магнію в розсолах басейну Ордос, а також у басейнах кембрію і силуру нижчий, ніж у сучасній морській воді відповідної концентрації (див. табл. 7), що може бути наслідком незначних коливань цього йона у воді залежно від вмісту в ній сульфат-йона чи процесів перетворення морської води на шляху до евапоритових басейнів (Hardie, 1996; Horita et al., 2002; Holland, 2003).

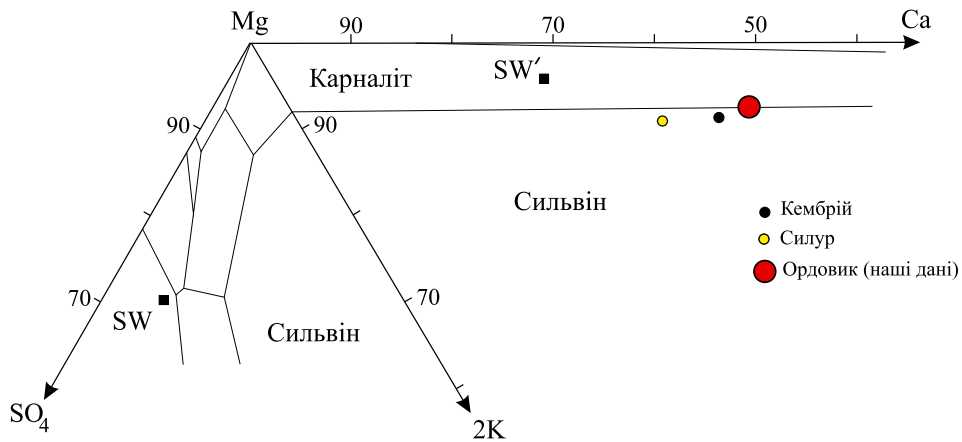


Рис. 4. Розміщення точок складу розсолів включень у седиментаційному галіті кембрійських, ордовіцьких і силурійських солей (згідно з табл. 7) на діаграмі Ієнеке (для морської води за температури 25 °С) (Eugster et al., 1980). Точка сучасної морської води, згущеної до початкової стадії осадження галіту – SW (McCaffrey et al., 1987), точка морської води хлор-кальцієвого типу, згущеної до початкової стадії осадження галіту – SW' (Ковалевич, 1990)

Вміст йона калію в розсолах. Вважається, що вміст K^+ у розсолах морських солеродних басейнів фанерозою є сталим. Це припущення ґрунтується на подібних співвідношеннях K^+/Br^- у розсолах включень силурійського, девонського, пермського, тріасового і міоценового галіту та тривалому часі перебування Br^- у морській воді (приблизно 100 млн років) (Horita et al., 2002; Lowenstein et al., 2005). В інших роботах, у яких проводили реконструкцію складу морської води у фанерозої, зазначається: «Особливістю кембрійських седиментаційних розсолів є екстремально високий відносний вміст калію, причину якого, за можливих помилок при визначенні, пояснити важко» (Ковалевич, 1990, с. 109). Крім того, привертає увагу підвищений вміст калію в нижньопалеозойських розсолах солеродних басейнів (див. табл. 7).

Відомо, що речовинний склад суходолу та різноманітні фізико-хімічні процеси на континентах значною мірою впливають на хімічний склад осадів, які одночасно формуються в басейнах седиментації. Отже, еволюція складу глин у фанерозої полягала в зміні їхнього мінерального складу в часі в бік зменшення в них кількості калієвмісних мінералів, яка пояснюється значно більшою площею гранітів і гранітогнейсів на відкритій земній поверхні в рифей–ранньому палеозої, що підлягали ерозії (Виноградов, Ронов, 1956; Гаррелс, Маккензи, 1974). Оскільки вікові зміни хімічного складу морської води завжди узгоджуються з багатьма чисельно або якісно охарактеризованими процесами еволюції земної кори, вважаємо, що причини, які призвели до більш ніж двократного перевищення вмісту калію в рифейсько-девонських глинах, на відміну від більш молодих, спричинили і підвищений вміст калію в нижньопалеозойських морських розсолах.

Вміст йона кальцію в розсолах та уточнення кривої еволюції хімічного складу морської води. За отриманими даними уточнено ділянки кривої еволюції хімічного складу морської води, що полягає в окресленні меж коливань у складі розсолів солеродних басейнів йона кальцію, який визначає тип морської води (рис. 5).

Дані вмісту головних йонів у розсолах солеродних басейнів кембрію, ордовіку і силуру отримані за різної концентрації. Зіставлення складів із визначенням абсолютного значення вмісту йона Ca^{2+} у розсолах можливе після їхнього урівноваження за вмістом калію чи магнію до однакової концентрації початку осадження галіту. Урівноваження розсолів за вмістом магнію (за компонентом, який найменше зазнавав коливань при еволюції морської води у фанерозої) показує, що кальцію в седиментаційних розсолах ордовіцького басейну Ордос на початку стадії осадження галіту містилося близько 20 г/л, кембрійського Східносибірського – близько 17 г/л, силурійського Мічіган – близько 15 г/л (за теоретично можливого вмісту і сучасного складу атмосфери – 10 г/л) (Ковалевич, 1990). Очевидно, аномально підвищений вміст кальцію в ранньопалеозойському океані зумовлений не лише змінами об'ємів потоків гідротермальних розчинів, що надходили в океан з серединно-океанічних хребтів (Hardie, 1996; Demicco et al., 2005), а передусім – високим вмістом CO_2 в атмосфері (рис. 6), що сприяв більш інтенсивному вивітрюванню порід континентів й океанічного дна, підвищенню розчинності карбонатів і виносу кальцію в океан. Зіставивши наведені в літературі криві зміни складу атмосфери у фанерозої з кривою еволюції складу морської води, виявили низку неузго-

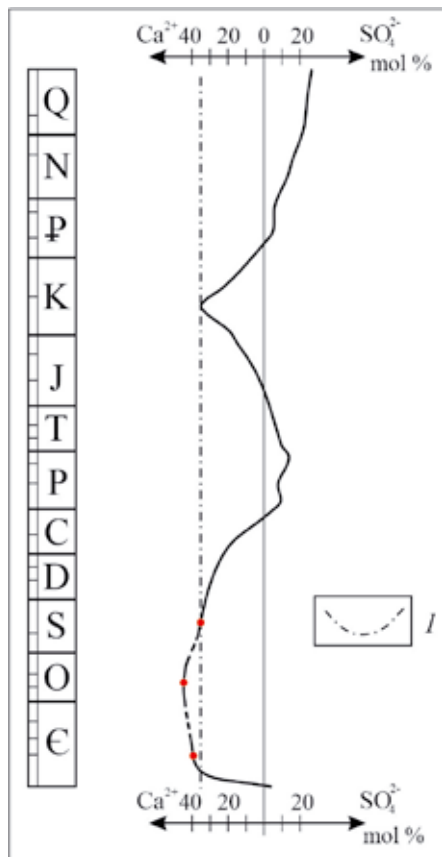


Рис. 5. Уточнена крива еволюції складу морської води на етапі раннього палеозою: *I* – теоретично можливий вміст Ca у морській воді за сучасного складу атмосфери

дженостей (див. рис. 6). На нашу думку, при інтерпретації спірних ділянок кривих вмісту кисню в атмосфері слід спиратися власне на дані хімічного складу морської води, як на найбільш обґрунтовані, завдяки використанню для досліджень унікальної інформації з первинних флюїдних включень у галіті.

Висновки. Склад згущеної морської води, з якої відбувалася кристалізація галіту в ордовіцькому солеродному басейні Ордос, близький за складом морській воді кембрійського і силурійського басейнів, що свідчить про відносну сталість компонентного складу морської води в нижньому палеозої, за винятком вмісту йона кальцію.

Джерелом розсолів басейну Ордос є морська вода Na-K-Mg-Ca-Cl (збагачена на Ca) типу. У ній, на відміну від сучасної згущеної морської води Na-K-Mg-Cl-SO₄ (збагаченої на SO₄) типу, вміст кальцію дуже високий, а сульфат-йона вкрай низький – у межах розчинності CaSO₄, вміст йона магнію дещо знижений.

Проведені дослідження уточнюють межі коливань йона кальцію, який визначає тип морської води. Його вміст у седиментаційних розсолах середньоордовіцького басейну Ордос сягає 66 г/л на середній галітовій стадії, відповідно на початку стадії осадження галіту вміст кальцію мав би становити близько 20 г/л (за теоретичного вмісту 10 г/л). Це можливо за особливих палеокліматичних і палеогеографічних умов соленагромадження, зокрема через підвищений вміст CO₂ в атмосфері.

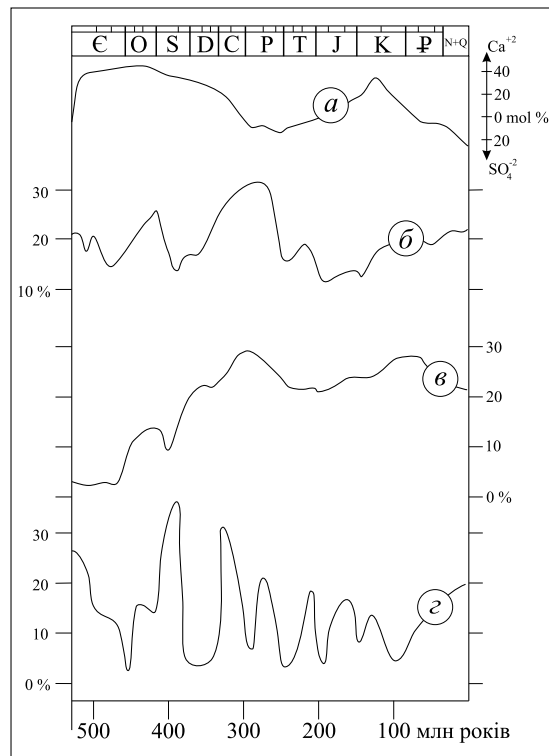


Рис. 6. Склад морської води і зміни O_2 у земній атмосфері фанерозою:
 а – вміст йонів SO_4 і Ca у морській воді (Kovalevych, Vovniuk, 2010, з нашими доповненнями), згущений до початку осадження галіту; вміст O_2 , за даними: б – Berner et al., 2007; в – Lenton et al., 2018; г – Large et al., 2019

Вміст калію в розсолах нижньопалеозойських басейнів підвищений. На основі аналізу складу седиментаційних розсолів кембрійського, ордовіцького і силурійського солеродних басейнів та даних мінерального складу глин фанерозою, вважаємо, що в нижньому палеозої вміст калію в морських водах був вищим, ніж у наступні часові періоди.

Валяшко, М. Г. (1962). *Закономерности формирования месторождений солей*. Москва: Издательство Московского университета.

Виноградов, А. П., Ронов, А. Б. (1956). Эволюция химического состава глин Русской платформы. *Геохимия*, 2, 3–18.

Гаррелс, Р., Маккензи, Ф. (1974). *Эволюция осадочных пород*. Москва: Мир.

Гончаренко, Г. А., Московский, О. П. (2004). Особенности эволюции состава морских растворов в фанерозое. *Вестник Воронежского университета. Геология*, 2, 48–62.

Жарков, М. А., Жаркова, Т. М., Мерзляков, Г. А. (1978). К проблеме эволюции солевого состава вод Мирового океана. *Геология и геофизика*, 3, 3–18.

Калюжный, В. А. (1982). *Основы учения о минералообразующих флюидах*. Киев: Наукова думка.

Ковалевич, В. М. (1978). *Физико-химические условия формирования солей Стебниковского калийного месторождения*. Киев: Наукова думка.

Ковалевич, В. М. (1990). *Галогенез и химическая эволюция океана в фанерозое*. Киев: Наукова думка.

- Ковалевич, В. М., Вовнюк, С. В. (2010). Вековые вариации химического состава рассолов морских эвапоритовых бассейнов и вод мирового океана. *Литология*, 4, 95–109.
- Матухин, Р. Г., Петриченко, О. Й., Соколов, П. Н. (1985). Газово-жидкие включения в галите как показатель условий формирования девонских соленосных отложений Сибири. В *Литолого-фациальные и геохимические проблемы соленаккумуляции* (с. 194–203). Москва: Наука.
- Петриченко, О. Й. (1973). *Методи дослідження включень у мінералах галогенних порід*. Київ: Наукова думка.
- Петриченко, О. Й. (1989). *Эпигенез эвапоритов*. Киев: Наукова думка.
- Страхов, Н. М. (1962). *Основы теории литогенеза* (Т. 3). Москва: АН СССР.
- Acros, D., & Ayora, C. (1997). The use of fluid inclusions in halite as environmental thermometer: an experimental study. In *XIV ECROFI* (pp. 10–11). Nancy.
- Bao, H. P., Yang, C. Y., & Huang, J. S. (2004). “Evaporation drying” and “reinflusing and redissolving” – a new hypothesis concerning formation of the Ordovician evaporites in eastern Ordos Basin. *Journal of Palaeogeography*, 6, 279–288. [in Chinese with English abstract].
- Berner, R. A., Vandembrooks, J. M., & Ward, P. D. (2007). Oxygen and evolution. *Science*, 316, 557–558.
- Brennan, S. T., & Lowenstein, T. K. (2002). The major-ion composition of Silurian seawater composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 6, 2683–2700.
- Claypool, G. E., Holser, W. T., Kaplan, I. R., Sakai, H., & Zak, I. (1980). The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chem. Geol.*, 28, 199–260.
- Das, N., Horita, J., & Holland, H. D. (1990). Chemistry of fluid inclusions in halite from the Salina Group of the Michigan Basin: Implications of Late Silurian seawater and the origin of Sedimentary brines. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 319–327.
- Demicco, R. V., Lowenstein, T. K., Hardie, L. A., & Spencer, R. J. (2005). Model of seawater composition for the Phanerozoic. *Geology*, 33 (11), 877–880.
- Eugster, H. P., Harvie, C. E., & Weare J. H. (1980). Mineral equilibria in a six-component seawater system, Na-K-Mg-Ca-SO₄-Cl-H₂O, at 25 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1335–1347.
- Feng, Z. Z., Zhang, Y. S., & Jin, Z. K. (1998). Type, origin, and reservoir characteristics of dolostones of the Ordovician Majiagou Group, Ordos, North China platform. *Sedimentary Geology*, 118, 127–140.
- Fox, J. S., & Videtich, P. E. (1997). Revised estimate of δ³⁴S for marine sulfates from the Upper Ordovician: data from the Williston Basin, North Dakota, USA. *Applied Geochemistry*, 12, 97–103.
- Galamay, A. R., & Bukowski, K. (2011). Skład chemiczny badeńskich solanek z pierwotnych ciekłych inkluzji w halicie, basen Zakarpacki (Ukraina). *Geologia (kwart. AGH)*, 37 (2), 245–267.
- Geological Survey of Western Australia. Petroleum Operations Division. & Western Australia. Department of Industry and Resources. (2004). *Summary of petroleum prospectivity onshore Western Australia and State waters 2004: Bonaparte, Canning, Officer, Perth, Southern Carnarvon and Northern Carnarvon Basins : 2003*. Geological Survey of Western Australia.
- Hardie, L. A. (1996). Secular variation in seawater chemistry: An explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporites over the past 600 m. y. *Geology*, 24, 279–283.
- Holdaway, K. A. (1974). Behavior of fluid inclusions in salt during heating and irradiation. In *Fourth International Symposium on salt* (Vol. 1, pp. 303–312). Cleveland Ohio: Northern Ohio Geological Society.
- Holland, H. D. (2003). The geologic history of seawater. *Treatise on Geochemistry*, 6, 583–625.

- Horita, J., Zimmermann, H., & Holland, H. D. (2002). Chemical evolution of seawater during the Phanerozoic: Implications from the record of marine evaporites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 3733–3756.
- Kovalevich, V. M., Peryt, T. M., & Petrichenko, O. I. (1998). Secular variation in seawater chemistry during the Phanerozoic as indicated by brine inclusions in halite. *Geology*, 106, 695–712.
- Kovalevych, V. M., Peryt, T. M., & Dzhinoridze, N. M. (2003). Chemical characteristics of seawater in the Early Cambrian: results of a fluid-inclusion study of halite from the Tyret' Deposit (East Siberia). In D. G. Eliopoulos et al. (Eds). *Mineral Exploration and Sustainable Development* (pp. 693–695). Rotterdam: Millpress.
- Kovalevych, V. M., Peryt, T. M., Zang, W., & Vovnyuk, S. V. (2006). Composition of brines in halite-hosted fluid inclusions in the Upper Ordovician, Canning Basin, Western Australia: new data on seawater chemistry. *Terra Nowa*, 18 (2), 95–103.
- Kovalevych, V. M., & Vovnyuk, S. V. (2010). Fluid inclusions in halite from marine salt deposits: are they real micro-droplets of ancient sea water? *Geological Quarterly*, 54 (4), 401–410.
- Kovalevych, V. M., Zang, W-L., Peryt, T. M., Khmelevska, O. V., Halas, S., Iwasinska-Budzyk, I. ... Heithersay, P. S. (2006). Deposition and chemical composition of Early Cambrian salt in the eastern Officer Basin, South Australia. *Australian Journal of Earth Sciences*, 53, 577–593.
- Large, R. R., Mukherjee, I., Gregory, D., Steadman, J., Corkrey, R., & Danyushevsky, L. V. (2019). Atmosphere oxygen cycling through the Proterozoic and Phanerozoic. *Mineralium Deposita*, 54, 485–506. <https://doi.org/10.1007/s00126-019-00873-9>
- Lenton, T. M., Daines, S. J., & Mills, B. J. W. (2018). COPSE reloaded: an improved model of biogeochemical cycling over Phanerozoic time. *Earth-Science Reviews*, 178, 1–28.
- Li, R. X., Guzmics, T., Liu, X. J., & Xie, G. C. (2011). Migration of immiscible hydrocarbons recorded in calcite-hosted fluid inclusions, Ordos Basin: a case study from Northern China. *Russian Geology and Geophysics*, 52, 1491–1503.
- Lowenstein, T. K., & Timofeeff, M. N. (2008). Secular variations in seawater chemistry as a control on the chemistry of basinal brines: test of the hypothesis. *Geofluids*, 8, 77–92.
- Lowenstein, T. K., Timofeeff, M. N., Kovalevych, V. M., & Horita, J. (2005). The major-ion composition of Permian seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69 (7), 1701–1719.
- McCaffrey, M. A., Lazar, B., & Holland, H. D. (1987). The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br and K with halite. *Journal of Sedimentary Petrology*, 57, 928–937.
- Ogg, J. G., Scotese, C. R., Hou, M., Chen, A., Ogg, G. M., & Zhong, H. (2019). Global Paleogeography through the Proterozoic and Phanerozoic: Goals and Challenges. *Acta Geologica Sinica* (English Edition), 93 (1), 59–60.
- Petrychenko, O. Y., Peryt, T. M., & Chechel, E. I. (2005). Early Cambrian seawater chemistry from fluid inclusions in halite from Siberian evaporates. *Chem. Geol.*, 219, 149–161.
- Roedder, E. (1984). The fluids in salt. *Am. Mineralogist*, 69, 413–439.
- Scotese, C. R. (2014). *Atlas of Silurian and Middle-Late Ordovician Paleogeographic Maps* (Mollweide Projection). (Maps 73–80, Vol. 5). The Early Paleozoic, PALEOMAP Atlas for ArcGIS, PALEOMAP Project, Evanston, IL.
- Wang, B. Q., & Al-Aasm, I. S. (2002). Karst-controlled diagenesis and reservoir development; example from the Ordovician mainreservoir carbonate rocks on the eastern margin of the Ordos basin, China. *AAPG Bulletin*, 86, 1639–1658.
- Yang, Y., Li, W., & Ma, L. (2005). Tectonic and stratigraphic controls of hydrocarbon systems in the Ordos basin: a multicycle cratonic basin in central China. *AAPG Bulletin*, 89, 255–269.

Стаття надійшла:
08.11.2019

Anatoliy GALAMAY, Fanwei MENG,
Daria SYDOR, Yongsheng ZHANG

**PECULIARITIES OF CHEMICAL COMPOSITION
OF EARLY PALEOZOIC SEAWATER
(study of fluid inclusions in halite of Ordovician Ordos salt basin, China)**

The fluid inclusions in the marine Middle Ordovician halite of the Majiagou Salt Formation of the Ordos Basin (China) have been investigated. In addition to the primary inclusions the secondary ones of several generations were also detected. The fluid inclusions brine chemistry of halite was studied using an ultramicrochemical (UMCA) method, and the homogenization temperature of fluid inclusions was determined in a special thermal chamber designed by V. A. Kalyuzhny

At the post-sedimentation stage, the studied salt strata were exposed to high temperature (58–72 °C) and high (up to several tens of MPa) pressure. Although there are opinions of the inability of primary inclusions in such halite to determine the physical and chemical conditions of sedimentation, however, the informative value of primary inclusions in halite of the Majiagou Formation has remained. The preservation of the integrity (and thus the informative value) of primary inclusions in halite is evidenced by the same chemistry of their brines, which differs from that of secondary inclusions. The sedimentation brines of the basin were concentrated to the middle of halite stage and points to the Na-K-Mg-Ca-Cl seawater.

The physical and chemical conditions of evaporites formation are not known enough. Currently, the results of the brine chemistry of primary fluid inclusions in marine halite are the best indicators of seawater composition in the Phanerozoic. It is established that the magnesium content in the brines of the Lower Paleozoic basins is lower comparing to modern seawater of the corresponding concentration, and the potassium ion concentration is higher. The chemical composition of the concentrated seawater from which the halite was crystallized in the Ordovician salt basin of Ordos, with the exception of the calcium ion content, is similar to the seawater chemistry of the Cambrian and Silurian basins, which indicates the relative constancy of Early Paleozoic seawater chemistry.

Age-related changes in the chemical composition of seawater are always consistent with many quantitatively or qualitatively characterized processes of the Earth's crust evolution. So we believe that the causes that led to more than twice the potassium content of Riphean-Devonian clays, unlike the younger ones, it were also the reason for the increase in potassium content in the Lower Paleozoic marine brines.

The studies conducted also clarify the limits of oscillation of calcium ion content, which determines the type of seawater. Its content in the sedimentary brines of the Ordos basin of the Middle Ordovician reaches 66 g/l at the middle of halite stage. Therefore, at the beginning of the stage of halite precipitation, its content should be approximately 20 g/l (considering its theoretical content of 10 g/l with the modern composition of the atmosphere). Apparently, the cause of the abnormally high calcium content in the early Paleozoic Ocean was the direct flow of it with hydrothermal solutions into the ocean during the activation of global tectonics of the Earth and the increase of solubility of carbonates of continents and ocean floor due to high carbon dioxide atmospheric content.

Keywords: halite, primary inclusions, homogenization temperature, seawater.