

<https://doi.org/10.15407/ggem2023.191-192.122>

УДК 553.632:[549.623.5+549.623.9]:551.3(477.86)

Софія ГРИНІВ, Ярослава ЯРЕМЧУК, Наталія РАДКОВЕЦЬ

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

**ВПЛИВ ВОД
МОРСЬКОГО І КОНТИНЕНТАЛЬНОГО ПОХОДЖЕННЯ
НА ПРОЦЕСИ ТРАНСФОРМАЦІЇ ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛІВ
ЕВАПОРИТОВИХ ВІДКЛАДІВ
(на прикладі Калуш-Голинського родовища Передкарпатського прогину)**

Розглянуто вплив хімічного складу вод морського та континентального походження на особливості утворення і перетворення глинистих мінералів на прикладі евапоритових відкладів Калуш-Голинського родовища калійних солей Передкарпатського прогину. Глинисті мінерали при зміні фізико-хімічних умов стають нестійкими і трансформуються, пристосовуючись до нових умов. Основним чинником, який спричиняє їхню перебудову, є концентрація розсолів.

Підвищена концентрація розсолів на стадії осадження калійних солей сприяла аградаційній трансформації глинистих мінералів, перетворенню лабільних мінералів у стійкі в умовах гіперсолонного середовища гідрослюду і хлорит. Саме гідрослюда і хлорит характерні для калієносних відкладів Калуш-Голинського родовища. Відтак впорядкування структури приводить до перетворення частини гідрослюди в слюду.

В умовах гіпергенезу при розмиві евапоритових відкладів прісними поверхневими водами проходить зворотний процес (деградаційна трансформація), який полягає у вилугуванні Калію із міжшарового простору частини гідрослюди та утворенні лабільних глинистих структур. Асоціація глинистих мінералів зони звітрювання евапоритових відкладів, окрім успадкованих гідрослюди і хлориту, містить ще змішаношарувате утворення гідрослюда-монтморилоніт та каолініт – поява цих глинистих мінералів у гіпергенних відкладах є результатом degradaційної трансформації (гідрослюда-монтморилоніт) та новоутворення (каолініт) в умовах пониження концентрації при опрісненні середовища.

Ключові слова: глинисті мінерали, аградаційна і degradaційна трансформація, евапоритові відклади, зона гіпергенезу, відклади гіпсо-глинистої шапки.

Вступ. Склад розсолів морського солеродного басейну формувався зі згущених при випаровуванні морських вод, при цьому якусь частку вносили й інші надходження, до прикладу, стік поверхневих прісних вод. Вклад

континентальних вод можна оцінити за ізотопним складом сірки або стронцію в евапоритових відкладах, за співвідношеннями йонів у розсолах включень у соляних мінералах, за вмістом бром у галіті. Аутигенні глинисті мінерали, модифіковані з матеріалу, принесеного з суходолу, чи новоутворені в басейні, є менш чутливими для виявлення притоку прісних вод у солеродний басейн, хоча деякі зміни їхніх асоціацій все ж помітні. Дії прісних поверхневих вод піддавалися евапоритові відклади, коли вони внаслідок підйому території виходили на земну поверхню і потрапляли в зону гіпергенезу. Тут формувалися гіпсо-глиниста шапка (Калуш-Голинське та Стебницьке родовища), так званий палаг (соляні куполи Солотвино), чи своєрідні форми розмивання в штоках кам'яної солі Закарпаття. Вплив хімічного складу вод континентального походження на особливості утворення і перетворення глинистих мінералів ми простежимо на прикладі евапоритових відкладів Калуш-Голинського родовища калійних солей Передкарпатського прогину.

Асоціації глинистих мінералів міоценових евапоритових відкладів Карпатського регіону добре досліджені, їхнє узагальнення наведено в роботі (Bilonizhka et al., 2012). Значна увага приділялася процесам перетворення глинистих мінералів під впливом розсолів у солеродному басейні чи захоронених у відкладах. Нестійкі в умовах підвищеної солоності алотигенні мінерали (каолінит, монтморилоніт і змішаношаруваті утворення) через ряд проміжних фаз трансформуються в гідрослюду та хлорит (Білоніжка, 1992; Bilonizhka et al., 2012; Dunoyer de Segonzac, 1970; Velde, 1985). При подальшому зростанні концентрації іде покращення структури цих кінцевих мінералів. Деяко поза увагою опинилися зворотні процеси – деградаційного перетворення глинистих мінералів, які протікають при зменшенні концентрації розсолів під впливом поверхневих прісних вод. Механізм цих перетворень полягає в дестабілізації міжшарових проміжків глинистих структур та формуванні лабільних фаз.

Метою дослідження було, на прикладі міоценових евапоритових відкладів Калуш-Голинського родовища калійних солей Передкарпатського прогину, розглянути деталі трансформаційних процесів глинистих мінералів, які протікають як при збільшенні концентрації розсолів на стадіях седиментації та діагенезу, так і при суттєвому зменшенні концентрації під впливом прісних поверхневих вод та руйнуванні цих відкладів на стадії гіпергенезу. Матеріалом слугували результати проведених нами раніше досліджень глинистих мінералів евапоритових відкладів Калуш-Голинського родовища та зони їхнього звітрювання (гіпсо-глиниста шапка).

Геолого-літологічний нарис Калуш-Голинського родовища. Калуш-Голинське родовище калійних солей розташоване в Самбірській зоні Передкарпатського прогину. Відповідно до затвердженої у 2010 році «Регіональної стратиграфічної схеми неогенових відкладів Зовнішніх Карпат, Передкарпатського прогину та південно-західної окраїни Східноєвропейської платформи», Калуш-Голинське родовище відноситься до верхньої частини балицької світи, відклади якої належать до карпатського ярусу (Рудько & Петришин, 2017). За результатами дослідження нанопланктону соляні відклади Калуша належать до зони NN6 (верхній баден) і характеризуються діахронною нижньою межею (Andreyeva-Grigorovich et al., 2003). Балицька світа перекивається четвертинними відкладами, і над соленосними породами залягає товща

вивітрілих порід – гіпсо-глиниста шапка. У межах Калуш-Голинського родовища виокремлюють Калуську і Голинську групи ділянок (шахтних полів) (рис. 1).

Сьогодні гірничо-видобувні підрозділи та переробний комплекс рудника не працюють – у січні 2008 року ДП «Калійний завод» ВАТ «Оріана» призупинив виробництво. На підприємстві склалася критична техногенно-екологічна ситуація (Рудько & Петришин, 2017).

Поклади калійних солей Калуш-Голинського родовища в основному складені каїнітовою, каїніт-лангбейнітовою (полімінеральною) та лангбейнітовою породами, рідше трапляється сильвініт. Глинистий матеріал у них присутній у розсіяному стані та у вигляді шарів галопелітів (глин, що містять до 30 % розчинних солей), які чергуються з шарами калійних порід або кам'яної солі. Поклади калійних солей залягають у соленосній брекчії (чи соленосній глині), складеній уламками глини, зцементованими галітом.

Евапоритові відклади Калуш-Голинського родовища особливо близько до земної поверхні залягають на ділянці Домброво, де калієносні поклади вступили в контакт з прісними водами – почалися гіпергенні процеси утворення гіпсо-глинистої шапки (які тривають дотепер). Її товщина змінюється від нуля до 21 м. Над нею залягає гравійно-галечниковий водоносний горизонт – карпатський галечник (3–18 м), перекритий жовтою та жовтуватосірою піщано-глинистою породою – покривним суглинком (2,5–6,2 м) (Николишин, 1969).

Евапоритові відклади розмивалися водоносним горизонтом верхньонеоплейстоценових алювіальних відкладів, головним джерелом живлення якого

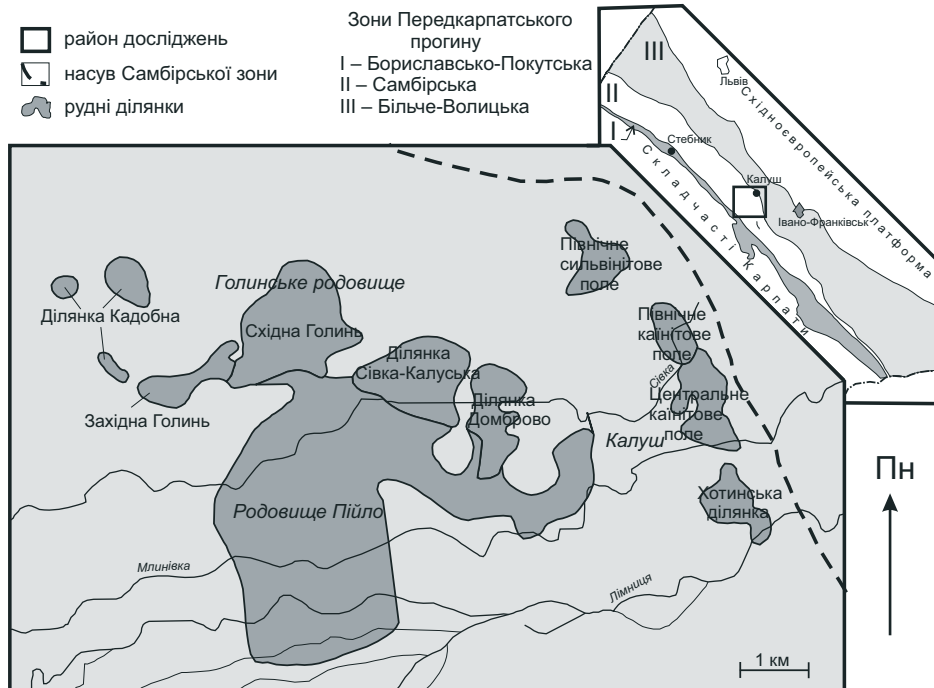


Рис. 1. Схема розташування рудних ділянок Калуш-Голинського родовища калійних солей, Передкарпатський прогин (за Рудько & Петришин, 2017, спрощено)

є інфільтрація вод атмосферних опадів (Шестопапов та ін., 2019). Над соленосними утвореннями, безпосередньо під галечником, тип води змінюється на хлоридно-сульфатно-натрієвий та сульфатно-гідрокарбонатно-кальцієвий з мінералізацією 0,4–20 г/дм³. У зоні соляного дзеркала на контакті евапоритових відкладів і порід гіпсо-глинистої шапки формуються високомінералізовані розсоли з мінералізацією до 400 г/дм³ (Рудько & Петришин, 2017).

Гіпсо-глиниста шапка має зональну структуру. У підшві, на межі з калієносними покладами, залягає перехідна зона з лінзами, складеними кристалами, гніздами, прожилками гіпергенних соляних мінералів – шеніту, мірабіліту, епсоміту, глазериту, сингеніту з домішкою каїніту, галіту, полігаліту (шенітова шапка, за В. В. Лобановою (1956)). Вище залягають глина з кристалами сингеніту та гіпсу, ще вище сингеніт зникає, а глина ще містить гіпс, і у верхній частині гіпсо-глинистої шапки гіпсу вже немає. Породи шапки залягають на місці утворення і є елювієм соленосної товщі.

Радіометричний вік гіпергенних соляних мінералів ($0,04 \pm 0,05$ млн років для шеніту та $0,07 \pm 0,05$ млн років для сингеніту) підтверджує формування гіпсо-глинистої шапки у верхньоплейстоценовому–голоценовому віці ($0,126\text{--}0,0115$ млн років) (Wójtowicz et al., 2003).

Матеріал і методи. Матеріалом слугували результати проведених нами раніше досліджень глинистих мінералів евапоритових відкладів Калуш-Голинського родовища та зони їхнього звітрявання (гіпсо-глиниста шапка), які зараз розглянуті більш детально та під дещо іншим кутом.

Ми вивчили глинисті мінерали (Олійович та ін., 2004; Яремчук, 2012) з евапоритових відкладів Калуш-Голинського родовища (ділянки Голинь, Домброво, меншою мірою – Північне каїнітове поле, Сівка-Калуська, Хотин). Було досліджено 24 зразки: дев'ять з них – із калійних порід (каїнітова, лангбейнітова, каїніт-лангбейнітова, полігалітова, сильвініт), дванадцять – із шарів кам'яної солі та галопелітів та три – із соленосної брекчії. Результати цих досліджень наведено в цій статті.

З Домбровського кар'єру ми (Олійович та ін., 2004) відібрали для дослідження зразки глини з гіпсо-глинистої шапки. Вони були відібрані переважно в північному та західному уступах кар'єру на гор. +277 м у районі розташування св. 714 і 747, пробурених гірничо-геологічною службою рудника. Товщина гіпсо-глинистої шапки в цих місцях становить 4,0 та 7,5 м відповідно (рис. 2).

Рентгенодифрактометричні дослідження виконано в лабораторії Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України за загальноприйнятими методиками (докладніше див.: Олійович та ін., 2004; Яремчук, 2012). Дослідження проводили на дифрактометрах ДРОН-0,5 (Cu-антикатод, Ni-фільтр, 35 кВ, 4 мА, швидкість руху лічильника (шв.) 2 град./хв) та АДП-2.0 за різних довжин хвиль випромінювання (Co-антикатод, Fe-фільтр, 36 кВ, 2–7 мА, шв. 1 град./хв; Fe-антикатод, Mn-фільтр, 34 кВ, 15 мА, шв. 2 град./хв (для вибраних проб в інтервалі $6\text{--}14^\circ 2\theta - 0,5$ град./хв)). Досліджено орієнтовані повітряно сухі та насичені етиленгліколем препарати, приготовлені шляхом осадження глинистих частинок (менш ніж 0,004 мм) водної суспензії на предметне скло. Для визначення вмісту каолініту в присутності хлориту проби було оброблено 15 % розчином соляної кислоти при нагріванні ($T = 80^\circ \text{C}$)

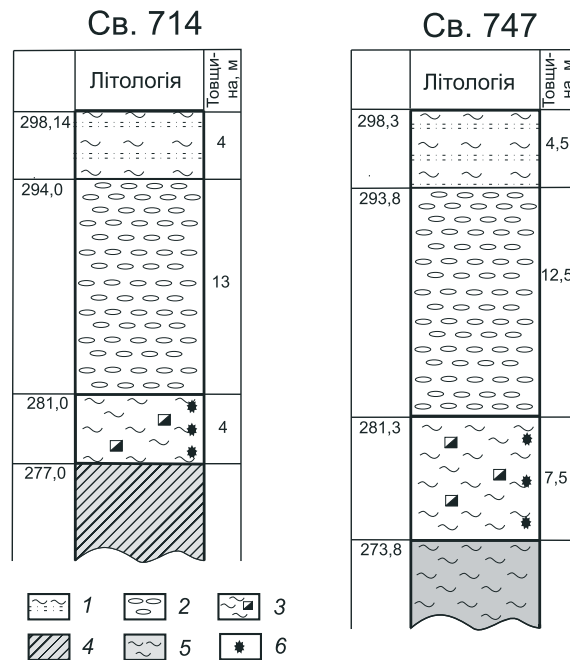


Рис. 2. Розрізи надсоліових відкладів над калійними породами та соленосною брекчією за св. 714 та 747, Домбровський кар'єр, Калуш-Голинське родовище, Передкарпатський прогин:

1 – суглинок; 2 – галечник; 3 – гіпсо-глиниста шапка; 4 – калійні породи; 5 – соленосна брекчія; 6 – місця відбору проб

на водяній бані 2,5 год. Хлоритові мінерали за таких умов розкладаються повністю, а каолінит залишається стійким навіть до дії концентрованої соляної кислоти.

Комплексний термогравіметричний аналіз виконано на дериватографі Q-1500 D системи «Паулік-Паулік-Ердей». Аналіз проведено в динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 10 °С/хв в атмосфері повітря. Еталонною речовиною слугував оксид алюмінію.

Глинисті мінерали евапоритових відкладів Калуш-Голинського родовища. Глинисті мінерали всіх проаналізованих нами порід, як покладів калійних солей, так і соленосної брекчії Калуш-Голинського родовища, представлені гідрослюдою та хлоритом (аналогічний мінеральний склад глинистої домішки наведено в літературних джерелах – узагальнення восьми статей див.: Vilonizhka et al., 2012).

Хлорит у відкладах є триоктаедричним мінералом залізо-магнезійного, рідше магнезійно-залізо-магнезійного складу.

Гідрослюда диоктаедрична, у досліджених калієносних відкладах відрізняється структурною впорядкованістю, що відображається у формі першого базального рефлексу та його положенні на дифрактограмі. Відображення 001 гідрослюди із соленосної брекчії є розширене з боку малих кутів, а із калійних порід – чітке і симетричне, для однієї з них (каїніт-лангбейнітової породи) цей рефлекс є ще й достатньо вузьким (малої півширини), що дало

змогу діагностувати цей мінерал як слюду (Олійович та ін., 2004; Яремчук, 2012). Не до кінця з'ясованим залишається питання: наскільки далеко заходять такі впорядкування структури. У калійних породах гідрослюда трансформується в слюду, або повністю (Білоніжка, 2001), або частково (Олійович та ін., 2004).

Під слюдою, тут і далі в обговоренні, маємо на увазі стабільну, упорядковану форму гідрослюди із незначним дефіцитом K^+ у міжшарових проміжках. Для таких слюдистих глинистих мінералів дослідники вживають назви: гідрослюда $2M_1$, чи мусковіт $2M_1$. Ми використовуємо термін «слюда», оскільки визначення політипів структур не проводили.

За нашими дослідженнями на дифрактограмах глинистої фракції каїнітової, каїніт-лангбейнітової порід та кам'яної солі з полігалітом із калієнної товщі як вихідного, так і насиченого препаратів базальний відбиток 001 є широким та роздвоєним при вершині на лінії з міжплощинними відстанями (d) 0,99 та 1,0 нм (рис. 3). Термогравіметричний аналіз цих проб у низькотемпературній області (до 200 °С) показує втрату маси близько 1 %, що характеризує виділення міжшарової води гідрослюдою (Яремчук, 2012). Взнявши до уваги дані проведених досліджень, можна припустити, що в глинистій фракції, крім слюди, присутня ще й гідрослюда. Широкий рефлекс 001 , супроти твердження про вузький симетричний для слюдистого мінералу калієнних відкладів, є результатом накладання близьких за положенням ліній ($\Delta d = 0,01$ нм). При сповільненій зйомці області кутів 8–13° 2θ на дифрактограмах видно чітко виражене роздвоєння (див. рис. 3), що вказує на присутність близьких за структурою мінералів – слюди і гідрослюди. За співвідношенням інтенсивностей цих рефлексів можемо оцінити кількісний вміст, який коливається від співмірних значень (каїнітова та каїніт-лангбейнітова породи) до переважання лінії 0,99 над 1,0 нм (кам'яна сіль з полігалітом із товщі калійних порід), де гідрослюда переважає над слюдою.

Глинисті мінерали зони звітрювання евапоритових відкладів Калуш-Голинського родовища. Глинисті мінерали порід гіпсо-глинистої шапки вивчали лише епізодично: для Домбровського кар'єру Калуш-Голинського

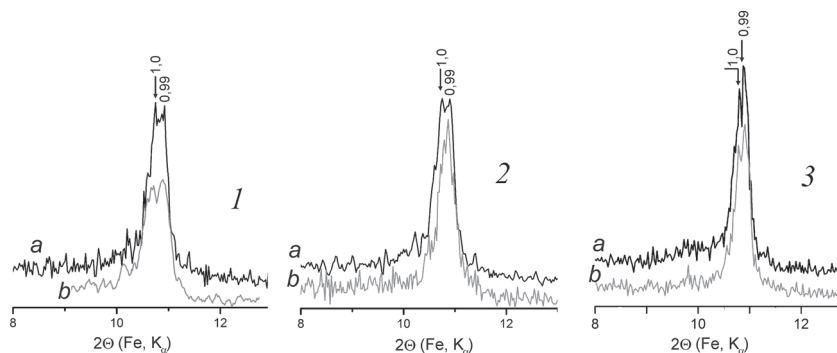


Рис. 3. Відображення рефлексу 001 гідрослюди та слюди на дифрактограмах орієнтованих препаратів (a – повітряно-сухий, b – насичений етиленгліколем) пелітової фракції нерозчинного залишку порід із калієнної товщі Калуш-Голинського родовища калійних солей Передкарпатського прогину:

1 – каїнітової; 2 – каїніт-лангбейнітової; 3 – кам'яної солі з полігалітом із товщі калійних порід

родовища є лише коротке зауваження: тут визначені гідрослюда та змішаношарувата фаза гідрослюда-монтморилоніт (Семчук, 1995), а для гіпсо-глинистої шапки Стебницького родовища виявлено каолініт і гідрослюду (Липницький, 1971).

За нашими даними, асоціація глинистих мінералів гіпергенних утворень – порід гіпсо-глинистої шапки як над калійними породами, так і над соленоною брекчією, крім гідрослюди і хлориту, містить у всіх пробах змішаношарувате утворення гідрослюда-монтморилоніт, а в п'яти пробах виявлено ще й каолініт, якого не було в евапоритовій товщі, що розмивалася.

Особливості трансформації глинистих мінералів евапоритових відкладів. Процеси трансформації глинистих мінералів достатньо добре вивчені і все-таки постійно привертають увагу дослідників (Франк-Каменецкий и др., 1983; Bilonizhka et al., 2012; Dunoyer de Segonzac, 1970; Galán, 2006; Weaver, 1989). Глинисті мінерали евапоритових відкладів багато вчених розглядають переважно як аутигенні (новоутворені або суттєво трансформовані) (Білоніжка, 1992; Коссовская & Дриц, 1975; Соколова 1982; Bodine, 1985; Millot, 1970). Перетворення чи утворення глинистих мінералів на стадії седиментогенезу в евапоритовому басейні чи на стадії діагенезу в евапоритових відкладах контролюється фізико-хімічними умовами і в гіперсолонному середовищі, на думку дослідників, залежить від температури (Calvo et al., 1999), латерального підвищення солоності та лужності (Turner & Fishman, 1991), солоності в поєднанні з вищою температурою захоронення (Uhlik et al., 2002; Honty et al., 2004). Ми приєднуємося до думки дослідників, що найвагомим чинником перетворення глинистих мінералів є концентрація розсолів (Bodine, 1985; Warren, 2006), і вважаємо, що хімічний склад розсолів теж відігравав суттєву роль у формуванні їхніх асоціацій (Yaremchuk et al., 2020). Підвищення концентрації розсолів спричиняє аградаційне перетворення глинистих мінералів – зміни, спрямовані на впорядкування структури шляхом захоплення катіонів та зменшення молекулярного об'єму. Це особливо виразно видно на прикладі трансформації нестійких та лабільних мінералів і фаз (каолініт, монтморилоніт і змішаношаруваті утворення), які внаслідок низки перетворень переходять у гідрослюду і хлорит – мінерали, стійкі в евапоритовому середовищі. Каолініт стійкий у кислих умовах за $pH \sim 5$ (Galán, 2006). У солеродному басейні лужно-кислотні умови залежать від концентрації розсолів: значення pH на сульфатно-карбонатній стадії становить $\sim 8,6$ і знижується до $7,0-7,5$ на галітовій (Bağel & Schreiber, 2014). В евапоритових відкладах каолініт руйнується до середини галітової стадії, у відкладах вищих стадій трапляється дуже рідко (Yaremchuk et al., 2020). Крім руйнування каолініту, можлива його гідрослюдизація (Lanson et al., 2002), але для морського середовища цей процес не був доведений (Dunoyer de Segonzac, 1970).

Монтморилоніт, який потрапляв у солеродний басейн, мав двоєке походження: алотигенний, диоктаедричний надходив із суші, а триоктаедричний – утворювався при розкладанні вулканічного скла пірокластичного матеріалу баденського вулканізму, одновікового з нагромадженням солей – тонкі прошки туфів і туфітів, описані у відкладах Калуш-Голинського родовища (Джиноридзе и др., 1974; Кореневский 1954). Відтак трансформація монтморилоніту проходила через змішаношаруваті утворення гідрослюда-монтморилоніт

та хлорит-монтморилоніт у диоктаедричну гідрослюду та триоктаедричний хлорит (Дриц & Коссовская 1990; Dunoier de Segonzac, 1970).

Калій входить у міжшарові проміжки монтморилоніту та змішаношаруватих утворень завдяки електростатичним силам притягання катіону до негативно зарядженої силосанової сітки, надлишок негативного заряду в якій створюється переміщенням Al в тетраедричні позиції на місце Si та заміщенням Al на Mg, Fe²⁺ в октаедричних позиціях (Środoń 1978).

Гідрослюдиизація монтморилоніту як чистої фази, так і пакетів у змішаношаруватих утвореннях є гетерогенним процесом та описується рівнянням (Meunier, 2005):



В евапоритових умовах монтморилоніти є магнезіальними, при їхньому аградаційному перетворенні входження Калію в структуру мінералу приводить до вивільнення Кремнію та Магнію, які спричиняють кристалізацію магнезіального хлориту та аутигенного кварцу, домішка ідіоморфних кристалів якого повсюдно спостерігається в евапоритових відкладах.

Процес гідрослюдиизації монтморилоніту в гіперсолених умовах має продовження – супроводжується подальшим вдосконаленням структури гідрослюди. Загальноприйнятою (до прикладу, Rosenberg, 2002) послідовністю кристалізації під час прогресивної гідрослюдиизації є:

монтморилоніт → невпорядковане ЗМ Г-М → упорядковане ЗМ Г-М → гідрослюда, 1M_d → мусковіт, 2M₁.

Таку трансформацію відзначають при діагенетичних змінах монтморилоніту за температур, співмірних ~360 °С. На нашу думку, в евапоритовому середовищі діючим фактором замість температури є висока соленисть, яка спричиняла подальшу аградацію гідрослюди. Саме слюда політипної модифікації 2M₁ є єдиним стабільним мінералом усієї низки аградаційного перетворення монтморилоніту на вищих стадіях прогресивного осолонення.

Структури алотигенних гідрослюди і хлориту, які потрапляли в солеродний басейн, теж перебудовуються. Алотигенна алюмінієва гідрослюда перетворюється на залізисту, а залізистий алотигенний хлорит – на магнезіальний, що дозволяє вважати їх аутигенними мінералами (Дриц & Коссовская, 1990).

Трансформація глинистих мінералів на стадії гіпергенезу, утворення каолініту. У зоні звітрування прісні поверхневі води контактують з евапоритовими відкладами і розмивають їх. Суттєве пониження концентрації розсолів спричиняє деградаційну трансформацію глинистих мінералів.

За нашими даними асоціація глинистих мінералів зони звітрування, крім успадкованих від евапоритових відкладів гідрослюди і хлориту, містить ще змішаношарувате утворення гідрослюда-монтморилоніт та каолініт – мінерали, яких не було у відкладах, що потрапили в зону гіпергенезу. Поява цих глинистих мінералів у гіпергенних відкладах є наслідком трансформації (деградації) глинистих структур та новоутворення в умовах пониження концентрації під дією прісних поверхневих вод.

Деградаційна трансформація слюди та гідрослюди є процесом зворотним до аградації і полягає у вилугованні Калію зі структури та проникненні в міжшаровий простір молекул води. У структурі для відновлення електростатичного балансу проходить міграція йонів Феруму та Магнію з октаедричних

сіток до міжшарового поміжку та Алюмінію із тетраедрів в октаедричні позиції. Процеси деградації починаються із периферії глинистих частинок. Також у міру зменшення їхнього розміру зростає питома поверхня, що сприяє міграції та вивільненню елементів. Дефекти структури пришвидшують процес її деградації (Millot et al., 1966).

При деградаційному перетворенні слюда повністю переходить у гідрослюду, яка може містити до 20 % шарів, що набухають. При продовженні процесу формування лабільних міжшарових проміжків з'являється змішаношарувате утворення гідрослюда-монтморилоніт.

Йонні зв'язки досить міцні і складно руйнуються, цим пояснюється великий вміст змішаношаруватого утворення гідрослюда-монтморилоніт. Захоплення Калію структурою змішаношаруватого утворення гідрослюда-монтморилоніт та його перехід у гідрослюду (аградаційна трансформація) відбувається легше, ніж зворотний процес – вилуговування Калію та перетворення гідрослюди в змішаношарувате утворення гідрослюда-монтморилоніт (деградаційна трансформація).

На нашу думку, каолініт у гіпергенних відкладах Калуш-Голинського родовища є аутигенним новоутвореним мінералом. Про це свідчить відсутність в евапоритових відкладах глинистих мінералів, які могли б трансформуватися в каолініт.

Каолініт утворюється при реакції Al-(гідро)оксидів, що вивільнилися при інтенсивному вилуговуванні, з діоксидом Кремнію в слабкокислих умовах ($pH \sim 5$), за помірної активності кремнезему і низької концентрації основних катіонів (Galán, 2006). Розглянемо, чи могли такі умови існувати в гіпсо-глинистій шапці. При розчиненні калієносною товщі в нижній частині гіпсо-глинистої шапки лужно-кислотний режим був близьким до режиму ропи під час седиментації. Так, у полі випадіння K-Mg солей значення pH понижувалося до 5,7 (Babel & Schreiber, 2014; McCaffrey et al., 1987). Близькі результати отримані при вивченні флюїдних включень у галіті міоценових евапоритів Передкарпатського басейну (Петриченко, 1988), за цими даними значення pH змінювалося від 4,5 до 6,6 і становило в середньому 5,6. Каолініт утворювався лише в нижній частині гіпсо-глинистої шапки, у її середній та верхній частинах каолініт з'явився при її зростанні знизу догори. Його наявність показує, що тут існували умови, за яких він не руйнувався. Оксиди та гідроксиди Алюмінію та діоксид Кремнію, необхідні для кристалізації каолініту, вивільнялися при деградації гідрослюди до змішаношаруватого утворення гідрослюда-монтморилоніт. Усе це підтверджує, що при формуванні гіпсо-глинистої шапки існували фізико-хімічні умови необхідні для кристалізації каолініту.

Висновки. Вплив хімічного складу вод морського та континентального походження на особливості утворення і перетворення глинистих мінералів проілюстровано на прикладі евапоритових відкладів Калуш-Голинського родовища калійних солей Передкарпатського прогину.

Підвищена концентрація розсолів на стадії осадження калійних солей сприяла аградаційній трансформації глинистих мінералів, перетворенню лабільних мінералів у стійкі в умовах гіперсолонного середовища гідрослюду і хлорит. Саме гідрослюда і хлорит характерні для калієносних відкладів

Калуш-Голинського родовища. Подальше впорядкування структури приводить до перетворення частини гідрослюди в слюду.

В умовах гіпергенезу при розмиванні евапоритових відкладів прісними поверхневими водами проходить зворотний процес (деградаційна трансформація), який полягає в частковому вилугуванні Калію з міжшарового простору гідрослюди та утворенні лабільних глинистих структур.

Асоціація глинистих мінералів зони звітрювання евапоритових відкладів, крім успадкованих гідрослюди і хлориту, містить ще змішаношарувате утворення гідрослюда-монтморилоніт та каолініт – поява цих глинистих мінералів у гіпергенних відкладах є наслідком degradaційної трансформації (гідрослюда-монтморилоніт) та новоутворення (каолініт) в умовах пониження концентрації при опрісненні середовища.

Захоплення Калію структурою змішаношаруватого утворення гідрослюда-монтморилоніт та його перехід у гідрослюду (аградаційна трансформація) відбувається легше, ніж зворотній процес – вилугування Калію та перетворення гідрослюди в змішаношарувате утворення гідрослюда-монтморилоніт (деградаційна трансформація).

- Білоніжка, П. М. (1992). Трансформаційні перетворення теригенних глинистих мінералів під час галогенезу. *Мінералогічний збірник*, 45(2), 51–56.
- Білоніжка, П. М. (2001). Природа міжшарової води в гідрослюдах. *Мінералогічний збірник*, 51(1), 142–148.
- Джиноридзе, Н. М., Рогова, М. С., & Телегин, В. П. (1974). Вулканогенные породы Калуш-Гольинского месторождения калийных солей. *Труды ВНИИГалургии*, 71, 36–56.
- Дриц, В. А., & Коссовская, А. Г. (1990). *Глинистые минералы: смектиты, смешанослойные образования*. Москва: Наука.
- Кореневский, С. М. (1954). Миоценовые вулканические туфы Предкарпатья. *Труды ВНИИГалургии*, 29, 176–196.
- Коссовская, А. Г., & Дриц, В. А. (1975). Кристаллохимия диоктаэдрических слюд, хлоритов и корренситов как индикаторов геологических обстановок. В *Кристаллохимия минералов и геологические проблемы* (с. 60–69). Москва: Наука.
- Липницкий, В. К. (1971). Литологические особенности и солевой комплекс четвертичных отложений и пород гипсово-глинистой шляпы Стебнического месторождения калийных солей. В *Материалы по гидрогеологии и геологической роли подземных вод* (с. 98–108). Ленинград: Издательство Ленинградского университета.
- Лобанова, В. В. (1956). Вопросы петрографии калийных залежей Восточного Предкарпатья. *Труды ВНИИГалургии*, 32, 164–214.
- Николишин, В. П. (1969). Гипсо-глинистая шляпа Домбровского месторождения калийных солей. *Труды ВНИИГалургии*, 54, 308–312.
- Олійович, О., Яремчук, Я., & Гринів, С. (2004). Глини галогенних відкладів і кори звітрювання Калуш-Голинського родовища калійних солей (міоцен, Передкарпаття). *Мінералогічний збірник*, 54(2), 214–223.
- Петриченко, О. Й. (1988). *Физико-химические условия осадкообразования в древних солеродных бассейнах*. Киев: Наукова думка.
- Рудько, Г. І., & Петришин, В. Ю. (2017). *Соляні ресурси Передкарпаття та перспективи їх використання*. Київ; Чернівці: Букрек.
- Семчук, Я. М. (1995). *Наукові та методичні основи охорони геологічного середовища в районах розробки калійних родовищ (на прикладі Передкарпаття)*

- [Автореф. дис. д-ра техн. наук, Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника]. Івано-Франківськ.
- Соколова, Т. Н. (1982). *Аутигенное силикатное минералообразование разных стадий осолонения*. Москва: Наука.
- Франк-Каменецкий, В. А., Котов, Н. В., & Гойло, Э. Л. (1983). *Трансформационные преобразования слоистых силикатов*. Ленинград: Недра.
- Шестопапов, М., Лютий, Г., & Саніна, І. (2019). Сучасні підходи до гідрогеологічного районування України. *Мінеральні ресурси України*, 2, 3–12. <https://doi.org/10.31996/mru.2019.2.3-12>
- Яремчук, Я. В. (2012). Залежність асоціацій глинистих мінералів неогенових евапоритів Карпатського регіону від концентрації розсолів солеродних басейнів. *Геологія і геохімія горючих копалин*, 160–161(3–4), 119–130.
- Andreyeva-Grigorovich, A., Oszczypko, N., Savitskaya, N., Ślącza, A., & Trofimovicz, N. (2003). Correlation of the Badenian Salts of the Wieliczka, Bochnia and Kalush Areas (Polish and Ukrainian Carpathian Foredeep). *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, 73, 67–89.
- Bąbel, M. & Schreiber, B. C. (2014). Geochemistry of Evaporites and Evolution of Seawater. In H. D. Holland & K. K. Turekian (Eds.), *Treatise on Geochemistry* (2nd ed.) (Vol. 9, pp. 483–560). Elsevier. <http://doi.org/10.1016/B978-0-08-095975-7.00718-X>
- Bilonizhka, P., Iaremchuk, Ia., Hryniv, S., & Vovnyuk, S. (2012). Clay minerals of Miocene evaporites of the Carpathian Region, Ukraine. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 449, 137–146.
- Bodine, M. W., Jr. (1985). Trioctahedral Clay Mineral Assemblages in Paleozoic Marine Evaporite Rocks. In *Sixth International Symposium on Salt* (Vol. 1, pp. 267–284).
- Calvo, J. P., Blanc-Valleron, M. M., Rodriguez Arandia, J. P., Rouchy, J. M., & Sanz, M. E. (1999). Authigenic clay minerals in continental evaporitic environments. *International Association Sedimentologists Special Publication*, 27, 129–151.
- Dunoyer de Segonzac, G. (1970). The transformation of clay minerals during diagenesis and low-grade metamorphism: a review. *Sedimentology*, 15(3–4), 281–346. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3091.1970.tb02190.x>
- Galán, E. (2006). Genesis of Clay Minerals. In F. Bergaya, B. K. G. Theng & G. Lagaly (Eds.), *Developments in Clay Science: Vol. 1. Handbook of Clay Science* (Ch. 14, pp. 1129–1162). Amsterdam: Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01042-1](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01042-1)
- Honty, M., Uhlík, P., Šucha, V., Čaplovičova, M., Franců, J., Clauer, N., & Biroň, A. (2004). Smectite-to-illite alteration in salt-bearing bentonites (East Slovak Basin). *Clay and Clay Minerals*, 52, 533–551. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2004.0520502>
- Lanson, B., Beaufort, D., Berger, G., Bauer, A., Cassagnabere, A., & Meunier A. (2002). Authigenic kaolin and illitic minerals during burial diagenesis of sandstones: a review. *Clay Minerals*, 37(1), 1–22. <https://doi.org/10.1180/0009855023710014>
- 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 Research*, 57(5), 928–937. <https://doi.org/10.1306/212F8CAB-2B24-11D7-8648000102C1865D>
- Meunier, A. (2005). *Clays*. Berlin: Springer.
- Millot, G. (1970). *Geology of Clays: Weathering, Sedimentology, Geochemistry* (R. W. Farland & H. Paquet, Trans.). New York; Berlin: Springer.
- Millot, G., Lucas, J., & Paquet, H. (1966). Evolution géochimique par dégradation et aggradation des minéraux argileux dans l'hydrosphère. *Geologische Rundschau*, 55, 1–20. <https://doi.org/10.1007/BF01982951>
- Rosenberg, P. E. (2002). The nature, formation, and stability of end-member illite: a hypothesis. *American Mineralogist*, 87, 103–107. <https://doi.org/10.2138/am-2002-0111>

- Środoń, J. (1978). Illite group clay minerals. In G. V. Middleton, M. J. Church, M. Coniglio, L. A. Hardie & F. J. Longstaffe (Eds.), *Encyclopedia of Sediments and Sedimentary Rocks* (p. 115). Dordrecht: Springer. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-3609-5>
- Turner, C. E., & Fishman, N. S. (1991). Jurassic Lake T'oo'dichi: a large alkaline, saline lake, Morison Formation, eastern Colorado Plateau. *Geological Society of America Bulletin*, 103(4), 538–558. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1991\)103<0538:JLTO DA>2.3.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1991)103<0538:JLTO DA>2.3.CO;2)
- Uhlík, P., Honty, M., Šucha, V., Franců, J., Biroň, A., Clauer, N., Hanzelyová, Z., & Majzlan, J. (2002). Influence of salt-bearing environment to illitization. In *Proceedings of the XVII Congress of CBGA, Bratislava* (CD-ROM). (Geologica Carpathica, 53).
- Velde, B. (1985). *Clay Minerals. A physico-chemical explanation of their occurrence*. Amsterdam: Elsevier.
- Warren, J. K. (2006). *Evaporites: Sediments, Resources and Hydrocarbons*. Berlin; Heidelberg: Springer. <https://doi.org/10.1007/3-540-32344-9>
- Weaver, C. E. (1989). *Developments in Sedimentology: Vol. 44. Clays, muds, and shales*. Amsterdam: Elsevier.
- Wójtowicz, A., Hryniv, S. P., Peryt, T. M., Bubniak, A., Bubniak, I., & Bilonizhka, P. M. (2003). K-Ar dating of the Miocene potash salts of the Carpathian Foredeep (West Ukraine): application to dating of tectonic events. *Geologica Carpathica*, 54(4), 243–249.
- Yaremchuk, Y., Hryniv, S., Peryt, T., Vovnyuk, S., & Meng, F. (2020). Controls on Associations of Clay Minerals in Phanerozoic Evaporite Formations: An Overview. *Minerals*, 10(11), 974. <https://doi.org/10.3390/min10110974>

Стаття надійшла:
02.10.2023 р.

Sofiya HRYNIV, Yaroslava YAREMCHUK, Natalia RADKOVETS

Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals
of National Academy of Sciences of Ukraine, Lviv, Ukraine,
e-mail: sophia_hryniv@ukr.net

**THE INFLUENCE OF MARINE AND CONTINENTAL WATERS
ON THE CLAY MINERALS TRANSFORMATION PROCESSES
OF EVAPORITE DEPOSITS
(on the example of the Kalush-Holin' deposit, Carpathian Foredeep)**

The influence of the chemical composition of marine and continental waters on the formation and transformation of clay minerals is considered on the example of evaporites of the Kalush-Holin' potash deposit of the Carpathian Foredeep. Clay minerals under variable physical and chemical conditions become unstable and transformed, adapting to new conditions. The main factor that causes changes in their composition and structure is the concentration of brines.

The increased concentration of brines at the stage of deposition of potassium salts contributed to the aggradational transformation of clay minerals, the transformation of labile minerals into illite and chlorite that are stable in the hypersaline environment. These two minerals – illite and chlorite are characteristic of the Kalush-Holin' potash deposit. Further arrangement of the structure leads to the transformation of part of the illite into mica. On the clay fraction diffractograms of some potash rocks, the basal reflex 001 is wide and bifurcated at the top on a line with interplanar distances of 0.99 and 1.0 nm, this indicates the presence of structurally similar minerals – mica and illite.

Under conditions of hypergenesis, when evaporite deposits are washed away by fresh surface waters, a reverse process (degradational transformation) takes place, which occurs in the leaching of potassium from the interlayer space of a part of illite and the formation of labile clay structures. The clay mineral association of the gypsum-clay caprock of evaporite deposits, in addition to illite and chlorite, also contains mixed-layer illite-smectite and kaolinite – the appearance of these clay minerals in hypergenic deposits is the result of degradational transformation (illite-smectite) and formation *de novo* (kaolinite) under conditions of decreased saline brine concentration.

Capture of potassium by the structure of the mixed-layer illite-smectite and its transition into illite (aggradational transformation) occurs more easily than the reverse process – potassium leaching and transformation of illite into a mixed-layer illite-smectite (degradational transformation).

Keywords: clay minerals, aggradational and degradational transformation, evaporite deposits, hypergenesis zone, gypsum-clay caprock.