

<https://doi.org/10.15407/ggcm2025.197-198.057>

УДК 550.4:552.53+553.2(510)

Анатолій ГАЛАМАЙ¹, Фанвей МЕНГ², Дарія СИДОР¹

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

² Китайський університет гірничої справи і технологій (CUMT),
Сюйчжоу, провінція Цзянсу, Китай,
e-mail: fwmeng@isl.ac.cn

**ХІМІЧНИЙ СКЛАД РОЗСОЛІВ ФЛЮЇДНИХ ВКЛЮЧЕНЬ
У ГАЛІТІ ЕВАПОРИТОВИХ ВІДКЛАДІВ ЗАПАДИНИ ВЕНКОУ (КНР)
У КОНТЕКСТІ СОЛЯНОГО МІНЕРАЛОГЕНЕЗУ**

Особливості мінералогенезу западини Венкоу басейну Давенкоу встановлено за хімічним складом розсолів флюїдних включень різного генезису в галіті. Вміст K^+ , Mg^{2+} і SO_4^{2-} у седиментаційних розсолах коливався в межах 27,6–32,9; 41,5–32,7; 66,6–33,3 г/л відповідно. Отримані дані щодо хімічного складу седиментаційних розсолів та значення $\delta^{34}S$ (+10,9...+35,7 ‰) і $\delta^{18}O$ (+14,7...+19,4 ‰) ангідриду свідчать про можливий вплив морських трансгресій на континентальний галогенез. Збагачені на $Ca(HCO_3)_2$ слабкомінералізовані води, що надходили в басейн, спричиняли випадіння гіпсу чи глаубериту. Високий вміст калію в розсолах, що наближений до початку осадження сильвіну, вказує на ймовірність наявності у відкладах полігалітової мінералізації.

У свердловині XZK-101, крім галіту, мірабіліту, глаубериту, інших соляних мінералів не встановлено, проте, згідно з даними дослідження хімічного складу розсолів включень у галіті, у районі дослідження слід очікувати виявлення в соленосних відкладах кізериту, лангбейніту та інших соляних мінералів. Утворенню лангбейніту сприяли підвищені температура та тиск. Виявлені розсоли з аномально високим вмістом магнію, очевидно, є залишковими розсолами при утворенні лангбейніту за рахунок нестабільних седиментаційних гексагідриту та сильвіну. Згідно з отриманими даними, межі як галітової, так і калійних фацій на наявних фаціальних мапах басейну потребують перегляду.

Ключові слова: флюїдні включення, галіт, температура гомогенізації, джерела солей.

Вступ. Мінеральні асоціації солей визначаються хімічним типом галогенезу та вторинними процесами, що відбуваються на постседиментаційній стадії формування соленосних відкладів.

Питання формування мінерального складу соленосних відкладів, що містять солі високих стадій згущення ропи, є одним з найбільш дискусійних

у соляній геології. Крім з'ясування палеокліматичних і палеотектонічних особливостей басейну седиментації, воно охоплює такі основні аспекти, як встановлення джерел солей та характер і механізм вторинних процесів у соленосній товщі.

Морський тип галогенезу відрізняється від континентального як за мінеральним складом солей, так і за їхнім парагенезисом. За мінеральним парагенезисом континентальні евапорити значно розмаїтіші за морські, проте в низці випадків ці відмінності досить умовні. Це, з одного боку, зумовлює деякі труднощі встановлення джерел солей солеродних басейнів, з іншого – призводить до загального недооцінювання ролі давнього континентального соленагромадження і суттєвого впливу вод континенту на формування морських евапоритів.

Сучасний мінеральний склад соленосних відкладів сульфатно-натрієвих, калійно-магнієвих і сульфатно-магнієвих соленосних відкладів здебільшого не відображає умов седиментації, оскільки на постседиментаційних етапах відбувалася майже повна перекристалізація основних породотворних мінералів.

Басейн Давенкоу є найбільшим соленосним басейном у західній провінції Шаньдун. Він відзначається значними запасами кам'яної солі, гіпсу та самородної сірки, також тут наявні шари і прошарки доломіту, ангідриту, глаубериту, солей Na-Mg, K-Na і K-Mg складу. Дотепер серед фахівців немає єдиної думки щодо умов формування цих відкладів.

Визначення хімічного складу розсолів флюїдних включень у галіті є одним з найдостовірніших критеріїв для з'ясування: а) впливу континентальних вод у морському галогенезі (чи морських у континентальному); б) характеру постседиментаційного мінералогенезу та послідовності його стадій.

Мета роботи – на основі термобарогеохімічних досліджень флюїдних включень у галіті та даних ізотопного складу ангідриту западини Венкоу встановити: 1) джерела живлення солеродного басейну; 2) особливості седиментаційного та постседиментаційного мінералогенезу.

Геологічна ситуація. Басейн Давенкоу – це евапоритовий басейн у провінції Шаньдун. Хоча він займає лише 320 км² і невеликий, порівняно з іншими осадовими басейнами в східному Китаї, проте містить 15 млрд т гіпсу на площі 135 км², 1,5 млрд т галіту на площі 36 км², 9 млн т калійно-магнієвих солей на площі 5 км² і 0,25 млрд т природної сірки на площі 40 км² (Wang et al., 2003). Евапоритовий басейн містить такі осадові фації: уламкову, карбонатну, сульфатну, галітову, калійно-магнієву (Song, 2010). Максимальна товщина відкладів кам'яної солі становить 345 м. Однойменна формація басейну має розмір понад 3000 м і перекрита четвертинними відкладами завтовшки 2–26 м. Формація поділяється на три частини: а) нижню, представлену конгломератами (від валунних до піщаних) у сірувато-зеленій і пурпурно-червоній мулистій матриці завтовшки приблизно 500 м; б) середню (власне евапоритову), товщиною 1500 м; в) верхню, представлену переважно мергелями, що перешаровуються з пісковиками і зрідка – з ангідритами, завтовшки 930 м. Середня частина формації поділяється на три товщі: нижню ангідритову, середню соляну, верхню ангідритову (Song, 2010; Zhu, 2015). У соляній товщі зосереджені поклади кам'яної солі, що перемежуються із шарами ангідриту

та мулистого доломіту, а також із шарами, які містять глауберит, тенардит, афтіталіт, полігаліт, Na-Mg соляні мінерали (левеїт, вантгофіт, астраханіт) і K-Mg соляні мінерали (кізерит, лангбейніт).

Про джерела солей у басейні Давенкоу досі точаться суперечки. Оскільки басейн Бохайської затоки є одним із регіонів, найближчих до вірогідного джерела палеотихоокеанського крейда-еоценового морського вторгнення в Північний Китай, палеогеографічні реконструкції допускають безпосередній вплив морської трансгресії на еоценовий континентальний галогенез у басейні Давенкоу (рис. 1). А нещодавні дослідження хімічного складу розсолів включень у галіті басейну Дзіньтан, розташованого на південь від басейну Давенкоу, засвідчили морське походження в ньому нижньої соляної товщі (Meng et al., 2020). А втім, морські скам'янілості в соляній частині формації Давенкоу є рідкісними. Вони представлені радіоляріями (встановлені в западині Венкоу), мшанками і форамініферами (встановлені у свердловинах ZK-5, ZK-14 западини Венкоу) (Li, 1986; Ren et al., 2000; Wu & Ren, 2004). У пісковиках середньої частини формації Давенкоу у свердловині ZK-9 встановлено мінерали групи глауконіту (Zhu et al., 2015). Локалізацію цих свердловин у басейні Давенкоу наведено на рис. 2.

Однак питання про морські трансгресії в крейда-еоценовому часовому інтервалі все ще є гостродискусійними передусім через фрагментарність і неоднозначність інтерпретації даних мікропалеонтологічних досліджень та відсутність даних про хімічний склад седиментаційних розсолів басейнів.

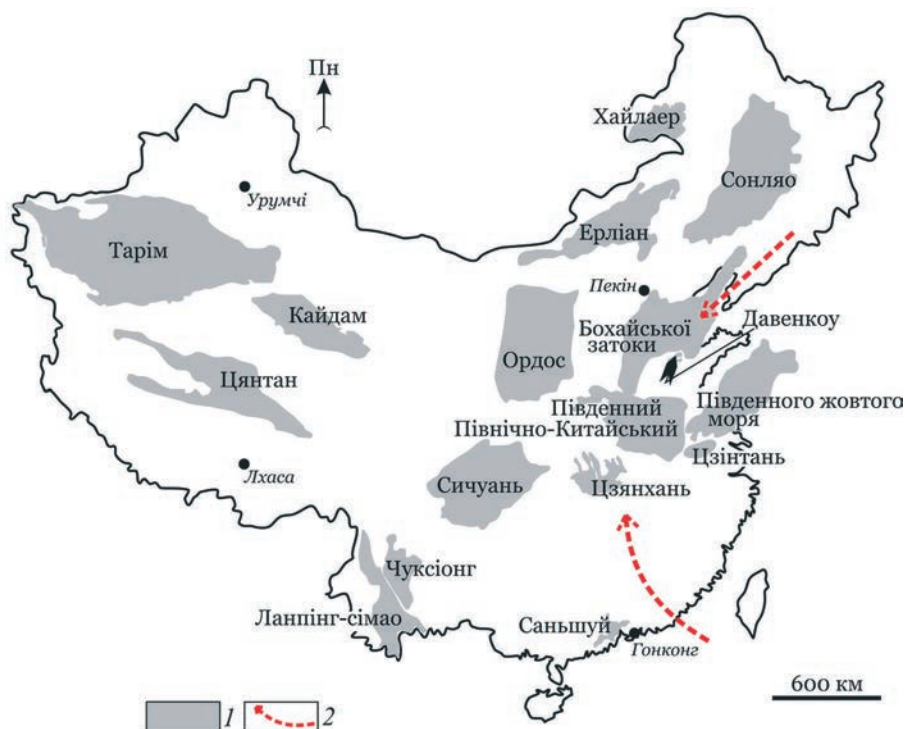


Рис. 1. Евапоритові басейни на мапі Китаю (спрощена схема за (Meng et al., 2014)): 1 – евапоритові басейни; 2 – напрямки морських трансгресій, що передбачаються

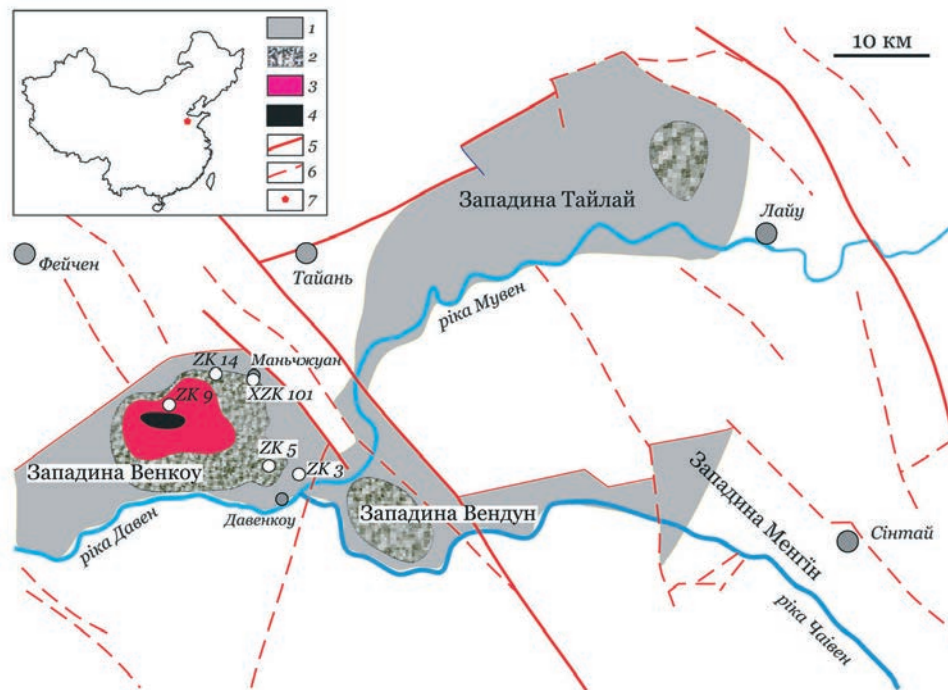


Рис. 2. Схематична фаціальна карта басейну Давенкоу:
1 – гіпси/ангідрити; 2 – мулистий доломіт; 3 – кам'яна сіль; 4 – К-Mg солі; 5 – розломи першого порядку; 6 – розломи другого порядку; 7 – розміщення району дослідження на мапі Китаю

Зразки і метод дослідження. Свердловина XZK-101, з якої отримані зразки галіту для досліджень, пробурена 2018 року Геологічною службою Південного Шаньдуна (Китай) коло міста Маньчжуан в западині Венкоу (див. рис. 2). Зразки галіту (DWK-07 і DWK-09) відібрані з двох нижніх шарів кам'яної солі, а зразки ангідриту – із трьох ангідритових прошарків соленосної частини розрізу (рис. 3).

Вміст іонів у розсолах включень визначали з допомогою ультрамікрохімічного (метод скляних капілярів) методу. Його суть полягає в класичному виведенні з розсолу в осад певних іонів відповідними реактивами. У флюїдному включенні розміром 30–40 мкм, за методикою, визначається лише один іон. Отож, для повної характеристики хімічного складу розсолу потрібно 3–6 однотипних включень такого розміру. Завдяки високій концентрації йонів у переважній більшості досліджуваних розсолів, у кожному з флюїдних включень розміром 70–100 мкм проводили 2–4 визначення вмісту окремих іонів. Для цього із включення набирали малий об'єм розсолу в декілька капілярів, з подальшим його розбавленням (після вимірювання) у капілярах дистильованою водою. Послідовність методичних операцій ультрамікрохімічного методу докладно описана в попередніх роботах (Петриченко, 1973; Galamay et al., 2020). Мінімальна потрібна для визначення концентрація в Na-K-Mg-Cl-SO₄ розсолах включень K⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻ становить 0,8; 1,0; 0,5 г/л відповідно. Похибка одного визначення (у Na-K-Mg-Cl-SO₄ розсолах) для K⁺ становить 1–24 %, Mg²⁺ 1–6 %, SO₄²⁻ 2–8 % (Galamay et al., 2020).

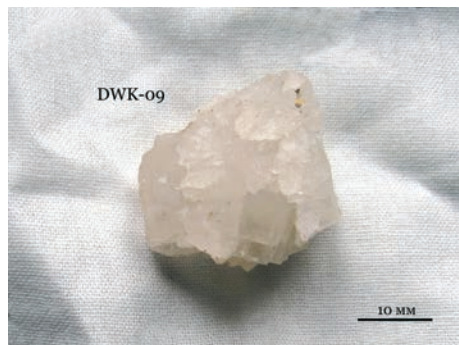
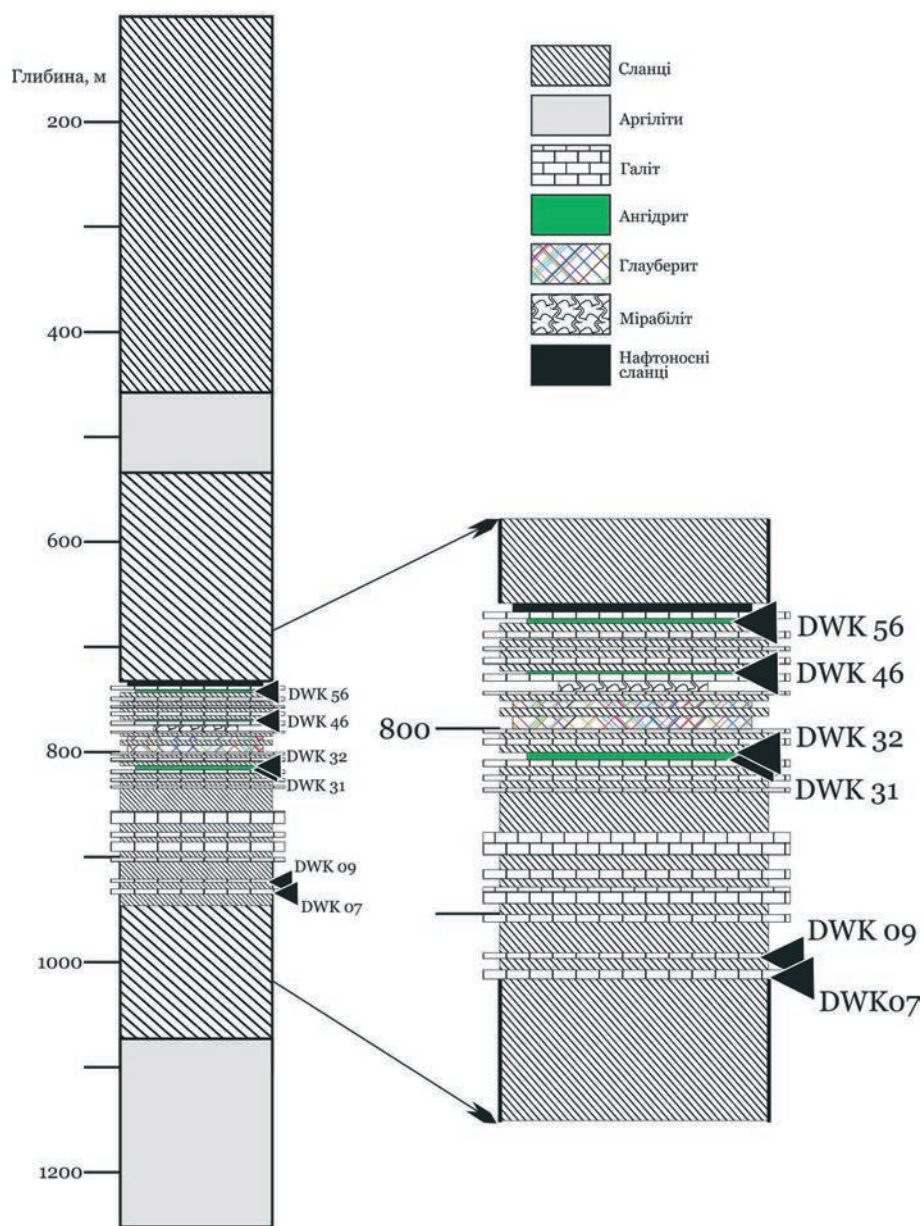


Рис. 3. Літологічна колонка свердловини XZK-101 і відібрані для дослідження зразки

Щоб визначити тиск усередині флюїдних включень, галіт розчиняли в 50 % водному розчині гліцерину, який дає змогу спостерігати повільний процес розчинення мінералу. Величина тиску у включенні, згідно з законом Бойля, приблизно відповідає відношенню об'єму газу після розкриття включення до його початкового об'єму.

Співвідношення стабільних ізотопів сірки і кисню ($\delta^{34}\text{S}$ та $\delta^{18}\text{O}$) ангідриду соленосних відкладів (басейни Східного Китаю) встановлено в Інституті геології та геофізики Китайської академії наук (IGGCAS) на газовому мас-спектрометрі *Finnigan Delta S*. Для аналізу ізотопу сірки застосовували модифікований метод Халаса та Шаран (Halas & Szaran, 1999). Приблизно 15 мг CaSO_4 змішували з NaPO_3 (150 мг) і спалювали разом з мідною стружкою (150 мг). Для отримання діоксиду сірки створювали вакуум за температури 750 °C упродовж 15 хв. Результати ізотопів сірки відтворюються в межах $\pm 0,3$ ‰. Значення $\delta^{18}\text{O}$ були обчислені шляхом нормалізації складу $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ у зразку до значення Vienna Standard Mean Ocean Water (VSMOW). Усі отримані значення відтворювані до 0,2 ‰.

Встановлення складу мінералів нерозчинного у воді залишку галіту проведено з допомогою XRD методу на дифрактометрі АДП-2,0 (Fe radiation, Mn-filtered, 30 kV, 12 mA). Швидкість сканування порошкових препаратів становила 2°/хв, а крок – 0,025°. Щоб визначити кількісний вміст мінералів, використовували програму Profex-8.4, що базується на моделюванні розрахованого профілю дифрактограми, максимально наближеного до експериментального (Doebelin & Kleeberg, 2015).

Отримані результати. У досліджуваному галіті встановлені однофазові (рідкі) та багатофазові флюїдні включення. Багатофазові включення в розсолі можуть містити самостійні фази: газ, водорості (світло-жовтого і червоноуватого кольорів, розміром від перших мкм до 20 мкм), теригенний матеріал, дрібні анізотропні кристалики, рідкі вуглеводні (ВВ) (жовтого і червоноуватого кольорів, розміром від перших мкм до 70 мкм). Включення з рідкими ВВ розміщуються у вторинних або перенаповнених первинних включеннях седиментаційного галіту, які пересічені тріщинами (рис. 4).

Зразок DWK-07 характеризується наявністю газової фази в переважній більшості включень, однофазові включення трапляються в ньому по площинах

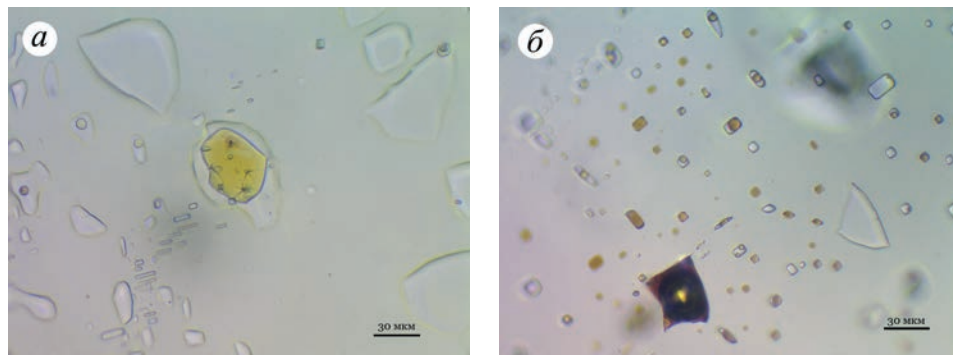


Рис. 4. Рідкі вуглеводні жовтого і бурого кольорів у вторинних флюїдних включеннях у галіті (зразок DWK-07)

спайності мінералу і в зонах окремих січних тріщин (рис. 5). У зразку DWK-09 включення не містять газової фази, як виняток вона є в окремих великих включеннях.

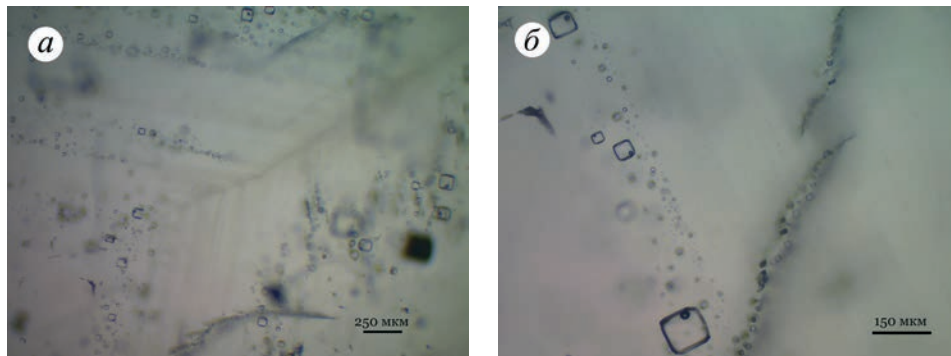


Рис. 5. Флюїдні включення в седиментаційному галіті (зразок DWK-07)

Тиск у включеннях близький до нормального атмосферного або вдесьте-ро збільшений щодо нього. Включення з підвищеним внутрішнім тиском розташовуються в перекристалізованому галіті. Форма включень у досліджуваному галіті кубічна, близька до кубічної чи неправильна. Вони наявні в зонах седиментаційних структур, хаотично у водяно-прозорому галіті, по площинах спайності мінералу та вздовж системи численних січних тріщин (рис. 6).

Діапазон температур гомогенізації газопо-рідких включень у зразках DWK-09 і DWK-07 становить 33,3–45,2 та 34,0–63,4 °C відповідно (табл. 1).

Хімічний склад розсолів первинних і вторинних включень представлений у табл. 2.

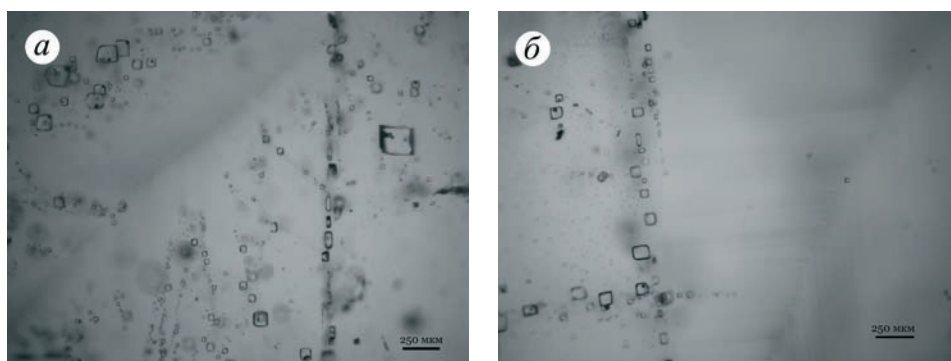


Рис. 6. Системи тріщин у седиментаційному галіті (зразок DWK-07)

Т а б л и ц я 1. Температура гомогенізації газопо-рідких включень у галіті за-падини Венкоу

Зразок	Температура гомогенізації ($T_{\text{гом}}$), °C	Максимальна температура гомогенізації (T_{max}), °C
DWK-09	33,3; 35,3; 39,3; 40,4; 40,4; 44,1; 44,8; 45,2	45,2
DWK-07	34,0; 38,7; 47,1; 51,2; 56,3; 57,5; 58,9; 63,1; 63,4	63,4

Т а б л и ц я 2. Хімічний склад розчинів флюїдних включень у галіті западини Венкоу басейну Давенкоу

Розмір включень, мкм	Вміст, г/л (у дужках середнє значення)			Характеристика флюїдних включень
	K ⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	
Зразок DWK-09 (S 22–50), глибина 924,1 м				
100	—*	—	120,0; 118,1 (119,1)	Однофазове рідке включення
120	56,2	80,5	124,6	Те саме
80**	33,6; 27,4; 31,2 (30,5)	40,0	—	« «
125**	25,6	—	58,4; 59,1 (58,8)	Двофазове (розсіл+сферичні клітини водоростей) (рис. 7)
130**	24,1	42,5	68,3, 79,2 (73,8)	Те саме
105**	—	38,2	71,0	« «
70**	—	—	61,3; 59,4 (60,4)	Однофазове рідке включення
120**	30,1	45,3	67,3; 70,9 (69,1)	Двофазове (розсіл+дрібні ксеногенні кристалики)
100	—	21,0; 16,0 (18,5)	2,5	Двофазове (розсіл+газ) включення
70	—	106,0	—	Однофазове рідке включення
80	—	107,8; 104,1 (106,0)	—	Те саме
175	52,1	55,7; 58,3 (57,0)	31,4; 35,2 (33,3)	Флюїдне включення з декількома кульками рідких ВВ
Зразок DWK-07 (S 22–52), глибина 935,3 м				
220	—	45,1; 43,6 (44,4)	—	Багатофазове (розсіл+газ+дрібні ксеногенні кристалики) включення
110**	32,8; 34,6 (33,7)	30,3	25,6; 30,1 (27,9)	Двофазове (розсіл+газ) включення
125**	32,1	35,1	32,8; 34,2 (33,5)	Те саме
200	24,1; 26,0 (25,1)	74,8	125,3; 116,2 (120,8)	Багатофазове (розсіл+газ+рідкі ВВ+дрібні ксеногенні кристалики) включення

Примітки: * вміст не визначався; ** первинні флюїдні включення.

Ізотопний склад сірки в ангідриті западини Венкоу коливається від +10,9 до +35,7 ‰ (CDT), а дані ізотопу кисню ангідриту – у діапазоні від +14,7 до +19,4 ‰ (табл. 3).

У нерозчинному залишку зразків глинистий матеріал відсутній. За даними XRD аналізу, нерозчинний у воді залишок галіту представлений мономінеральним, переважно жовновим, ангідритом (рис. 8).

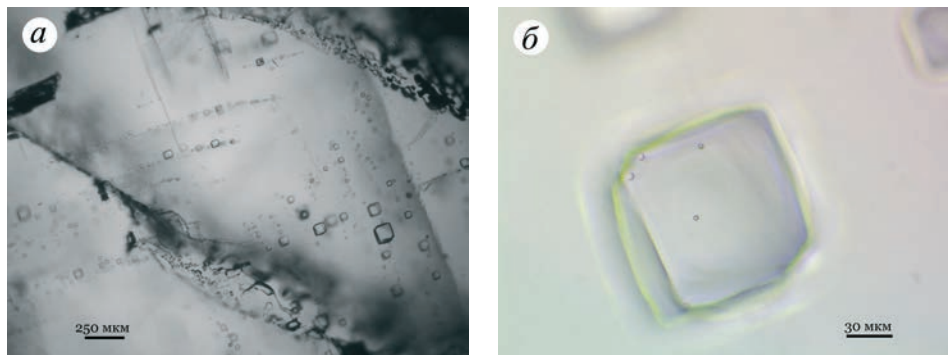


Рис. 7. Первинні флюїдні включення в зразку DWK-09, використані для проведення хімічного аналізу розсолів. На другому фото – фрагмент правої нижньої частини шевронового галіту, де зосереджені великі включення, що містять сферичні клітини водоростей

Таблиця 3. Ізотопний склад сірки ангідриту соленосної товщі западини Венкоу

Зразок	Літологія	Глибина, м	$\delta^{34}\text{S}$, ‰	$\delta^{18}\text{O}$, ‰
DWK-31	ангидрит	820,0	29,4	19,4
DWK-32	«	816,8	28,9	16,5
DWK-46	«	770,7	35,7	17,9
DWK-56	«	743,06	10,9	14,7

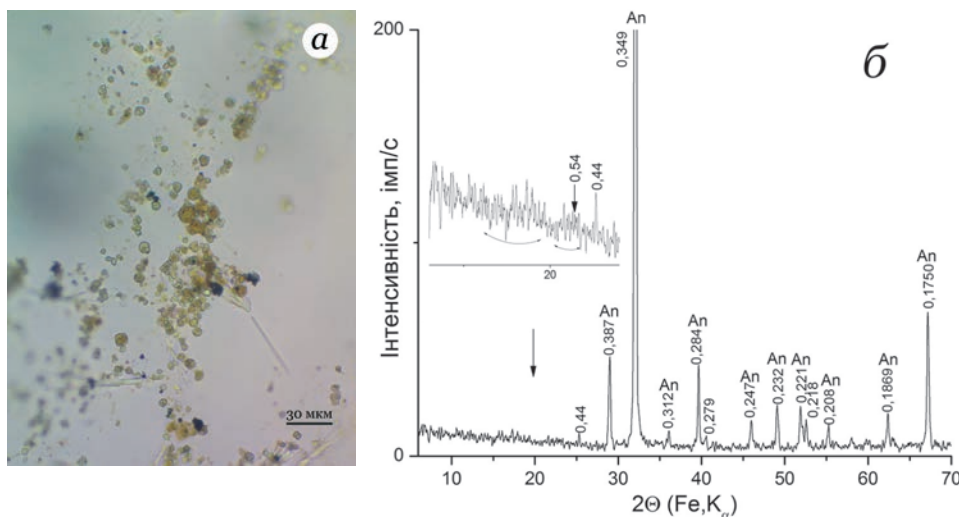


Рис. 8. Тверді включення в галіті та піки XRD аналізу зразка DWK-07:
а – органічна речовина в галіті; б – дифрактограма орієнтованих препаратів водонерозчинного залишку галіту

Інтерпретація результатів та дискусія. Вплив тектонічних та P – T факторів на соленосні відклади. У зв'язку із пересіченням седиментаційних текстур численними різнонаправленими тріщинами, візуально не завжди вдається розрізнити в них різні генетичні типи включень. Окремі тріщини добре

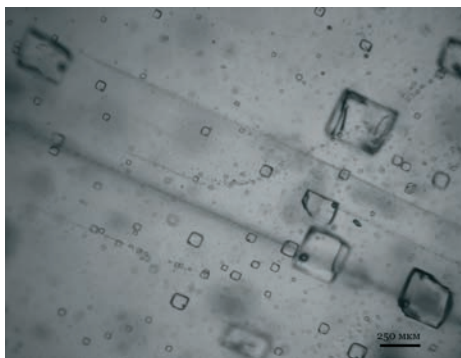


Рис. 9. Тріщини в галіті, що пересікають флюїдні включення (зразок DWK-07)

проявлені, проте інші – заліковані, через що єдиним надійним критерієм розрізнення типів включень є їхній хімічний склад (рис. 9). Системи тріщин виникли внаслідок тектонічної активності та були шляхами проникнення флюїдів (зокрема вуглеводневих) у кристали галіту, при цьому пересічені включення змінювали свій первісний хімічний склад. Перекристалізація галіту відбувалася за підвищеного тиску, який удесятеро перевищував нормальний атмосферний.

Встановлені шляхом вивчення включень строкаті P – T умови формування відкладів свідчать про неодноразовий вплив тектонічного чинника. У зразку DWK-09 газова фаза наявна лише в розгерметизованих включеннях і у включеннях з низькою концентрацією розсолів. Відмінність фазового складу включень у зразках DWK-09 і DWK-07 полягає в різній температурі прогріву відкладів на якомусь з етапів постседиментаційної історії відкладів. Температура прогріву нижнього горизонту (зразок DWK-07) становила близько 63 °C, а верхнього (зразок DWK-09), що залягає на 11,2 м вище, – приблизно 45 °C. Ми оперуємо максимальними значеннями, оскільки згідно з експериментальними дослідженнями вони є найбільш наближеними до істинної температури формування мінералу (Ковалевич, 1978; Acros & Ayora, 1997; Lowenstein & Brown, 1998).

Вплив тектонічного та P – T факторів на соленосні відклади зафіксований також у слідах переміщення великих флюїдних включень та роздробленості анізотропних кристалів у галіті (рис. 10).

Хімічний склад розчинів включень. У хімічному складі седиментаційних розсолів вміст калію, магнію і сульфату коливається в межах 27,6–32,9; 32,7–41,5; 30,7–66,6 г/л відповідно. Хімічний склад постседиментаційних розсолів характеризується значним коливанням вмісту головних іонів, що свідчить про неодноразовий процес перекристалізації відкладів. У соленосній товщі циркулювали розсоли такого складу: а) із різко підвищеним (відносно седиментаційних) вмістом калію, магнію і сульфату; б) із підвищеним вмістом калію, магнію та зниженим – сульфату; в) зі зниженим вмістом калію і підвищеним – магнію і сульфату; г) зі значно зниженою концентрацією всіх іонів. У складі розсолів окремих включень вміст магнію винятково високий (див. табл. 2).

Розсоли включень, у яких виявлена рідка вуглеводнева фаза, за співвідношенням іонів відрізняються від розсолів первинних включень і, зокрема,

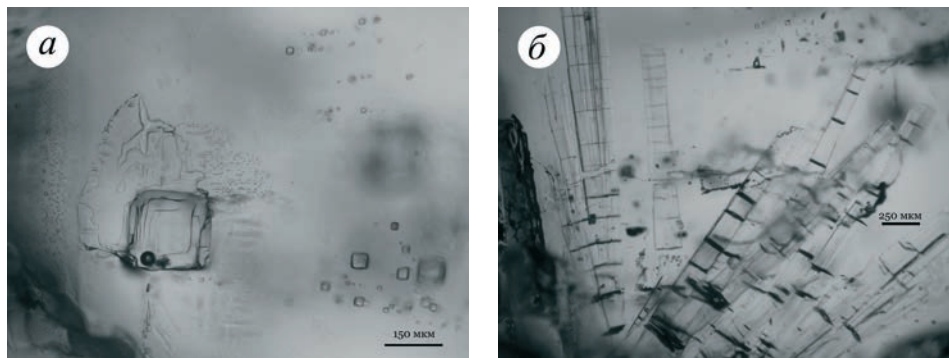


Рис. 10. Дія постседиментаційних факторів на соленосні відклади:
a – результат руху великого включення, що відбувався внаслідок дії термічного градієнта (зразок DWK-09); *б* – роздроблені кристали ангідриту внаслідок дії тектонічного чинника (зразок DWK-07)

від тих первинних включень, які містять клітини водоростей (див. табл. 2). Це спостереження є важливим з огляду на те, що подібні утворення у флюїдних включеннях у галіті приймаються або виключно за нафту або за клітини водоростей (Галамай та ін., 2021; Benison, 2019; Gibson & Benison, 2023). Їхня ідентифікація ускладнюється тим, що розмір краплин вуглеводнів може бути в діапазоні розмірності клітин водоростей, які не містять ознак структурування внутрішньої будови (рис. 11).

Соляний мінералогенез. Беручи до уваги мінеральний склад солей басейну Давенкоу і дані хімічного складу флюїдних включень у досліджуваному галіті, розсоли басейну можна схарактеризувати як розсоли Na-Mg-K-Cl-SO₄ типу сульфатно-магнієвого підтипу континентального або континентально-морського галогенезу (Станкевич и др., 1991).

Більш ніж удвічі знижений вміст сульфату в зразку DWK-7 пов'язаний із надходженням у басейн слабкомінералізованих вод, збагачених Ca(HCO₃)₂. Ненасичені води призводили до випадіння гіпсу чи глаубериту в сульфатному солеродному басейні. Такі процеси віддзеркалені у відповідній зміні хімічного складу розсолів первинних включень у галіті низки солеродних басейнів (Галамай та ін., 2024; Galamay et al., 2023). Враховуючи високий вміст калію в розсолах, що наближений до початку осадження сильвіну, можна очікувати на наявність полігалітової мінералізації завдяки новоутвореному гіпсу чи на його безпосереднє виокремлення із розсолів (Валяшко, 1962; Галамай та ін., 2024).

З соляних мінералів, крім галіту, у басейні Давенкоу встановлені: глауберит, тенардит, полігаліт, левейт, вантгофіт, астраханіт, кізерит, афтиталіт, лангбейніт. У літологічній колонці досліджуваної свердловини ХЗК-101 крім галіту, мірабіліту, глаубериту, не виявлено інших соляних мінералів, проте високий вміст калію, магнію та сульфату в розсолах первинних включень у галіті є показником того, що, крім галіту та сульфатів натрію і кальцію, у безпосередній близькості в басейні відбувалося випадіння полігаліту, сульфатів магнію (гексагідриту) і хлоридів калію (сильвіну), з яких на постседиментаційному етапі під дією підвищених температури і тиску утворювалося подібне розмаїття мінерального складу солей, яке спостерігається

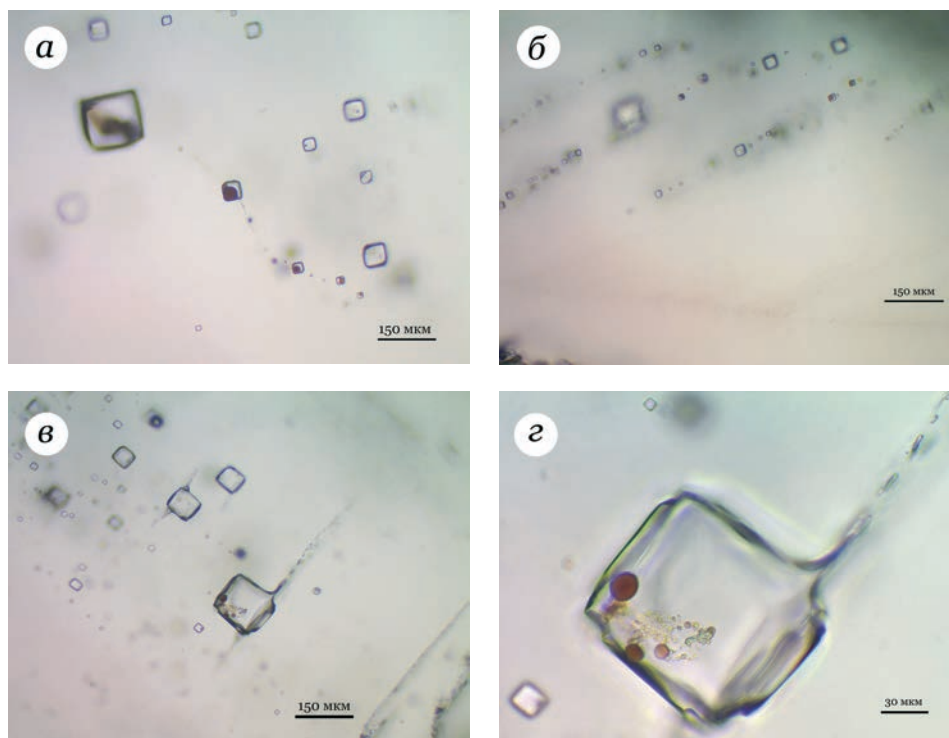


Рис. 11. Сферичні утворення малого розміру у флюїдних включеннях у галіті:
 а – рідкі вуглеводні розміром від 3 до 35 мкм бурого кольору в численних включеннях уздовж січної тріщини (зразок DWK-07); б – бурого кольору сферичні утворення розміром 3–12 мкм (рідкі вуглеводні або клітини водоростей?) у зоні седиментаційного галіту (зразок DWK-09); в, г – клітини водоростей розміром 2–20 мкм бурого і світло-жовтого кольорів (більші з них мають форму еліпса й інтенсивніше забарвлені) у великому перенаповненому включенні в седиментаційній структурі галіту (зразок DWK-09)

в калієносних центральних частинах западини Венкоу. Утворенню лангбейніту сприяли підвищені температура та тиск. Встановлені у включеннях розсоли з аномально високим вмістом магнію, очевидно, є залишковими розсолами (продуктами реакції) при утворенні лангбейніту за рахунок нестабільних седиментаційних гексагідриту та сильвіну (Ходькова, 1968). Ці розсоли мігрували в області менших тисків та по системах тріщин залишали межі калійних шарів.

З огляду на знаходження галіту в літологічній колонці свердловини ХЗК-101 та згідно з отриманими даними хімічного складу розсолів включень у галіті, межі як галітової, так і калійних фацій на наявних фаціальних мапах (див. рис. 2) слід переглянути.

Джерела солей. Мікропалеонтологічні та седиментологічні дані попередніх досліджень (Li, 1986; Ren et al., 2000; Wu & Ren, 2004; Zhu et al., 2015) і отримані нами дані хімічного складу седиментаційних розсолів допускають вплив морських трансгресій на континентальний галогенез басейну Давенкоу. У нормальних морських розсолах еоцену за вмісту калію 16,4 г/л вміст магнію становить 36,3 г/л, а сульфату – 12,5 г/л (Ayora et al., 1994). Досліджувані розсоли відрізняються від морських дещо зниженим вмістом

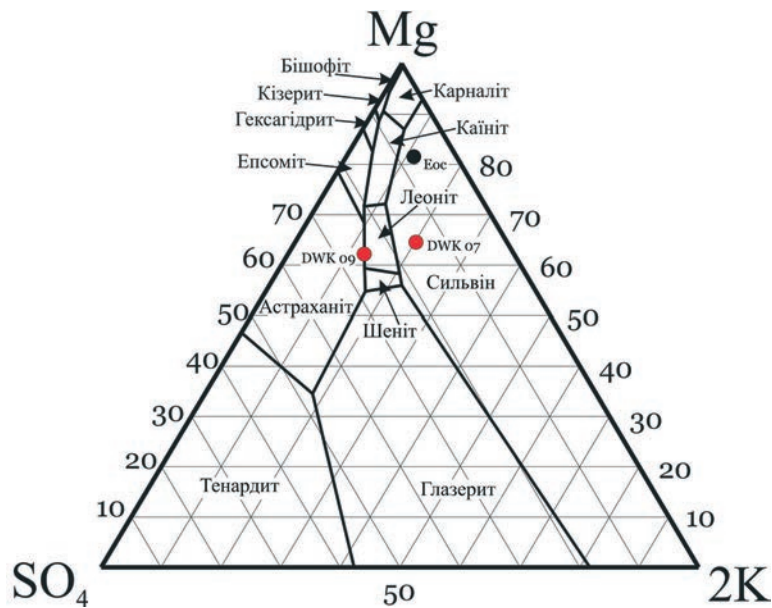


Рис. 12. Розташування точок складу розчинів включень у седиментаційному галіті западини Венкоу на діаграмі Єнеке системи $\text{Na-K-Mg-SO}_4\text{-Cl-H}_2\text{O}$ (Eugster et al., 1980). Еос – точка складу морських розсолів, згущених до осадження галіту (Ayora et al., 1994)

магнію і значно підвищеним вмістом сульфату. Через це на діаграмі $\text{Na-K-Mg-SO}_4\text{-Cl-H}_2\text{O}$ точки складу розсолів розміщуються нижче точки складу морської води еоцену (рис. 12).

Аналіз $\delta^{34}\text{S}$ та $\delta^{18}\text{O}$ ангідриту морських відкладів фанерозою та ізотопного складу розчиненого сульфату сучасних річкових вод досліджуваної території показує:

1. В ангідритах кембрію $\delta^{34}\text{S}$ найвищий і досягає $+35,5\text{ ‰}$, а в ангідритах пермі знижується до $+8,4\text{ ‰}$ (Claupool et al., 1980; Galamay et al., 2016). В еоценових морських евапоритах значення цього показника коливається в межах $+10,9\text{ ‰}$... $+22,4\text{ ‰}$ (Claupool et al., 1980; Paytan et al., 1998; Yao et al., 2019), у палеоценових сульфатах морського походження басейну Тарім, що на заході Китаю, $\delta^{34}\text{S}$ становить $+16,5\text{ ‰}$... $+17,9\text{ ‰}$ (Xu et al., 2020).

2. Мінімальне значення $\delta^{18}\text{O}$ ($+10\text{ ‰}$) зафіксоване в пермському ангідриті, а максимальне ($+17\text{ ‰}$) – у девонських карбонатах. У кембрійському та третинному ангідриті цей показник коливався від $+10,7$ до $+15,7\text{ ‰}$ та від $+10,8$ до $+14,1\text{ ‰}$ відповідно (Claupool et al., 1980).

3. Ізотопний склад розчиненого сульфату в сучасній річці Хуанхе в Північному Китаї такий: $\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4}$ становить $+7,9\text{ ‰}$... $+12,5\text{ ‰}$, а $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ – $+4,8\text{ ‰}$... $+8,4\text{ ‰}$ (Zhang et al., 2013).

Значення $\delta^{34}\text{S}$ і $\delta^{18}\text{O}$ морського ангідриту еоцену (від $+10,9$ до $+22,4\text{ ‰}$ і від $+10,8$ до $+14,1\text{ ‰}$ відповідно) у межах значень цих параметрів для ангідриту басейну ($+10,9\text{ ‰}$... $+35,7\text{ ‰}$ і $+14,7\text{ ‰}$... $+19,4\text{ ‰}$ відповідно).

Дані дослідження нерозчинного у воді залишку кам'яної солі показують, що процеси сульфат-редукції під час формування галіту нижньої частини розрізу свердловини ХЗК-101 не були фактором збагачення важкими ізотопами

сірки і кисню ангідриту в басейні, адже за наявності достатньої кількості органічної речовини (див. рис. 8, а) не виявлено ознак піритового мінерало-генезу. Це вказує, що середовище осаду характеризувалося кислою реакцією та високими значеннями окисно-відновного потенціалу, що не сприяло розвитку анаеробних мікроорганізмів, якими є більшість сульфат-редуючих бактерій. Присутність на дифрактограмі (див. рис. 8, б) слабо вираженого гало в області $20-22^\circ 2\Theta$ вказує на сліди розсіяної органічної речовини (ROR), з максимумом із d 0,54 нм, що наближене до гало сапропелевої складової ROR. Гало в області $15-20^\circ 2\Theta$ може характеризувати присутність у пробах домішки невикристалізованих окислів чи гідроокислів заліза.

На основі отриманих результатів ізотопних і термобарогеохімічних досліджень можна стверджувати, що основним джерелом сульфату в басейні були кембрійські та ордовіцькі гіпси, які зазнавали ерозії поверхневими або морськими водами. Ці давні евапорити поширені в довколишніх горах І-Мен (Liu et al., 2003; Xiao et al., 2010). Змішуючись із легшим сульфатом морської чи річкової води, сульфат вилуговування мав проміжний, більш обтяжений (щодо морського чи річкового) ізотопний склад сірки.

Висновки:

1. Досліджено генетичні типи включень у галіті і хімічний склад їхніх розсолів. У хімічному складі седиментаційних розсолів вміст калію, магнію і сульфату коливається в межах 27,6–32,9; 41,5–32,7; 66,6–30,7 г/л відповідно. Більш ніж удвічі знижений вміст сульфату у одному із зразків пов'язаний із надходженням у басейн слабкомінералізованих вод, збагачених $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, що призводило до випадіння гіпсу чи глаубериту. Беручи до уваги високий вміст калію в розсолах, що наближений до початку осадження сильвіну, можна очікувати на знаходження у відкладах полігалітової (завдяки новоутвореному гіпсу) мінералізації.

2. Хімічний склад постседиментаційних розсолів характеризується значним коливанням вмісту головних іонів, що свідчить про неодноразовий процес перекристалізації відкладів. У соленосній товщі циркулювали розсоли такого складу: а) із різко підвищеним (відносно седиментаційних) вмістом калію, магнію і сульфату; б) із підвищеним вмістом калію, магнію та зниженим – сульфату; в) зі зниженим вмістом калію і підвищеним – магнію і сульфату; г) зі значно зниженою концентрацією всіх іонів. Отже, у безпосередній близькості до локалізації досліджуваної свердловини ХЗК-101 слід очікувати виявлення не лише полігаліту, але й також кізериту, лангбейніту та інших соляних мінералів у соленосних відкладах. Утворенню лангбейніту сприяли підвищені температура та тиск. Встановлені розсоли з аномально високим вмістом магнію, очевидно, є залишковими розсолами (продуктами реакції) при утворенні лангбейніту за рахунок нестабільних седиментаційних гексагідриту та сильвіну.

3. З огляду на знаходження галіту в літологічній колонії свердловини ХЗК-101 та згідно з отриманими даними хімічного складу розсолів включень у галіті, межі як галітової, так і калійних фацій на наявних фаціальних мапах слід переглянути.

4. Дослідження фазового складу флюїдних включень показало, що соленосні товщі прогрівалися на постседиментаційному етапі до температури

близько 45 і 63 °С. Перекристалізація галіту відбувалася за підвищеного тиску, який удесятеро перевищував нормальний атмосферний.

5. Отримані дані хімічного складу седиментаційних розсолів і значення $\delta^{34}\text{S}$ і $\delta^{18}\text{O}$ ангідриту не заперечують впливу морських трансгресій на континентальний галогенез досліджуваного басейну. Основним джерелом сульфату в басейні були давні евапорити в горах І-Мен провінції Шаньдун, що зазнавали ерозії.

Валяшко, М. Г. (1962). *Закономерности формирования месторождений солей*. Москва: МГУ.

Галамай, А. Р., Максимук, С. В., & Сидор, Д. В. (2021). Геохімічні особливості впливу нафтогазових покладів на покриваючі солі Карпатської нафтогазоносною провінції. У *Надрокористування в Україні. Перспективи інвестування: Міжнародна науково-практична конференція (1–5 листопада 2021 р.)* (с. 100–105). Львів.

Галамай, А. Р., Садовий, Ю. В., Meng, F., & Сидор, Д. (2024). Фізико-хімічні умови формування полігаліту північно-західної частини басейну Кайдам, КНР. *Мінералогічний збірник*, 74, 94–108. <https://doi.org/10.30970/min.74.08>

Ковалевич, В. М. (1973). *Физико-химические условия формирования солей Стебниковского калийного месторождения*. Киев: Наукова думка.

Петриченко, О. Й. (1973). *Методи дослідження включень у мінералах галогенних порід*. Київ: Наукова думка.

Станкевич, Е. Ф., Баталин, Ю. В., & Чайкин, В. Г. (1991). Об отличиях морских и континентальных галогенных отложений. В *Проблемы морского и континентального галогенеза* (с. 23–30). Новосибирск: Наука.

Ходькова, С. В. (1968). Лангбейнит Передкарпаття и его парагенезисы. *Литология и полезные ископаемые*, 6, 73–85.

Acros, D., & Ayora, C. (1997). The use of fluid inclusions in halite as environmental thermometer: an experimental study. In M. C. Boiron & J. Pironon (Eds.), *XIV ECROFI: proceedings of the XIVth European Current Research on Fluid Inclusions, Nancy, France, July 1–4, 1997* (pp. 10–11). CNRS-CREGU.

Ayora, C., Garcia-Veigas, J., & Pueyo, J. J. (1994). The chemical and hydrological evolution of an ancient potash-forming evaporite basin as constrained by mineral sequence, fluid inclusion composition, and numerical simulation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(16), 3379–3394. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90093-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90093-0)

Benison, K. C. (2019). How to search for life in Martian chemical sediments and their fluid and solid inclusions using petrographic and spectroscopic methods. *Frontiers in Environmental Science*, 7, 108. <https://doi.org/10.3389/fenvs.2019.00108>

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. *Chemical Geology*, 28, 199–260. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(80\)90047-9](https://doi.org/10.1016/0009-2541(80)90047-9)

Doebelin, N., & Kleeberg, R. (2015). Profex: a graphical user interface for the Rietveld refinement program BGMN. *Journal of Applied Crystallography*, 48, 1573–1580. <https://doi.org/10.1107/S1600576715014685>

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(9), 1335–1347. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(80\)90093-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(80)90093-9)

Galamay, A. R., Bukowski, K., Sydor, D. V., & Meng, F. (2020). The ultramicrochemical analyses (UMCA) of fluid inclusions in halite and experimental research to improve the accuracy of measurement. *Minerals*, 10(9), 823. <https://doi.org/10.3390/min10090823>

Galamay, A. R., Karakaya, M. Ç., Bukowski, K., Karakaya, N., & Yaremchuk, Y. (2023). Geochemistry of brine and paleoclimate reconstruction during sedimentation of

- Messinian salt in the Tuz Gölü Basin (Türkiye): Insights from the study of fluid inclusions. *Minerals*, 13(2), 171. <https://doi.org/10.3390/min13020171>
- Galamay, A. R., Meng, F., Bukowski, K., Ni, P., Shanina, S. N., & Ignatovich, O. O. (2016). The sulphur and oxygen isotopic composition of anhydrite from the Upper Pechora Basin (Russia): new data in the context of the evolution of the sulphur isotopic record of Permian evaporites. *Geological Quarterly*, 60(4), 990–999. <https://doi.org/10.7306/gq.1309>
- Gibson, M. E., & Benison, K. C. (2023). It's a trap!: Modern and ancient halite as Lagerstätten. *Journal of Sedimentary Research*, 93(9), 642–655. <https://doi.org/10.2110/jsr.2022.110>
- Halas, S., & Szaran, J. (1999). Low-temperature thermal decomposition of sulfates to SO₂ for on-line ³⁴S/³²S analysis. *Analytical Chemistry*, 71(15), 3254–3257. <https://doi.org/10.1021/ac9900174>
- Li, M. H. (1986). Paleoecological analysis of the early Tertiary oil-bearing sedimentary formation in the Dongpu depression, North China Diwa Region. *Geotectonica Metallogenia*, 10, 159–168. [in Chinese with English abstract]
- Liu, M. W., Song, W. Q., Xu, J. Q., Zhang, Y. J., & Xu, L. J. (2003). Geological characteristics of Cambrian gypsum deposit in Longquan of Yiyuan County. *Geology of Shandong*, 19(1), 39–42. [in Chinese with English abstract]
- Lowenstein, T. K., Li, J. & Brown, C. B. (1998). Paleotemperatures from fluid inclusions in halite: method verification and a 100,000 year paleotemperature record, Death Valley, CA. *Chemical Geology*, 150(3–4), 223–245. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00061-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00061-8)
- Meng, F., Galamay, A. R., Ni, P., Ahsan, N., & Rehman, S. U. (2020). Composition of middle-late Eocene salt lakes in the Jintan Basin of eastern China: Evidence of marine transgressions. *Marine and Petroleum Geology*, 122, Article 104644. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2020.104644>
- Meng, F., Galamay, A. R., Ni, P., Yang, C.-H., Li, Y. P., & Zhuo, Q. G. (2014). The major composition of a middle-late Eocene salt lake in the Yuning depression of Jiangnan Basin of Middle China based on analyses of fluid inclusions in halite. *Journal of Asian Earth Sciences*, 85, 97–105. <https://doi.org/10.1016/j.jseaes.2014.01.024>
- Paytan, A., Kastner, M., Campbell, D., & Thiemens, M. H. (1998). Sulfur isotopic composition of Cenozoic seawater sulfate. *Science*, 282(5393), 1459–1462. <https://doi.org/10.1126/science.282.5393.1459>
- Ren, L. Y., Lin, G. F., Zhao, Z. Q., & Wang, X. W. (2000). Early Tertiary marine transgression in Dongpu depression. *Acta Palaeontologica Sin.*, 39, 553–557. [in Chinese with English abstract]
- Song, S. W. (2010). Rock salt mining and securite study of Tai'an Dawenkou Basin. *Geology of Chemical Minerals*, 32(3), 177–185. [in Chinese with English abstract]
- Wang, Z. J., Li, Q., & Li, Z. C. (2003). Potentiality evaluation of gypsum resource in Dawenkou Basin in Tai'an City and suggestion on ore need predication and exploration. *Land and Resources in Shangdong Province*, 19(5), 23–25. [in Chinese with English abstract]
- Wu, T., & Ren, L. Y. (2004). The tertiary seaway and new reservoir probe in Dongpu depression as well as its surrounded basins. *Acta Palaeontologica Sin.*, 43, 147–154. [in Chinese with English abstract]
- Xiao, B. J., Liu, A. T., Zhang, Y. Y., & Dong, W. H. (2010). Geological characteristics of Xiaotun Gypsum deposits in Zhangfanxiang of Zaozhuang City in Shandong Province. *Land and Resources in Shangdong Province*, 26(5), 12–15. [in Chinese with English abstract]
- Xu, Y., Cao, Y., Liu, C., Zhang, H., & Nie, X. (2020). The history of transgressions during the Late Paleocene-Early Eocene in the Kuqa Depression, Tarim Basin: Constraints from C-O-S-Sr isotopic geochemistry. *Minerals*, 10(9), 834. <https://doi.org/10.3390/min10090834>

- Yao, W., Wortmann, U. G., & Paytan, A. (2019). Sulfur isotopes – Use for stratigraphy during times of rapid perturbations. In M. Montenari (Ed.), *Stratigraphy & Timescales: Vol. 4. Case Studies in Isotope Stratigraphy* (Ch. 1, pp. 1–33). <https://doi.org/10.1016/bs.sats.2019.08.004>
- Zhang, D., Huang, X. Y., & Li, C. J. (2013). Sources of riverine sulfate in Yellow River and its tributaries determined by sulfur and oxygen isotopes. *Advances In Water Science*, 24(3), 418–426. [in Chinese with English abstract]
- Zhu, M. (2015). Study on the origin of salt deposit in Dawenkou Basin in Shandong Province. *Land and Resources in Shangdong Province*, 31(1), 27–30. [in Chinese with English abstract]

Стаття надійшла:
28.02.2025 р.

Anatoliy GALAMAY¹, Fanwei MENG², Daria SYDOR¹

¹ Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals,
of National Academy of Sciences of Ukraine,
e-mail: galamaytolik@ukr.net

² China University of Mining and Technology (CUMT),
Xuzhou, Jiangsu Province, China,
e-mail: fwmeng@isl.ac.cn

THE CHEMICAL COMPOSITION OF FLUID INCLUSIONS BRINE IN HALITE OF EVAPORITE DEPOSITS IN WENKOU DEPRESSION (PRC) IN THE CONTEXT OF SALT MINERALOGENESIS

The chemical composition of brines of fluid inclusions of different genesis has established the peculiarities of mineralogenesis of the Wenkou Depression of the Dawenkou Basin. The content of K^+ , Mg^{2+} and SO_4^{2-} in sedimentary brines ranged from 27.6 to 32.9, 41.5 to 32.7, and 66.6 to 33.3 g/l, respectively. The obtained data on the chemical composition of sedimentary brines and the values of $\delta^{34}S$ (+10.9...+35.7 ‰) and $\delta^{18}O$ (+14.7...+19.4 ‰) of anhydrite do not exclude the influence of marine transgressions on the continental halogenation of the Dawenkou Basin. The main source of sulfate in the Basin was ancient evaporites in the Yi-Meng Mountains of Shandong Province, which were eroded by surface waters. At the post-sedimentation stage, the salt strata were heated to temperatures of about 45 and 63 °C. Halite recrystallization occurred at elevated pressure, which was tens of times higher than normal atmospheric pressure.

Weakly mineralized waters enriched in $Ca(HCO_3)_2$, which entered the basin, led to the precipitation of gypsum or glauberite. Taking into account the high potassium content in the brines, which is close to the beginning of sylvite deposition, one can expect polyhalite (due to newly formed gypsum) mineralization to be found in the sediments.

The chemical composition of post-sedimentation brines is characterized by a wide fluctuation in the content of the main ions. In the salt-bearing stratum, brines of various compositions circulated: a) with a sharply increased (relative to the sedimentary) content of potassium, magnesium and sulfate; b) with an increased content of potassium, magnesium and a reduced content of sulfate; c) with a reduced content of potassium and an increased content of magnesium and sulfate; d) with a significantly reduced concentration of all ions.

In the XZK-101 well under investigation, no other salt minerals were found except halite, mirabilite, and glauberite. However, according to the data from the study of the chemical composition of brine inclusions in halite, in the immediate vicinity of its location

in the Wenkou Depression, one should expect the detection of kieserite, langbeinite, and other salt minerals in salt deposits. The formation of langbeinite was facilitated by elevated temperatures and pressure. The brines found with an abnormally high magnesium content are apparently residual brines (reaction products) during the formation of langbeinite due to unstable sedimentary hexahydrate and sylvite.

According to the obtained data on the chemical composition of brines of inclusions in halite, the boundaries of both the halite and potassic facies on the existing facies maps of the basin are subject to revision.

Keywords: fluid inclusions, halite, brines, homogenization temperature, salt strata.