

SKŁAD CHEMICZNY BADEŃSKICH SOLANEK Z PIERWOTNYCH CIEKŁYCH INKLUZJI W HALICIE, BASEN ZAKARPACKI (UKRAINA)

Chemical composition of Badenian brines from primary fluid inclusions in halite (Transcarpathian Basin, Ukraine)

Anatolyi R. GALAMAY¹ & Krzysztof BUKOWSKI²

¹*Instytut Geologii i Geochemii Narodowej Akademii Nauk Ukrainy;
ul. Naukowa 3a, 79-060 Lwów, Ukraina; e-mail: halamay.an@rambler.ru*

²*AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska;
al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; e-mail: buk@agh.edu.pl*

Treść: W strukturach wzrostowych halitu typu szewron w basenie zakarpackim (Ukraina) stwierdzono występowanie pierwotnych inkluzji, które mogą być pomocne przy określeniu składu chemicznego solanek badeńskiego basenu ewaporatowego. Ciekłe inkluzje występujące w sedimentacyjnym halicie badane były metodą analizy ultramikrochemicznej. Koncentracja solanek zakarpackiego basenu była wysoka – zbliżona do średniego etapu sedimentacji halitu. Zawartość jonów: K^+ zawierała się w przedziale 10.6–17.6 g/l, Mg^{2+} w zakresie 31.4–58.3 g/l, a SO_4^{2-} w przedziale 22.4–39.0 g/l. Na podstawie badań składu chemicznego głównych jonów stwierdzono, że solanki basenu zakarpackiego były nasycone względem halitu i podobne do solanek z innych badeńskich basenów.

Słowa kluczowe: ciekłe inkluzje, halit, ewaporaty, baden, basen zakarpacki, Paratetyda

Abstract: The primary fluid inclusions, which may be helpful in determining the chemical composition of brines in the Badenian evaporite basin, were found in the chevron halite crystals from the Transcarpathian Basin (Ukraine). Fluid inclusions in sedimentary halite were examined with the use of ultra-microchemical analysis. Concentration of brines was high – close to the middle stage of halite sedimentation. The content of ions: K^+ ranged from 10.6 g/l to 17.6 g/l, Mg^{2+} from 31.4 g/l to 58.3 g/l, and SO_4^{2-} from 22.4 g/l to 39.0 g/l. Based on the chemical composition of major ions it was concluded that the brine from the Transcarpathian basin was saturated (to the stage of halite crystallization) and was similar to the Badenian brines from other basins.

Key words: fluid inclusions, halite, evaporites, Badenian, Transcarpathian Basin, Paratethys

WSTĘP

Badeńskie osady solonośne w rejonie karpackim znane są z zapadliska przedkarpackiego, a także z rejonów położonych wewnątrz łuku Karpat: wschodniej Słowacji, rumuńskiej oraz ukraińskiej części Zakarpacia (Chruszczow 1980, Korenevskii *et al.* 1977, Garllicki 1979, Sonnenfeld 1997, Bukowski *et al.* 2007). Na obszarach tych w badanie istniał jednorodny system morskich basenów (Paratetyda Centralna), w których dochodziło do akumulacji ewaporatów. Morską genezę tych osadów potwierdzają dane na temat ich budowy geologicznej, paleogeografii, mineralogii i geochemii (zob. Peryt 2006 wraz z literaturą).

Rekonstrukcją składu wód tych basenów na podstawie badań ciekłych inkluzji zajmowali się m.in.: Petrichenko (1988), Kovalevich (1990), Poberezhsky (1991), Shaidetska (1997), Veigas *et al.* (1997), Galamay (2001), Lowenstein *et al.* (2001, 2003); Horita *et al.* (2002) oraz Cendón *et al.* (2004).

W ostatnich latach w literaturze rozgorzała dyskusja na temat poprawności interpretacji wyników badań, które zostały uzyskane w trakcie badań inkluzji w halicie. W szczególności w niektórych pracach (Zimmermann 2000, Horita *et al.* 2002, Galamay *et al.* 2004) nie uwzględniono wcześniej otrzymanych danych dotyczących składu solanek z basenu Zakarpacia (Shaidetska 1997, Kityk *et al.* 1983). Przyczyną zakwestionowania tych wyników jest fakt, że rekonstrukcja składu pierwotnych solanek może być oparta jedynie na badaniach pierwotnych inkluzji, co nie zawsze jest możliwe. Postsedymentacyjna rekrytalizacja halitu często odciska swoje piętno na pierwotnych strukturach sedymentacyjnych, utrudniając właściwy wybór inkluzji do badań, oraz jest przyczyną błędów w określaniu ich genezy (Hardie 1996, Kovalevych & Hauber 2000, Kovalevich *et al.* 2002, Galamay *et al.* 2004, Kovalevych *et al.* 2005). Wyniki analiz inkluzji w halicie pochodzącym z tego rejonu są bardzo trudne do interpretacji z powodu intensywnej transformacji postsedymentacyjnej w wyniku przegrzania soli (pojawienie się w inkluzjach fazy gazowej) oraz halo-tektoniki. Uważa się, że wpływ procesów postsedymentacyjnych na złoża soli doprowadził do zmiany składu chemicznego roztworów w inkluzjach pierwotnych w halicie.

Obecnie prowadzone badania inkluzji w halicie pochodzącym z basenu zakarpackiego mają trzy podstawowe cele:

- 1) określenie pierwotnych inkluzji w halicie, oznaczenie składu chemicznego solanek w tych inkluzjach i ewentualnie stwierdzenie wpływu postsedymentacyjnych przemian wywołanych, przegrzaniem osadu, plastycznymi deformacjami soli, rekrytalizacją itp.;
- 2) określenie parametrów fizyczno-chemicznych środowiska sedymentacji oraz warunków krystalizacji halitu na dnie basenu;
- 3) potwierdzenie lub wykluczenie istotnego wpływu czynników lokalnych na skład chemiczny sedymentacyjnych solanek basenu zakarpackiego oraz innych basenów rejonu karpackiego.

ZARYS BUDOWY GEOLOGICZNEJ OBSZARU BADAŃ

Basen zakarpacki jest zlokalizowany na granicy Karpat oraz basenu panońskiego (granice tych struktur wyznaczają głębokie rozłamy). Od basenu wschodniosłowackiego i tran-

sylwańskiego zakarpacki basen solonośny był oddzielony regionalnymi poprzecznymi wyniesieniami mezozoicznego podłoża, które w czasie osadzania się soli tworzyły swoiste bariery rozdzielające poszczególne baseny i utrudniające wymianę wód. W obrębie basenu zakarpackiego w rejonie miasta Khust (Хуст) występuje poprzeczny rozłam dzielący basen zakarpacki na depresję Solotvyno (Солотвино, Sołotwino) i depresję Mukachevo (Мукачеве, Mukaczewo) (Fig. 1, 2). W wyniku przemieszczania się dyslokacji Khust w niektórych momentach istniały dwa subbaseny: Solotvyno i Zaluzzhzia (Залузя, Załuże). Na tektoniczną izolację tych subbasenów wskazuje rozkład facji i odmienne cechy strukturalne osadów neogenu w tym rejonie (Kityk *et al.* 1983).

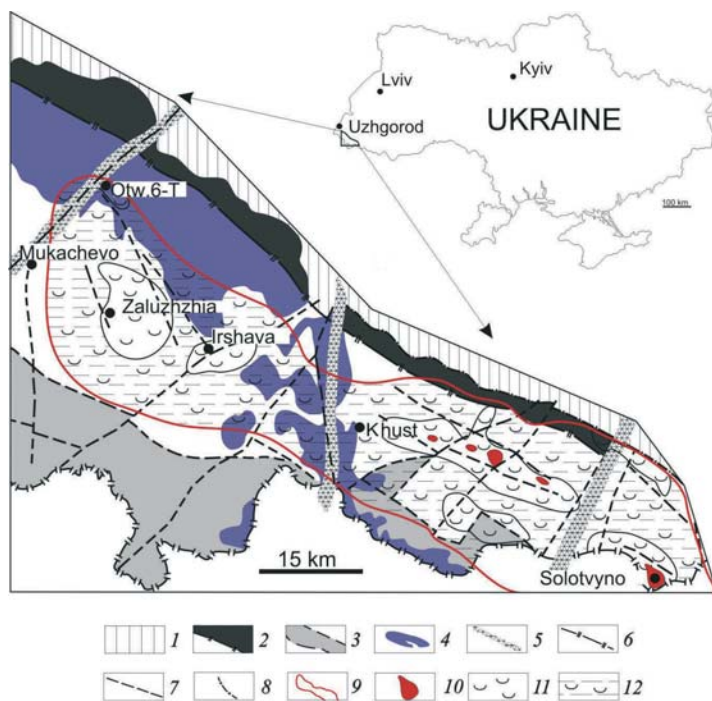


Fig. 1. Tektoniczny schemat niecki zakarpackiej i rozmieszczenie na nim solonych i terygeniczo-solnych osadów (Kityk *et al.* 1983): 1 – Karpaty fliszowe, 2 – północna strefa zakarpackiego głębokiego rozłamu, 3 – południowa przypannońska strefa głębokiego rozłamu, 4 – wulkaniczny Grzbiet Wyhorlacko-Gutyński (pliocen-plejstocen), 5 – poprzeczne rozłamy I rzędu (transkarpackie), 6 – południowopieniński rozłam, 7 – rozłamy II rzędu, 8 – północno-wschodnia granica neogeńskich molas w depresji Solotvyno, 9 – zasięg rozprzestrzenienia badieńskiej formacji solonośnej, 10 – wysady solne, 11 – seria solna, 12 – terygeniczo-solny kompleks

Fig. 1. The main tectonic units of the Transcarpathian Trough and the distribution of salt and terrigenous-salt deposits (Kityk *et al.* 1983): 1 – Carpathians, 2 – the Northern zone of Transcarpathian deep dislocation, 3 – the Southern near Pannonian zone deep dislocation, 4 – volcanic ridge Vihorlat-Gutin Area (Pliocene-Pleistocene), 5 – 1st order transverse dislocations (transcarpathians), 6 – Southern Pieniny Klippen Belt, 7 – 2nd order dislocations, 8 – North-Eastern border of the Neogene molasses in Solotvyno Depression, 9 – Distribution of Badenian salt-bearing formation, 10 – salt domes, 11 – salt series, 12 – terrigenous-salt complex

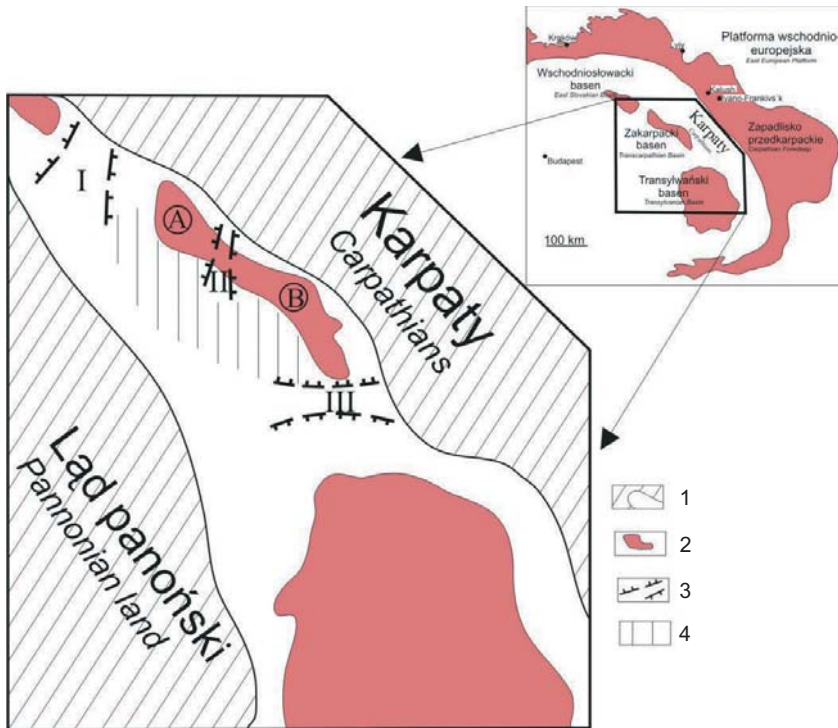


Fig. 2. Paleogeograficzny schemat wewnątrzkarpackich basenów solonośnych (Kityk *et al.* 1983, uproszczony): 1 – granica lądów i basenów sedymentacyjnych, 2 – współczesne kontury basenów solonośnych (A – subbasen załuski, B – subbasen sołotwiński), 3 – prawdopodobne bariery rozdzielające (I – użhorodzka, II – chustska, III – rodnieńska); 4 – przypuszczalny zasięg lądu na południu i zachodzie zakarpackiego basenu solonośnego

Fig. 2. Palaeogeographic reconstruction of the inner-Carpathian salt basins (Kityk *et al.* 1983, simplified): 1 – borders of land and sedimentary basins; 2 – the contemporary contours of salt basins (A – Zaluzhzhia subbasin, B – Solotvyno subbasin), 3 – presumably barriers (I – Uzhhorod, II – Khust, III – Rodniensk); presumably distribution of land on the South and West of the Transcarpathian salt basin

Sól kamienna rejonu Zakarpacia występuje tylko w badeńskiej formacji solonośnej. Tworzyły się wówczas osady warstw tereblińskich złożone głównie z ewaporatów w różnym stopniu zanieczyszczonych materiałem terygenicznym. Warstwy tereblińskie dzielą się na: dolne (terygeniczo-anhydrytowo-gipsowe) i górne (solonośne). Dolną serię tworzą ciemnoszare anhydryty z wkładkami iłowców, mułowców i piaskowców, a czasami także gipsów, tufów, tufitów, margli oraz wapieni. Miąższość tej serii zmienia się od kilku metrów do maksymalnie 220 m. Górna seria (górnoterblińska) składa się z soli kamiennej z przewarstwieniami szarych iłów i mułowców, czasami piaskowców. Obecnie stwierdzona miąższość tej serii waha się od kilku metrów do maksymalnie 1400 metrów (choć można przypuszczać, że pierwotnie nie przekraczała 600 metrów). Największą miąższość osadów solonośnych stwierdzono w osiowej, południowo-wschodniej części basenu zakarpackiego (Korenevskii *et al.* 1977).

Warstwy tereblińskie w ukraińskiej części basenu podścielają osady warstw z Noveho Sela, a przykrywają osady warstw z Solotvyna. W depresji Solotvyno aktywnie występuje tektonika solna i szeroko rozwijały się wysady (diapiry) solne (zob. Fig. 6) (Czapowski *et al.* 2009). W depresji Mukachevo (Fig. 1) nie stwierdzono wysadów solnych przebijających skały nadkładu, jedynie w pobliżu miasta Irshava (Іршава, Irszawa) i Zaluzhzhia stwierdzono (Kityk *et al.* 1983) istnienie dwóch podniesionych kopułowatych struktur (poduszek solnych).

CHARAKTERYSTYKA INKLUZJI Z BASENU ZAKARPACKIEGO

Do badań wykorzystano próbki soli kamiennej z wysadowego złoża soli Solotvyno (depresja Solotvyno) oraz próbki pochodzące z rdzeni otworu Mukachevo 6-T (około 16 km na NE od Mukachevo). W otworze tym w interwale 1047–1318 m nawiercono badeńskie sole kamienne (Fig. 1).

Z kopalni nr 9 wysadu Solotvyno pobrano 15 próbek halitu, w których stwierdzono występowanie pierwotnych struktur sedimentacyjnych. Próbki (nr 15–30) zostały pobrane na odcinku 3.6 m z różnych typów litologicznych soli (Fig. 3, Tab. 1). Dodatkowo jedną próbkę halitu o zonalnej strukturze pobrano z kopalni nr 8 oraz jedną próbkę halitu pobrano z rdzenia soli z otworu 6-T.

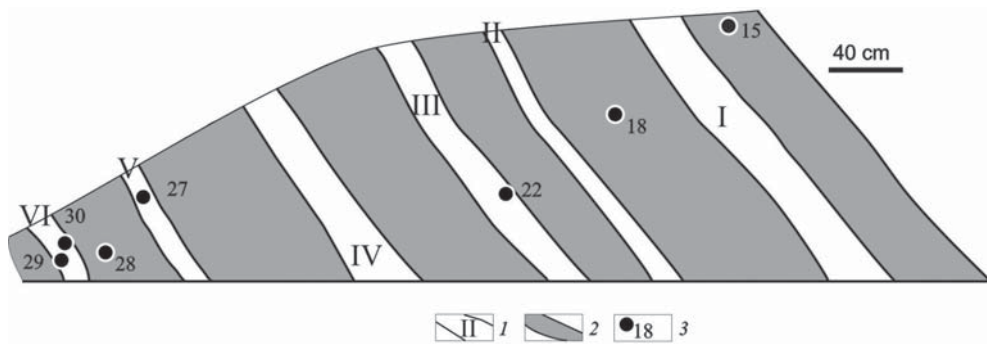


Fig. 3. Fragment budowy warstw solnych w przekroju wschodniego chodnika transportowego nr 1 około 20 m od początku, Solotvyno, kopalnia nr 9: 1 – biała sól kamienna gatunku „extra”, numeracja warstw zgodnie z kolejnością ich zalegania, 2 – szara niestandardowa sól, 3 – numery próbek

Fig. 3. Cross-section of the Eastern transportation heading (no. 1) with salt layers, ca. 20 meters from the beginning, Solotvyno, mine no. 9: 1 – white rock salt “extra” grade, numbering of layers in the order of their arrangement, 2 – grey salt (not qualified), 3 – samples

Struktury szewronowe (Fig. 4) w badanych próbkach osiągają powierzchnię zarysu kryształów lub mogą być rozmieszczone w centralnej części kryształu w obrębie przezroczystego halitu. Każdy rytm (lub mikorytm) składa się tu z warstewki zawierającej inkluzje oraz warstewki czystego halitu.

Tabela (Table) 1

Charakterystyka badanych próbek halitu: A – zonalność nierytmiczna; B – zonalność rytmiczna; C – oddzielne fragmenty rytmicznej zonalności; D – zonalność mikrorytmiczna

Characteristics of the halite samples: A – zoned fabric without rhythms; B – zoned fabric with rhythms; C – the separate fragments of zoned fabric with rhythms; D – zoned fabric with micro-rhythms

Nr próbki <i>Samples</i>	Charakterystyka soli kamiennej <i>Characteristics of rock salt</i>	Typ struktury halitu <i>Type of halite structure</i>	Szerokość [μm] rytmów (B) i stref z mikrorytmami (C) <i>Width of rhythms (B) and zones of micro-rhythms (C)</i>
Solotvyno, kopalnia nr 8 <i>Solotvyno, mine no. 8</i>			
3	Sól z gatunku „extra” z wydłużonymi kryształami halitu	relikty „łódeczek” (hopper)	–
Solotvyno, kopalnia nr 9 <i>Solotvyno, mine no. 9</i>			
8	Sól z gatunku „extra” z wydłużonymi kryształami halitu	relikty „łódeczek” (hopper)	–
9	Niestandardowa sól (sześciennie kryształy halitu o wym. 1–1.5 cm)	szewron (A, B)	B – 650
10	Sól II gatunku (sześciennie kryształy halitu o wym. 1 cm)	szewron (A, B)	B – 700–850
11	Niestandardowa sól (sześciennie kryształy halitu o wym. 1–2 cm)	szewron (A)	–
13	Niestandardowa sól (sześciennie kryształy halitu o wym. 1.5 cm)	szewron (A, B)	B – 150–250
14	Niestandardowa sól (sześciennie kryształy halitu o wym. 3–5 cm)	szewron (B, C, A)	B – 400–1150 C – 250–500
15	Niestandardowa sól (sześciennie kryształy halitu o wym. 1–1.5 cm)	szewron (A)	–
18	Niestandardowa sól (sześciennie kryształy halitu o wym. 1–1.5 cm)	szewron (A)	–
22	Sól z gatunku „extra” (sześciennie kryształy halitu o wym. 1.5 cm)	szewron (A, D)	–
27	Sól zanieczyszczona materiałem terygenicznym w soli „extra” (sześcienny halitu o wym. 1–1.5 cm)	szewron (A, B)	B – 550–800
28	Niestandardowa sól (sześciennie kryształy halitu o wym. 2–3 cm)	szewron (C, A, B)	B – 400–1150 C – 250–1500

Tabela (Table) 1 cd.

29	Sól z gatunku „extra” (sześciennie kryształy halitu o wym. 1–2 cm)	szewron (A, D)	–
30	Sól z gatunku „extra” (sześciennie kryształy halitu o wym. 1.5 cm)	szewron (A, D)	–
34	Sól z gatunku „extra” z wydłużonymi kryształami halitu	relikty „łódeczek” (hopper)	–
116	Sól z gatunku „extra” z wydłużonymi kryształami halitu	relikty „łódeczek” (hopper)	–
Mukachevo, otw. 6-T <i>Mukachevo, borehole 6-T</i>			
1	Sól biała (sześciennie kryształy halitu o wym. 3–5 cm)	szewron (A, C, B)	B – 150–300 C – 600–700

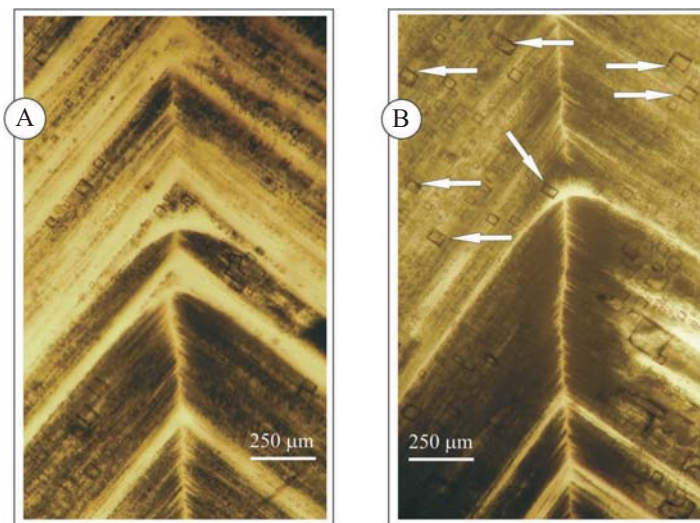


Fig. 4. Struktury sedimentacyjne pierwotnego halitu z rytmiczną zonalnością: A) szewron z dwoma rozmywanymi wierzchołkami, próbka nr 14, Solotvyno, kopalnia nr 9; B) szewron z rozmytym jednym z wierzchołków. Inkluzje, które mają formę wydłużonych prostokątów (pokazane strzałkami) są zorientowane w tym samym kierunku (niezależnie od zonalności) i prawdopodobnie powstały w wyniku wypełnienia szczelin. Wtórnyimi inkluzjami są także duże sześciennie inkluzje w przezroczystych przekryształizowanych częściach szewronów oraz inkluzje o nieregularnej formie (w prawej dolnej części struktury), próbka nr 14, Solotvyno, kopalnia nr 9

Fig. 4. Sedimentary structures of the primary halite with zoned rhythms: A) chevron with two dissolved tops (sample no. 14, Solotvyno, mine no. 9); B) chevron with one dissolved top. Elongated rectangular inclusions (shown by arrows) are oriented in the same direction (regardless of zonation) and probably arose as a result of filling gaps. Secondary inclusions are also large cubic inclusions in transparent parts recrystallized parts of chevrons and inclusions of irregular form (in the lower right part of the structure), sample no. 14, Solotvyno, mine no. 9

W **rytmicznej** zonalności strefa z inkluzjami oraz strefa przezroczystego halitu mają szerokość od 200 μm do 1150 μm (średnio 300–500 μm), przy czym szerokość pasów z inkluzjami często jest różna, a szerokość pasów z czystym halitem najczęściej jest stała i wynosi 50–100 μm . W **mikrorytmicznej** zonalności strefa z inkluzjami, tak jak i strefa przezroczystego halitu, nie przekracza 20–50 μm (średnio 30 μm) szerokości. Czasami występuje rytmiczna tonalność – strefy z inkluzjami nie są przedzielane przezroczystym halitem, lecz strefami z mikrorytmiczną zonalnością (do 5–7 mikrorytmów). W niektórych kryształach zachowały się tylko niewielkie fragmenty sedymentacyjnej rytmiczności. Niektóre rytmy są jak gdyby przecięte pod kątem, inne są całkowicie przekryształizowane (Fig. 5A, 6). Jest to efekt postsedymentacyjnej transformacji kryształów, powodującej znikanie stref sedymentacyjnych i pojawienie się stref przezroczystego halitu wzdłuż pierwotnej zonalności (powstawanie „wtórnej” rytmiczności). Powoduje to mieszanie się i nakładanie poszczególnych rytmów. Genezę podobnych postsedymentacyjnych przeobrażeń soli trudno jest ustalić w niektórych kryształach. W tabeli 1 przedstawiono rozkład poszczególnych typów zonalności występujących w strukturach szewronowych badanych próbek (Tab. 1 – typy A–D). Rozkład ten wskazuje, że najczęściej obserwowana była zonalność nierytmiczna (Tab. 1 – typ A).

We wstępnym etapie badań mikroskopowych stwierdzono, że do badań rekonstrukcji składu chemicznego badeńskiej wody oceanicznej w inkluzjach halitu nadaje się tylko sześć próbek halitu (ilość pierwotnych inkluzji była wystarczająca). Były to próbki nr 1, 14, 15, 18, 27, 28).

Odmienne typy struktur stwierdzono w soli kamiennej (tzw. odmiany „extra” ze złoża Solotvyno), (Tab. 1), która miała formę wydłużonych ziaren (o rozmiarach kryształów od 1.0 \times 0.5 cm do 1.5 \times 0.8 cm). W soli tej występują fragmenty sedymentacyjnych kryształów halitu w formie „łódeczek” (w literaturze angielskiej nazywane *plates* lub *pyramidal shaper hopper crystals* – np. Dellwig 1955). Zachowały się one w obrębie przezroczystego halitu w postaci oddzielnych płytek („ścianek łodzi”) z jednofazowymi, ciekłymi inkluzjami (Fig. 5). Do rekonstrukcji składu chemicznego solanek inkluzje z kryształów hopper nie były wykorzystane (co będzie wyjaśnione poniżej).

W badanych próbkach halitu pierwotne inkluzje – to negatywne (ujemne) kryształy sześcienniej formy, które powstały jako strukturalne defekty w czasie szybkiego wzrostu halitu na dnie basenu lub na powierzchni solanki. Zgodnie z genetyczną klasyfikacją ciekłych inkluzji w solach proponowaną przez O.I. Petrichenkę (1973), pierwotnymi inkluzjami w halicie są tylko te, które są syngenetyczne w odniesieniu do strefowej (sedymentacyjnej) powierzchni, a nie do całego minerału. Pierwotne ciekłe inkluzje jednofazowe mają rozmiary od kilku do 100 μm , a czasami do 150 μm . Wypełnione są solankami pochodzącymi z basenu solonośnego. W niektórych inkluzjach występują niewielkie kryształki anhydrytu. W halicie pochodzącym z otworu 6-T wszystkie ciekłe inkluzje zawierają pęcherzyk gazu (zajmujący <1% inkluzji), który powstał na skutek postsedymentacyjnego przegrzania soli kamiennej na tym obszarze do temperatury 75–83°C (Petrichenko 1989). Warto nadmienić, że w pobliżu dna basenu solonośnego w czasie sedymentacji halitu temperatura nigdy nie przekraczała 40–45°C (Petrichenko 1989).

Ciśnienie w jednofazowych (Solotvyno) i w dwufazowych (Mukachevo) pierwotnych ciekłych inkluzjach jest bliskie ciśnieniu atmosferycznemu (zostało to określone jakościowo po zachowaniu się roztworów podczas rozprężania inkluzji).

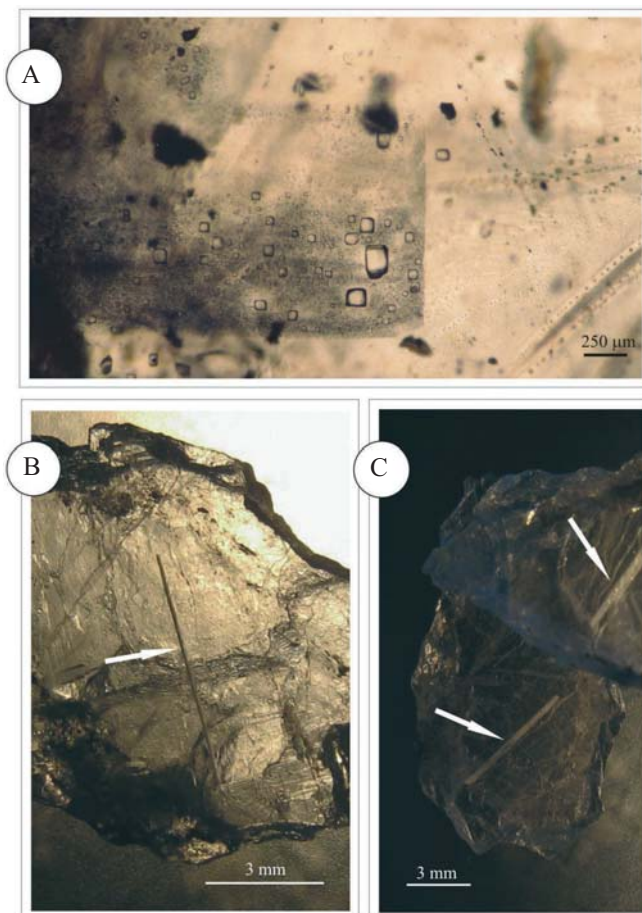


Fig. 5. Relikty „łódcezek” – oddzielne fragmenty z inkluzjami: A) Przekrój poprzeczny ścianki „łódeczki” (hopper). Duże inkluzje otoczone przez obszary przezroczystego halitu wskazują, że ich przemieszczanie w strukturze następowało w wyniku gradientu temperatury lub ciśnienia. Powstały one w wyniku „skonsumowania” dużej ilości mniejszych inkluzji (zwiększając tym sposobem swoje rozmiary) pozostawiając za sobą czysty i przezroczysty halit. Próbka nr 34, Solotvyno, kopalnia nr 9. B) Przekrój poprzeczny ścianki „łódeczki” (pokazany strzałką). Szerokość ścianki w przekroju 50 μm , inkluzje dużych rozmiarów występują poza jej granicami w przekrystalizowanym halicie (niektóre oddalone są w odległości do 500 μm). Próbka nr 3, Solotvyno, kopalnia nr 8. C) Przekrój poprzeczny ścianek „łódczek” (pokazane strzałkami). Próbka nr 3, Solotvyno, kopalnia nr 8

Fig. 5. Remnants of the “boats” – separate fragments with inclusions. A) Cross-section of the wall “boats” (hopper). Large inclusions surrounded by clear halite, indicate that their movements in the structure was caused by temperature or pressure gradient. Large inclusions were created due to interconnection of a lot of smaller inclusions (thus increasing its size), leaving behind a clean and clear halite. Sample no. 34, Solotvyno, mine no. 9. B) Cross-section of the wall “boats”(shown by arrow), the width of the wall in section 50 μm . Large inclusions occur outside its borders in recrystallized halite (some are situated with the distance up to 500 μm). Sample no. 3, Solotvyno, mine no. 8.

C) Cross- section of the wall “boats” (shown by arrows). Sample no. 3, Solotvyno, mine no. 8

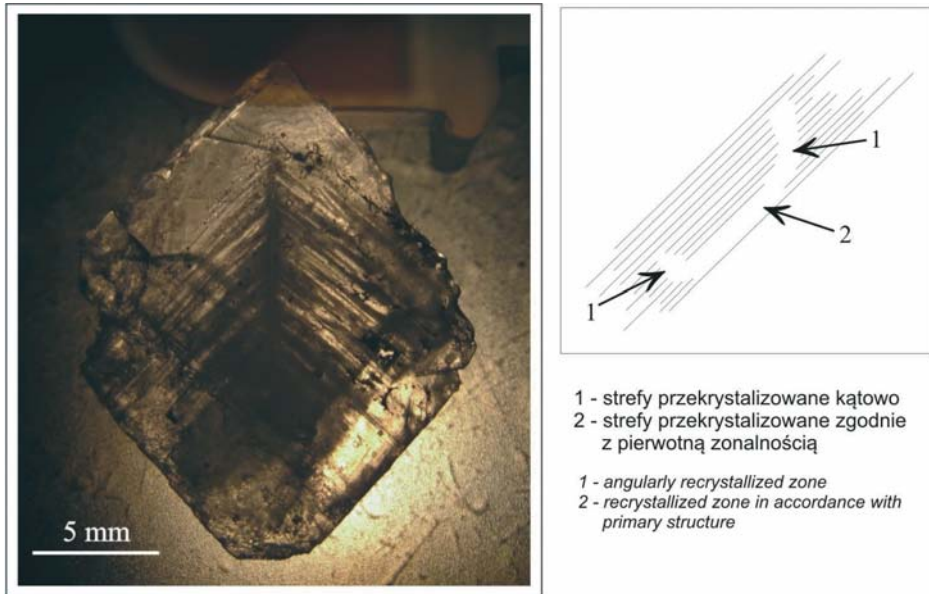


Fig. 6. Zonalność wzrastającego na dnie kryształu halitu z mieszaną rytmicznością. Próbka nr 29, Solotvyno kopalnia nr 9

Fig. 6. Zoned crystal growing on the bottom of halite with mixed rhythmicity. Sample no. 29, Solotvyno, mine no. 9

Wszystkie ciekłe inkluzje w halicie, powstałe lub wypełnione na postsedymentacyjnym etapie formowania się złóż soli, będziemy wstępnie nazywać wtórnymi. Są to negatywne kryształy zwykle duże (200–2000 μm), postać ich jest nieregularna, sześcienna lub zbliżona do sześcienną. Inkluzje rozmieszczone są chaotycznie w zonalnych strukturach halitu, w czystych przezroczystych częściach tych struktur i wzdłuż zabliźnionych mikroszczelin. Zidentyfikowane jednofazowe ciekłe, dwu-, trzy- i czterofazowe (oprócz ciekłej fazy występują kryształki anhydrytu, materiał terygeniczny, a także cząsteczki bituminów lub mikrokropelki ropy naftowej). Wtórne inkluzje w halicie pochodzącym z depresji Mukachevo zawierają pęcherzyki gazu. Wtórny charakter inkluzji często przejawia się tym, że wokół nich lub w ich pobliżu znajdują się oczyszczone od pierwotnych inkluzji części przezroczystego halitu, a niektóre z nich związane są z zabliźnionymi szczelinami. Jednakże mikroszczeliny nie zawsze są makroskopowo wykrywalne (Fig. 4B) i w takich przypadkach wtórne inkluzje trudno odróżnić od podstawowej masy inkluzji pierwotnych.

W halicie z depresji Mukachevo wcześniej stwierdzono występowanie ciekłych inkluzji zawierających stałą fazę węglowodorów, a w solach depresji Solotvyno takich inkluzji nie stwierdzono (Shaidetska 1997). Na obecnym etapie badań stwierdziliśmy występowanie ciekłych inkluzji zawierających węglowodory w halicie ze złoża Solotvyno (próbki nr 9, 15, 27). Te inkluzje to bez wątpienia inkluzje wtórne zwykle dużych rozmiarów, nieprawidłowego kształtu, występujące w przezroczystych częściach przekryształizowanych kryształów szewron. Faza węglowodorowa występuje w postaci czarnych mikroglobulek bitumi-

nów (o średnicy 5–20 μm) i czerwono-brunatnych (w świetle przechodzącym) kropelek ropy naftowej o średnicy do 50 μm . Badania geologiczno-geofizyczne związane z poszukiwaniami ropy naftowej i gazu prowadzone na Zakarpaciu, w szczególności w rejonie Solotvyno, wykazały przejawy gazu i ropy naftowej zarówno w skałach podłoża, jak i w solonośnych i terygenicznych osadach kompleksu molasowego (Kityk *et al.* 1983). Stwierdzenie występowania inkluzji z ropą naftową to potwierdzenie perspektyw ropo- i gazonośności warstw podsolnych rejonu Solotvyno, a także ślady migracji węglowodorów z warstw podsolnych (Kityk & Petrichenko 1978, Galamay 2006).

Metody badań

Metoda analizy ultramikrochemicznej (Petrichenko 1973) opracowana w Instytucie Geologii i Geochemii Narodowej Akademii Nauk Ukrainy (Lwów) pozwala określić zawartość potasu, magnezu, wapnia i siarczanów w roztworach pochodzących z ciekłej inkluzji. Błąd metody przy wydzieleniu K^+ wynosi 23%, Mg^{2+} – 21%, Ca^{2+} – 43%, SO_4^{2-} – 38%. Jeśli jednak powtórzymy analizę każdego z jonów 2–3-krotnie, to przy zastosowaniu wszelkich procedur metodycznych, błąd zmniejsza się do 10–17%. Metoda analizy ultramikrochemicznej polega na badaniu wielkości ekstrahowanego z inkluzji roztworu i otrzymanie z niego krystalicznego osadu. Każdy z jonów wytrąca się w wyniku reakcji z określonym odczynnikiem. Reakcja pomiędzy roztworem a odczynnikiem zachodzi w stożkowej szklanej kapilarze (średnica węższego końca wynosi 4–8 μm), która zostaje szczelnie zamknięta z dwóch stron, a następnie odwirowana w wirówce aż do pozyskania gęstej kolumny osadu. Zawartość jonów w roztworze inkluzji określa się przez porównanie ilości otrzymanego osadu z ilością otrzymywaną z roztworów standardowych. Wszystkie operacje prowadzone są pod mikroskopem. Jeśli inkluzje rozmieszczone są w głębi kryształu, halit jest rozpuszczany bardzo cienką stróżką wody. Metoda ta pozwala analizować roztwory oddzielnych inkluzji o rozmiarze ponad 40 μm . Dużą zaletą tej metody w porównaniu z innymi metodami badań składu jonowego roztworów inkluzji (Lazar & Holland 1988, Ayora *et al.* 1994, Timofeeff *et al.* 2000) są niewielkie koszty, dobra dokładność oraz możliwość badań stosunkowo niewielkich odpowiednio wybranych inkluzji. Niedoskonałością tej metody jest niestety to, że z powodu zbyt dużego błędu analitycznego nie można określić zawartości Na^+ i Cl^- , a także ograniczenie polegające na tym, że z inkluzji o rozmiarach około 100 μm można pobrać roztwór najwyżej do dwóch kapilar.

INTERPRETACJA WYNIKÓW BADAŃ

Do chwili obecnej w rejonie karpackim zbadano skład chemiczny solanek sedymentacyjnych z ciekłych inkluzji w solach pochodzących z 11 rejonów (Fig. 7A). Zgodnie z wynikami wcześniejszych badań (Kityk *et al.* 1983, Shaidetska 1997) skład chemiczny solanek basenu zakarpackiego różnił się od składu chemicznego solanek innych podobnych basenów solonośnych (co zostało pokazane na figurze 7B). Na tym diagramie średni skład solanek z rejonu Solotvyno (subbasen Solotvyno) i rejonu Mukachevo (subbasen Zalużhzhia) zaznaczony jest (kolorem żółtym) znacznie poniżej podstawowej grupy solanek z innych basenów (zaznaczonych kolorem czarnym).

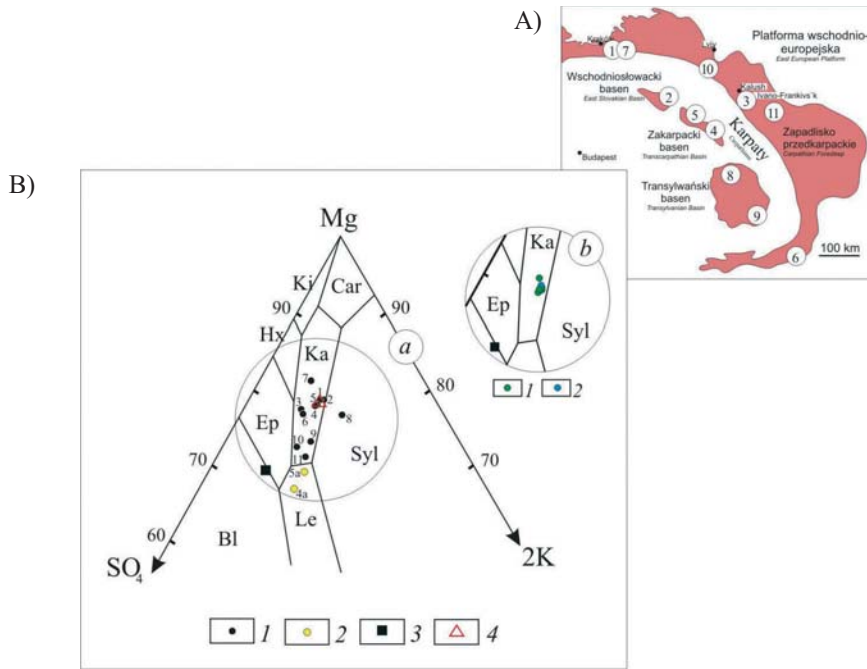


Fig. 7. Skład chemiczny badeńskich solanek: A) Badeńskie baseny ewaporatowe z zaznaczeniem rejonów, w których wykonywane były badania składu chemicznego ciekłych inkluzji: 1 – Wieliczka, 2 – Zbudza, 3 – Hrynivka, 4 – Soltovyno, 5 – Mukachevo, 6 – Słanic-Prachova, 7 – Bochnia, 8 – Ocna Dej, 9 – Victoria, 10 – Selec-Stupica, 11 – Zabolotiv. B) Diagram Jäneckiego dla wody oceanicznej w temperaturze 25°C (wg Eugstera *et al.* 1980) z naniesionymi wynikami analiz ciekłych inkluzji. Na diagramie (a) rozmieszczone punkty średniego składu chemicznego badeńskich solanek przedstawione w tabeli 2 (numeracja punktów odpowiada lokalizacji zaznaczonej na mapce powyżej). Kolorem żółtym (2) zaznaczono średni skład solanek: 4a – Soltovyno (Kityk *et al.* 1983), 5a – Mukachevo (Shaidetska 1997). Kwadratem (3) zaznaczono skład współczesnej wody oceanicznej nasyconej do początku krystalizacji halitu (McCaffrey *et al.* 1987). Trójkątem (4) oznaczono skład badeńskiej wody oceanicznej nasyconej do początku krystalizacji halitu (wg Zimmermanna 2000). W kółku (b) powiększony fragment diagramu z nowymi danymi składu chemicznego ciekłych inkluzji z basenu zakarpackiego. Punkty zaznaczone kolorem zielonym (1) – Soltovyno, kolorem niebieskim (2) – Mukachevo

Fig. 7. Chemical composition of the Badenian brines: A.) Badenian evaporitic basins, indicating areas in which studies of chemical composition in fluid inclusions were performed: 1 – Wieliczka, 2 – Zbudza, 3 – Hrynivka, 4 – Soltovyno, 5 – Mukachevo, 6 – Słanic-Prachova, 7 – Bochnia, 8 – Okna Dej, 9 – Victoria, 10 – Selets-Stupnitsa, 11 – Zabolotiv. B) Jänecke diagram for ocean water at 25°C (after Eugster *et al.* 1980) with marked results from fluid inclusion analysis. On the diagram (a) plotted points of the average chemical composition of Badenian brines presented in Tab. 2 (numeration marked on the map above). Average composition of brines from Soltovyno (4a), after Kityk *et al.* 1983), and Mukachevo (5a, after Shaidetska 1997) marked by yellow. Square (3) indicated the composition of modern ocean water saturated to the beginning of crystallization of halite (McCaffrey *et al.* 1987). Triangle (4) the composition of Badenian ocean water saturated to the beginning of crystallization of halite (after Zimmermann 2000). In the circle (b) magnified fragment of the diagram with the new data regarding the chemical composition of fluid inclusions from the Transcarpathian basin. The points highlighted in green (1) – Soltovyno, blue (2) – Mukachevo

Zgodnie z danymi przedstawionymi w tabeli 2 w dolnej części wykresu Jäneckiego rozmieszczone są punkty z większą zawartością jonów siarczanowych w solankach, a w górnej części – z niższą zawartością. Z analizy wynika, że punkty położone niżej (Solotvyno, Zablottiv) charakteryzują najbardziej czyste sole, a górne (Bochnia, Wieliczka, Zbudza) – sole z wysoką zawartością materiału terygenicznego. Wzbogacenie w materiał terygeniczny to jedno z kryteriów intensywności dopływu wód kontynentalnych.

Wpływ czynników otaczającego środowiska na skład chemiczny współczesnych słonych jezior był stwierdzony przez A.A. Veriho i N.C. Kurnakova w końcu XIX wieku (Valyashko 1962). Tak więc w suchym klimacie, wraz ze zwiększonym dopływem wód powierzchniowych do jeziora o siarczanowym typie solanek, zaznacza się intensywny proces bezpośredniej przemiany (metamorfizacji) solanek polegający na stopniowym zubożeniu solanek w jon siarczanowy. Nie ulega wątpliwości, że podobny proces zachodził w starszych basenach solonośnych. Dlatego aby wyjaśnić powyższe różnice składu chemicznego solanek w basenach w rejonie karpackim wprowadzono teorię metamorfizacji (Galamay 2001, Poberezhskiy & Kovalevich 2001). W celu rozwiązania podobnego problemu w niniejszej pracy badaliśmy jedynie pierwotne inkluzje występujące tylko w jednej strefie szewron lub tuż obok w obrębie tej samej części struktury sedymentacyjnego halitu. Celem takiego wyboru było wyeliminowanie możliwego wpływu, jaki na wynik oznaczeń mógł mieć wzrost koncentracji solanki w procesie sedymentacji lub odwrotnie – jej zmniejszanie na etapie ich rozcieńczenia. Roztwory pierwotnych inkluzji w „łódeczkach” (*hopper*) (próbki nr 3, 8, 34, 116) nie były analizowane ze względu na wątpliwości związane z informacjami dotyczącymi ich składu. Kryształy te tworzyły się w wyniku krystalizacji halitu na powierzchni basenu, w związku z tym skład chemiczny solanek uwiecznionych w inkluzjach może być zupełnie odmienny od składu tych, które występowały na dnie basenu. Skład jonowy tych solanek w dużej mierze mógł zależeć od składu dopływającej wody kontynentalnej (meteorycznej) i innych czynników, które wymagają dalszych badań.

Na podstawie nowych wyników badań składu chemicznego głównych jonów stwierdzono, że solanki basenu zakarpackiego odpowiadają stężonym (wystarczająco nasyconym do osadzenia halitu) wodom badeńskim (Zimmermann 2000). Koncentracja solanek zakarpackiego basenu jest wysoka – zbliżona do średniego etapu sedymentacji halitu (Tab. 3). Zawartość jonów K^+ mieści się w przedziale 11.6–17.8 g/l, Mg^{2+} – w zakresie 31.4–58.3 g/l i SO_4^{2-} – w przedziale 22.4–39.0 g/l. Skład chemiczny (podstawowych jonów) sedymentacyjnych solanek w basenie zakarpackim okazał się zbliżony do składu chemicznego solanek z innych badeńskich basenów rejonu karpackiego (Fig. 7). Należy więc przypuszczać, że czynniki termobaryczne (podgrzanie skał – w rejonie Mukacheva, tektonika solna – w rejonie Solotvyna) nie doprowadziły do zmiany składu chemicznego roztworów w pierwotnych inkluzjach.

Jak wspomniano wcześniej, nie zawsze udaje się zidentyfikować wtórne inkluzje. Dlatego mogą powstać wątpliwości co do wyboru inkluzji przeznaczonych do badań składu chemicznego. Na przykład w próbce nr 27 rezultaty dwóch analiz solanek pierwotnych inkluzji wykazały wyraźnie niskie zawartości Mg – 22.7 g/l i 27.1 g/l. Różnią się one wyraźnie od innych zawartości jonów w solankach inkluzji pierwotnych tej samej próbki (por. tab. 3).

Tabela (Table) 2

Srednia zawartość podstawowych jonów w solankach badęnskich basenów solonošnych rejonu karpackiego (obliczona metoda ultramikrochemicznej analizy roztworów ciekłych inkluzji)

The average concentration of basic ions in the brines from Badenian salt-bearing basins in the Carpathian area (ultramicrochemical analyses of fluid inclusions)

Basen <i>Basin</i>	Złoże soli lub wiercenie (w nawiasie liczba oznaczeń) <i>The salt deposit or borehole (amount of indications)</i>	Średnia [g/l] <i>Mean [g/l]</i>				Jednostka Jáneckego [%] <i>Jánecke unit [%]</i>				Źródło <i>References</i>
		K	Mg	SO ₄		2K	Mg	SO ₄		
Zapadlisko przedkarpackie <i>Carpathian Foredeep</i>	Wieliczka (25)	6.8	20.0	13.2	8.3	78.6	13.1			Galamay <i>et al.</i> 1997 Kovalevich & Petrichenko 1997
	Bochnia (2)	5.4	22.2	13.8	6.1	81.1	12.8			Kovalevich 1997
	Otw. 348 i 671 Selec-Stupnica (19)	10.6	26.8	27.2	8.9	72.5	18.6			Kovalevich & Petrichenko 1997
	Otw. 525 Hrynivka (22)	7.4	26.0	20.5	6.9	77.4	15.7			Galamay 2010
	Otw. 3825 i 3847 Zabolotiv (2)	13.5	27.1	28.8	10.5	71.5	18.3			Poberezhskiy & Kovalevich 2001
Transylwański <i>Transylvanian</i>	Slanic-Prahova (5)	6.1	19.8	16.1	7.4	76.8	15.8			Kovalevich & Petrichenko 1997
	Victoria (3)	8.7	19.8	17.9	10.0	73.2	16.8			Kovalevich & Petrichenko 1997
	Ocna Dej (1)	6.8	13.8	8.2	11.8	76.7	11.5			Kovalevich & Petrichenko 1997
	Solotvyno (7)	15.5	28.5	36.5	11.3	67.0	21.7			Kityk <i>et al.</i> 1983
	Solotvyno (5)	15.5	45.6	32.1	8.2	77.9	13.9			nowe dane / <i>new data</i>
Zakarpacki <i>Transcarpathian</i>	Otw. 6-T Mukachevo (17)	9.5	18.0	20.0	11.3	69.2	19.5			Shaidetska1997
	Otw. 6-T Mukachevo (1)	11.1	32.4	22.4	8.3	78.0	13.7			nowe dane / <i>new data</i>
Wschodnio- słowacki <i>East Slovakian</i>	Otw. Zb-1, Ep-2, P-2, P-3, P-6, P-7. P-8; Zbudza (32)	7.3	20.2	12.7	8.8	78.6	12.6			Galamay & Karoli 1997 Kovalevich & Petrichenko 1997 Galamay <i>et al.</i> 2004

Tabela (Table) 3

Skład chemiczny pierwotnych ciekłych inkluzji w halicie z solonošnego basenu Zakarpacia (nowe dane). Zawartości jonów we współczesnej wodzie oceanicznej według McCaffrey *et al.* (1987)

Average composition of primary fluid inclusions in halite from the Transcarpathian Basin (new data). Ion content in the modern seawater, after McCaffrey et al. (1987)

Nr próbki <i>Sample number</i>	Zawartość [g/l] (w nawiasach średnia) <i>Content [g/l] (mean in brackets)</i>			Jednostka Jäneckeego [%] <i>Jänecke unit [%]</i>		
	K ⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	2K	Mg	SO ₄
Solotvyno						
14	16.8; 18.7 (17.8)	55.1; 61.5 (58.3)	37.5; 40.4 (39.0)	7.5	79.1	13.4
15	10.9; 13.1 (12.0)	36.2; 31.9 (34.1)	27.1; 23.5 (25.3)	8.4	77.1	14.5
18	13.3; 14.4 (13.9)	41.6; 36.1 (38.9)	27.9; 27.2 (27.6)	8.6	77.5	13.9
27	14.5; 16.4 (15.5)	42.6; 46.8 (44.7)	29.4; 32.7 (31.1)	8.4	77.9	13.7
28	16.9; 18.3 (17.6)	52.0	35.8; 38.9 (37.4)	8.2	77.7	14.1
średnia <i>mean</i>	15.4	45.6	32.1	8.2	77.9	13.9
Mukachevo						
1	10.2; 10.9; 12.3 (11.1)	29.6; 33.1; 34.6 (32.4)	20.9; 22.0; 24.3 (22.4)	8.3	78.0	13.7
Współczesna woda oceaniczna nasycona do początku krystalizacji: <i>Modern ocean water saturated to the beginning of crystallization of:</i>						
halitu <i>halite</i>	3.9	12.6	17.6	6.6	69.0	24.3
epsomitu <i>epsomite</i>	26.1	85.9	115.0	6.6	69.8	23.6

W przypadku wspomnianej wcześniej próbki nr 27 przeanalizowano skład chemiczny dużej inkluzji o nieregularnym kształcie, która występowała w strefie przezroczystego halitu (inkluzja wtórna). Zawartość jonów K w jej roztworze wynosiła 10.9 g/l, Mg – 21.1 g/l, a SO₄ – 6.6 g/l. Tak więc dwie inkluzje z niską zawartością Mg w roztworze, które na podstawie wszelkich oznak były przez nas identyfikowane jako inkluzje pierwotne, okazały się inkluzjami wtórnymi.

Podobnie działo się w procesie badań próbki nr 28 – po przeanalizowaniu roztworu jednej z pierwotnych (?) inkluzji otrzymano niską (17.5 g/l) zawartość jonu SO₄, w porównaniu z jego zawartością w solankach występujących w innych inkluzjach (por. Tab. 3).

Dlatego też przeanalizowano roztwory występujące w dużej, nieregularnej, wtórnej inkluzji i stwierdzono zawartość jonu SO_4 w ilości 15.1 g/l (jako średnią arytmetyczną dwóch oznaczeń 16.0 g/l i 14.1 g/l).

Cechą inkluzji pierwotnych jest nie tylko ich charakterystyczne rozmieszczenie w strukturze sedymentacyjnej, ich forma, wielkość, skład fazowy, ale przede wszystkim ich jednakowy skład chemiczny (pod warunkiem że występują one w jednej strefie szewronu). Naszym zdaniem różnice dotyczące składu chemicznego inkluzji pochodzących z basenu zakarpackiego pomiędzy nowymi wynikami opublikowanymi w tej pracy a wcześniej publikowanymi danymi (Kityk *et al.* 1983, Shaidetska 1997) wynikają z wyboru inkluzji przeznaczonych do badań. Pierwotne inkluzje występujące w halicie pochodzącym z basenu zakarpackiego (Solotvyno, kopalnie nr 8 i 9) zostały scharakteryzowane w następujący sposób (Kityk *et al.* 1983): „Sedymentacyjny halit charakteryzuje się obecnością tylko pierwotnych, jednofazowych, ciekłych inkluzji. Ich forma jest prawidłowa, sześcienna lub prostokątna; rozmiary 0.001–0.4 mm. Inkluzje rozmieszczone są wzdłuż granic sześciątów lub oktaedrów halitu”. Jak wspomniano, inkluzje o rozmiarach $>200 \mu\text{m}$ występujące w strukturach wzrostowych badanego halitu będą przede wszystkim inkluzjami wtórnymi.

Kluczem do rozpoznania cech wzrostu kryształów halitu i tworzenia się w nich ciekłych inkluzji są szczegółowe badania współczesnych słonych jezior (Valyashko 1952, Lowenstein & Hardie 1985 *et al.*). Badania te wykazały, że przyczyną zonalnej budowy kryształów halitu (szewron) jest nierównomierny dopływ nasyconej solanki na dno basenu spowodowany zmianami prędkości parowania i temperatury w ciągu dnia i nocy. Momentem najszybszego wzrostu kryształów (odpowiadającemu największej liczbie uwieczonych inkluzji) był wieczór i noc latem, gdy spadek temperatury powietrza powodował ochładzanie górnej (przypowierzchniowej) warstwy solanki. W wyniku ochłodzenia wzrastała gęstość solanki (Tab. 4), która następnie spływała na dno basenu i z której krystalizował halit o strukturze wzrostowej szewron.

Tabela (Table 4)

Zależność pomiędzy temperaturą, stężeniem oraz gęstością solanki (Valyashko 1952)
Dependence between temperature, concentration and density of the brine (Valyashko 1952)

Temperatura solanki [°C] <i>Temperature of brine [°C]</i>	0	10	15	20	30	40	50
Stężenie NaCl [%] <i>Concentration of NaCl [%]</i>	26.27	26.29	26.34	26.38	26.40	26.64	26.83
Gęstość solanki [g/cm ³] <i>Density of brine [g/cm³]</i>	1.21	1.205	1.2025	1.2003	1.196	1.1917	1.1873

Poprzez analogię z kryształami pierwotnego halitu współczesnych jezior, szerokość rytmu składającego się z ciemniejszej („mlecznej”) strefy z inkluzjami i jasnej strefy czystego halitu bez inkluzji zależy od dobowej prędkości jego przyrastania i wynosi od 150 μm do 1150 μm . W badanych próbkach szerokość ta była stała lub też różna, i to zarówno w obrębie tego samego szewronu jak i szewronów pochodzących z różnych próbek. Na

przykład w jednej próbce (nr 14) w czasie wzrostu kryształu prędkość przyrastania nie uległa zmianie i wynosiła 400–550 μm (9 rytmów), następnie ulegała gwałtownym wahaniom od 250 μm do 1150 μm na dobę (4 rytmy). Generalnie możemy powiedzieć, że ciemniejsze zony powstawały podczas szybkiej krystalizacji, a jasne podczas powolnej. Należy również dodać, że większość badanych próbek (oprócz próbek nr 14 i 28) charakteryzuje się zonalnością bez rytmiczności lub rytmiczna krystalizacja spotykana była rzadko (zob. Tab. 1). Na podstawie tych obserwacji można powiedzieć, że badane struktury sedimentacyjne występujące w halicie wzrastającym na dnie basenu zakarpackiego wskazują na względnie stabilne warunki rozwoju, które tylko od czasu do czasu ulegały zaburzeniom lub były przerywane.

Na pytanie o przyczyny pojawiania się zonalności z mikroritmami nie ma jednoznacznej odpowiedzi. Najprawdopodobniej powstanie mikroritmów (tak jak i rytmów) należy wiązać z wpływem dobowych zmian temperatury, co było możliwe w wyniku zmniejszenia się głębokości basenu sedimentacyjnego. Próbki wykorzystane w naszych badaniach były pobrane z kilku warstw soli (Fig. 3). Wyniki badań wskazują na postępujący wzrost stężenia solanek w basenie (Fig. 8), a co za tym idzie – zmniejszenie głębokości wywołanej częściową lub całkowitą izolacją basenu. W halicie, który krystalizował z bardziej stężonych roztworów, pojawiała się rytmiczna i mikroritmiczna zonalność (zob. Tab. 1). W ten sposób uwidacznia się współzależność występowania zonalności w sedimentacyjnym halicie od głębokości basenu sedimentacji. Niestety, w tym momencie nie możemy jeszcze mówić o głębokości wyrażonej w wartościach bezwzględnych tego parametru.

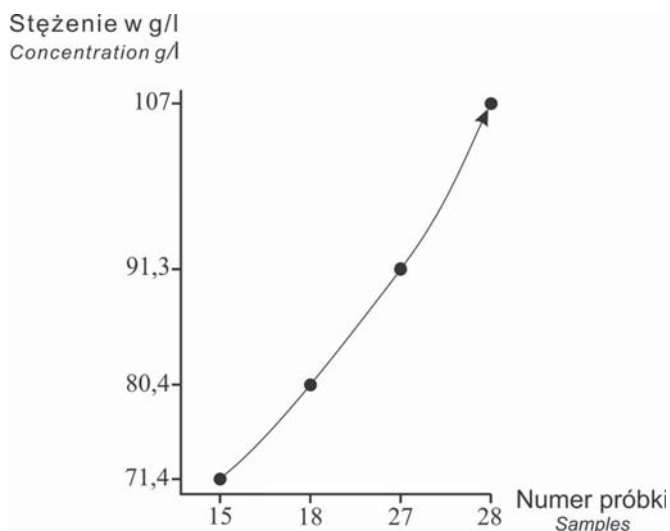


Fig. 8. Wzrost koncentracji (zawartości): $[\text{K}^+] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{SO}_4^{2-}]$ w solankach z subbasenu Solotvyno postępujący wraz z akumulacją soli

Fig. 8. The increase of concentration (contents): $[\text{K}^+] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{SO}_4^{2-}]$ in the brine of Solotvyno subbasin with salt accumulation

Nasze oceny na temat przyczyn i skutków zmian głębokości basenu sedymentacji, sformułowane na podstawie badań fizyczno-chemicznych, są zgodne z ogromną ilością danych, które charakteryzują paleogeograficzne i paleotektoniczne warunki nagromadzenia się soli w basenie zakarpackim (Kityk *et al.* 1983). Wykonana przez G.M. Panova (Kityk *et al.* 1983) analiza ewolucji basenu solonośnego Zakarpacia pokazała, że ze względu na istnienie poprzecznych barier (Fig. 2) czasowa izolacja subbasenu Solotvyno od subbasenu Zaluzhzhia (depresji Mukachevo), a także całego zakarpackiego basenu solonośnego zdarzała się niejednokrotnie. Wody morskie przenikały tutaj zarówno w wyniku wahań się poziomu światowego oceanu, jak i w rezultacie pogrążania się dna i tektonicznej aktywności użhorodzkiej, chustskiej i rodnieńskiej bariery (Kityk *et al.* 1983).

Procesy metamorfizacji solanek, zarówno w zapadlisku przedkarpackim, jak i w basenach zakarpackich, miały drugorzędne znaczenie i nie powodowały istotnych zmian w proporcjach głównych jonów w solankach. Prawdopodobną przyczyną tego była niewielka ilość zmetamorfizowanych wód w stosunku do ilości całej solanki w basenach.

Dlatego też, biorąc pod uwagę nowe i wcześniej opublikowane przez nas oraz innych badaczy dane na temat składu badeńskich solanek rejonu karpackiego (por. Tab. 2), możemy stwierdzić, że skład chemiczny solanek większości ewaporatowych basenów w tym regionie jest zbliżony do składu chemicznego badeńskiej wody oceanicznej (por. Fig. 7). Rozrzut niektórych punktów prawdopodobnie związany jest z: odmiennymi warunkami krystalizacji halitu w każdym z oddzielnych basenów rejonu karpackiego, błędami analiz lub trudnościami w ustaleniu typu genetycznego inkluzji.

WNIOSKI

1. Przeprowadzone ultramikrochemiczne analizy solanek pochodzących z ciekłych inkluzji w halicie wykazały, że opublikowane wcześniej dane (Kityk *et al.* 1983, Shaidetska 1997) wykazujące istotne odchylenia stosunków głównych jonów w solankach zakarpackiego basenu solonośnego w stosunku do solanek stwierdzonych w innych badeńskich basenach rejonu karpackiego są obarczone błędem wynikającym z nieprawidłowej diagnostyki genetycznego typu badanych inkluzji.
2. Postsedymentacyjne termobaryczne czynniki nie doprowadziły do zmiany składu chemicznego solanek w pierwotnych inkluzjach w halicie z depresji Solotvyno i Mukachevo basenu zakarpackiego. Oznacza to, że pierwotne inkluzje zawierające fazę gazową i bez niej, zlokalizowane w różnych sekcjach jednej formacji, charakteryzują się jednakowym składem chemicznym solanek i zawartością poszczególnych jonów.
3. Oznaką pierwotnych inkluzji jest nie tylko rozmieszczenie w strukturze sedymentacyjnej, forma, rozmiar, skład fazowy, ale przede wszystkim jednakowy skład chemiczny ich roztworów w warunkach występowania inkluzji w obrębie tej samej struktury wzrostowej.
4. Wyniki badań struktur sedymentacyjnych pierwotnego halitu wskazują na stosunkowo stabilne warunki jego krystalizacji, które tylko od czasu do czasu ulegały zmianie. Tworzenie się w strukturach rytmicznej i mikroritmicznej zonalności powinno być związane ze zmniejszeniem powierzchni i głębokości basenu sedymentacji, co jest potwierdzone badaniami pierwotnych inkluzji w halicie.

5. Wcześniej przyjęte założenie (Galamay 2001, Poberezhskiy & Kovalevich 2001) o znaczącym stopniu metamorfizacji solanek w oddzielnych basenach solonośnych nie zostało potwierdzone w rejonie badań.
6. Występowanie węglowodorów w inkluzjach w halicie można rozpatrywać jako potwierdzenie perspektywy gazo- i roponośności utworów podsolnych w rejonie zakarpackim.

Powyższe badania przeprowadzone były dzięki życzliwej pomocy ś.p. Prof. O.I. Petrichenki. Autorzy dziękują Prof. W.M. Kovalevichovi za udostępnienie próbek halitu do badań inkluzji oraz Prof. A. Garlickiemu i Prof. T. Perytowi za recenzję artykułu.

Artykuł powstał dzięki projektowi finansowanemu przez MNiSW nr 11.11.140.562.

LITERATURA

- Ayora C., Garcia-Veigas J. & Pueyo J.J., 1994. X-ray microanalysis of fluid inclusions and its application to the geochemical modeling of evaporite basins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58, 43–55.
- Bukowski K., Czapowski G., Karoli S. & Bąbel M., 2007. Sedimentology and geochemistry of the Middle Miocene (Badenian) salt-bearing succession from East Slovakian Basin (Zbudza Formation). W: Schreiber B.C., Lugli S. & Bąbel M. (Eds), *Evaporites Through Space and Time, Geological Society Special Publication*, 285, 247–264.
- Cendón D.I., Peryt T.M., Ayora C., Pueyo J.J. & Taberner C., 2004. The importance of recycling processes in the Middle Miocene Badenian evaporite basin (Carpathian foredeep): palaeoenvironmental implications. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 212, 141–158.
- Chruszczow D.P., 1980. *Litologiya i gyeohimiya galogenykh formatsii Predkarpatskogo progiba*. Naukova Dumka, Kiev (Хрущов Д.П., 1980. *Литология и геохимия галогенных формаций Прекарпатского прогиба*. Наук. думка, Киев).
- Czapowski G., Bukowski K. & Poborska-Młynarska K., 2009. Miocenne sole kamienne i potasowe Zachodniej Ukrainy: seminarium geologiczno-górnictwa PSGS nt. Złoża soli na kresach wschodnich dawnej Rzeczypospolitej. *Geologia* (kwartalnik AGH), 35, 3, 479–490.
- Dellwig L.F., 1955. Origin of the Salina salt of Michigan. *Journal of Sedimentary Petrology*, 25, 2, 83–110.
- Eugster N.P., Harvie C.E. & Weare J.H., 1980. Mineral equilibria in the six-component seawater system, Na-K-Mg-Ca-SO₄-Cl-H₂O, at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1335–1347.
- Galamay A.R., 2001. *Fiziko-chimichnii umovi formuvannya badenskih yevaporitovih vidkladiv Karpatskogo regionu*. Avtoref. dis. kand. gyeol. nauk: 04.00.02 – gyeohimiya. IGGGK NAN Ukraini, Lviv (Галамай А.Р., 2001. *Фізико-хімічні умови формування баденських евапоритових відкладів Карпатського регіону*. Автореф. дис. канд. геол. наук: 04.00.02 – геохімія. ІГГГК НАН України, Львів).

- Galamay A.R., 2006. Vklyuchennya z naftovoyu fazoyu u galiti badenskih yevaporitiv Karpatskogo regionu yak gyeohimichnii indikator naftogazonosnosti pidstila'yuchih osadovih tovshch. *Problemi gyeologii ta naftogazonosnosti Karpat: Tezi dop. Mizhnar. nauk. konf., Lviv*, 54–57 (Галамай А.Р., 2006. Включення з нафтовою фазою у галіті баденських евапоритів Карпатського регіону як геохімічний індикатор нафтогазоносності підстиляючих осадових товщ. *Проблеми геології та нафтогазоносності Карпат: Тези доп. Міжнар. наук. конф., Львів*, 54–57).
- Galamay A.R., 2010. Fiziko-khimichni umovi osadzhennya ta post-sedimentatsiinoi perekrystalizatsii badenskih soleyei ukrainskogo predkarpattya na dilyantsi Grinivka (za ridkimi vklyuchennyami u galiti). *Gyeologiya i gyeohimiya goryuchih kopalin*, 2, 64–77 (Галамай А.Р. 2010. Фізико-хімічні умови осадження та постседиментаційної перекристалізації баденських солей українського передкарпаття на ділянці Гринівка (за рідкими включеннями у галіті). *Геологія і геохімія горючих копалин*, 2, 64–77).
- Galamay A.R., Bukowski K. & Przybyło J., 1997. Chemical composition and origin of brines in the Badenian evaporite basin of the Carpathian Fofedeeep: fluid inclusion data from Wieliczka (Poland). *Slovak Geological Magazine*, 3, 165–171.
- Galamay A.R. & Karoli S., 1997. Geochemistry of the Badenian salts from the East Slovakian Basin, Slovakia. *Slovak Geological Magazine*, 3, 187–192.
- Galamay A.R., Bukowski K., Poberezhskyy A.V., Karoli S. & Kovalevich V.M., 2004. Origin of the Badenian salt from East Slovakian basin indicated by based on the analysis of fluid inclusions. *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, 74, 267–276.
- Garlicki A., 1979. Sedymentacja soli mioceńskich w Polsce. *Prace Geologiczne PAN*, 119, 1–67.
- Hardie L.A., 1996. Secular variations 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.
- Horita J., Zimmermann H. & Holland H.D., 2002. Chemical evolution of seawater during the Phanerozoic: Implications from the record of marine evaporates. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 3733–3756.
- Kityk V.I., Bokun A.N., Panov G.M., Slivko Ye.P. & Shaidetskaya V.S., 1983. *Galogenne formatsii Ukrainy: Zakarpatskii progib*. Naukova Dumka, Kiev (Китык В.И., Бокун А.Н., Панов Г.М., Сливко Е.П. & Шайдецкая В.С., 1983. *Галогенные формации Украины: Закарпатский прогиб*. Наук. думка, Киев).
- Kityk V.I. & Petrichenko O.I., 1978. Viktoristannya vklyuchen u mineralah dlya zyasuvannya umov formuvannya naftogazovih rodovishch. *Visnik AN URSSR*, 1, 55–60. (Китык В.И. & Петриченко О.И., 1978. Використання включень у мінералах для з'ясування умов формування нафтогазових родовищ. *Вісник АН УРСР*, 1, 55–60).
- Korenevskii S.M., Zaharova V.M. & Shamahov V.A., 1977. *Miotsenovoye galogenne formatsii predgorii Karpat*. Nedra (Кореневский С.М., Захарова В.М. & Шамахов В.А., 1977. *Миоценовые галогенные формации предгорий Карпат*. Недра).

- Kovalevich V.M., 1990. *Galogenez i himicheskaya evolyutsiya okyeana v fanerozoe*. Naukova Dumka, Kiev (Ковалевич В.М., 1990. *Галогенез и химическая эволюция океана в фанерозое*. Наук. думка, Киев)
- Kovalevich V.M., Galamay A.R. & Vovnyuk S., 2002. Genetichni tipi vklyuchen u galiti solenosnih formatsii Ukraini. *Mineralogichni Zbirnik*, 52, 146–151 (Ковалевич В.М., Галамай А.Р. & Вовнюк С., 2002. Генетичні типи включень у галіті соленосних формацій України. *Мін. Збірник*, 52, 146–151).
- Kovalevich V.M. & Petrichenko O.I., 1997. Chemical composition of brines in Miocene evaporite basins of Carpathian region. *Slovak Geological Magazine*, 3, 173–180.
- Kovalevich V.M., 1997. Inkluzje fluidalne w soli kamiennej z Bochni. *Przegląd Geologiczny*, 45, 822–825.
- Kovalevych V.M. & Hauber L., 2000. Fluid inclusions in halite from the Middle Triassic salt deposits in northern Switzerland: evidence for seawater chemistry. *8th World Salt Symposium*, 1, 143–148.
- Kovalevych V.M., Carmona V., Pueyo J.J. & Peryt T.M., 2005. Ultramicrochemical Analyses (UMCA) and Cryogenic Scanning Electron Microscopy (Cryo-SEM-EDS) of brines in halite-hosted fluid inclusions: a comparative study of analytical data. *Geochemistry International*, 43, 268–276.
- Lazar B. & Holland H., 1988. The analysis of fluid inclusions in halite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52, 485–490.
- Lowenstein T.K. & Hardie L.A., 1985. Criteria for the recognition of salt-pan evaporites. *Sedimentology*, 32, 627–644.
- Lowenstein T.K., Timofeeff M.N., Brennan S.T., Hardie L.A. & Demicco R.V., 2001. Oscillations in Phanerozoic seawater chemistry: Evidence from fluid inclusions. *Science*, 294, 1086–1088.
- Lowenstein T.K., Hardie L.A., Timofeeff M.N. & Demicco R.V., 2003. Secular variation in seawater chemistry and the origin of calcium chloride basinal brines. *Geology*, 31, 857–860.
- 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.
- Peryt T.M., 2006. The beginning, development and termination of the Middle Miocene Badenian salinity crisis in Central Paratethys. *Sedimentary Geology*, 188–189, 379–396.
- Petrichenko O.I., 1973. *Metodi doslidzhennya vklyuchen u mineralah galogennih porid*. Naukova Dumka, Kiev (Петриченко О.Й., 1973. *Методи дослідження включень у мінералах галогенних порід*. Наук. думка, Київ).
- Petrichenko O.I., 1988. *Fiziko-himicheskie usloviya osadkoobrazovaniya v drevnih solerodnyh bassyeinah*. Naukova Dumka, Kiev (Петриченко О.Й., 1988. *Физикохимические условия осадкообразования в древних солеродных бассейнах*. Наук. думка, Киев).
- Petrichenko O.I., 1989. *Epigenez ewaporitow*. Naukova Dumka, Kiev, (Петриченко О.Й., 1989. *Эпигенез эвапоритов*. Наук. думка, Киев).

- Poberezhskiy A.V., 1991. *Fiziko-himicheskie usloviya formirovaniya badenskih sulfatno-karbonatnykh otlozhenii Predkarpaty (v svyazi s ih seronosnostyu)*. Avtoref. dis. kand. gyeol.-min. nauk: 04.00.02 – gyeohimiya. IGGGI AN Ukrainy, Lvov (Побережський А.В., 1991. *Фізико-хімічні умови формування баденських сульфатно-карбонатних відкладень Предкарпаття (в зв'язі з їх сероносністю)*. Автореф. дис. канд. геол.-мін. наук: 04.00.02 – геохімія, ІГГГІ АН України, Львів).
- Poberezhskiy A.V. & Kovalevich V.M., 2001. Khimichnii sklad morskoj vodi v kainozoi (za rezultatami doslidzhennya vklyuchen u sedimentaitsinomu galiti). *Gyeologiya i gyeohimiya goryuchih kopalin*, 2, 90–109 (Побережський А.В. & Ковалевич В.М., 2001. Хімічний склад морської води в Кайнозої (за результатами дослідження включень у седиментаційному галіті). *Геологія і геохімія горючих копалин*, 2, 90–109)
- Shaidetska V.S., 1997. The geochemistry of Neogene evaporites of Transcarpathian troughin Ukraine. *Slovak Geological Magazine*, 3, 193–200.
- Sonnenfeld P., 1997. The Environment of Miocene Salt Basins in Cis- and Transcarpathia. *Slovak Geological Magazine*, 3, 83–90.
- Timofeeff M.N., Lowenstein T.K. & Blackburn W.H., 2000. ESEM-EDS: an improved technique for major element chemical analyses of fluid inclusions. *Chemical Geology*, 164, 171–182.
- Valyashko M.G., 1952. Galit, osnovnye yego raznosti, vstrechaemye v solyanykh ozerah, i ih struktura. *Trudy VNII Galurgii*, 23, 25–32 (Валяшко М.Г., 1952. Галит, основные его различия, встречаемые в соляных озерах, и их структура. *Тр. ВНИИ Галургии*, 23, 25–32).
- Valyashko M.G., 1962. *Zakonomernosti formirovaniya mestorozhdenii soleyi*. Moskovskii Gosudarstvennyi Universitet, Moskva (Валяшко М.Г., 1962. *Закономерности формирования месторождений солей*. М. Изд-во МГУ).
- Veigas J.G., Rossel L. & Garlicki A., 1997. Petrology and geochemistry (fluid inclusion) of Miocene halite rock salts (Badenian, Poland). *Slovak Geological Magazine*, 3, 181–186.
- Zimmermann H., 2000. Tertiary seawater chemistry – implications from primary fluid inclusions in marine halite. *American Journal of Science*, 3000, 3–45.

Summary

The Badenian salt-bearing series occur in the Carpathian Foredeep (see: Korenevskii *et al.* 1977, Garlicki 1979, Chruszczow 1980). Coeval evaporites were also deposited in the Transylvanian Basin (Balintoni & Petrescu 2002), the East Slovakian Basin (Bukowski *et al.* 2007) and the Transcarpathian Basin of Ukraine and Romania (see: Kityk *et al.* 1983, Sonnenfeld 1997, Hryniv *et al.* 2007). These basins were covered most of the time by the same water mass. Marine genesis of evaporites is confirmed by data on their geological structure, palaeogeography, mineralogy and geochemistry (Peryt 2006 with references).

The Transcarpathian trough is formed at the boundary of the folded Eastern Carpathians and the Pannonian basin and was separated from them by the deep faults (Figs 1, 2). Evaporite deposits in the Transcarpathian trough occur in Tereblya beds, which are composed of rock salt with admixture of clayey, terrigenous material and anhydrite, gypsum and rare marls, limestones and tuffs (Fig. 3).

The chemical composition of fluid inclusions solutions was determined by ultramicrochemical analyses described by Petrichenko (1973). This method allows to analyze a solution from inclusions of size 40–50 μm and greater. Solution from the individual inclusions was extracted by a special conical capillary with an interior diameter of 3–5 μm at the tip of the cone. Each element was determined directly in the capillary by the standard chemical analysis. This method makes it possible to define the content of ions K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} and SO_4^{2-} in inclusion brines. Several tens of such determinations were performed for the primary inclusions and a dozen or so for the secondary ones. Analyzed samples were prepared from chevron halite crystals, which were taken from Sotolvyno, mine no. 9 (15 samples), Sotolvyno mine no. 8 (one sample) and one sample from borehole Mukachevo 6-T (Figs 1, 3, Tab. 1).

The primary sedimentary halite structures: chevron and hopper were also examined (Figs 4–6). Zoned fabric of chevron halite with rhythms and microrhythms was clearly linked to the decreasing in the area and depth of sedimentary basin. This assumption was confirmed by the results of chemical composition of primary inclusions in halite (Fig. 8). Concentration of brines in fluid inclusions from the Transcarpathian Basin was high – close to the middle stage of halite sedimentation (Tabs 2–3). The content of ions: K^+ ranged from 10.6 g/l to 17.6 g/l, Mg^{2+} from 31.4 g/l to 58.3 g/l and SO_4^{2-} ranged from 22.4 to 39.0 g/l. Based on the chemical composition of the major ions it is concluded that the brine from Transcarpathian basin was concentrated (to the stage of halite crystallization) and similar to Badenian brines from other basins (Fig. 7).