

УДК 551.464:553.631:551.73/.78

© В. М. Ковалевич, С. В. Вовнюк, 2010

Институт геологии и геохимии горючих ископаемых НАНУ, Львов

ВЕКОВЫЕ ВАРИАЦИИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РАССОЛОВ МОРСКИХ ЭВАПОРИТОВЫХ БАССЕЙНОВ И ВОД МИРОВОГО ОКЕАНА

Предложена уточненная количественная модель химической эволюции вод Мирового океана в фанерозое, основанная на результатах анализов рассолов включений в морском галите. Показано, что достоверная реконструкция химического состава вод океана в прошлом может быть проведена только на основании исследования первичных включений в первичном (шевроновом) галите. Установленные нами вековые вариации содержаний ионов SO_4 и Ca в океанической воде фанерозоя подтверждают ранее существовавшие представления, но уточняют время и масштабы изменений.

Введение. Эволюция геологических процессов в истории Земли является очень сложной и в значительной мере дискуссионной проблемой (см., например, [10–12, 25, 26 и др.]). Представления о вероятной химической эволюции вод океана в фанерозое почти до конца прошлого столетия базировались в основном на количественно охарактеризованных изменениях в составе эвапоритовых, карбонатных и некоторых других типов осадочных пород. И только в последние десятилетия для решения этой проблемы стали использовать результаты изучения химического состава рассолов включений в первичном галите морских эвапоритовых формаций. К настоящему времени разработаны методы анализа рассолов индивидуальных включений [6, 13, 38 и др.] и построены количественные модели (достаточно близкие между собой) вековых изменений химического состава океанической воды [4, 27, 30, 49]. Эти изменения, от богатого Ca до богатого SO_4 химического типа, образуют два мегацикла – палеозойский и мезозой-кайнозойский, которые во времени коррелируются с вариациями многих других геологических процессов в развитии Земли. При этом основной причиной химической эволюции океанической воды считаются вековые изменения объемов поступающих в океан (в срединно-океанических хребтах) потоков гидротермальных рассолов, которые в свою очередь связаны с соответствующими изменениями в скорости формирования базальтовой коры [25].

Однако, вместе со значительными успехами в реконструкции вековых вариаций химического состава рассолов эвапоритовых бассейнов и вод Мирового океана, в последнее время приобрели остроту дискуссии, касающиеся отдельных вопросов этой проблемы, а именно: обоснования генетического типа включений, пригодных для анализов; сопоставимости результатов, полученных разными методами и разными авторами; методологии расчета состава океанической воды на основании данных о составе рассолов включений в галите; масштабов влияния локальных процессов на химический состав океанической воды на ее пути к соллеродным бассейнам или непосредственно к океану.

редственно в них [4, 14, 20, 27, 30, 49 и др.]. Следует также учесть, что со времени публикации последних количественных моделей химической эволюции океана получено значительное число новых фактических данных. Все это вместе послужило основанием для новой оценки достоверности представлений о химической эволюции океана и ее связи с другими геологическими процессами в истории фанерозоя, что и является целью данной работы.

Материал, методы анализа рассолов включений и критерии оценки аналитических данных. При построении предыдущих моделей химической эволюции океанической воды (на основании результатов анализов рассолов включений в галите) уже были обоснованы основные требования к выбору оптимальных данных [27, 30, 49 и др.]. Сюда относятся следующие требования: 1) морское происхождение включаемых в анализ эвапоритовых формаций должно быть подтверждено результатами палеогеографических, минералого-петрографических и геохимических исследований; 2) из множества аналитических данных предпочтение следует отдавать таковым, которые получены по образцам из низов галитовых толщ, отложившихся до формирования калиеносных зон; 3) для анализов пригодны только первичные жидкие включения в первичном (седиментационном) галите.

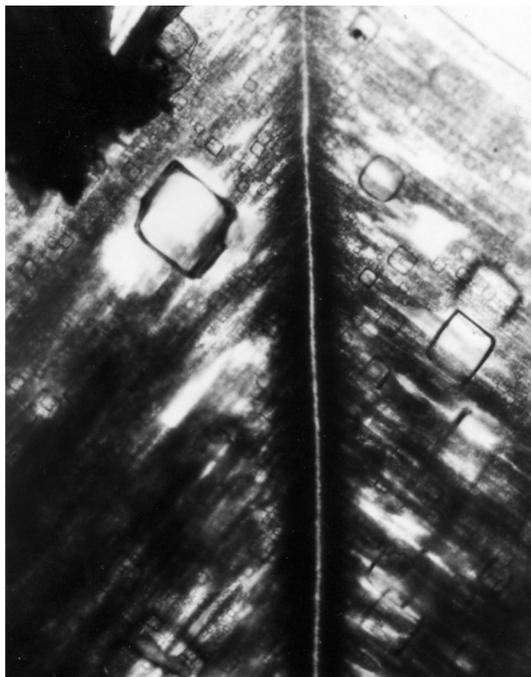
В данной работе мы, опираясь на собственный опыт исследования включений в галите, предлагаем некоторые изменения и уточнения к этой оценке. Это касается в основном обоснования генетического типа пригодных для анализа включений.

Каменный материал. К настоящему времени флюидные включения в галите изучены в большинстве известных морских эвапоритовых формаций фанерозоя и частично позднего протерозоя. Сведения о конкретных изученных формациях и количестве исследованных проб солей по каждой из них имеются в нескольких обобщающих работах [27, 30, 49] и в более новых публикациях, посвященных исследованию включений в галите из отдельных формаций или комплекса формаций определенного возраста [2, 17, 31, 32-34, 39 и др.]. Во времени и пространстве изученные формации распределены весьма неравномерно, что в значительной степени обусловлено, с одной стороны, неравномерным распределением эвапоритовых формаций в целом, а с другой – их различной охваченностью буровыми или горными работами. Наиболее изучены пермские и неогеновые эвапоритовые формации Европы и Северной Америки.

Генетические типы флюидных включений в галите. Ключом к выяснению особенностей роста кристаллов галита и образования флюидных включений в них послужили детальные исследования солей во многих современных соляных озерах и древних эвапоритовых отложениях [1, 6, 45 и др.].

Основной, наиболее распространенной и наиболее крупной формой седиментационного галита, «вырисованной» первичными флюидными включениями, является форма, известная под названиями «елочка» или «шеvron». Остальные формы седиментационного галита («воронки», растущие на поверхности рассолов, и «кубики высаливания», кристаллизующиеся на границе рассолов разной плотности) в древних отложениях встречаются относительно редко, и возможность их использования для поставленной цели сомнительна.

Рис. 1. Шевроновая структура, образованная многочисленными мелкими и единичными крупными однофазовыми жидкими включениями. Днепровско-Донецкая впадина, славянская свита, брянцевский пласт, шахта Свердлова, образец 68/80



Шевроновые кристаллы галита растут на дне бассейна, образуя прослой субвертикально удлиненных и ориентированных вершинами вверх крупных (до нескольких сантиметров) кристаллов. Их шевроновое строение (т. е чередование зон, насыщенных включениями и без включений) хорошо видно в вертикальном разрезе годовых слоев каменной соли (рис. 1). Первичные включения в шевроновом галите обычно однофазовые жидкие и имеют форму отрицательных кубических кристаллов. Размер включений (по длине ребра куба) составляет от долей мкм до 200 мкм, очень редко – больше.

В ряде разрезов галитовых толщ нами были выявлены шевроновые структуры, образованные газовой-жидкими включениями. Такие включения, на наш взгляд, также могут быть использованы для построения рассматриваемой количественной модели [48]. В качестве доказательства нами приводились сведения о том, что первичные включения с газовой фазой и без нее, установленные в разных разрезах одних и тех же формаций, характеризовались одинаковым или весьма близким составом рассолов.

В ряде разрезов галитовых толщ нами были выявлены шевроновые структуры, образованные газовой-жидкими включениями. Такие включения, на наш взгляд, также могут быть использованы для построения рассматриваемой количественной модели [48]. В качестве доказательства нами приводились сведения о том, что первичные включения с газовой фазой и без нее, установленные в разных разрезах одних и тех же формаций, характеризовались одинаковым или весьма близким составом рассолов.

Включения с твердой фазой (жидкие с кристалликом-узником сильвина или карналлита) из-за очень высокой концентрации рассолов непригодны для анализов с поставленной целью. Они встречаются в шевроновых кристаллах галита в калиеносных зонах эвапоритовых толщ.

В результате перекристаллизации солей (под влиянием повышения температуры, давления и соляной тектоники) зерна галита очищаются от включений и становятся прозрачными. В первую очередь очищаются периферические части зерен, а в их центральных частях иногда сохраняются реликты шевроновых структур. В прозрачном перекристаллизованном галите флюидные включения встречаются значительно реже, но они обычно расположены поодиночке или небольшими группами и без видимой закономерности. Только иногда наблюдается четкая связь таких включений с залеченными трещинами. Одиночные включения часто отличаются от зональных неправильной формой, наличием газовой и/или твердой фаз и более крупными размерами, достигая нескольких миллиметров в поперечнике. Очевидно, такие включения являются более поздними, и поэтому также непригодны для реконструкции химического состава океанической воды.

Описанные выше постседиментационные включения могут образовываться и в пределах шевроновой структуры; в таком случае диагностировать их визуально бывает очень трудно. Обычно они отличаются повышенным внутренним давлением, повышенной насыщенностью рассолов газами и несколько или существенно иным химическим составом [34], но это требует весьма детального изучения индивидуальных включений. К сожалению, в литературе убедительные обоснования генетического типа исследованных индивидуальных включений являются скорее исключением, чем правилом.

Картину закономерного строения шевроновых структур в галите из перегретых толщ может усложнить также так называемый процесс миграции включений в условиях температурного градиента [45]. Поэтому наилучший способ избежать вероятных ошибок состоит в том, чтобы выбирать для анализов, по возможности, наиболее идеальные шевроны, образованные включениями правильной кубической формы и без видимых следов деформации, миграции и залеченных трещин.

Методы анализа. Опубликованные в литературе результаты анализов рассолов индивидуальных включений получены в основном с помощью трех методов: 1) микроэкстракции, сопровождаемой ультрамикрoхимическим анализом (УМХА [6]); 2) микроэкстракции, сопровождаемой ионной хроматографией (Extraction-IC [38]) и 3) криометрично-рентгеновского (SEM-EDS [13]) и его улучшенного варианта (ESEM-EDS). Поскольку детальное описание этих методов имеется в указанной литературе, то мы кратко остановимся только на их сравнительной характеристике.

УМХА – это основной метод, которым пользовались авторы данной работы. К его преимуществам относится то, что метод позволяет выбирать для анализа конкретные включения, а также приблизительно оценивать давление и насыщенность рассолов газами (судя по поведению включений в момент их вскрытия иглой). Метод позволяет определять содержания ионов K, Mg, Ca и SO_4 . Аналитическая ошибка метода составляет около 20% при проведении трех параллельных анализов на каждый ион. К недостаткам метода относится, во-первых, необходимость проводить параллельные анализы для повышения точности и, во-вторых, ограниченное количество возможных анализов рассолов из одного включения. Минимальный размер пригодных для анализа включений составляет 40 мкм.

Метод микроэкстракции, сопровождаемый ионной хроматографией или плазменной масс-спектрометрией, отличается высокой точностью определения содержаний основных компонентов (ошибка не превышает 5 %) и некоторых микроэлементов (Br, Li; ошибка составляет 3-15 %). Однако метод применим для анализов рассолов только больших по размеру включений (> 200 мкм), которые редко встречаются в шевроновом галите.

Методы Cryo-SEM-EDS и ESEM-EDS позволяют анализировать включения размером более 20 мкм, что является их существенным преимуществом. Необходимо также отметить относительно низкую аналитическую ошибку (до 10 %). К недостаткам методов следует отнести невозможность исследовать предварительно запланированные включения и оценить давление и газонасыщенность рассолов в них.

Оценка аналитических данных. Имеющиеся в литературе данные получены разными методами и разными авторами. Очевидно, эти данные близки к истинным содержаниям ионов в рассолах исследованных включений (в пределах указанных ошибок), так как все методы проверялись с помощью анализов искусственных рассолов или рассолов во включениях в современном галите с известными содержаниями ионов.

Сомнение могут вызывать результаты анализов каждого отдельного включения или группы включений, но не с точки зрения вероятной аналитической ошибки, а с позиции возможного ошибочного отнесения к первичным включениям более поздних или перенаполненных включений. По-видимому, этой причиной можно объяснить существенные колебания соотношений ионов в рассолах исследованных включений (рассматриваемых как первичные), судя по наборам опубликованных данных для отдельных образцов, разрезов или формаций.

Учитывая вероятные ошибки в определении первичности и герметичности исследованных включений, многие авторы применяли отбраковку данных уже на основании результатов анализов. Из числа пригодных для обобщения исключались данные для тех включений, рассолы которых существенно отличались по соотношению содержаний ионов, или характеризовались высокой общей концентрацией рассолов, соответствовавшей стадии осаждения калийных солей. В частности, в работе [27], в которой собраны данные из многих литературных источников, проведена подобная «очистка» результатов анализов. Она коснулась в основном данных, полученных с помощью метода микроэкстракции (Extraction-IC [38]), позволяющем анализировать, как уже отмечалось, только очень большие включения (> 200 мкм). Здесь сомнение вызывают в целом те наборы данных, в которых после отбраковки из большого числа результатов анализов остались (как достоверные) только единичные данные.

Сомнение вызывают и некоторые другие данные, собранные в той же работе [27], в которой (в таблице) многие исследованные включения (внутри шевронов и размещенные по соседству) отнесены к единому (первичному) генетическому типу.

Устанавливая такие критерии для оценки аналитических данных, мы исходили из того, что придонные рассолы морских эвапоритовых бассейнов в процессе осаждения галита, образующего единую толщу каменной соли (до осаждения калийных солей), не могли существенно изменять свой химический состав (соотношение основных ионов), если основным источником этих солей была океаническая вода соответствующего времени.

Количественная модель химической эволюции рассолов морских эвапоритовых бассейнов. Данные для построения модели. Для выявления эволюционных изменений в составе рассолов морских эвапоритовых бассейнов фанерозоя нами из литературных источников отобраны только наиболее обоснованные данные (табл. 1). Основными источниками информации были обобщающие работы [27, 30, 49] и ряд более новых публикаций, посвященных исследованиям отдельных эвапоритовых формаций. Содержания ионов K, Mg и SO₄ или Ca показаны в ммоль/кг H₂O и относительных единицах (единицах Енэке), пригодных для сравнения состава рассолов, независимо

от степени их сгущения. Содержания Na и Cl не приведены, так как их изменения (в процентном отношении), очевидно, были небольшими. А для ионов SO_4 и Ca, в зависимости от химического типа рассолов (сульфатного или хлоркальциевого) в каждом из исследованных бассейнов, приведено содержание только одного из них; другой ион в рассолах противоположного химического типа, как правило, не был установлен или содержался в количестве близком к пределам чувствительности применяемых методов анализа. Это согласуется с теоретическими представлениями о том, что только один из этих компонентов может накапливаться в морских рассолах (при их сгущении) после осаждения $CaSO_4$ в виде гипса или ангидрита.

В таблице особо выделены данные о составе рассолов, пригодные для количественного расчета состава океанической воды (обозначены значком SW). Эти данные получены в основном по результатам анализов первичных включений в шевроновых кристаллах галита. Учитывая небольшие колебания относительных содержаний ионов в рассолах этих включений, в таблице для каждого изученного бассейна или группы бассейнов приведены только их средние содержания. Остальные данные (обозначены значком *), интерпретация которых неоднозначна из-за сомнительной диагностики генетического типа исследованных включений или относительно небольшого числа анализов, могут быть использованы только для подтверждения того или другого химического типа рассолов в соответствующих бассейнах или для весьма приближенного определения границ относительного содержания каждого из ионов.

Для некоторых групп разновозрастных бассейнов (мессинских, баденских, верхнепермских) в таблице одной строкой приведены только усредненные данные. Наилучше изученными (по количеству изученных разрезов и образцов, а также по достоверности аналитических данных) оказались пермский и неогеновый периоды фанерозоя.

Относительные изменения содержаний ионов SO_4 и Ca. Как следует из приведенного выше материала, SO_4 и Ca были теми двумя компонентами (из числа шести основных – Na, Mg, K, Ca, Cl и SO_4) в составе рассолов морских эвапоритовых бассейнов, содержания которых подвергались наиболее значительным вековым изменениям и которые определяли химический тип рассолов (сульфатный или хлоркальциевый, иногда называемые как богатый SO_4 или богатый Ca).

Вековые закономерности изменений содержаний этих двух компонентов, а соответственно и химического типа рассолов наглядно представлены на рис. 2. График построен таким образом, что шкалы изменения содержания ионов SO_4 и Ca приведены по разные стороны от осевой линии и ориентированы в противоположных направлениях. Это позволило получить единую кривую для обоих компонентов и разделить этапы существования рассолов сульфатного и хлоркальциевого типов.

Анализ кривой позволяет говорить о тех же двух мегациклах вариаций химического состава рассолов в фанерозое, которые выделялись и раньше, но в данном случае мы имеем существенно уточненный вариант количественной модели. Эта модель строилась уже с учетом разделения всех аналитических данных на достоверные и приближенные (выделены на рис. 2

Содержание основных ионов (в ммоль/кг H₂O) и их соотношение (в единицах Енэке) в рассолах морских эвапоритовых бассейнов фанерозоя (по данным исследования включений в галите)

	Возраст	Млн. лет	N/n	ммоль/кг H ₂ O				Единицы Енэке, %			
				K	Mg	SO ₄	Ca	2K	Mg	SO ₄	Ca
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
<i>Современная океаническая вода, сгущенная до начала осаждения галита [40]</i>											
mSW	Q	0		112	579	205		6,7	68,9	24,4	
<i>Мессиний: Бассейны региона Средиземного и Красного морей [14, 23, 29, 38, 49]</i>											
SW	Ng	5	20/50	350	1521	433		8,3	71,4	20,3	
<i>Бадений: Бассейны Карпатского региона [2, 8, 22]</i>											
SW	Ng	14	84/136	188	934	182		7,8	77,2	15,0	
<i>Олигоцен: Бассейн Мюлюз, Франция [20]</i>											
SW	Pg	35	3/15	203	1107	70		7,9	86,6	5,5	
<i>Эоцен: Бассейн Наварра, Испания [14]</i>											
SW	Pg	37	4/20	460	1642	142		11,4	81,5	7,1	
<i>Альб-сеноман: Бассейн "Sakon Nakhon", Лаос [47]</i>											
SW	Cr ₁₋₂	94-112	7/7	264	779	292		11,0	64,8		24,2
<i>Апт: Бассейн "Sergipe", Бразилия [47]</i>											
SW	Cr ₁	112-121	1/2	242	935	590		7,3	56,8		35,9
<i>Киммеридж: Преддобруджский бассейн, Украина [28]</i>											
SW	J ₃	150	14/14	227	597	293		11,2	59,6		29,2
<i>Киммеридж: Бассейн "Gulf Coast", формация "Haynesville" [27]</i>											
	J ₃	150	3/3	144-610	960-3040	480-1170		2-9	50-69		24-40
<i>Келловей: Бассейн "Gulf Coast", формация "Louann" [37]</i>											
*	J ₂	~154	3/3	940-1270	1470-2390	740-930		13-21	49-66		21-32
<i>Кейпер: Бассейн Лоррейн, Франция, скв. SG26 [21]</i>											
*	T ₃	230	19/19	70-490	1840-2590	30-260		2-10	83-96	1,5-11	
<i>Кейпер: Бассейн Лоррейн, Франция, шахта "Varangeville" [30]</i>											
*	T ₃	230	1/1	420	1750	59		10,4	86,6	3,0	
<i>Мушелькальк: Бассейн Швейцарии [35]</i>											
SW	T ₂	240	2/2	224	635	63		13,8	78,4	7,8	
<i>Рэт: Бассейн Польши, Германии и Нидерландов [34]</i>											
SW	T ₁	245	12/12	310	1181	142		10,5	79,9	9,6	
<i>Татарский век: Бассейн "Delaware" (США), Цехштейновые бассейны Европы [27]</i>											
SW	P ₂	251-258	47/60	302	1559	275		7,6	78,5	13,9	
<i>Уфимский век: Бассейн "Palo Duro", США [39]</i>											
SW	P ₂	272-274	4/4	401	1115	178		13,4	74,7	11,9	
<i>Кунгурский век: Соликамский и Прикаспийский бассейны России [4, 31, 46]</i>											
SW	P ₁	274-277	27/50	350	1708	63		9,0	87,8	3,2	
<i>Ассель-сакмарский век: Двинско-Сухонский бассейн России, Днепровско-Донецкий бассейн Украины [4, 7, 31]</i>											
SW	P ₁	283-296	30/46	204	1157	124		7,4	83,6	9,0	
<i>Московский век: Бассейн "Paradox", США [41]</i>											
*	C ₂	~310	2/2	360	2042	204		7,4	84,1		8,5
<i>Визейский век: Бассейн "Maritimes", Канада [43]</i>											
*	C ₁	335	1/10	342	1278	330		9,6	71,8		18,6
<i>Фаменский век: Днепровско-Донецкий бассейн Украины и Припятский бассейн Беларуси [42]</i>											
*	D ₃	360	10/21	86-605	690-2361	447-3519		1-19	29-57		33-67

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	Франский век: Днепровско-Донецкий бассейн Украины и Припятский бассейн Беларуси [42]										
*	D ₃	372	21/21	57-1034	368-2824	1005-4106		1-15	20-64		34-78
	Эйфель-живетский век: Бассейн "Saskatchewan", Канада [27]										
*	D ₂	377-386	1/7	262	808	674		8,1	50,1		41,8
	Лудловский век: Бассейн Мичиган, США [17]										
SW	S ₂	420	9/9	413	1264	831		9,0	54,9		36,1
	Английско-Лландоверский век: Бассейн "Canning", Австралия [36]										
*	S ₁ - O ₃	435-440	5/5	80-360	2200-321	500-2990		2-11	48-67		31-50
	Восточно-Сибирский бассейн [31, 44]										
*	Є ₁	520-530	27/43	662-864	782-1990	061-1620		10-18	35-51		38-44
	Восточно-Сибирский бассейн [27]										
*	Є ₁	520-530	1/4	532	2660	1670		5,8	57,9		36,3
	Бассейн "Officer", формация "Oldburra", Южная Австралия [33]										
*	Є ₁ ,	520-530	1/12	106	1208	575		2,9	65,7		31,4
	Бассейн южного Емена, формация Ара [27]										
*	PR ₃	544	1/1	493	4520	584		4,6	84,5	10,9	
	Бассейн южного Емена, формация Ара [18]										
SW	PR ₃	544	5/5	535	2570	308		8,5	81,7	9,8	
	Соляной Краж, Пакистан [32]										
*	PR ₃	544	3/4	244-634	1389-3565	93-221		7-12	79-86	6-8,5	

Примечание. mSW – современная стуженная океаническая вода; SW – данные, пригодные для реконструкции состава океанической воды; * – приближенные данные, пригодные только для реконструкции химического типа океанической воды; N/n – количество образцов (N), результаты исследования которых включены в таблицу, по отношению к числу всех изученных образцов (n).

соответственно сплошной и пунктирной линиями; см. также предыдущий параграф и таблицу). Такой подход позволил, в частности, уточнить границы (в рамках двух мегациклов) этапов существования рассолов сульфатного и хлоркальциевого химических типов. Кроме того, для пермского периода установлены вариации (состава рассолов) второго порядка [31, 39].

Следует еще обратить внимание на переходные этапы между двумя химическими типами рассолов. На графике эти этапы соответствуют местам пересечения кривой с осевой линией. Суть их состоит в том, что в рассолах существовавших в то время морских эвапоритовых (сгущенных до стадии осаждения галита) бассейнов не должно было быть в ощутимых количествах ни SO₄, ни Ca. Очевидно, для этих этапов следует выделить третий химический тип рассолов, который можно назвать как переходный или хлоридный, характеризовавшийся наличием в рассолах только четырех основных компонентов – Na, Cl, Mg и K. К сожалению, до сих пор такие рассолы (по результатам изучения первичных включений в галите) не установлены ни для одного из изучавшихся бассейнов.

Вековые вариации химического состава океанической воды. Методология реконструкции химического состава океанической воды. Кроме уже

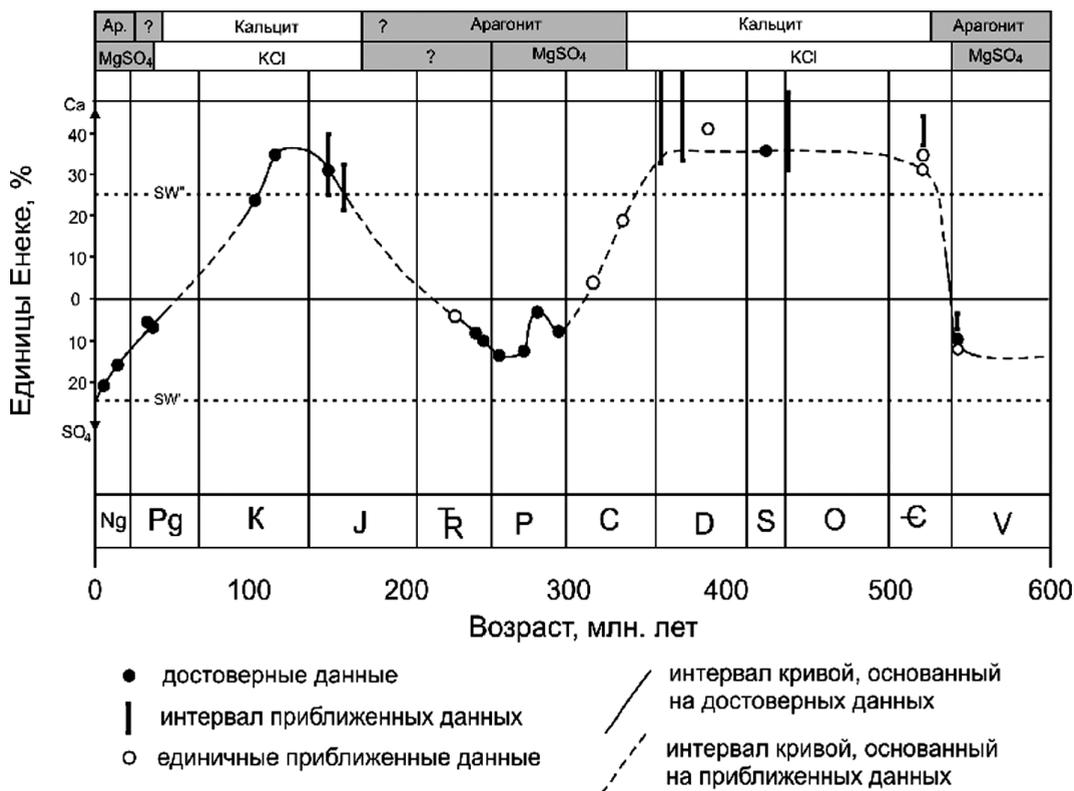


Рис. 2. Вековые вариации содержаний ионов SO_4 и Ca (в единицах Енеке, моль %) в рассолах морских эвапоритовых бассейнов фанерозоя, рассчитанные по результатам анализов рассолов включений в галите. Осевая линия разделяет рассолы исследованных бассейнов на два химических типа: богатые SO_4 (или сульфатные; снизу) и богатые Ca (или хлоркальциевые; сверху). Также показано (вверху рисунка) вековое распределение глобальных эпох накопления калийных солей хлоридного (KCl) и сульфатного ($MgSO_4$) состава и морских карбонатов кальцитового (Ca) и арагонитового (Ar) состава [25]. Пунктирные линии: SW' – современная океаническая вода, сгущенная до стадии осаждения галита и SW'' – древняя сгущенная океаническая вода хлоркальциевого типа с концентрацией Ca, равной концентрации SO_4 в современной, сгущенной до соответствующей стадии, океанической воде

описанной выше отбраковки данных методология реконструкции химического состава океанической воды включает ряд допущений, базирующихся зачастую на общих представлениях о закономерностях формирования эвапоритов в фанерозое. Детальная характеристика и обоснованность этих допущений имеется в работах [27, 39]. Здесь мы отметим только некоторые важнейшие из них: 1) общая концентрация океанической воды, а также содержание в ней некоторых ионов (K^+ , Cl^- и Br^-) на протяжении фанерозоя не изменялись или почти не изменялись; 2) осаждение карбонатов в процессе сгущения океанической воды приводило к небольшим относительным изменениям содержаний ионов SO_4 и Ca (не более 10%), которыми можно пренебречь; 3) произведение концентраций (SO_4)(Ca) в древней океанической воде всегда было близким к его современному значению ~ 319 ммоль² или находилось в пределах от 150 до 450 ммоль².

Количественная модель изменения содержаний ионов SO_4 и Ca. Руководствуясь такими допущениями, а также приведенными выше результа-

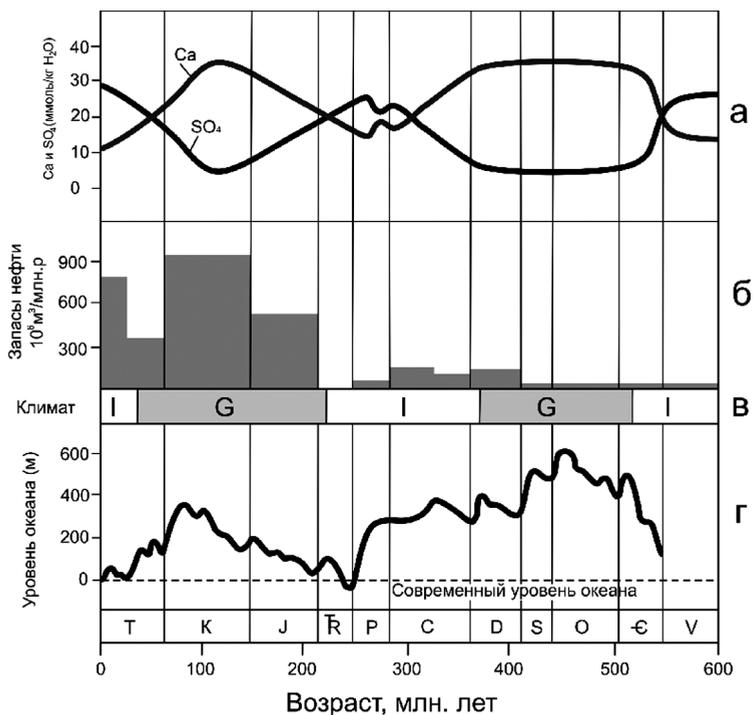


Рис. 3. Вековые вариации содержаний ионов SO_4 и Ca в океанической воде в фанерозое (а) в сопоставлении с: (б) вековым распределением разведанных запасов нефти, отнесенных к возрасту нефтематеринских отложений [19]; (в) изменениями климата от холодного (I – icehouse) до теплого (G – greenhouse) [11]; и (г) колебаниями уровня океана [24]

тами анализов рассолов включений (см. таблицу, рис. 2) и оценкой аналитических данных, мы построили кривые вариаций содержаний ионов SO_4 и Ca в океанической воде фанерозоя (рис. 3 а). Эти кривые и характеризующие их цифровые данные несколько отличаются от ранее опубликованных [4, 27, 30]. Различия состоят в основном в уточнении времени существования вод переходного состава (мест пересечения кривых SO_4 и Ca), обосновании степени достоверности кривых на различных вековых интервалах и учете новейших литературных данных по составу рассолов некоторых древних солеродных бассейнов.

Как видно из рис. 3, содержание иона SO_4 во времени изменялось от его максимально высокого значения в современном океане (29,2) до минимально низких значений (~ 8,0 ммоль/кг H_2O) на двух этапах – в меловой период и ранне-среднепалеозойское время. Содержание иона Ca синхронно варьировало в полностью противоположном направлении – от минимально низкого значения (10,6) в современном океане до максимально высоких значений (~35,0 ммоль/кг H_2O) на тех же двух этапах фанерозоя. Содержание иона Mg варьировало во времени в несколько меньшей степени (от 55,1 до ~33,0 ммоль/кг H_2O) и находилось в прямой зависимости от содержания иона SO_4 .

В целом, кривые вековых изменений содержаний ионов SO_4 и Ca в океанической воде отражают те же два мегацикла вековых вариаций содержаний этих ионов в рассолах морских эвапоритовых бассейнов (см. рис. 2), на основании которых они рассчитаны.

Связь химической эволюции океана с другими геологическими процессами и возрастным распределением некоторых полезных ископаемых. На рисунке 3 показана синхронность в изменении химического состава океанической воды лишь с некоторыми (наиболее наглядными в графическом изображении) геологическими процессами в истории фанерозоя – с описанными в литературе изменениями уровня океана [24] и климата [11]. Так, кривая уровня океана показывает те же два мегацикла, в которых высокому уровню океана отвечает океаническая вода с повышенным содержанием Са и пониженным – SO_4 , а низкому уровню океана – океаническая вода с противоположным содержанием этих ионов. Оба эти процесса обусловлены изменениями объемов поступающих в океан (в срединно-океанических хребтах) потоков гидротермальных рассолов, которые в свою очередь связывались с соответствующими изменениями в скорости формирования базальтовой коры [25 и др.]. С увеличением объемов гидротермальных рассолов в океанической воде увеличивалось содержание Са и уменьшались содержания SO_4 и Mg. Синхронность в изменениях климата состоит в том, что этапам холодного климата (или ледниковым периодам) отвечали этапы существования океанической воды с повышенным содержанием SO_4 , а этапам теплого климата – с повышенным содержанием Са.

Взаимосвязь гидросферы, атмосферы, биосферы и осадочной оболочки Земли, а также установившееся между ними равновесие хорошо известны [3, 9, 10, 12, 18, 26], однако многие особенности и синхронность взаимосвязанных изменений этих сфер во времени остаются еще слабо изученными. В качестве однозначных примеров такой взаимосвязи можно привести данные об изменении количества CO_2 в составе атмосферы и массы $C_{орг}$ в осадочных породах, которые хорошо коррелируются с изменением концентрации Са в океанической воде и между собой [4, 10, 16]. Очевидно, существенное влияние на химический состав океанической воды имели такие события как «кембрийский взрыв» (время появления многочисленных скелетообразующих организмов) и бурное развитие в открытом океане в юрский и меловой периоды $CaCO_3$ -поглощающих организмов – кокколитофор и фораминифер [18, 26]. Именно для этих этапов фанерозоя было характерно значительное увеличение концентрации иона Са в океанической воде.

Ряд других примеров, подтверждающих представления о существенной химической эволюции океана в фанерозое и ее связи с другими геологическими процессами приведен в работе [26]. Речь идет о вековых вариациях содержаний некоторых микроэлементов и изотопного состава химических элементов (S, Sr, C, O) в морских осадочных породах и ракушках морских организмов.

Закономерное возрастное распределение полезных ископаемых среди морских осадочных отложений, обусловленное химической эволюцией океана, довольно четко прослеживается при анализе геохронологических закономерностей размещения калийно-магниевого солей (сульфатного и хлоридного состава) среди морских эвапоритов [25]. Первые из них связаны с эпохами существования океанической воды, обогащенной SO_4 , а вторые – обогащенной Са (см. рис. 2). Вполне вероятно, что этой же закономерности подчинено и вековое распределение захороненных рассолов и минеральных

вод соответственно сульфатного и хлоркальциевого состава. Определенная связь с химическим составом океана обнаруживается для таких полезных ископаемых [как бораты и самородная сера, фосфориты, оолитовые железняки [5, 12]. Следует отметить, что и первичный минеральный состав морских известняков (арагонит, кальцит; см. рис. 2) также подвержен закономерному (и согласованному с химической эволюцией океана) вековому распределению [25].

В вековом распределении разведанных запасов нефти также проявляются два мегацикла (рис. 3 б), хотя и не так однозначно в связи с глобальным направленным уменьшением этих запасов в сторону увеличения возраста нефтематеринских пород, как считают авторы [19]. Но, в поддержку такого циклического распределения запасов нефти можно привести сведения о вековом распределении массы рассеянного в породах $C_{орг.}$, которое также образует подобные два мегацикла [10, 16].

Вековые закономерности распределения многих макро- и микрокомпонентов в осадочных отложениях еще детально не изучены. Вполне вероятно, что возрастные закономерности изменения их содержания, как и химического состава морских осадочных отложений, в целом окажутся синхронными с изменениями химического состава океана, эволюцией атмосферы, биосферы и эндогенной деятельности в океанах и на континентах.

Выводы. Существующие количественные модели химической эволюции океана в фанерозое, основанные на результатах анализов рассолов включений в морском галите, весьма близки между собой и согласуются с эволюционными изменениями многих других геологических процессов в истории фанерозоя. Дискуссионность проявляется в таких вопросах как: обоснование генетического типа включений, пригодных для анализов; сопоставимость результатов, полученных разными методами и разными авторами; методология расчета состава океанической воды на основании данных о составе рассолов включений в галите; масштабы влияния локальных процессов на химический состав океанической воды на ее пути к солеродным бассейнам или непосредственно в них. С этой позиции нами проведена переоценка аналитических данных и построены уточненные количественные модели вековых вариаций химического состава рассолов морских эвапоритовых бассейнов и океанической воды в фанерозое. Эти модели несколько отличаются от ранее опубликованных масштабами рассчитанных вариаций содержаний ионов SO_4 и Ca и возрастным положением границ перехода между двумя химическими типами рассолов эвапоритовых бассейнов и вод океана.

Установленные два мегацикла химической эволюции океана (палеозойский и мезозой-кайнозойский) согласуются с циклическостью многих других эндогенных и экзогенных процессов в эволюции земной коры и возрастным распределением комплекса полезных ископаемых, связанных с морскими осадочными отложениями.

1. *Валяшко М.Г.* Закономерности формирования месторождений солей. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1962. – 396 с.
2. *Галамай А.Р.* Фізико-хімічні умови осадження та постседиментаційної перекристалізації баденських солей українського Передкарпаття // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2010, № 2. – С. 64-77.

3. Дроздовская А.А. Химическая эволюция океана и атмосферы в геологической истории Земли. – К.: Наукова думка, 1990. – 206 с.
4. Ковалевич В.М. Галогенез и химическая эволюция океана в фанерозое. – К.: Наукова думка, 1990. – 154 с.
5. Корневский С.М. Комплекс полезных ископаемых галогенных формаций. – М.: Недра, 1973. – 299 с.
6. Петриченко О.Й. Методи дослідження включень у мінералах галогенних порід. – К.: Наук. думка, 1973. – 91 с.
7. Петриченко О.И. Физико-химические условия осадкообразования в древних солеродных бассейнах. – К.: Наук. думка, 1988. – 128 с.
8. Побережський А.В., Ковалевич В.М. Хімічний склад морської води в кайнозое (за результатами дослідження включень у седиментаційному галіті) // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2001. – № 2. – С. 90-109.
9. Посохов Е.В. Химическая эволюция гидросферы. – Л.: Гидрометеиздат, 1981. – 286 с.
10. Ронов А.Б. Осадочная оболочка Земли. – М.: Наука, 1980. – 80 с.
11. Фишер А. Два суперцикла фанерозоя // Катастрофы и история Земли. – М., 1986. – С. 133-155.
12. Яншин А.Л. Эволюция геологических процессов в истории Земли. – Л.: Наука, 1988. – 40 с.
13. Ayora C., Garcia-Veigas J., Pueyo J.J. X-ray microanalysis of fluid inclusions and its application to the geochemical modeling of evaporite basins // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1994. – Vol. 58. – P. 43–55.
14. Ayora C., Garcia-Veigas J., Pueyo J.J. The chemical and hydrological evolution of an ancient potash-forming evaporite basin as constrained by mineral sequence, fluid inclusion composition, and numerical simulation // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1994. Vol. 58. – P. 3379-3394.
15. Ayora C., Cendon D.I., Taberner C., Pueyo J.J. 2001. Brine-mineral reactions in evaporite basins: implications for the composition of ancient oceans // *Geology.* – 2001. – Vol. 29. – P. 251-254.
16. Berner R.A., Canfield D.E. A new model for atmospheric oxygen over Phanerozoic time // *Am. J. Sci.* – 1989. – Vol. 289. – P. 333-361.
17. Brennan S.T., Lowenstein T.K. The major-ion composition of Silurian seawater composition // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2002. – Vol. 6. – P. 2683-2700.
18. Brennan S.T., Lowenstein T.K., Horita J. Seawater chemistry and the advent of biocalcification // *Geology.* – 2004. – Vol. 32. – P. 473–476.
19. Bois C., Bouche P., Pelet R. Global geologic history and distribution of hydrocarbon reserves // *Bull. Amer. Assoc. Geol.* – 1982. – Vol. 66 (9). – P. 1248–1270.
20. Cendon D.I., Ayora C., Pueyo J.J. et al. The chemical and hydrological evolution of the Mulhouse potash basin, (France): Are “marine” ancient evaporites always representative of synchronous seawater chemistry?. // *Chemical Geology.* – 2008. – Vol. 252. – P.109-124.
21. Fanlo I., Ayora C. The evolution of the Lorraine evaporite basin: implications for the chemical and isotope composition of the Triassic ocean // *Chemical Geology.* – 1998. – Vol. 146. – P.1135-144.
22. Galamay A.R., Karoli S. Geochemistry of the Badenian salts from the East Slovakian Basin, Slovakia // *Slovak Geological Magazine.* – 1997. – Vol. 3. – P. 187-192.
23. Garcia-Veigas J., Orti F., Rosell L. et al. The Messinian salt of the Mediterranean: geochemical study of the salt from the Central Sicily Basin and comparison with the Lorca Basin (Spain) // *Bull. Soc. geol. France.* – 1995. – t. 166 N6. – P. 699-710.
24. Hallam A. The case for sealevel change as a dominant causal factor in mass extinction of marine invertebrates // *Phil. Trans. R. Soc. London.* B 325. 1989. – P. 437-455.

25. *Hardie L.A.* Secular variation in seawater chemistry: An explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporites over the past 600 m.y. // *Geology*. – 1996. – Vol. 24. – P. 279–283.
26. *Holland H.D.* The geologic history of seawater. //: *Elderfield H.* ed. *The Oceans and Marine Geochemistry (Treatise on Geochemistry 6)*. – Amsterdam: Elsevier, 2003. – P. 583–625.
27. *Horita J., Zimmermann H., Holland H.D.* Chemical evolution of seawater during the Phanerozoic: Implications from the record of marine evaporites // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2002. – Vol. 66. – P. 3733–3756.
28. *Khmelevska E.V.* Upper Jurassic evaporites of the southwestern slope of East European Platform // *Slovak Geological Magazine*. – 1997. – Vol. 3. – P. 213–216.
29. *Kovalevich V.M., Jarmoiowicz-Szulc K., Peryt T.M., Poberegski A.V.* Messinian chevron halite from the Red Sea (DSDP Sites 225 and 227): fluid inclusion study // *N. Jb. Mineral. Mh.* – 1997. – Vol. 10. – P. 433–450.
30. *Kovalevich V.M., Peryt T.M., Petrichenko O.I.* Secular variation in seawater chemistry during the Phanerozoic as indicated by brine inclusions in halite // *Journal of Geology*. – 1998. – Vol. 106. – P. 695–712.
31. *Kovalevych V.M., Peryt T.M., Carmona V., Sydor D.V., Vovnyuk S.V., Halas S.* Evolution of Permian seawater: evidence from fluid inclusions in halite // *N. Jb. Miner. Abh.* – 2002. – Vol. 178 N1. – P. 27–62.
32. *Kovalevych V.M., Marshall T., Peryt T.M., Petrychenko O.Y., Zhukova S.A.* Chemical composition of seawater in Neoproterozoic: Results of fluid inclusion study of halite from Salt Range (Pakistan) and Amadeus Basin (Australia) // *Precambrian Research*. – 2006. – Vol. 144. – P. 39–51.
33. *Kovalevych V.M., Zang W.L., Peryt T.M., Khmelevska O.V., Halas S., Iwasinska-Budzyk I., Boulton P.J., Heithersay P.S.* Deposition and chemical composition of Early Cambrian salt in the eastern Officer Basin, South Australia // *Australian Journal of Earth Sciences*. – 2006. – Vol. 53. – P. 577–593.
34. *Kovalevych V., Paul J., Peryt T.M.* Fluid inclusions in halite from the Roet (Lower Triassic) salt deposit in Central Germany: evidence for seawater chemistry and conditions of salt deposition and recrystallization // *Carbonates and Evaporates*. – 2009. – Vol. 24/1. – P. 45–57
35. *Kovalevych V., Hauber L.* Fluid inclusions in halite from the Middle Triassic salt deposits in northern Switzerland: evidence for seawater chemistry // *8th World Salt Symposium*. Vol. 1, Ed. R.M. Geertman (The Hague, May 7–11, 2000). – Amsterdam, 2000. – P. 143–148.
36. *Kovalevych V.M., Peryt T.M., Zang W., Vovnyuk S.V.* Composition of brines in halite-hosted fluid inclusions in the Upper Ordovician, Canning Basin, Western Australia: new data on seawater chemistry // *Terra Nowa*. – 2006. – Vol. 18. (20. – P. 95–103.
37. *Land L.S., Eustice R.A., Mack L.E., Horita J.* Reactivity of evaporites during burial: An example from the Jurassic of Alabama // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 1995. – Vol. 52. – P. 485–490.
38. *Lazar B., Holland H.* The analysis of fluid inclusions in halite // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 1988. – Vol. 52. – P. 485–490.
39. *Lowenstein T.K., Timofeeff M.N., Kovalevych V.M., Horita J.* The major-ion composition of Permian seawater // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2005. – Vol. 69 (7). – P. 1701–1719.
40. *McCaffrey M.A., Lazar B., Holland H.D.* The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br⁻ and K⁺ with halite // *J. Sediment. Petrol.* – 1987. – Vol. 57. – P. 928–937.
41. *Petrichenko O.I., Williams-Stroud S.* Chemical composition of water in the Late Carboniferous evaporite Paradox Basin (USA) // *XIII Internat. Congr. on*

- Carboniferous–Permian: Abstracts (Aug. 28 – Sept. 2, 1995). – Krakov (Poland). 1995. – P. 160–161.
42. *Petrychenko O.Y., Peryt T.M.* Geochemical conditions of deposition in the Upper Devonian Prypiac' and Dnipro-Donets evaporite basins (Belarus and Ukraine) // *Journal of Geology*. – 2004. – Vol. 112. – P. 577–592.
43. *Petrychenko O., Peryt T.M., Roulson B.* Seawater composition during deposition of Visean evaporates in the Moncton Subbasin of New Brunswick as inferred from the fluid inclusion study of halite // *Canadian Journal of Earth Sciences*. – 2002. – Vol. 39. – P. 157–167.
44. *Petrychenko O.Y., Peryt T.M., Chechel E.I.* Early Cambrian seawater chemistry from fluid inclusion in halite from Siberian evaporites // *Chem. Geol.* – 2005. – Vol. 219. – P. 149–161.
45. *Roedder E.* The fluids in salt // *Am. Mineralogist*. – 1984. – Vol. 69. – P. 413–439.
46. *Sidor D.* Ewolucja składu chemicznego solanek basenu solikamskiego (dolny perm, zapadlisko przeduralskie) // *Przeegl. Geol.* – 1997. – Vol. 45. – P. 1147–1150.
47. *Timofeeff M.N., Lowenstein T.K., Martins da Silva M.A., Harris N.B.* Secular variation in the major-ion chemistry of seawater: Evidence from fluid inclusions in Cretaceous halites // *Geochim. Cosmochim. Acta*. – 2006. – Vol. 70. – P. 1977–1994.
48. *Vovnyuk S., Kovalevych V.* Evaluation of ancient seawater chemistry by means of halite-hosted fluid inclusions study: a review. // *Mineral Resources Management, Quaterly* (Poland, Krakow). – 2007. – Vol. 23/1. – P. 163–172.
49. *Zimmermann H.* Tertiary seawater chemistry–Implications from fluid inclusions in primary marine halite // *Am. J. Sci.* – 2000. – Vol. 300. – P. 723–767.

Запропоновано уточнену кількісну модель хімічної еволюції вод Світового океану у фанерозої, яка базується на результатах аналізів розсолів включень в морському галіті. Показано, що достовірну реконструкцію хімічного складу вод океану в минулому може бути проведено лише за результатами дослідження первинних включень у первинному (шевронному) галіті. Встановлені нами вікові варіації вмістів йонів SO_4 і Ca в океанічній воді фанерозою підтверджують уявлення, що існували раніше, але уточнюють час та масштаби змін.

The improved quantitative model for chemistry evolution of World Ocean waters over Phanerozoic has been suggested. The model is based on results of halite-hosted brine inclusions study. It has been shown that reliable reconstruction of ancient seawater chemistry could be carried out only by means of study of primary fluid inclusions in primary bedded (chevron) halite. Established by us variations of SO_4 and Ca ions concentrations in Phanerozoic seawater confirm earlier conceptions but define more exactly the time and scale of these changes.

Получено 15.102010 г.