

HANNA TOMASSI-MORAWIEC*, GRZEGORZ CZAPOWSKI*, OTTO BORNEMANN**,
MICHAEL SCHRAMM**, GRZEGORZ MISIEK***

Wzorcowe profile bromowe dla solnych utworów cechsztynu w Polsce

Wprowadzenie

Celem przedstawionych w artykule wyników badań prowadzonych w ramach projektu badawczego (grant KBN nr 4T12B 002 29, kierownik H. Tomassi-Morawiec) było opracowanie wzorcowych profili bromowych dla soli kamiennych reprezentujących ogniwa solne (Na1, Na2, Na3, Na4a) kolejnych cyklotemów (PZ1, PZ2, PZ3 i PZ4) cechsztynu z obszaru Polski. Jako założenie projektu przyjęto, że porównanie profilu bromowego danego odcinka serii solnej z profilem wzorcowym całej serii solnej umożliwia określenie jego pozycji stratygraficznej w obrębie danego ogniwa wiekowego, a także pozwala na identyfikację struktur fałdowych w utworach solnych. Możliwości określenia pozycji stratygraficznej badanego odcinka serii solnej oraz rozpoznania struktur fałdowych w obrębie ciał solnych są konieczne dla otworzenia struktury wewnętrznej ciał solnych o skomplikowanej budowie tektonicznej (np. wysady solne). Wiedza ta jest niezbędna w górnictwie solnym, szczególnie przy projektowaniu i wykonywaniu podziemnych wyrobisk, np. kawern, ponieważ pozwala wskazać strefy o optymalnej budowie geologicznej i określić możliwe zagrożenia dla prowadzonych prac.

Bromowa metoda stratygraficzna jest z powodzeniem stosowana w Niemczech (Schramm i in. 2002). W Polsce szczegółowe profile bromowe utworów chlorkowych różnych ogniw wiekowych (opracowane na podstawie wyników badań materiału rdzeniowego z różnych

* Dr, Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa;
e-mail: hanna.tomassi-morawiec@pgi.gov.pl, grzegorz.czapowski@pgi.gov.pl

** Dr, Federalny Instytut Nauk o Ziemi i Surowców Naturalnych (BGR), Hanower, Niemcy;
e-mail: Otto.Bornemann@bgr.de; Michael.Schramm@bgr.de

*** Mgr, KSK Kłodawa, Kłodawa

rejonów kraju) były wykorzystywane do korelacji odcinków serii solnych charakteryzujących się podobną tendencją zmian zawartości bromu i zbliżonymi koncentracjami tego pierwiastka (Tomassi-Morawiec 2002, 2003, 2006; Tomassi-Morawiec i in. 2004).

Jako miejsce badań wybrano wysad kłodawski, gdyż występujące tam serie solne osadzały się w centralnej części polskiego basenu cechsztyńskiego, gdzie profile solne są najpełniej wykształcone, a istniejąca kopalnia pozwala na ich dokładne przestudiowanie. Pierwsze kompleksowe oznaczenia zawartości bromu w utworach solnych złoża kłodawskiego wykonał Charysz (1973). Późniejsze badania geochemiczne szeregu pierwiastków śladowych (w tym bromu) w złożu kłodawskim prowadzili: Garlicki i Szybist (1991), Garlicki i in. (1991), Garlicki (1993). Szczegółowe badania zawartości bromu w utworach zubru brunatnego (Na3t) i zubru czerwonego (Na4t) z wysadu kłodawskiego wykazały, że te dwa ogniwa – często bardzo podobne do siebie makroskopowo – charakteryzują się odmiennymi przedziałami koncentracji bromu (Tomassi-Morawiec i Czapowski 2006), zawartość bromu może być zatem bardzo pomocna dla identyfikacji obu typów zubru w przypadku braku jednoznacznych wyróżniających cech strukturalnych.

Podobne badania do wykonanych przez autorów prowadzili równolegle w wysadzie kłodawskim pracownicy Federalnego Instytutu Nauk o Ziemi i Surowców Naturalnych (BGR) z Hanoweru (dr Otto Bornemann i dr Michael Schramm). Celem ich badań nad rozkładem zawartości bromu w osadach chlorkowych cyklotemów PZ2 i PZ3 było porównanie uzyskanych profili ze standardowymi profilami bromowymi utworów cykli Z2 i Z3 w Niemczech. Uzyskane przez zespół niemiecki wyniki okazały się bardzo pomocne przy konstrukcji profili wzorcowych dla ogniw starszej i młodszej soli kamiennej w Polsce.

Oznaczenia składników głównych w pobranym materiale skalnym wykonano w laboratorium chemicznym Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie pod kierunkiem dr inż. Tomasza Toboły, z którym również konsultowano opisy preparatów petrologicznych.

1. Rola bromu w badaniach utworów solnych

1.1. Geochemia bromu

Brom pełni niezwykle użyteczną rolę w badaniach geochemicznych utworów solnych. W procesie ewaporacji wody morskiej brom wchodzi w struktury krystaliczne minerałów chlorkowych, zastępując diadochowo chlor. W miarę postępu ewaporacji jego zawartość rośnie zarówno w roztworze, jak i w kolejnych generacjach chlorków, przy czym ze względu na większy promień jonowy bromu od chloru (Br^- – 1,96 Å, Cl^- – 1,81 Å) większa część bromu pozostaje w fazie ciekłej. Dla każdego solnego minerału chlorkowego charakterystyczną wielkością jest współczynnik rozdziału bromu pomiędzy fazą stałą a ciekłą „b”. Wyznaczeniem wartości współczynnika „b” dla halitu na początku jego krystalizacji w warunkach naturalnych (w solnych panwiach Adriatyku) zajmował się Herrmann wraz ze współpracownikami w latach 1970. (Herrmann i in. 1973; Herrmann i Schneider 1980;

Herrmann 1980). Uzyskana średnia wartość współczynnika rozdziału $0,14 \pm 0,02$ była zgodna z wcześniejszymi rezultatami Braitscha i Herrmanna (1963).

Gdy dwa chlorki lub kilka minerałów chlorkowych krystalizuje jednocześnie z roztworu, brom wchodzi do każdej fazy mineralnej zgodnie ze współczynnikiem rozdziału właściwym dla danego minerału. Stosunki wagowe bromu we współwystępujących w paragenezie minerałach chlorkowych: halicie, sylwinie, karnalicie i biszoficie, są według Braitscha i Herrmanna (1963) jak: $1: 10 \pm 1 : 7 \pm 1 : 9 \pm 1$.

Zawartość bromu we współczesnej wodzie morskiej podlegającej ewaporacji zmienia się od około 65 ppm do około 540 ppm w momencie osiągnięcia stanu nasycenia względem halitu (Raup i Hite 1996). Podczas etapu wytrącania się samego halitu zawartość bromu w solance rośnie od 540 ppm do około 3900 ppm. Obliczona w oparciu o współczynnik rozdziału zawartość bromu dla pierwszych halitów wynosi około 75 ppm (Holser 1966a). Według Walaszki (1956) pierwsze hality zawierają około 68 ppm bromu, a w momencie pojawienia się pierwszych minerałów potasowych hality zawierają już około 270 ppm bromu i dalej zawartość ta rośnie do około 630 ppm. Sole występujące w samym spagu złoża mają często zawartość bromu zbliżoną do teoretycznej (Herrmann i in. 1973), ale niejednokrotnie spotyka się też znacznie niższe koncentracje bromu od wartości 75 ppm (Holser 1966b), obliczonej w oparciu o współczynnik rozdziału.

1.2. Brom jako wskaźnik zasolenia i genezy

Na podstawie zawartości bromu w halitach można wnioskować o stężeniu macierzystych solanek, a co za tym idzie, także o genezie minerałów chlorkowych. Obecnie przyjmuje się, że sole pierwotne, powstałe na drodze ewaporacji wody morskiej, to hality o zawartości bromu powyżej 40 ppm, natomiast hality o koncentracji bromu od 1 ppm do 20 ppm – to sole wtórne powstałe w wyniku rozpuszczenia soli pierwotnych i odparowania tak powstałych roztworów (Holser 1970, 1979; Holser i Wilgus 1981; Wilgus i Holser 1984). Jeśli czynnikiem ługującym była woda morska, zawartość bromu w solach wtórnych nie powinna być niższa niż 7 ppm niezależnie od liczby cykli rozpuszczania (Holser 1966b; 1979). W przypadku halitów o niższych koncentracjach bromu należy przyjąć, że powstały one w wyniku ewaporacji wtórnych solanek wytworzonych w wyniku rozpuszczenia starszych serii solnych wodami meteorycznymi.

Analiza rozkładu zawartości bromu w profilach poszczególnych wierceń umożliwia prześledzenie historii zasolenia zbiornika w różnych jego strefach. Można porównać jakim zmianom podlegały stężenia macierzystych roztworów w różnych środowiskach depozycji, a także określić które partie zbiornika i na jakim etapie sedymentacji chlorkowej miały częstszy kontakt z otwartym basenem morskim, a które były bardziej izolowane. Znajomość rozkładu zawartości tego pierwiastka w serii solnej może być też pomocna przy poszukiwaniu chlorkowych soli potasowo-magnezowych, charakteryzujących się najwyższym udziałem bromu. W przypadku sekwencji solnej charakteryzującej się stopniowym wzrostem koncentracji bromu od spagu do stropu (odzwierciedlającym progresywny, przebiegający

bez zakłóceń proces ewaporacji) wyróżnia się w jej obrębie strefy, odpowiadające poszczególnym etapom ewaporacji, o określonych przedziałach zawartości bromu. Nazwy tych stref pochodzą od minerałów występujących w nich obok halitu: anhydrytowa, polihalityowa, kizerytowa i karnalitowa (Kühn 1955, 1968).

Ponieważ faza ciekła oraz chlorkowe minerały potasowe zawierają więcej bromu od halitu, obecność w halitach inkluzji fluidalnych, a także domieszek chlorkowych minerałów potasowych, zawyża koncentrację bromu oznaczoną dla chlorku sodu. Natomiast domieszka w próbce halitu siarczanów, w których struktury brom nie wchodzi, obniża oznaczoną zawartość bromu w soli kamiennej. W przypadku soli zawierających znaczne domieszki anhydrytu lub polihalitytu wygodnie jest posługiwać się współczynnikiem bromochlorowym:

$$\frac{\text{Br} \cdot 10^3}{\text{Cl}}$$

1.3. Metoda bromowa podstawą chemostratygrafii utworów solnych

Metoda bromowa polega na wykorzystaniu rozkładu zawartości bromu w profilu serii solnej do określenia jej pozycji stratygraficznej, a także do korelacji z innymi seriami solnymi. Określenie pozycji stratygraficznej danej serii solnej jest możliwe poprzez porównanie jej profilu bromowego z profilami wzorcowymi, właściwymi dla poszczególnych ogniw wiekowych. Najlepszym materiałem dla konstrukcji profili wzorcowych (a więc do analizy zmian zasolenia wód w obrębie danego basenu) są wykształcone w facji głębokowodnej serie solne z obszarów basenowych, które reprezentują w miarę pełny zapis sedymentacji utworów chlorkowych.

W oparciu o rozkład zawartości bromu w seriach solnych należących do tego samego cyklotemu można korelować ze sobą utwory, które charakteryzują się zbliżoną zmiennością zawartości tego pierwiastka. Korelowane utwory wytrącały się z solanek, których stężenia ulegały podobnym zmianom w określonym przedziale czasowym, czyli – w skali geologicznej – mogą być uznane za osady względnie izochroniczne.

Niektóre ogniwa solne, podobne do siebie w oglądzie makroskopowym, na tyle znacząco różnią się między sobą pod względem przedziału koncentracji bromu, że jedynie wykonana analiza zawartości bromu umożliwia ich wyróżnienie i wzajemną korelację w profilach solnych.

2. Wybór materiału i ogólna metodyka badań

Podczas realizacji projektu przyjęto następujące kryteria wyboru materiału (rdzenie wiertnicze i odsłonięcia) do konstrukcji standardowych profili geochemicznych (bromowych) dla ogniw solnych cechsztynu w Polsce:

- utwory solne powinny reprezentować głównie (przynajmniej w większej części wybranego profilu) facje głębokowodne lub otwartego zbiornika solnego, co gwarantuje, że zarejestrowane zmianami zawartości bromu fluktuacje zasolenia wód zbiornika solnego mają charakter regionalny i nie są przypadkowe bądź lokalne (pozwalają zatem na regionalne korelacje zmian zasolenia zbiornika, często o charakterze izochronicznym (np. Tomassi-Morawiec 2002). Ponadto takie sukcesje gwarantują w miarę ciągły zapis osadowy;
- wytypowany profil osadów solnych powinien mieć wyraźnie zdefiniowaną granicę spągową i stropową;
- wybrany profil powinien być maksymalnie kompletny (zarówno pod względem ilości materiału skalnego jak i wydzielen litostratygraficznych w obrębie danego ogniwa solnego – minimalizuje się wówczas możliwość pominięcia istotnych zmian geochemicznych wskutek braku materiału do opróbowania);
- sukcesję solną w wybranym profilu powinno cechować normalne następstwo warstw (brak lub nieliczne powtórzenia tektoniczne).

Ostatnie trzy warunki są dość trudne do spełnienia w sytuacji profili pochodzących z dużych głębokości (w przypadku materiału wiertniczego serie solne są zwykle wycinkowo rdzeniowane, ponadto są często silnie skompresowane i strzaskane tektonicznie) oraz z profili (rdzenie wiertnicze z wyrobisk i profile wyrobisk podziemnych) z wysadów solnych (w tym przypadku silne zaangażowanie tektoniczne serii solnych powoduje zmiany pierwotnych miąższości lub brak niektórych wydzielen litologicznych w badanym ogniwie solnym).

Wybór profili z facjami głębokowodnymi był ponadto podyktowany możliwością porównania skonstruowanych w oparciu o nie standardowych profili bromowych z podobnymi profilami dla utworów cechsztynu spoza obszaru Polski. Większość struktur wysadowych o skomplikowanej tektoniką budowie wewnętrznej zlokalizowanych jest w centralnej, osiowej części wielkiego europejskiego basenu permskiego (od południowej części Morza Północnego przez Holandię i Niemcy po Polskę i Litwę). W etapach salinarnych rozwoju w części tej dominowały facje głębokowodne.

Profile przebadane z tych struktur powinny być zatem porównywalne pod względem litologii, facji i ewolucji zasolenia macierzystych solanek. Ich analiza porównawcza może pozwolić na opracowanie ogólnoeuropejskich profili geochemicznych dla poszczególnych ogniw solnych cechsztynu oraz interpretację zaobserwowanych rozbieżności w kontekście paleogeografii.

Spełniający wymienione kryteria materiał solny dla utworów solnych cyklu PZ1 – ogniwo najstarszej soli kamiennej (Na1) – to rdzenie wiertnicze z otworów położonych na obrzeżu basenu cechsztyńskiego w Polsce (rys. 1–4). Z centralnej części basenu odpowiedniego materiału rdzeniowego brak ze względu na wycinkowy charakter rdzeniowania.

W przypadku utworów chlorkowych (soli kamiennej) pozostałych trzech młodszych cykli cechsztynu, tj.:

- cyklu PZ2 – ogniwa starszej soli kamiennej (Na2; rys. 7),

- cyklu PZ3 – ogniwa młodszej soli kamiennej dolnej i górnej (odpowiednio Na3a i Na3b; rys. 11),
- cyklu PZ4 – ogniwa najmłodszej soli kamiennej (Na4; rys. 15),

jako jedyne spełniające większość stawianych wymagań wytypowano profile podziemnych wyrobisk w Kopalni Soli Kłodawa. Wybrane profile: – trzy dla cyklu PZ2 (rys. 8–9), dwa dla cyklu PZ3 (rys. 12–13) i jeden dla cyklu PZ4 (rys. 16) – ilustrują normalne następstwo i w miarę kompletne sukcesje wydzieleń w obrębie danego ogniwa solnego. Jest to możliwe dzięki ich położeniu (na poziomach kopalni 600 m i 750 m) w obrębie SW skrzydła antykliny północno-wschodniej brzeżnej, które stanowi zarazem NE skrzydło synkliny centralnej w obrębie wysadu (Burliga 1997; Burliga i in. 1995, 2004).

Dla uzupełnienia sukcesji solnej – uchwycenia granicy spągowej ogniwa – opracowano także rdzenie z trzech poziomych otworów wiertniczych wykonanych w końcu wyrobisk: dwa otwory (nr 121 i nr 1135) dla osiągnięcia spągu ogniwa starszej soli kamiennej i jeden otwór (nr 115) dla wyznaczenia spągu ogniwa młodszej soli kamiennej dolnej.

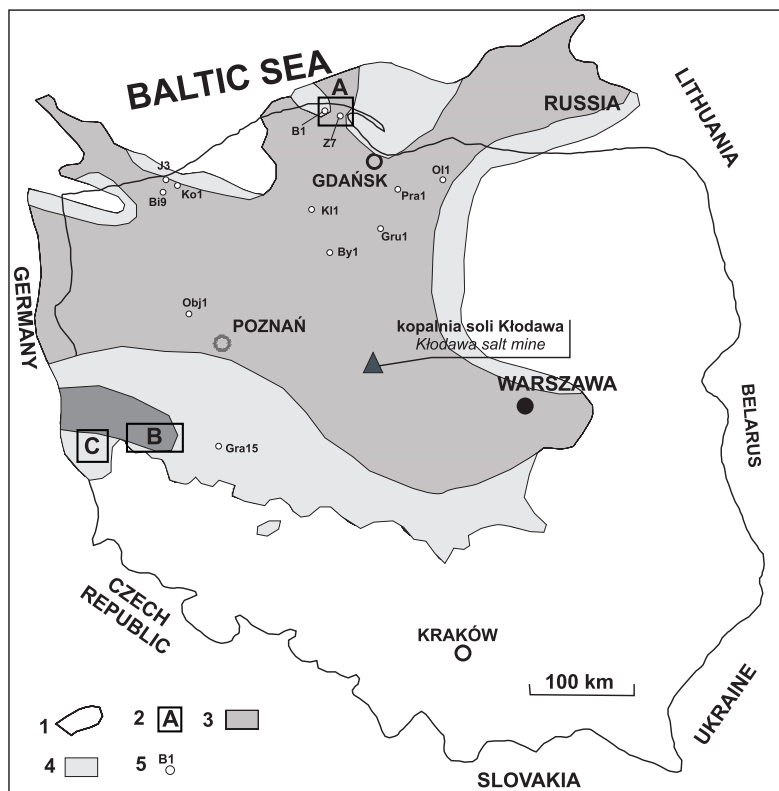
Jako materiał porównawczy dla opracowanych profili wykorzystano udostępnione przez naukowców z BGR w Hanowerze profile z wyrobisk podziemnych w kopalni Kłodawa: dwa profile (BGR-I i BGR-II; rys. 9) dla ogniwa starszej soli kamiennej i jeden profil (BGR-III; rys. 13) dla młodszej soli kamiennej dolnej i górnej, zlokalizowane na poziomie 600 m w podobnej sytuacji strukturalnej.

Utwory najstarszej soli kamiennej (Na1) są w wysadzie kłódawskim niedostępne. Dlatego, w celu skonstruowania bromowego profilu wzorcowego dla tego ogniwa, posłużono się archiwalnymi wynikami badań materiału rdzeniowego z innych obszarów basenu cechsztyńskiego, głównie z jego obrzeży (wyniesienie Łeby, obszar LGOM-u, obszar perykliny Żar oraz południowo-zachodniej części monokliny przedsudeckiej; rys. 1–4), gdzie cechsztyńskie formacje solne zalegają na stosunkowo niewielkiej głębokości, są słabo zaburzone tektonicznie i mają obszerną dokumentację złożową. Należy podkreślić, że na dwóch pierwszych wymienionych obszarach znaczącą część profilu najstarszej soli kamiennej budują facje głębokowodne (np. Czapowski 1987, 1995b, 1998; Czapowski i in. 1991, 1994; rys. 1), ułatwiające wzajemne korelacje przebadanych profili wiertniczych. Na terenie perykliny Żar udział tych utworów jest mniejszy i występują one głównie w północnej części perykliny (Czapowski 1995a), tym niemniej możliwe było wyselekcjonowanie profili z dużym udziałem chlorków facji głębokowodnej i otwartego basenu solnego, przydatnych dla konstrukcji standardowego profilu bromowego. Z kolei analizowany materiał z obszaru Niżu Polskiego (reprezentujący głównie centrum polskiego basenu cechsztyńskiego – Tomassi-Morawiec i in. 2004) był znacznie uboższy, często fragmentaryczny i bardzo zmieniony przez procesy tektoniczne (Czapowski i in. 1994), co nie pozwalało na wykorzystanie go przy tworzeniu standardowego profilu bromowego.

Badania chemiczne utworów najstarszej soli kamiennej z wymienionych obszarów były prowadzone w różnych okresach, różnymi metodami i w różnych laboratoriach (tab. 1 i 2).

Pełną charakterystykę wykształcenia i geochemii soli oraz obraz jej zróżnicowania facjalnego na wymienionych obszarach zawarto w szeregu prac (Czapowski 1998, 1995a;

Czapowski i in. 1992; Tomassi-Morawiec 1990; 2002, 2003; Tomassi-Morawiec i in. 2004). Profil wzorcowy dla ogniwa najstarszej soli kamiennej (Na1) został ostatecznie skonstruowany w oparciu o profile bromowe serii solnych, które utworzyły się w najgłębszych partiach zbiorników sedimentacyjnych na wymienionych obszarach (miały największą miąższość) i zostały najęściej opróbowane.



Rys. 1. Zasięg występowania i paleofacie (środowiska depozycji) soli kamiennych cyklu PZ1 w Polsce (wg Czapowski 1995)

- 1 – obecny zasięg występowania soli kamiennych, 2 – obszar badań szczegółowych zawartości bromu (A – wyniesienie Łeby, B – LGOM, C – peryklina Żar), 3–4 – paleofacie (środowiska depozycji) na początku sedimentacji chlorkowej: 3 – otwarty basen solny, 4 – płytkie obrzeże basenu, 5 – otwór wiertniczy wykorzystany do konstrukcji wzorcowego profilu bromowego (B1 – Białogarda IG1, Bi9 – Białogard-9, By1 – Bydgoszcz IG1, Gra15 – Grabówka-15, Gru1 – Grudziądz IG1, J3 – Jamno IG3, K11 – Kłosnowo IG1, Ko1 – Koszalin IG1, Obj1 – Objezierze IG1, Ol1 – Olsztyn IG1, Pra1 – Prabuty IG1, Z7 – Zdrada IG7)

Fig. 1. Extent and paleofacies of rock salt of PZ1 cycle in Poland (after Czapowski 1995)

- 1 – recent extent of rock salt, 2 – area of detail bromine content study (A – Łeba Elevation area, B – LGOM, C – Żar Perycline), 3–4 – paleofacies (sedimentary environments) at the onset of chloride deposition: 3 – open salt basin, 4 – shallow basin margin, 5 – borehole used for a standard bromine profile (B1 – Białogarda IG1, Bi9 – Białogard-9, By1 – Bydgoszcz IG1, Gra15 – Grabówka-15, Gru1 – Grudziądz IG1, J3 – Jamno IG3, K11 – Kłosnowo IG1, Ko1 – Koszalin IG1, Obj1 – Objezierze IG1, Ol1 – Olsztyn IG1, Pra1 – Prabuty IG1, Z7 – Zdrada IG7)

TABELA 1

Badania chemiczne i mineralogiczne najstarszej soli kamiennej (NaI) z obszaru wyniesienia Łeby

82

TABLE 1

Chemical and mineralogical studies of the Oldest Halite (NaI) deposits from the Łeba Elevation area

Rodzaj próbek	Liczba opróbowanych wierceń	Oznaczenia chemiczne i mineralogiczne [liczba zanalizowanych próbek]	Metoda analityczna [aparatura badawcza]	Wykonawca analiz	Okres wykonania analiz
Próbki bruzdowe halityków	66	Na, K, Ca, Mg, Cl, SO ₄ , Br, H ₂ O (105°C), części nierozpuszczalne w wodzie [5359]	klasyczne	Główne Laboratorium Chemiczne IG	Lata sześćdziesiąte i siedemdziesiąte XX wieku
Próbki punktowe halityków	55	Br [738]	XRF [spektrometr fluorescencyjny f-my Rigaku Denki Co., Ltd]	Zakład Geologii i Chemii Analitycznej oraz Zakład Geologii Regionalnej i Badań Podstawowych Gór Świątokrzyskich IG	1983–1984 r.
		K [447]	XRF [spektrometr fluorescencyjny f-my Rigaku Denki Co., Ltd]		
		Cl [499]	fotometria płomieniowa		
		Na, K, Ca, Mg, Cl, SO ₄ , Br, H ₂ O (105°C), części nierozpuszczalne w wodzie [50]	argentometryczna wg Mohra		
		analiza fazowa [492]	klasyczne		
Próbki punktowe halityków	23	K, Mg, Ca [121]	XRD [dyfraktometr rentgenowski Geigerflex f-my Rigaku Denki Co., Ltd]	Centralne Laboratorium Chemiczne PIG	2000 r.
Substancja nierozpuszczalna w wodzie wyseparowana z halityków	23	Br, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Zn [309] Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , Na, K, Ca, Mg, F, Cl, SO ₄ , Ba, Co, Cr, Cu, Ga, Mo, Sr, Zn [29] Br i Cd [11]	ASA [spektrometr Solaar 939 f-my ATI Unicam] XRF [spektrometr fluorescencyjny (WD-XRF) model PW 2400 f-my Philips]		

TABELA 2

Badania chemiczne utworów najstarszej soli kamiennej (NaI) z obszaru LGOM-u, perykliny Żar i Nizu Polskiego wraz z SW częścią monokliny przedsudeckiej

TABLE 2

Chemical studies of the Oldest Halite (NaI) deposits from the LGOM, SW Fore-Sudetic Monocline, Żar Perycline and the Polish Lowland areas

Obszar	Rodzaj próbek	Liczba opróbowanych wierceń	Oznaczenia chemiczne i mineralogiczne [liczba zanalizowanych próbek]	Metoda analityczna [aparatura badawcza]	Wykonawca analiz	Okres wykonania analiz
LGOM	próbki bruzdowe halitytów	24	NaCl, K, Ca, Mg, SO ₄ , Fe ₂ O ₃ , J, części nierozpuszczalne w wodzie [262]	klasyczne	Przedsiębiorstwo Geologiczne we Wrocławiu	Lata osiemdziesiąte XX wieku
	próbki punktowe halitytów	46	NaCl, K, Ca, Mg, SO ₄ , Fe ₂ O ₃ , J, części nierozpuszczalne w wodzie [250]	klasyczne	Zakład Geochemii i Chemii Analitycznej IG	
			Br [211]	XRF [spektrometr fluorescencyjny f-my Rigaku Denki Co., Ltd]		
Peryklina Żar	próbki punktowe halitytów	11	NaCl, K, Ca, Mg, SO ₄ , Fe ₂ O ₃ , J części nierozpuszczalne w wodzie [34]	klasyczne	Przedsiębiorstwo Geologiczne we Wrocławiu	Lata osiemdziesiąte XX wieku
			zawartość anhidrytu [15]	XRD [dyfraktometr rentgenowski Geigerflex f-my Rigaku Denki Co., Ltd]	Zakład Geochemii i Chemii Analitycznej IG	
			Br [156]	XRF [spektrometr fluorescencyjny f-my Rigaku Denki Co., Ltd]		
Niż + SW część monokliny przedsudeckiej	próbki punktowe halitytów	23	Br [102]	XRF [spektrometr fluorescencyjny f-my Rigaku Denki Co., Ltd]	Zakład Geochemii i Chemii Analitycznej IG	Lata osiemdziesiąte XX wieku
			Br [62]	XRF [spektrometr fluorescencyjny WD-XRF, model PW 2400 f-my Philips]	Centralne Laboratorium Chemiczne PIG	2003 r.

W celu skonstruowania wzorcowych profili bromowych soli kamiennych cykli PZ2, PZ3 i PZ4 wykonano szczegółowe badania zawartości bromu w sześciu wymienionych wcześniej profilach wyznaczonych w wyrobiskach kopalni soli Kłodawa.

Opróbowanie przeprowadzono w odstępach co 1 m, a w przypadku dużej zmienności litologicznej utworów – gęściej. Część próbek do badań analitycznych pobrano w postaci fragmentów skał (profile cyklu PZ2 i materiał rdzeniowy), a część (profile cyklu PZ3 i PZ4) za pomocą wiertarki akumulatorowej. W sumie do analiz chemicznych pobrano 829 próbek skał solnych. Pobrano też 80 sztuk okazów w celu wykonania z nich szlifów do badań mikroskopowych i zdjęć. Równolegle do opróbowania wykonano dokładne profilowanie badanych wyrobisk, łącznie z dokumentacją fotograficzną.

We wszystkich próbkach oznaczono zawartość części nierozpuszczalnych (metodą wagową po rozpuszczeniu w wodzie), Cl (metodą argentometryczną), K, Mg, Ca, S (metodą ICP-AES) oraz Br (metodą XRF). Zawartość siarki została następnie przeliczona na zawartość jonu SO_4 . Błąd metody oznaczenia zawartości chloru wynosił około 5%, pozostałych jonów – około 3%. Analizy zostały wykonane w laboratorium chemicznym Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Oznaczenia bromu wykonano przy użyciu spektrometru fluorescencji rentgenowskiej (WD-XRF) model PW 2400 firmy Philips w Centralnym Laboratorium Chemicznym PiG. Próbkę przygotowano w formie pastylek proszkowych: 6 g masy próbki sprasowano z 1,5 g wosku.

Wyniki oznaczeń składników głównych zostały przeliczone na skład mineralny. Zawartość bromu oznaczona w całej próbce została przeliczona na czysty halit. Dla próbek, w których oprócz halitu występowały też inne chlorki (sylwin lub karnalit), przyjęto stosunki wagowe bromu w halicie, sylwinie i karnalicie jak 1: 10 : 7 (Braitsch i Herrmann 1963). Ze względu jednak na fakt, że w literaturze podawane są też inne wartości tych stosunków (Mattenklott 1994), w przypadku próbek o podwyższonej zawartości sylwinu (>3,2%) lub karnalitu (>0,4%) obliczona zawartość bromu w halicie jest obciążona błędem przekraczającym 3% (M. Schramm – informacja ustna). Dla próbek o niskiej zawartości halitu (<50%) obliczone koncentracje bromu są bardzo niepewne, dlatego wyniki obliczeń dla takich próbek nie zostały uwzględnione w statystykach ani na profilach bromowych.

W celu uściślenia składu mineralnego (dotyczyło to przede wszystkim ogniw soli potasowych oraz tzw. warstw przejściowych) dla 16 próbek wykonano dodatkowo analizy składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) przy użyciu dyfraktometru X'Pert PW 3020 firmy Philips. Szlify do badań mikroskopowych w świetle przechodzącym wykonano dla 37 próbek.

Podobne szczegółowe badania rozkładu zawartości bromu w dwu profilach starszej soli kamiennej (Na2) oraz w jednym profilu młodszej soli kamiennej (Na3) w wydobywisku kłodawskim prowadził zespół z Federalnego Instytutu Nauk o Ziemi i Surowców Naturalnych (BGR) z Hanoweru. Strona niemiecka zbadała zawartość Na, K, Ca, Mg, Cl, SO_4 i Br (metodą ICP-OES) w 304 próbkach utworów solnych ogniwa PZ2 oraz w 227 próbkach reprezentujących ogniwo PZ3. Rozdrobniona masa próbki (250 g) była rozpuszczana w 250 ml wody zdejonizowanej, a następnie rozcieńczana w stosunku 1:10 (tylko dla oznaczeń: Na,

Ca, Mg, Cl i SO_4). Analizy wykonano za pomocą urządzenia Spectro CIROS. Zawartość głównych składników została przeliczona na skład mineralny, a zawartość bromu na czysty halit. Wyniki otrzymane przez stronę niemiecką zostały porównane z wynikami uzyskanymi przez PIG, a wstępne rezultaty tych porównań zaprezentowane (Bornemann i in. 2008; Tomassi-Morawiec i in. 2007).

3. Metodyka oznaczeń zawartości bromu

Metodyka oznaczeń zawartości bromu w solach kamiennych, stosowana w Centralnym Laboratorium Chemicznym PIG, zmieniała się na przestrzeni lat. W próbkach bruzdowych, pobranych z utworów najstarszej soli kamiennej (Na1) na wyniesieniu Łeby dla celów dokumentacji złożowych w latach sześćdziesiątych i siedemdziesiątych XX wieku, zawartość bromu była oznaczana jodometrycznie zmodyfikowaną metodą van Meulena.

W latach późniejszych, w próbkach punktowych skał solnych, reprezentujących różne ogniwa wiekowe, brom był oznaczany metodą rentgenospektralną (tab. 1 i 2). Początkowo – przy użyciu spektrometru fluorescencyjnego firmy Rigaku Denki C., Ltd, obecnie (od roku 2000) – przy użyciu spektrometru fluorescencyjnego (WD-XRF) model PW 2400 firmy Philips.

W okresie stosowania aparatury firmy Rigaku Denki dla 20 próbek punktowych z obszaru wyniesienia Łeby wykonano analizy kontrolne i za pomocą metody par oszacowano precyzję metody dla dwóch poziomów zawartości bromu (poniżej 80 ppm i powyżej 80 ppm) – tabela 3.

Precyzja metody obliczona przez Stępniewskiego (1973) na podstawie kilkunastokrotnego pomiaru zawartości bromu w jednej próbce (średnia zawartość 254 ppm), wyrażona błędem względnym, wyniosła 5,9%.

W przypadku stosowania aparatury firmy Philips precyzja metody obliczona w oparciu o pomiary zawartości bromu w ośmiu pastylkach wykonanych z jednej próbki i wyrażona błędem względnym – wynosi około 3%.

W próbkach skał solnych pobranych przez zespół niemiecki w kopalni soli Kłodawa brom był oznaczany metodą ICP-OES. Precyzja metody w przypadku oznaczania bromu wynosi <5%.

TABELA 3

Precyzja metody rentgenospektralnej wyrażona odchyleniem standardowym i błędem względnym

TABLE 3

Accuracy of the X-ray spectrometry expressed by a standard deviation and a relative error values

Średnia zawartość Br ppm	Odchylenie standardowe ppm	Błąd względny %
56,0	6,1	10,9
138,6	11,1	8,0

TABELA 4

Porównanie wyników oznaczeń zawartości bromu uzyskanych różnymi metodami analitycznymi (XRF i ICP-OES)

TABLE 4

Comparison of the bromine content results obtained with various analytical methods (XRF and ICP-OES)

Próbka	Zawartość bromu [pm]	
	Oznaczenia PIG Metoda XRF	Oznaczenia BGR Metoda ICP-OES
KL Z2/153	198	215
KL Z2/154	138	150
K1 Z2/155	123	142
KL Z2/157	52	55
K1 Z2/158	50	53

Przy okazji badań prowadzonych na materiale z kopalni soli Kłodawa, dla celów porównawczych wykonano równolegle oznaczenia zawartości bromu w pięciu próbkach (reprezentujących ogniwo starszej soli kamiennej i ogniwo starszej soli potasowej) w obydwu laboratoriach – w Centralnym Laboratorium Chemicznym PIG metodą XRF i w Laboratorium BGR metodą ICP-OES. Otrzymane rezultaty wykazały bardzo dużą zbieżność na niskim poziomie zawartości bromu (ok. 50 ppm), przy większych stężeniach rozbieżności były nieco większe – tabela 4. Generalnie wyniki oznaczeń metodą ICP-OES są nieco wyższe, co może wynikać m.in. z faktu, że w przypadku metody XRF zawartość pierwiastka jest oznaczana w całej masie próbki, a w przypadku metody ICP-OES – w części rozpuszczalnej w wodzie.

4. Wzorcowy profil bromowy utworów najstarszej soli kamiennej (Na1) cyklu PZ1

4.1. Metodyka badań utworów najstarszej soli kamiennej (Na1)

W celu skonstruowania wzorcowego profilu bromowego dla ogniwa najstarszej soli kamiennej (Na1) cyklu PZ1 w Polsce wykorzystano wcześniejsze wyniki szczegółowych badań geochemicznych tych utworów. Najstarsza sól kamienna została szczegółowo rozpoznana w trzech obszarach położonych na obrzeżu permskiego zbiornika salinarnego: na wyniesieniu Łeby, na obszarze LGOM-u i na obszarze perykliny Żar (rys. 1).

4.1.1. Wyniesienie Łeby

W dotychczasowych badaniach geochemicznych utworów najstarszej soli kamiennej na wyniesieniu Łeby wykorzystano archiwalne wyniki analiz chemicznych 5359 próbek bruzdowych z 66 wierceń oraz 1047 próbek punktowych z 71 wierceń. Badane próbki

utworów chlorkowych były pobierane w różnych okresach czasu i analizowane różnymi metodami (tab. 1).

Dla serii solnych z poszczególnych wierceń, dla których dysponowano archiwalnymi wynikami badań próbek bruzdowych, wykonano wykresy ilustrujące zmienność zawartości bromu (za pomocą współczynnika bromochlorowego) w profilach otworów wiertniczych (Tomassi-Morawiec 2002). W przypadku otworów, dla których brakowało wyników badań próbek bruzdowych, rozkład zawartości bromu przedstawiono tylko w oparciu o rezultaty analiz próbek punktowych. W sumie wykreślono profile bromowe dla serii solnych z 78 otworów wiertniczych.

Oznaczone w próbkach punktowych koncentracje bromu zostały przeliczone na 100% chlorku sodu. Ilość czystego halitu w poszczególnych próbkach określono na podstawie oznaczonej zawartości jonów chloru lub jeśli chlor nie został oznaczony – odejmując od 100% wag. sumę zawartości anhydrytu i polihalitu. Zawartość siarczanów <1% wag. była pomijana w obliczeniach. Rentgenowską analizę składu fazowego wykonano ponadto dla 23 próbek, których wygląd makroskopowy sugerował obecność w halitytach innych domieszek mineralnych (poza anhydrytem i polihalitytem).

4.1.2. Obszar LGOM-u, perykliny Żar, SW części monokliny przedsudeckiej oraz Niżu Polskiego

W innych rejonach basenu cechsztyńskiego, głównie peryferycznych (obszar LGOM-u, perykliny Żar, SW części monokliny przedsudeckiej), ale także w jego części centralnej (na Niżu Polskim), w licznych otworach wiertniczych wykonanych w latach sześćdziesiątych i siedemdziesiątych ubiegłego wieku stwierdzono występowanie czterech kompleksów soli kamiennych, odpowiadających kolejnym cyklom depozycyjnym cechsztynu (PZ1-PZ4). Z obfitego materiału rdzeniowego pobrano do analiz chemicznych (głównie w latach osiemdziesiątych ubiegłego wieku) szereg próbek bruzdowych (obszar LGOM-u) oraz punktowych. Lokalizację otworów wiertniczych na obszarze LGOM-u przedstawia rysunek 2, natomiast na obszarze perykliny Żar i SW części monokliny przedsudeckiej – rysunek 3. Rodzaje wykonanych oznaczeń w obu typach próbek oraz zastosowane metody analityczne przedstawiono w tabeli 2.

Próbki punktowe były pobierane z częstotliwością średnio co 10 m, głównie pod kątem oznaczania w nich koncentracji bromu. Po rozkruszeniu próbki starano się do analiz wybierać fragmenty makroskopowo pozbawione domieszek. W przypadku próbek punktowych, dla których dysponowano też wynikiem analizy zawartości chlorku sodu, przeliczano oznaczoną zawartość bromu na 100% chlorku sodu.

Dla serii solnych z poszczególnych wierceń, dla których dysponowano oznaczeniami zawartości bromu w próbkach punktowych, wykonano wykresy ilustrujące zmienność zawartości bromu w profilach pionowych otworów wiertniczych.

Badania składu mineralnego ewaporatów z obszaru LGOM oraz z obszaru perykliny Żar zostały wykonane w latach dziewięćdziesiątych (Czapowski i in. 1992; Czapowski 1995a).

4.2. Wykształcenie badanych utworów najstarszej soli kamiennej (Na1)

Wykształcenie utworów najstarszej soli kamiennej w przebadanym materiale wiertniczym z wymienionych powyżej obszarów przedstawiono w szeregu publikacji i opracowań archiwalnych:

- a) dla obszaru wyniesienia Łeby (Czapowski 1987, 1998; Czapowski i in. 1994, Peryt i in. 1984);
- b) dla obszaru LGOM (Czapowski i in. 1992);
- c) dla obszaru perykliny Żar (Czapowski 1995a);
- d) dla obszaru Niżu Polskiego (Czapowski 1994; Czapowski i in. 1994; Tomassi-Morawiec i in. 2004).

4.3. Wyniki badań geochemicznych utworów najstarszej soli kamiennej (Na1)

Charakterystykę składu chemicznego i mineralnego najstarszej soli kamiennej z wymienionych obszarów przedstawiono głównie w oparciu o wyniki badań próbek bruzdowych, gdyż opróbowanie bruzdowe obejmowało zazwyczaj pełne profile serii solnych (w przeciwieństwie do dość rzadkiego i często nieregularnego opróbowania punktowego). Ponadto próbki punktowe były pobierane głównie pod kątem oznaczeń bromowych, a więc przed oddaniem do analizy były w różnym stopniu pozbawiane domieszek siarczanów i materiału ilastego. Próbki bruzdowe stanowią natomiast materiał w pełni reprezentatywny.

4.3.1. Wyniki badań utworów najstarszej soli kamiennej (Na1) na wyniesieniu Łeby

Szczegółowa charakterystyka składu chemicznego i mineralnego utworów najstarszej soli kamiennej na wyniesieniu Łeby została przedstawiona przez Tomassi-Morawiec (2002). Na rysunku 4 przedstawiono rozmieszczenie głównych elementów morfologicznych basenu sedymentacyjnego utworów Na1 w rejonie Zatoki Puckiej, gdzie było najwięcej wierceń.

Utwory ogniwa Na1 na wyniesieniu Łeby to sól kamienna o dużej czystości. Zdecydowana większość próbek bruzdowych najstarszej soli kamiennej zawiera ponad 95% chlorku sodu. Halitowi towarzyszy dość powszechnie rozproszony anhydryt, którego najwięcej występuje zazwyczaj w dolnych partiach profili oraz w odcinkach sąsiadujących z przerostami anhydrytu. Zawartość anhydrytu w halitytach z reguły nie przekracza 10%. W sąsiedztwie wkładek anhydrytowych dochodzi do 20–25%.

Rozkłady zawartości potasu i magnezu w serii solnej z poszczególnych otworów wiertniczych pokazują, że koncentracje obu pierwiastków są ze sobą w ścisłej zależności (Tomassi-Morawiec 2002, 2003). Wzrost zawartości jednego z pierwiastków pociąga za sobą wzrost zawartości drugiego. Wydaje się, że w przypadku serii solnych z obszarów basenowych, które zachowały swój pierwotny charakter, można wykorzystać koncentracje potasu i mag-

I – Jastrzębia Góra basin, II – Władysławowo basin, III – Lisewo basin, IV – Werblinia basin,
V – Puck-Jastarnia basin, VI – Dębki basin, VII – Sławoszyńko-Mieroszyno shoal, VIII – Swarzewo shoal,
IX – Zdrada shoal

TABELA 5
Parametry statystyczne bromu w formacji najstarszej soli kamiennej (NaI) na wyniesieniu Łeby

TABEL 5
Statistical parameters of bromine content in the Oldest Halite (NaI) deposits from the Łeba Elevation area

Parametry statystyczne	Próbki bruzdowe			Próbki punktowe (analizowane w latach osiemdziesiątych)			Próbki punktowe (analizowane w r. 2000)		
	Br [ppm]	Br/NaCl [ppm]	Br/Cl	Br [ppm]	Br/NaCl [ppm]	Br/Cl	Br [ppm]	Br/NaCl [ppm]	Br/Cl
Liczba próbek	5 359	5 359	5 359	738	738	738	309	119	119
Minimum	29	31	0,051	21	21	0,035	30	33	0,055
Maksimum	2 175*		5,254	587*		1,482	249	251	0,414
Średnia arytmetyczna	107	114	0,185	95	90	0,162	81	74	0,122
Średnia ważona	103	108	0,176						
Średnia geometryczna	96	100	0,164	82	80	0,138	73	68	0,113
Mediana	88	92	0,151	74	75	0,125	70	64	0,106

* Zawartość bromu związana nie tylko z NaCl.

karnalit, kizeryt, leonardyt, sylwin i heksahydryt (Stępniewski 1970, 1973; Tomassi-Morawiec 2002).

Pierwotna mineralizacja potasowo-magnezowa tworzyła się w lagunach i panwiach solnych, które rozwinęły się na terenie dawnych basenów Jastrzębiej Góry i Władysławowa w wyniku ogólnego spłycenia zbiornika. Zostały w nich osiągnięte wysokie stężenia macierzystych solanek wskutek dość silnej izolacji tego obszaru pod koniec sedymentacji najstarszej soli kamiennej. Niewielkie ilości siarczanów magnezu (głównie kizerytu) obserwuje się też w halitytach z innych rejonów.

Zawartość części nierozpuszczalnych w próbkach bruzdowych wynosi od 0 do 15,55% (średnia ważona: 0,115%). Części nierozpuszczalne w wodzie składają się w znacznym stopniu z materiału ilastego i okruszowego (detrytyczny kwarc), a ich zawartość w solach kamiennych może świadczyć o oddaleniu od obszarów lądowych. Najwięcej tego materiału zawiera tzw. litofacja Na1B (sole „zanieczyszczone”; Czapowski 1987; Tomassi-Morawiec 2002).

Zawartość bromu w przebadanych próbkach soli kamiennej waha się w granicach 29 – 2175 ppm, a średnia ważona wynosi 103 ppm (tab. 5). Oznaczone koncentracje bromu dla zdecydowanej większości próbek przekraczają 40 ppm (Tomassi-Morawiec, 2002), a więc są charakterystyczne dla soli pierwotnych, powstałych w wyniku ewaporacji wody morskiej. Po przeliczeniu oznaczonych koncentracji bromu na czysty chlorek sodu zaledwie w kilkunastu próbkach zawartość Br wynosi od 31 do 40 ppm. Najliczniej reprezentowane są próbki o zawartości bromu od 40 do 120 ppm. W kilkudziesięciu próbkach stężenia bromu są bardzo wysokie – przekraczają 400 ppm dochodząc do kilku tysięcy ppm. W próbkach tych najprawdopodobniej oprócz halitu występują też inne chlorki (typu sylwin czy karnalit), włączające w swe struktury znacznie większe ilości bromu. Wartości współczynnika bromochlorowego także świadczą o pierwotnej genezie chlorków. Dla większości próbek wynoszą od 0,1 do 0,2. W próbkach punktowych koncentracje bromu wynoszą od 21 do 587 ppm, a wartość współczynnika bromochlorowego zmienia się od 0,035 do 1,482. Nieliczne, napotkane w ramach badań niskie koncentracje bromu (<40 ppm) dotyczą zazwyczaj halitytów rozpoczynających nowy cykl solny lub próbek będących najprawdopodobniej mieszaniną soli pierwotnych i soli wtórnych (wytrąconych z roztworu, który uzyskał nasycenie częściowo w wyniku rozpuszczenia pierwotnych halitów).

4.3.2. Wyniki badań utworów najstarszej soli kamiennej na obszarze LGOM

Wyniki badań chemicznych próbek bruzdowych z terenu LGOM-u wskazują na wysoki udział halitu w składzie mineralnym najstarszej soli kamiennej: od 75,46 do 99,82% (średnia ważona – 97,19%). Stale obecny jest jako główna domieszka anhydryt – jego zawartość nie przekracza jednak 5–6%. Koncentracje potasu i magnezu są generalnie niskie (zawartość potasu dochodzi do 0,5%, a magnezu do 0,2%). Wykonywane wcześniej badania mineralogiczne (Czapowski i in. 1992) wykazały, że w badanym materiale nie występuje ani polihalit, ani inne minerały potasu lub magnezu. Poza halitem i anhydrytem w przewarstwieniach siarczanowych zidentyfikowano sporadycznie celestyn.

Zawartość części nierozpuszczalnych w wodzie (materiału terygenicznego) jest zmienna: wynosi od 0,06 do 19,0%, średnio – około 1%. W połowie zbioru badanych próbek wynosi poniżej 0,8%.

Koncentracje bromu w halitach najstarszej soli kamiennej (Na1) na obszarze LGOM-u wahają się od 14 do 87 ppm (średnia: 44 ppm) (tab. 6). W zbiorze próbek dla których było możliwe przeliczenie oznaczonej zawartości bromu na czysty halit zakres zawartości (17–88 ppm) oraz wartości średnie są bardzo zbliżone, co świadczy o tym, że przy poborze udało się pomyślnie wybrać fragmenty prawie czystych halitytów. Wartość mediany dla całego zbioru zbadanych próbek wskazuje, że w połowie wszystkich zbadanych próbek koncentracje bromu są niższe od 40 ppm, a więc połowa badanych halitytów utworzyła się z solanek, których stężenia nie były charakterystyczne dla solanek pochodzenia morskiego. Generalnie niskie koncentracje bromu zarejestrowane w próbkach z obszaru LGOM-u (rys. 2) świadczą o tym, że prawdopodobnie macierzyste solanki znacznej części badanych

TABELA 6

Parametry statystyczne bromu w formacji najstarszej soli kamiennej (Na1) z różnych obszarów Polski

TABLE 6

Statistical parameters of bromine content in the Oldest halite (Na1) deposits from various regions of Poland

Obszar	Parametry statystyczne	Próbki punktowe	
		Br [ppm]	Br/NaCl [ppm]
LGOM	liczba próbek	429	211
	minimum	14	17
	maksimum	87	88
	średnia arytmetyczna	44	49
	średnia geometryczna	41	46
	mediana	40	48
Peryklina Żar	liczba próbek	156	46
	minimum	1	2
	maksimum	148	108
	średnia arytmetyczna	46	49
	średnia geometryczna	38	40
	mediana	45	46
Niż wraz z SW częścią monokliny przedsudeckiej	liczba próbek	102	62*
	minimum	10	20*
	maksimum	179	117*
	średnia arytmetyczna	45	41*
	średnia geometryczna	40	40*
	mediana	40	41*

* Próbki analizowane w 2003 r.

utworów solnych osiągały nasycenie częściowo w wyniku rozpuszczenia wcześniej zdeponowanych soli pierwotnych.

4.3.3. Wyniki badań utworów najstarszej soli kamiennej z pozostałych obszarów występowania

Charakterystyka składu chemicznego i mineralnego utworów najstarszej soli kamiennej z pozostałych obszarów występowania jest utrudniona ze względu na dużo mniejszy zakres wykonanych badań, a także (w przypadku obszaru Nizy Polskiego) często skąpy materiał rdzeniowy.

Wyniki oznaczeń składników głównych w próbkach punktowych utworów najstarszej soli kamiennej z obszaru perykliny Żar nie są w pełni reprezentatywne, gdyż przy opróbowaniu starano się pobierać najczystsze fragmenty rdzeni, aby towarzyszące halitom domieszki siarczanów i materiału ilastego nie wpływały na oznaczone koncentracje bromu. Zawartość chlorku sodu w badanych próbkach waha się od 48 do 100% (średnia: 95,63%). Koncentracja wapnia dochodzi maksymalnie do 6%, średnio wynosi 0,85%. Koncentracje potasu i magnezu są niskie – nie przekraczają 0,004% dla potasu i 0,014% dla magnezu. Obserwacje makroskopowe oraz badania mineralogiczne wybranych próbek punktowych z dwóch otworów wiertniczych – Górzyn P-3 i Sieciejów P-5 – wykazały, że głównym składnikiem badanych utworów jest halit (Czapowski 1995a). Towarzyszy mu kilkuprocentowa domieszka anhydrytu, a w solach zailonych – także materiał ilasty.

Koncentracje bromu w halitytach najstarszej soli kamiennej z obszaru perykliny Żar mieszczą się w zakresie od 1 do 148 ppm, a zawartość średnia wynosi 46 ppm (tab. 6). W próbkach dla których było możliwe przeliczenie oznaczonej zawartości bromu na czysty halit zakres zawartości i wartości średnie są bardzo zbliżone. Dla połowy zbadanego zbioru próbek zarejestrowana zawartość bromu jest niższa od 45 ppm, co oznacza, że znaczna część halitytów ogniwa Na1 nie powstała z normalnych solanek. Oznaczone koncentracje świadczą o tym, że stężenia solanek w czasie sedymentacji utworów najstarszej soli kamiennej były generalnie niskie na całym obszarze (rys. 3) i ulegały niewielkim wahaniom. Halityty o zawartości bromu poniżej 40 ppm tworzyły się prawdopodobnie w strefach, gdzie stały dopływ świeżych wód powodował częściowe rozpuszczanie wytrąconych już soli kamiennych. Powstawały w ten sposób solanki, które nasycaly się częściowo w wyniku rozpuszczenia soli pierwotnych i odznaczały się niższymi koncentracjami bromu od normalnych solanek morskich. W dwóch próbkach z serii solnej w otworze Bronków M-27 stwierdzono niskie koncentracje bromu: 1 ppm i 2 ppm (nie przeliczone na halit), wskazujące na udział wód słodkich w rozpuszczaniu soli pierwotnych (Tomassi-Morawiec i in. 2004).

Materiał rdzeniowy, reprezentujący najstarszą sól kamienną (Na1) na obszarze Nizy Polskiego, pochodził z licznych otworów wiertniczych, ale w wielu przypadkach był tylko fragmentaryczny. W pobranych próbkach oznaczono jedynie koncentracje bromu. W tabeli 6 zestawiono parametry statystyczne zawartości bromu dla całego zbioru 164 zbadanych próbek reprezentujących ogniwo Na1.

Koncentracje bromu w analizowanych próbkach wynoszą od 10 do 179 ppm (oznaczenia w latach osiemdziesiątych ubiegłego wieku) i od 20 do 117 ppm (oznaczenia wykonane w r. 2003). Zawartość średnia w obu zbiorach próbek, analizowanych na różnej aparaturze i w różnym okresie, jest bardzo zbliżona – 45 i 41 ppm. Średnie geometryczne i mediany są identyczne. Wartości median (40–41 ppm) wskazują, że połowa całego badanego zbioru próbek posiada koncentracje bromu <40 ppm. Macierzyste solanki halitytów o takiej zawartości bromu były więc zubożone w ten pierwiastek w stosunku do normalnej solanki morskiej na początkowym etapie wytrącania się halitu. Tak niskie koncentracje bromu zanotowano w pojedynczych próbkach z większości serii solnych, a w przypadku serii solnych z otworu Bydgoszcz IG-1 i Jamno IG-3 oraz zbadanych fragmentów serii solnych z otworów Białogard-9, Grudziądz IG-1, Klosnowo IG-1, Olsztyn IG-1 i Prabuty IG-1 (rys. 1) wszystkie zanalizowane próbki cechują się taką zawartością bromu (Tomassi-Morawiec i in. 2004). Prawdopodobnie znaczna część badanych halitytów powstała z solanek wtórnych (sole o najniższej zawartości – <20 ppm) lub z roztworów, które powstały w wyniku mieszania się solanek wtórnych z pierwotnymi. Koncentracje <20 ppm zanotowano w profilach ogniwa Na1 z otworów: Bydgoszcz IG-1 i Jamno IG-3 (rys. 1). Najwyższe stężenia (179 ppm) zarejestrowano w próbce pobranej w połowie serii solnej z otworu Objezierze IG-1 (rys. 1) oraz w próbce pobranej około 40 m powyżej spągu serii solnej (117 ppm) w wierceniu Grabówka-15 (rys. 1; Tomassi-Morawiec i in. 2004). Generalnie niskie koncentracje tego pierwiastka świadczą o tym, że halityty powstawały z solanek o niskich stężeniach (częściowo o charakterze mieszanym) i w składzie mineralnym utworów oprócz halitu należy się spodziewać jedynie anhydrytu i ewentualnie materiału terygenicznego.

4.4. Konstrukcja wzorcowego profilu bromowego dla utworów najstarszej soli kamiennej (Na1) w Polsce

W celu skonstruowania wzorcowego profilu bromowego dla utworów najstarszej soli kamiennej prześledzono profile bromowe serii solnych, które tworzyły się w obniżeniach dna zbiornika cechsztyńskiego, w tzw. basenach. Utwory te reprezentują w miarę pełny i ciągły zapis sedymentacji utworów chlorkowych. Istotne podobieństwo profili bromowych w obrębie poszczególnych lokalnych basenów, jak i pomiędzy nimi, świadczy o tym, że na niekiedy dość dużych obszarach całego zbiornika solnego stężenia macierzystych solanek ulegały w tym samym czasie podobnym zmianom.

4.4.1. Obszar wyniesienia Łeby

W profilach solnych z obszaru wyniesienia Łeby rozkład zawartości bromu został przedstawiony w oparciu o wyniki badań próbek bruzdowych. Profile bromowe serii solnych z lokalnych obszarów basenowych różnią się między sobą.

Baseny Jastrzębiej Góry i Władysławowa (rys. 4) stanowiły niewątpliwie dość izolowaną część zbiornika, gdyż pod koniec sedymentacji zostały tu osiągnięte najwyższe stężenia

macierzystych solanek (Tomassi-Morawiec 2002). Duże miąższości osadów chlorkowych świadczą o tym, że obszary te musiały być stale zasilane nowymi porcjami wody morskiej, ale prawdopodobnie dopływy nowych wód nie były zbyt intensywne, a odpływy gęstszych solanek utrudnione. Barię oddzielającą (nie całkowicie) oba baseny od zasadniczego zbiornika był prawdopodobnie grzbiet utworzony przez ciąg płycizn Sławoszyńka-Mieroszyna i Swarzewa (Tomassi-Morawiec 2002). Dwa przewarstwienia siarczanowe obserwowane w profilach wszystkich wierceń z basenu Jastrzębiej Góry i w większości profili z basenu Władysławowa świadczą o dwóch okresach silniejszego rozcieńczenia macierzystych roztworów, które objęły cały obszar tych basenów.

Odmienne prezentują się profile bromowe w basenach „zewnętrznych”, które najprawdopodobniej stanowiły obszary stałej wymiany wód ze zbiornikiem centralnym cechsztynu, który zajmował głównie obszar Niżu Polskiego. Profile bromowe serii solnych z obszarów basenowych: Werblini, Lisewa, Dębek, a także innych, leżących na zachód od rejonu Zatoki Puckiej, są bardzo monotonne i świadczą o bardzo powolnych zmianach stężeń solanek bądź o stężeniach utrzymujących się na mniej więcej stałym poziomie przez większość okresu sedimentacji (np. otwory: Zdrada IG-7 i Białogarda IG-1 – rys. 5). Przy tym stężenia te nie były zbyt wysokie (zawartość bromu w halicie zazwyczaj nie przekraczała 125 ppm). Osady chlorkowe z tych rejonów tworzyły się więc jakby w strefach „przejściowych” pomiędzy otwartym zbiornikiem a obszarami peryferycznymi. Stałe dopływy świeżych wód morskich, a także być może odpływy gęstszych solanek, równoważyły wzrost stężenia roztworów spowodowany ewaporacją.

4.4.2. Obszar LGOM-u

Profile rozkładu zawartości bromu w seriach solnych, które na obszarze LGOM osiągnęły największą miąższość, są dość monotonne (koncentracje bromu zmieniają się w wąskich zakresach), co świadczy o tym, że stężenia macierzystych solanek w ciągu całego okresu sedimentacji utworów najstarszej soli kamiennej ulegały niewielkim wahaniom (np. profile z otworów Bodzów S-479 i Sobierzyn S-456 – rys. 2, 5). Wskazywałoby to na stałe połączenie obszaru sedimentacji z otwartym zbiornikiem, skąd następował stały dopływ świeżych wód morskich i dokąd być może odpływały gęstsze solanki. Oznaczone koncentracje bromu w próbkach są generalnie niższe niż w halitytach z obszaru wyniesienia Łeby (zazwyczaj nie przekraczają 80 ppm, a w połowie zbadanego zbioru są niższe od 40 ppm), ale kształt krzywych bromowych jest dość zbliżony do profili rozkładu zawartości bromu w seriach solnych z basenów „zewnętrznych” na wyniesieniu Łeby. Dolna część profili charakteryzuje się stopniowym wzrostem zawartości bromu (macierzyste solanki halitytów osiągały stopniowo coraz wyższe stężenia), wyższa zaś – stopniowym jego spadkiem (stężenia macierzystych solanek malały). W stropowych częściach niektórych serii solnych można zaobserwować – po okresie stopniowego spadku – ponowny wzrost zawartości bromu. Najwyższe koncentracje bromu (60–80 ppm) – podobnie jak na wyniesieniu Łeby – obserwuje się w środkowych odcinkach prezentowanych serii solnych.

4.4.3. Obszar perykliny Żar, SW części monokliny przedsudeckiej oraz Niżu Polskiego

Profile bromowe serii solnych z obszaru perykliny Żar i SW części monokliny przedsudeckiej wskazują, że stężenia solanek w okresie sedymentacji formacji najstarszej soli kamiennej były generalnie niskie i ulegały niewielkim wahaniom. We wszystkich obserwuje się początkowy powolny wzrost zawartości bromu w serii solnej (świadczący o powolnym „podkoncentrowywaniu” się solanek przy stałym uzupełnianiu odparowanej wody świeżymi dopływami), a następnie (poza otworem Rudno IG-1 – rys. 3) powolny spadek tej zawartości (wskazujący na okres przewagi dopływów świeżych wód morskich rozcieńczających zagęszczone wcześniej solanki). W profilu serii solnej z otworu Górzyn P-3 (rys. 3, 5) obserwuje się bardzo długi odcinek o prawie stałej koncentracji bromu – zawartości są bliskie 60 ppm. Takie niewielkie zmiany zasolenia macierzystych solanek w trakcie sedymentacji serii solnej wskazują na utrzymywanie się przez długi czas warunków równowagi pomiędzy dopływami świeżych wód morskich a odpływami gęstszych solanek z obszaru depozycji i ubytkiem wody spowodowanym ewaporacją. Odcinki serii solnych o utrzymującej się na zbliżonym poziomie koncentracji bromu obserwuje się też w kilku innych otworach (Wełmice P-2, Jasień P-4, Dębinka P-10, Tarnawa M-21, Dachów M-24 i Bronków M-27 – rys. 3), ale zawartość bromu jest w nich znacznie niższa – zazwyczaj oscyluje wokół wartości 20 ppm (Tomassi-Morawiec i in. 2004). Sole te tworzyły się prawdopodobnie w strefach, gdzie stały dopływ świeżych wód powodował częściowe rozpuszczanie wytrąconych już soli kamiennych. W seriach solnych z otworów: Wełmice P-2, Jasień P-4, Dębinka P-10 i Tarnawa M-21, a także Ciepeliów K-4 i Przyborów IG-3 obserwuje się w stropowych odcinkach profili gwałtowny wzrost zawartości bromu (dochodzący do 148 ppm w serii solnej z wiercenia Wełmice P-2), świadczący o szybkim wzroście stężeń macierzystych roztworów spowodowanych być może przejściową izolacją obszarów sedymentacji (Tomassi-Morawiec i in. 2004).

Nie udało się wykreślić szczegółowego profilu bromowego dla centralnej części Niżu z powodu fragmentaryczności dostępnych rdzeni. Na rysunku 5 przedstawiono rozkład zawartości bromu dla jednej z najgłębiej opróbowanych i najbardziej mięjszych serii solnych z obszaru Niżu – z otworu Koszalin IG-1 (rys. 1), przy braku materiału rdzeniowego dla części stropowej. Przedstawiony niepełny profil bromowy dla utworów ogniwa Na1 z obszaru Niżu pokazuje niewielkie wahania generalnie niewysokich koncentracji. Świadczy to o dość wyrównanych i niskich stężeniach roztworów macierzystych w czasie trwania sedymentacji utworów najstarszej soli kamiennej.

4.4.4. Wzorcowy profil bromowy dla utworów najstarszej soli kamiennej (Na1) na obszarze Polski

Przegląd danych bromowych z omówionych wyżej obszarów pozwala na skonstruowanie wzorcowego profilu bromowego dla utworów najstarszej soli kamiennej na obszarze Polski.

Koncentracje bromu zarejestrowane w ogniwie najstarszej soli kamiennej (Na1) świadczą o tym, że w okresie sedymentacji soli stężenia macierzystych solanek ulegały niewielkim wahaniom i były generalnie niskie, najniższe w porównaniu ze średnimi stężeniami panującymi w basenach w czasie sedymentacji młodszych ogniw chlorkowych. Niskie stężenia panowały zarówno w centralnej części zbiornika (obszar Niżu) jak i na jego obrzeżu, np: obszar LGOM-u, peryklina Żar, zachodnia część monokliny przedsudeckiej. Wydaje się, że wymienione rejony sedymentacji chlorkowej miały stałe połączenie z otwartym zbiornikiem na terenie Niemiec, skąd dopływały świeże wody morskie, ustawicznie rozcieńczające miejscowe solanki, a także dokąd następował odpływ solanek silniej zagęszczonych. Koncentracje bromu poniżej 40 ppm, obserwowane w blisko połowie zbadanego zbioru próbek z obszaru Niżu, perykliny Żar i LGOM-u wskazują, że połowa zbadanych halitytów z tych terenów utworzyła się z solanek, które częściowo osiągnęły nasycenie w wyniku rozpuszczenia wcześniej wytrąconych soli pierwotnych. Świadczy to o tym, że zdeponowane sole były ciągle przemylwane i częściowo ponownie rozpuszczane. Lokalnie w rozpuszczaniu soli pierwotnych brały też udział wody słodkie, na co wskazują koncentracje bromu poniżej 20 ppm rejestrowane w pojedynczych próbkach z kilku wierceń, głównie z obszaru perykliny Żar.

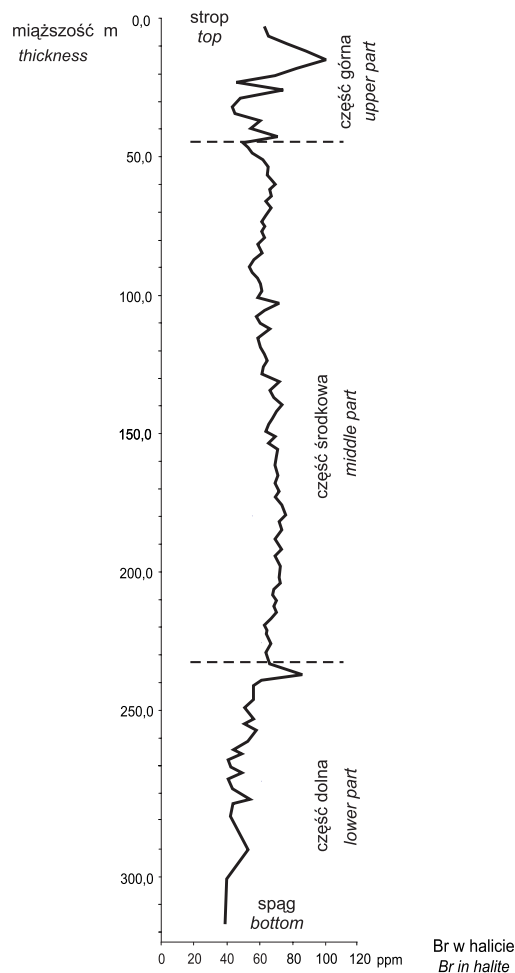
Wyjątkiem w przedstawionym modelu zbiornika, cechującego się stałą wymianą wód i niskimi stężeniami macierzystych roztworów, jest obszar wyniesienia Łeby. Zawartość bromu w najstarszej soli kamiennej w tej części basenu ewaporatowego jest znacznie wyższa w porównaniu z pozostałymi rejonami, koncentracje bromu poniżej 40 ppm są rejestrowane rzadko, a dodatkowo lokalnie doszło tu do osadzenia chlorkowych soli potasowo-magnezowych. Powyższe dane wskazują, że obszar wyniesienia Łeby (a szczególnie rejon Zatoki Puckiej) był miejscem bardziej izolowanym od dopływów świeżych wód morskich w porównaniu z resztą basenu.

Pomimo generalnie wyższych zawartości bromu w utworach najstarszej soli kamiennej z obszaru wyniesienia Łeby, dla halitytów które akumulowały się w basenach „zewnętrznych” (mających stały kontakt z centralnym zbiornikiem na obszarze Niżu) obserwuje się bardzo podobne tendencje rozkładu zawartości bromu w profilach serii solnych do obserwowanych na innych obszarach. Podobieństwo krzywych rozkładu zawartości bromu w halitytach z tych obszarów basenowych gdzie panowała stała wymiana wód ze zbiornikiem centralnym pozwala na skonstruowanie profilu wzorcowego, uwzględniającego lokalne odchylenia w rozkładzie zawartości bromu.

Do tego celu wybrano wiercenia, w których zarejestrowano największą miąższość utworów najstarszej soli kamiennej na danym obszarze i podobne sukcesje facji, a więc reprezentujące najprawdopodobniej w miarę pełne profile omawianego ogniwia solnego. Są to serie solne z następujących otworów wiertniczych: na obszarze wyniesienia Łeby – Białogarda IG-1 (225,7 m) i Zdrada IG-7 (200,6 m) (rys. 1); na obszarze LGOM-u – Bodzów S-479 (295,5 m) i Sobierzyn S-456 (264,4 m) (rys. 2); na obszarze perykliny Żar – Łazy P-7 (244,9 m) i Górzyn P-3 (198,3 m) (rys. 3); z SW części monokliny przedsudeckiej – Rudno IG-1 (191,3 m) i Sława IG-1 (185,4 m) (rys. 3), a z obszaru Niżu – Koszalin IG-1 (216,3 m; (rys. 1). Ze względu na różny sposób i gęstość opróbowania nie wszystkie profile bromowe

są jednakowo szczegółowe, np. bardzo rzadkim opróbowaniem cechują się profile otworów Rudno IG-1 i Łazy P-7. Z powodu ubytków w materiale rdzeniowym, dla serii solnych z otworów Rudno IG-1 oraz Sława IG-1 brak danych bromowych dla odcinków stropowych (odpowiednio: 8 i 9 m), a dla halitytów z otworów Bodzów S-479 i Sobierzyn S-456 – dla odcinków spągowych (odpowiednio: 5 i 14 m). Z tego samego powodu niekompletny jest profil bromowy dla serii solnej z otworu Koszalin IG-1 – brak danych dla aż 86 m odcinka stropowego.

Profile porównywano ze sobą starając się zestawić je tak, aby ich zarysy pasowały do siebie, tzn. aby odcinki o podobnych tendencjach rozkładu zawartości bromu znajdowały się na tej samej wysokości. Ostatecznie w celu skonstruowania profilu wzorcowego postanowiono oprzeć się wyłącznie na profilach bromowych serii solnych dostatecznie



Rys. 6. Wzorcowy profil bromowy dla ogniwa najstarszej soli kamiennej (Na1) z obszaru Polski

Fig. 6. Standard bromine profile for the Oldest Halite (Na1) unit in Poland

gęsto opróbowanych (rys. 5). Odrzucono więc profile dla otworów: Rudno IG-1, Sława IG-1 i Łazy P-7. Konstruuąc profil, jego górną i środkową część oparto w całości na krzywej bromowej otworu Białogarda IG-1. Szczegółowy profil bromowy serii solnej z tego otworu prezentuje zawartość bromu pośrednią pomiędzy generalnie wyższymi wartościami z otworu Zdrada IG-7, a niższymi z profili otworów Koszalin IG-1 i Bodzów S-479 oraz zbliżone do danych z profili Sobierzyn S-456 i Górzyn P-3. Dolną część profilu skonstruowano przedłużając profil otworu Białogarda IG-1 o spągowe odcinki profili: Sobierzyn S-456, Koszalin IG-1 oraz Bodzów S-479. Uzyskany profil wzorcowy jest przedstawiony na rysunku 6.

Podsumowując, profil wzorcowy dla utworów najstarszej soli kamiennej na obszarze Polski charakteryzuje się:

- stopniowym wzrostem zawartości bromu w części dolnej,
- utrzymującymi się na mniej więcej stałym poziomie wartościami w jego środkowej części (z lekką tendencją spadkową),
- dużymi wahaniami zawartości bromu w części stropowej (szybkim spadkiem, wzrostem i ponownym spadkiem).

Porównując profil wzorcowy z profilami z poszczególnych otworów można zauważyć, że nie wszystkie profile zawierają w sobie wszystkie główne elementy profilu wzorcowego, ponadto miąższość poszczególnych odcinków jest różna na różnych obszarach sedymentacji. Wynika to z lokalnych różnic w warunkach sedymentacji, a także może być spowodowane nierównoczesnym rozpoczęciem sedymentacji halitytów w różnych rejonach lub późniejszymi procesami erozji, które mogły spowodować usunięcie odcinków stropowych serii solnych.

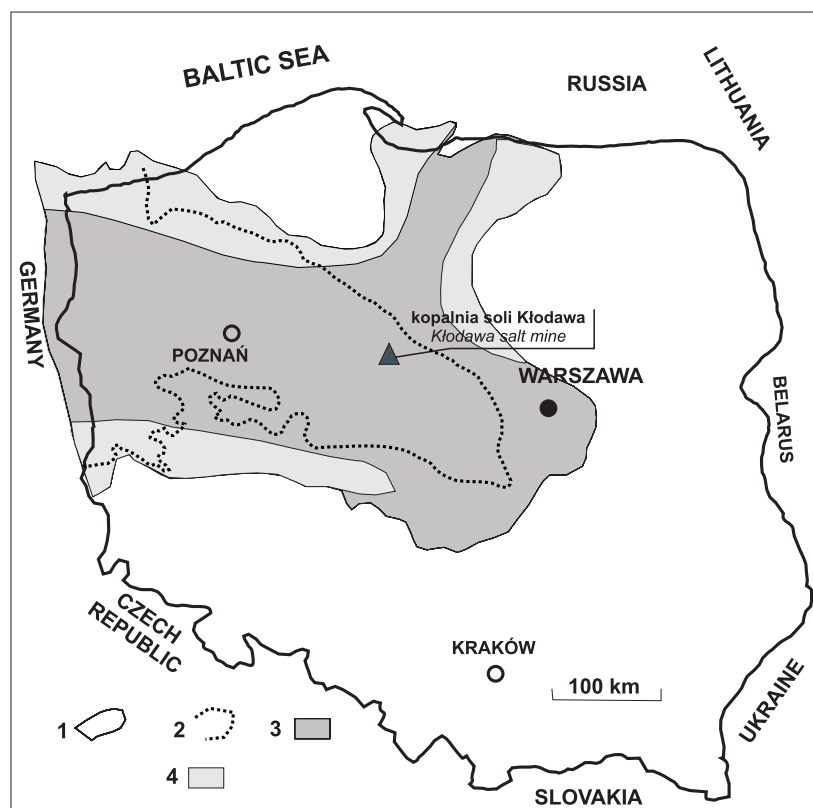
5. Wzorcowy profil bromowy utworów solnych cyklu PZ2

5.1. Metodyka badań utworów solnych cyklu PZ2

Utwory solne cyklu PZ2 w Polsce budują trzy podstawowe regionalne wydzielania o charakterze formalnych jednostek litostratygraficznych, korelowane z jednostkami wyróżnianymi w niemieckiej części europejskiego basenu permskiego (Wagner 1994 z literaturą). Są to kolejne ogniwa, licząc od najstarszych:

- a) starsza sól kamienna (Na2),
- b) starsza sól potasowa (K2),
- c) starsza sól kamienna kryjąca (Na2r).

Utwory solne cyklu PZ2 mają obecnie nieco mniejszy zasięg występowania niż sole cyklu PZ1 i podobnie cechuje je dominacja w profilu facji głębokowodnych w osiowej części zbiornika i płytkowodnych na jego obrzeżach (rys. 7; Czapowski 1995b; Czapowski i in. 1991). Sole potasowo-magnezowe, występujące głównie w części osiowej, stanowią doskonały reper umożliwiający tu rozdzielenie i korelację utworów halitowych, natomiast ich



Rys. 7. Zasięg występowania ogniw starszej soli kamiennej (Na₂) i potasowej (K₂) oraz paleofacie (środowiska depozycji) soli kamiennych cyklu PZ2 w Polsce (wg Czapowski 1995b; Czapowski i in. 1991)
 1 – obecny zasięg występowania soli kamiennych (ogniwo Na₂), 2 – przypuszczalny zasięg występowania soli potasowo-magnezowych (ogniwo K₂), 3–4 – paleofacie (środowiska depozycji) na początku sedymentacji chlorkowej: 3 – otwarty basen solny, 4 – płytkie obrzeże basenu

Fig. 7. Extent of Older Halite (Na₂) and Older Potash (K₂) units and paleofacies of rock salt of PZ2 cycle in Poland (after Czapowski 1995b; Czapowski et al. 1991)

1 – recent extent of rock salt (Na₂ unit), 2 – supposed extent of K-Mg salts (K₂ unit),
 3–4 – paleofacies (sedimentary environments) at the onset of chloride deposition: 3 – open salt basin,
 4 – shallow basin margin

brak na brzegach basenu nie pozwala na precyzyjne ustalenie, które z ogniw halitowych jest tam reprezentowane.

Wyrobiska kopalni soli Kłodawa są praktycznie jedynym miejscem zlokalizowanym w osiowej części cechsztyńskiego basenu w Polsce, w którym – mimo zmian wynikających z tektoniki wysadu – można prześledzić sukcesję utworów cyklu PZ2. Pomimo możliwych redukcji miąższości spowodowanych tektoniką, jest tu dostępny dla obserwacji najbardziej kompletny profil tego cyklu.

5.1.1. Badania przeprowadzone przez PIG

W obrębie utworów cyklotemu PZ2 szczegółowym badaniom poddano trzy profile. Profil Z2/1 był zlokalizowany na poziomie 600 m, w przekopie nr 62 o przebiegu SW-NE. Badania objęły utwory: starszej soli kamiennej kryjącej (Na₂r), starszej soli potasowej (K₂), warstw przejściowych (Na₂+K₂) oraz starszej soli kamiennej (Na₂). Badania dolnej części utworów ogniwa Na₂, aż do utworów anhydrytu podstawowego (A₂), przeprowadzono na materiale rdzeniowym z otworu wyprzedzającego nr 121. Cały zbadany profil liczył około 119 m. Do badań chemicznych pobrano 113 próbek.

Profil Z2/2 był zlokalizowany na poziomie 750 m, w przekopie GPT IIA. Badania objęły następujące utwory: starszej soli potasowej (K₂), warstw przejściowych (Na₂+K₂) oraz starszej soli kamiennej (Na₂) (rys. 8). Badania dolnej części utworów ogniwa Na₂, aż do kontaktu z utworami anhydrytu podstawowego (A₂), przeprowadzono na materiale rdzeniowym z otworu wyprzedzającego nr 1135. Cały zbadany profil liczył około 264 m. Do badań chemicznych pobrano 261 próbek.

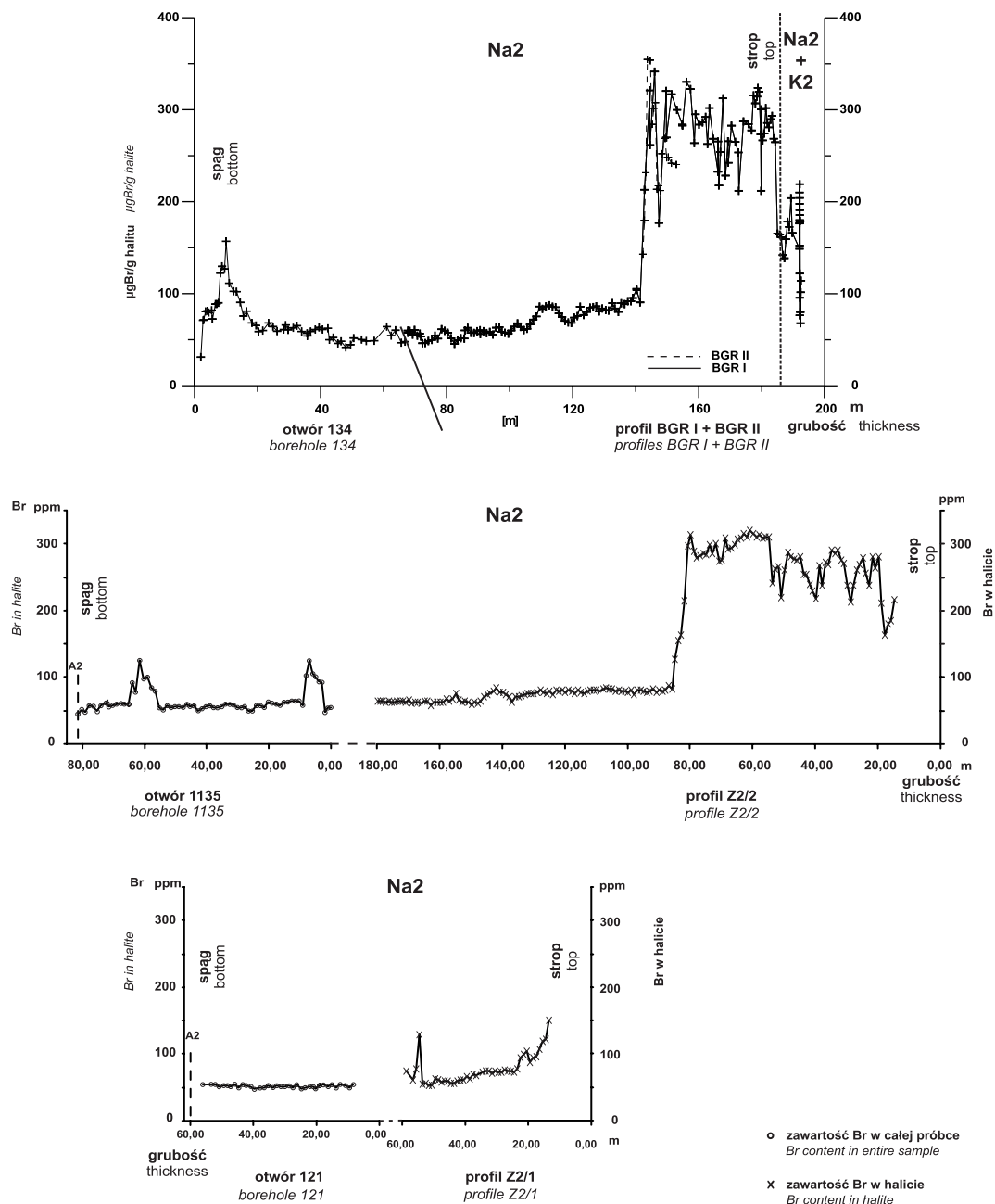
Dla uzupełnienia zbioru danych dotyczących ogniwa starszej soli potasowej (K₂), którego osady w profilu Z-2/2 są mocno zredukowane, zbadano jeszcze jeden krótki profil – profil Z-2/3. Był on zlokalizowany na poziomie 750 m, w przekopie GPT IIB. Badaniem objęto głównie utwory starszej soli potasowej (K₂) oraz warstw przejściowych (Na₂+K₂). Cały zbadany profil liczył około 21 m. Do badań chemicznych pobrano 24 próbki.

5.1.2. Badania przeprowadzone przez BGR

Pracownicy BGR z Hanoweru opracowali szczegółowo dwa profile w obrębie utworów cyklu PZ2 wysadu kłodawskiego (rys. 9). Obydwa były zlokalizowane na poziomie 600 m. Pierwszy z nich – profil BGR-I, usytuowany w przekopie NE IX (91), został uzupełniony materiałem rdzeniowym z wiercenia wyprzedzającego nr 134, reprezentującym dolną partię ogniwa starszej soli kamiennej (Na₂), aż do kontaktu z anhydrytem podstawowym (A₂). Cały profil, łącznie z wierceniem, liczył sobie około 195 m. Badaniem objęto utwory starszej soli kamiennej (Na₂) oraz warstw przejściowych (Na₂+K₂). Drugi profil – profil BGR-II (o długości ok. 26 m), usytuowany w przekopie NE VI946), stanowił uzupełnienie profilu BGR-I o bardziej rozbudowaną serię warstw przejściowych oraz utwory starszej soli potasowej (K₂). W profilu pierwszym oba te ogniwa są silnie zredukowane. W profilu BGR-II badaniami objęto stropową część starszej soli kamiennej (Na₂), warstwy przejściowe (Na₂+K₂) oraz utwory starszej soli potasowej (K₂).

5.2. Wykształcenie badanych utworów solnych cyklu PZ2

Wytypowane do badań soli kamiennych cyklu PZ2 profile wyrobisk występują w kopalni na poziomach kopalnianych 600 m i 750 m i są zlokalizowane w obrębie osi i SW skrzydło antykliny północno-wschodniej brzeżnej, które stanowi zarazem NE skrzydło synkliny centralnej w obrębie wysadu. Obserwowaną tam sukcesję utworów cyklu cechuje normalne



Rys. 9. Profile bromowe ogniwa starszej soli kamiennej (Na₂) w kopalni soli Kłodawa
A2 – anhydryt podstawowy; Na₂+K₂ – warstwy przejściowe

Fig. 9. Bromine profiles of Older Halite (Na₂) unit in the Kłodawa salt mine
A2 – Basal Anhydrite; Na₂+K₂ – Transitional Beds

następstwo warstw i brak powtórzeń tektonicznych (możliwe są ewentualne redukcje miąższości spowodowane kompresją tektoniczną), problemem jest natomiast brak bezpośrednio obserwowanej spągowej granicy ogniwa starszej soli kamiennej – tworzące ją siarczany ogniwa anhydrytu podstawowego (A2) budują filar ochronny kopalni i dostępne są tylko otworami wiertniczymi z wyrobisk przyfilarowych.

W wysadzie kłodawskim grubość utworów cyklotemu PZ2 szacowana jest na około 420 m (Charysz 1973). Sukcesja i ogólne wykształcenie ewaporatowych wydzielen litologicznych w profilu cyklotemu są następujące:

A. Ogniwo anhydrytu podstawowego (A2) ma domniemaną miąższość kilkunastu metrów (Werner 1972) lub 10–15 metrów (Chandij 1976). Znane jest w formie warstwy oraz porwaków tektonicznych różnej wielkości i tworzy go skała zgipsowana o budowie „kręgowo-pasiastej” (Werner 1972) i cienko uwarstwionej, laminowanej (Chandij 1976), mało zwięzła, a nawet krucha i rozsypliwa. Niekiedy w obrębie zgipsowanych lamin widoczne są skupienia idiomorficznych kryształów gipsu i anhydrytu, będące zapewne pseudomorfozami po „murawkach selenitowych” (Burliga i in. 2004), rozwijających się na dnie płytszych partii basenu siarczanowego.

B. Ogniwo starszej soli kamiennej (Na2) to zespół warstw o łącznej miąższości 300 m (Werner 1972) lub 450 m. W górnej części profilu jest to dość czysta sól grubo- i średnio-ziarnista, biała i biaława z odcieniem niebieskawym, laminowana piaskiem anhydrytowym o grubości lamin do kilku milimetrów, w odstępach 5–10 cm, tworząc rytmy solno-anhydrytowe (fot. 1A). Warstwowanie to w strefie brzeżnej wysadu jest plastycznie zdeformowane, tworząc systemy fałdów różnej wielkości (Burliga i in. 2004). W dolnej części ogniwa, w pobliżu filaru brzeżnego sól jest silniej zaangażowana tektonicznie, zanika czytelna laminacja (piasek anhydrytowy jest rozproszony w soli), sól o teksturze bezładnej, różno- i grubokrystaliczna (fot. 1B). Pojawiają się tu centymetrowe przerosty anhydrytowo-solne z czarno-szarą domieszką substancji ilastej (Werner 1972). O silnym zaangażowaniu tektonicznym ogniwa starszej soli kamiennej świadczą systemy poprzecznych spękań zabliźnionych epigenetycznym polihalitem (Burliga i in. 2004), co wskazuje na dalekie drogi migracji ługów z niszczonych poziomów soli potasowych cykli PZ2 i PZ3.

Na niższym poziomie 750 m opisywane ogniwo soli kamiennej (profil Z-2/2; rys. 8), pomimo spękań i przełałowań, jest bardziej jednorodne, dominuje typ soli równokrystalicznej, średnio-grubokrystalicznej, regularnie laminowanej (Burliga i in. 2004). Lamin anhydrytowo-solne mają grubość do 15 mm, odstępy między nimi zmieniają się od 9 mm do 300 mm, średnio wynoszą 5–10 cm. W pobliżu kontaktu z ogniwem starszej soli potasowej (K2) sól kamienna zabarwiona jest na beżowo i różowo dzięki wrostkom i skupieniom karnalitu i polihalitu, laminacja jest gęstsza, co 10–26 mm.

Takie cechy starszej soli kamiennej jak: opisana regularna laminacja siarczanami (rytmy), ślady budowy zonalnej kryształów, wysoka zawartość bromu od 100 ppm do ponad 300 ppm (Czapowski i in. 1986) wskazują na podobne – jak w przypadku starszej soli kamiennej z innych rejonów Niżu (Czapowski i in. 1991) – warunki powstania w otwartym,

głębokim basenie solnym, który ulegał stopniowej przemianie w zbiornik typu saliny z rosnącym udziałem depozycji chlorków K-Mg.

C. Wydzielenie, określane jako seria/warstwy przejściowe (Na_2+K_2), udokumentowane w profilach Z-2/1, Z-2/2 i Z-2/3 oraz w profilach BGR-I i BGR-II, jest złożone głównie z soli kamiennej różnokrystalicznej, średnio- i grubokrystalicznej, w spągu białoszarej, rytmicznie co 1–3 cm laminowanej piaskiem anhydrytowym z domieszką ilu, wyżej pomarańczowej, bez laminacji (Burliga i in. 2004). Sól ta zawiera gniazda i żyły wtórnej soli krysztalowej. W omawianej serii występują wrostki i regularne warstewki soli magnezowo-potasowych, w których dominuje wtórny kizeryt, a podrzędnie pojawia się polihalit, karnalit i sylwin (Garlicki 1956; Hanczke 1969; Knieszer 1960). Według wskaźnikowych analiz chemicznych zawartość NaCl wynosi około 87%, K_2O około 1%, MgO około 4,5%. Grubość tego ogniwa, przeciętego miejscami żyłami epigenetycznego polihalitu, oceniana jest na 6–8 m.

Podobna co w ogniwie Na_2 rytmika depozycji soli K-Mg sugeruje, że powstały one w warunkach subakwalnych, przy znacznej wysokości słupa solanki w zbiorniku i względnie stabilnych warunkach oraz tempie akumulacji, bez etapów wynurzeń dna i erozji osadu.

D. Ogniwo starszej soli potasowej (K_2) tworzy zespół (Werner i in. 1962) o „pasiastej” teksturze (rytmity), spowodowanej występowaniem naprzemianległych, centymetrowej i decymetrowej grubości lamin i warstw soli kamiennej i halito-sylwinitu. Warstwy te są częściowo zróżnicowane barwami: biała, kremowa, różowa, brązowa i szara, ponadto występują cienkie warstewki białego kizerytu i szarego anhydrytu (fot. 1C), akcesorycznie także karnalitu i polihalitu.

Ponadto stwierdzono tu obecność karnalitu i langbajnit, gipsu oraz substancji ilastej (Garlicki 1956; Hanczke 1969). Miąższość tego zespołu wynosi od 6 m do 12 m (Chandij 1976). Ze względu na zawartość potasu i obecność siarczanowych soli potasowo-magnezowych (karnalit, kizeryt i polihalit), sól ta jest nazywana solą twardą anhydrytowo-kizerytowo-polihalitową (Chandij 1976; Werner i in. 1962).

Opisywane ogniwo wykształcone jest w dolnej części jako karnalitowiec kizerytowy, w górnej – jako sól twarda, kizerytowo-anhydrytowo-polihalitowa. W obrębie antykliny południowo-zachodniej ogniwo to buduje beżowo-różowa, równokrystaliczna, grubokrystaliczna sól laminowana. W dolnej części profilu, w pobliżu kontaktu ze starszą solą kamienną, zawiera ona większe ilości kizerytu i karnalitu, wyżej ma cechy soli twardej, z dominacją anhydrytu i polihalitu. Odstępy między laminami siarczanowo-ilastymi wynoszą 20–25 mm i są zbliżone do obserwowanych w sąsiadującej „serii przejściowej” (Na_2+K_2).

Seria starszej soli potasowej w obrębie północno-wschodniej antykliny brzeżnej na poziomie 600 m jest zaklinowana tektonicznie wśród starszej soli kamiennej (Burliga i in. 2004). Sole tej serii są miejscami pozbawione laminacji, bezteksturalne, różno- i grubokrystaliczne, szaroniebieskie, o budowie porfirowej: matriks stanowią kryształy halitu zaś porfirokryształy to najczęściej polihalit (fot. 1D). Zawiera okruchy anhydrytu o średnicy 5–6 cm oraz okruchy kryształów niebieskiego halitu, powstałe ze skatylazowania ławic siarczanów oraz warstw soli niebieskiej (Burliga i in. 2004). Ponadto częste w górnej części

omawianego ogniwa są soczewy, smugi i rozproszony wtórny polihalit (fot. 1E). Obecność regularnej laminacji w części profilu soli potasowej sugeruje jej powstanie w warunkach względnie głębokich salin, gdzie powtarzało się rytmicznie zjawisko kondensacji i stratyfikacji solanek bez znacznego ługowania złożonego osadu wskutek rozcieńczeń solanek czy wynurzeń dna.

E. Wydzielenie, określane w kopalni jako starszy zespół recesywny (Na2r+A2r), obejmuje dwa ogniwa litostratygraficzne: starszą sól kamienną kryjącą (Na2r) i anhydryt kryjący (A2r). Wydzielenie tworzy: warstwa soli ilastej z anhydrytem grubości 1 m (Werner i in. 1960) lub zespół warstw soli kamiennej zailonej oraz anhydrytu, o łącznej grubości 1–3 m (Chandij 1976; Charysz 1973).

Wyróżniana w profilu Z-2/1 na poziomie 600 m jako **starsza sól kamienna kryjąca** (Na2r) seria solna grubości 1,3 m zbudowana jest z soli różno- i grubokrystalicznej, zwykle laminowanej równolegle piaskiem anhydrytowym z domieszką łu, miejscami bezteksturalnej, z rozproszonym anhydrytem i wtórnym polihalitem. W pozostałych przebadanych profilach: BGR-II na poziomie 600 m i Z-2/3 na poziomie 750 m, ogniwo starszej soli potasowej kontaktuje bezpośrednio (fot. 1F) wzdłuż ostrej granicy (tektonicznej?) z ogniwem **anhydrytu kryjącego** (A2r).

Anhydryt ten, grubości 15–25 cm, jest szary, laminowany równolegle łem, z gniazdami soli kamiennej, w stropie i spągu bezteksturalny. Podobnie jak poprzednie utwory, powstał on w warunkach relatywnie głębokowodnych, w momencie zmiany chemizmu basenowych solanek z chlorkowego na siarczanowy. Warstwa anhydrytu w górnej części zespołu jest zwykle nieciągła, silnie zbudinowana, zaś jej kontakt z nadległym ogniwem szarego łu solnego (T3) – o ile jest zachowana normalna sukcesja ogniwi – jest ostry, często zdeformowany tektonicznie (Burliga i in. 2004).

5.3. Geochemia i petrografia utworów solnych cyklu PZ2

Na rysunku 8 przedstawiono fragment profilu Z-2/2 wraz z wykresami ilustrującymi zawartość bromu w halitach oraz procentową zawartość (przewyższającą 0,5%) składników mineralnych towarzyszących halitowi w pobranych próbkach. W tabeli 7 zestawiono parametry statystyczne bromu w przebadanych ogniwach cyklu PZ2.

Starsza sól kamienna (Na2) w profilach Z-2/1 i Z-2/2 stanowi dość czysty kompleks soli kamiennej o zawartości halitu od 92,7% w profilu Z-2/1 i od 85,9% w profilu Z-2/2 do około 100%. Podobny przedział zawartości halitu został określony w profilu zbadanym przez BGR: od 86 do 100%. Zarejestrowana w obrębie utworów Na2 w profilu Z-2/1 żyła soli kamiennej jest zbudowana z białej soli kryształowej, wyróżniającej się nieco wyższą zawartością bromu (128 ppm) w porównaniu z utworami otaczającymi. Świadczy to o tym, że wytrącała się z solanki bogatszej w brom, która infiltrowała w szczelinę w wytrąconym wcześniej osadzie.

Główną domieszkę w ogniwie Na2 stanowi anhydryt, którego zawartość dochodzi do 8,5% (w profilu Z-2/2). Średnia koncentracja siarczanu wapnia jest podobna w obu profilach

TABELA 7

Parametry statystyczne zawartości Br w utworach solnych cyklu PZ2 w kopalni soli Kłodawa

TABLE 7

Statistical parameters of bromine content in the salt deposits of PZ2 cycle in the Kłodawa salt mine

Profil	Stratygrafia	Parametry statystyczne	Br	Br w halicie	Br w halicie (błąd >3,0%)
			ppm	ppm	ppm
1	2	3	4	5	6
Z-2/1	Na2r	liczba próbek	3		3
		minimum	55		60
		maksimum	235		124
		śr. arytmetyczna	127		89
	K2	liczba próbek	19	4	11
		minimum	107	160	95
		maksimum	659	214	167
		śr. arytmetyczna	270	177	140
		śr. geometryczna	234	176	138
		mediana/median	236	167	148
		odch. standardowe	162		25
	Na2+K2	liczba próbek	10	2	8
		minimum	151	148	154
		maksimum	211	165	202
		śr. arytmetyczna	180	156	175
		śr. geometryczna	179		174
		mediana	178		172
		odch. standardowe	21		17
	Na2	liczba próbek	81	43	1
		minimum	48	52	151
		maksimum	151	128	
		śr. arytmetyczna	65	75	
		śr. geometryczna	62	73	
		mediana/median	56	73	
		odch. standardowe	20	19	
Z-2/2	K2	liczba próbek	3	1	
		minimum	14	111	
		maksimum	56		
		śr. arytmetyczna	29		

1	2	3	4	5	6
Z-2/2	Na2+K2	liczba próbek	22	17	4
		minimum	25	78	120
		maksimum	227	234	189
		śr. arytmetyczna	149	165	156
		śr. geometryczna	138	159	154
		mediana	160	169	157
		odch. standardowe	47	43	
	Na2	liczba próbek	236	166	1
		minimum	46	58	265
		maksimum	335	321	
		śr. arytmetyczna	129	154	
		śr. geometryczna	101	124	
		mediana	76	81	
		odch. standardowe	97	99	
Z-2/3	K2	liczba próbek	13		7
		minimum	275		173
		maksimum	974		329
		śr. arytmetyczna	649		254
		śr. geometryczna	615		249
		mediana	623		260
		odch. standardowe	212		48
	Na2+K2	liczba próbek	9	4	5
		minimum	182	194	204
		maksimum	269	255	255
		śr. arytmetyczna	224	216	224
		śr. geometryczna	223		223
		mediana	213		221
		odch. standardowe	31		
	Na2	liczba próbek	2	1	1
		minimum	216	226	206
		maksimum	235		
		śr. arytmetyczna	218		

Na2 – starsza sól kamienna; Na2+K2 – warstwy przejściowe; K2 – starsza sól potasowa; Na2r – starsza sól kamienna kryjąca.

i wynosi 1,8% w profilu Z-2/1 oraz 1,3% w profilu Z-2/2. W profilu Z-2/2 zarejestrowano też obecność polihalitu dochodzącą do 1,7%. Badania BGR wykazały lokalnie wyższą zawartość obu minerałów w starszej soli kamiennej z badanego profilu BGR-I – zawartość anhydrytu dochodziła do 23%, a polihalitu (w stropowej części ogniwa Na2) – do 18% (Bornemann i in. 2008). W ogniwie starszej soli kamiennej zanotowano podrzędne skupienia sylwinu i karnalitu. Zawartość sylwinu i karnalitu stopniowo rośnie w górę sekwencji w profilu Z-2/2. Maksymalna zawartość potasu (0,66%) i magnezu (0,141%) w tym profilu jest związana z jedną próbką, pobraną przy kontakcie z warstwami przejściowymi. Zawartość części nierozpuszczalnych w wodzie w ogniwie Na2 nie przekracza 2% i wynosi średnio około 0,10%.

Obliczone koncentracje bromu w halitach są wyższe w profilu Z-2/2 (tab. 7). W profilu Z-2/1 wahają się od 52 do 128 ppm (średnia: 75 ppm), a w profilu Z-2/2 – od 58 do 321 ppm (średnia: 154 ppm). W próbkach utworów ogniwa Na2 pobranych z profilu opracowanego przez BGR koncentracje bromu są zbliżone do tych z profilu Z-2/2 i wynoszą od 31 do 341 ppm (średnia: 121 ppm – Bornemann i in. 2008).

W warstwach przejściowych (Na2+K2) zawartość halitu jest bardziej zróżnicowana. Największe wahania zanotowano w profilu Z-2/2 – od 4,7 do 97,4%. Warstwy przejściowe charakteryzują się bogatszym składem mineralnym w porównaniu z ogniwem Na2. Obok halitu występują siarczany: anhydryt (maksymalna zawartość 7,4% w profilu Z-2/1), polihalit (jego zawartość dochodzi do 32,5% w profilu Z-2/2), kizeryt (także o zmiennej zawartości, maksymalna wynosi 16,3% w profilu Z-2/3) oraz podrzędnie langbajnit, którego zawartość w jednej z próbek z profilu Z-2/2 wyniosła 24,3%. Dane BGR (profil BGR-I) wskazują na koncentracje anhydrytu i polihalitu w warstwach przejściowych dochodzące do 21%.

W tym wydzieleniu występują w niewielkich ilościach chlorki – sylwin (do 3,8% w profilu Z-2/1) i karnalit (do 1,7% w profilu Z-2/1). W profilach Z-2/1 i Z-2/3 warstwy przejściowe są bogatsze w sylwin i karnalit w porównaniu z profilem Z-2/2. W tym ostatnim profilu dość wysokie koncentracje potasu (maksimum 12,17%) i magnezu (maksimum 4,12%) są związane są z siarczanami: polihalitem, langbajnitom i kizerytem. Występowanie polihalitu w utworach warstw przejściowych tego profilu, w formie rozproszonej bądź w postaci gniazd i żył, powoduje różowe zabarwienie skał solnych (próbki pobrane z różnych partii badanych utworów zawierają najwięcej polihalitu – około 30%).

W profilach Z-2/1 i Z-2/2 w opisywanym wydzieleniu wydzielono 6 wyróżniających się makroskopowo wśród otaczających utworów (kolorem i strukturą) żył wtórnej soli kamiennej, zazwyczaj grubokrystalicznej lub kryształowej. Zazwyczaj żyły te są zbudowane z czystej soli kamiennej, o zawartości bromu nie odbiegającej od zawartości tego pierwiastka w warstwach sąsiadujących.

Warstwy przejściowe charakteryzują się generalnie nieco wyższymi koncentracjami bromu – od 78 ppm (profil Z-2/2) do 255 ppm (profil Z-2/3). Średnia zawartość bromu w halitach z warstw przejściowych wynosi w kolejnych profilach odpowiednio: 156 ppm, 165 ppm i 216 ppm (tab. 7). W profilu badanym przez BGR (profil BGR-I) zawartość bromu w halitach ogniwa Na2+K2 zmienia się od 139 do 302 ppm (średnia: 217 ppm).

W ogniwie starszej soli potasowej (K2) średnia zawartość halitu jest znacznie niższa. Obserwuje się natomiast duży udział innych chlorków, zwłaszcza sylwinu. Zawartość sylwinu w profilu Z-2/1 wynosi średnio 13,2%, a w profilu Z-2/3 – 19,1%. Maksymalnie wynosi 56,5% (profil Z-2/1). Koncentracja karnalitu w profilach Z-2/1 i Z-2/3 sięga 22,1%. W profilu Z-2/3 karnalit jest bardziej rozpowszechniony – w połowie zbadanych próbek jego zawartość przekracza 2,0% (wartość mediany). W profilu Z-2/1 natomiast dość powszechny jest polihalit (0–18%) i langbajnit (0–20%). W zdecydowanej większości przebadanych próbek reprezentujących ogniwo K2 występuje anhydryt (do 14,3%) oraz kizeryt (do 52,2%). W profilu Z-2/3 koncentracje kizerytu są wyższe – w połowie liczby zbadanych próbek przekraczają 11,4%. Partie wzbogacone w kizeryt uwidaczniają się w tym profilu w postaci licznych białych lamin przewarstwiających partie uboższe w ten minerał. Trzy próbki pochodzące z części spągowej ogniwa K2 w profilu Z-2/2 składają się w dużej części z kizerytu, polihalitu i langbajnit. Zawartość halitu jest w nich niska (około 10–50%), a innych chlorków nie zarejestrowano. Maksymalne koncentracje potasu (29,77%) i magnezu (8,23%) zarejestrowano w profilu Z-2/1

W profilu BGR-II, w sekwencji starszej soli potasowej, oznaczono podobne koncentracje chlorków jak w profilu Z-2/1. Zawartość sylwinu waha się tam w przedziale od 0 do 62,3%, a karnalitu – wynosi od 0 do 10,2%. W przypadku anhydrytu i kizerytu dane BGR wynoszą odpowiednio: 0–23,3% oraz 0–34,3%. W profilu tym zanotowano także obecność polihalitu oraz langbajnit, ale koncentracje tych minerałów są niższe niż w profilach zbadanych przez FIG. Zawartość polihalitu wyniosła maksymalnie 7,2%, a langbajnit – 1,2%.

W próbkach reprezentujących starszą sól potasową oznaczono najwyższe koncentracje bromu: od 107 do 659 ppm w profilu Z-2/1 i od 275 do 974 ppm w profilu Z-2/3 (tab. 7). Na dużą zmienność zawartości bromu wskazują wysokie wartości odchylenia standardowego. Oznaczone koncentracje bromu są związane nie tylko z halitem, ale także z sylwinem i karnalitem. Wysoki udział tych chlorków w badanych utworach nie pozwala na precyzyjne określenie zawartości bromu w halitach. Dla kilku próbek z profilu Z-2/1, w których zawartość pozostałych chlorków nie była istotna, maksymalna obliczona zawartość bromu w halicie wyniosła 214 ppm (tab. 7).

Koncentracje bromu oznaczone w trzech próbkach pochodzących z części spągowej ogniwa K2 w profilu Z-2/2 w próbkach są bardzo niskie (14–56 ppm), co wynika z wysokiej zawartości siarczanów. Niska zawartość halitu w próbkach powoduje, że obliczona zawartość bromu w halicie w przypadku dwóch próbek jest obarczona wysokim błędem.

Skład mineralny trzech próbek reprezentujących ogniwo starszej soli kamiennej kryjącej (Na2r) w profilu Z-2/1 jest zbliżony do składu mineralnego ogniwa K2. Zawartość halitu wynosi około 60–70%. We wszystkich próbkach występuje sylwin i kizeryt (w zawartości od kilku do kilkunastu procent), w dwóch próbkach także anhydryt i polihalit, a w jednej niewielka domieszka karnalitu. Odnaczają się wysoką zawartością części nierozpuszczalnych w wodzie (535–834 ppm). Zawartość bromu w próbkach i w halicie jest natomiast niższa w porównaniu z niżejległym ogniwem (tab. 7).

W przypadku minerałów towarzyszących halitowi w utworach warstw przejściowych oraz w osadach starszej soli potasowej, w zasadzie nie obserwuje się tendencji wzrostu lub spadku zawartości któregoś z minerałów w górę sekwencji. Jedynie w profilu Z-2/1 w skałach warstw przejściowych zawartość sylwinu nieco rośnie w kierunku utworów starszej soli potasowej, natomiast zawartość anhydrytu – maleje. W utworach soli starszej w profilu Z-2/2 generalnie wzrasta udział anhydrytu w górę profilu.

Oznaczone koncentracje bromu w halitach we wszystkich próbkach są charakterystyczne dla pierwotnych halitów wytrącających się z wody morskiej w kolejnych etapach procesu ewaporacji (strefy: anhydrytowa, polihalityowa, kizerytowa i karnalityowa normalnego procesu ewaporacji – Kühn 1955).

Wyniki analiz fazowych różnią się nieco od wyników uzyskanych w wyniku przeliczeń. W profilu Z-2/1 analizy fazowe wykonane dla trzech próbek reprezentujących starszą sól potasową, potwierdziły obecność (obok halitu) sylwinu, polihality i langbajnit. W żadnej z tych próbek nie zidentyfikowano kizerytu, natomiast w dwóch próbkach zamiast polihality i kizerytu zarejestrowano kainit i leonit. W profilu Z-2/2 w próbce z ogniwa K2 zidentyfikowano dodatkowo astrachanit, natomiast w dwóch próbkach pobranych z warstw przejściowych stwierdzono obecność polihality i minerałów ilastych (obok halitu), nie zarejestrowano natomiast kizerytu, anhydrytu i langbajnit. W przypadku dwóch próbek reprezentujących starszą sól potasową w profilu Z-2/3 analiza fazowa potwierdziła obecność sylwinu, polihality i kizerytu oraz materiału terygenicznego (kwarc, minerały ilaste). Dodatkowo stwierdzono obecność w obu próbkach kainitu, nie wykazano natomiast karnality. Rozbieżności pomiędzy składem mineralnym obliczonym a składem wykazany analizą fazową wynikają z niejednoznaczności przeliczeń składu chemicznego na skład mineralny. Przeliczenia te mogą dawać kilka rozwiązań. I tak np. obecność kainitu może równoważyć częściowo lub całkowicie obecność sylwinu i kizerytu.

Wyniki badań mikroskopowych są natomiast bliskie uzyskanym w wyniku przeliczeń składu mineralnego. Wykonane szlify pochodzą z ogniwa starszej soli potasowej oraz z warstw przejściowych. W tle halitowym (w przypadku próbek reprezentujących warstwy przejściowe) bądź halitowo-sylwinowym (fot. 2A) (w skałach starszej soli potasowej), zbudowanym z ziarn o pokroju hipautomorficznym obserwuje się ziarna anhydrytu, zarówno automorficzne o pokroju listewek, jak i ziarna nadtrawione i zaokrąglone. Kryształy anhydrytu tworzą niejednokrotnie agregaty, a czasem są ułożone liniowo. Ziarna anhydrytu osiągają różne rozmiary. Dłuższa krawędź pojedynczych kryształów dochodzi do 200 μm . Obserwowany anhydryt w wielu próbkach uległ częściowej lub całkowitej polihalityzacji (fot. 2B). Polihality tworzy niejednokrotnie formy radialne i wachlarzowate (fot. 2C). Spotyka się go też w postaci dużych pojedynczych kryształów wykazujących zbliżniaczenia (fot. 2D), a także w formie drobnych łuseczek tworzących gniazda. Zazwyczaj obserwuje się też drobne, zaokrąglone ziarenka kizerytu o średnicy często $<10 \mu\text{m}$, niektóre ze zbliżniaczeniami. Zarówno polihality jak i kizeryt są bardziej liczne w obrazie mikroskopowym próbek starszej soli potasowej. Agregaty złożone z minerałów ilastych, a także pojedyncze ziarna karnality, napotkano lokalnie w próbkach z profilu Z-2/3.

Obecny w badanych utworach sylwin pochodzi zapewne z wcześniejszego karnalitu. O pierwotnej obecności karnalitu świadczy wysoka zawartość bromu w halitach (dochodząca do 300 µg/g), właściwa dla strefy karnalitowej sekwencji solnej (Kühn 1955). Polihalit jest minerałem wtórnym, powstałym kosztem anhydrytu na wczesnym etapie przeobrażenia osadu pod wpływem solanek wzbogaconych w potas i magnez. Obecność langbajnitę także wskazuje na wtórne procesy przeobrażeń osadu.

5.4. Konstrukcja wzorcowego profilu bromowego dla ogniwa starszej soli kamiennej (Na₂)

5.4.1. Profile bromowe ogniwa starszej soli kamiennej cyklu PZ2 z kopalni soli w Kłodawie

Na rysunku 9 zestawiono trzy profile bromowe zbadanych utworów ogniwa Na₂. Wykres górny stanowi kompilację danych bromowych dla soli z wiercenia wyprzedzającego (otwór nr 134) oraz z dwóch profili: BGR-I i BGR-II. Wykres środkowy ilustruje rozkład zawartości bromu w utworach ogniwa Na₂ z otworu wyprzedzającego nr 1135 i w profilu Z-2/2, a wykres dolny – rozkład zawartości bromu w starszej soli kamiennej z otworu wyprzedzającego nr 121 i z profilu Z-2/1. Przedstawione profile bromowe odpowiadają zatem kompletnemu ogniwu starszej soli kamiennej (Na₂), od anhydrytu podstawowego (A2) do warstw przejściowych (Na₂+K₂).

W najniższych partiach profilu soli cyklu PZ2 (dolne 20 m w otworze nr 134) występowanie polihalitu i anormalnie wysoka zawartość bromu w halitach, powstałych na początkowym etapie sedymentacji serii solnej (dochodząca do 150 ppm), może wskazywać na dopływ do miejsca wytrącania się chlorków solanek o wyższym zasoleniu. Solanki te, mieszając się z roztworami miejscowymi, podwyższały ich pierwotną zawartość bromu. Podobne podwyższenia zawartości bromu (do 125 ppm) obserwuje się dwukrotnie w początkowym odcinku profilu Z-2/2 (otwór nr 1135 – rys. 9). Mogą wskazywać na tektoniczne powtórzenie się warstw w profilu. Obserwowany następnie spadek zawartości bromu dowodzi redukcji oddziaływań obcych solanek. W dalszej części serii solnej obydwa profile wykazują bardzo duże podobieństwo, co świadczy o podobnej historii zmian zasolenia macierzystych solanek obu serii solnych. W obu profilach koncentracja bromu na dość długim odcinku (odpowiednio: ok. 120 m – profil BGR-I i ok. 100 m – profil Z-2/2) wykazuje bardzo powolny wzrost od około 40 ppm (profil BGR-I) i 50 ppm (profil Z-2/2) do około 100 ppm w profilu BGR-I i do około 90 ppm w profilu Z-2/2. Ten powolny, ale systematyczny wzrost udziału bromu w halitach można interpretować jako normalny wzrost ewaporacyjny, dobrze korespondujący z wartościami bromowymi dla dolnych partii niemieckiego ogniwa Hauptsalz w Niemczech (Schramm i Bornemann 2004). W odróżnieniu od niemieckiego odpowiednika, w profilu z Kłodawy zaobserwowano lokalnie małe ilości polihalitu.

Wyżej, na odcinku kilku metrów, następuje dość gwałtowny przyrost zawartości bromu do około 300 ppm, co wskazuje na okres przewagi procesu ewaporacji nad dopływami

świeżej wody morskiej i recyklingiem osadu (rozpuszczeniem i ponownym wytrąceniem z roztworu). Prawdopodobnie obszary sedymentacji chlorków były wówczas okresowo izolowane od otwartego zbiornika. Przyrostowi zawartości bromu w halitach towarzyszy stopniowy wzrost zawartości sylwinu i karnalitu w górę sekwencji. W kolejnych 40–60 metrach profili Z-2/2, BGR-I i BGR-II obserwuje się wahania wysokich koncentracji bromu, mieszczących się zazwyczaj w przedziale 240–330 ppm. Najmłodsze osady ogniwa starszej soli kamiennej w omawianych profilach cechują się powolnym spadkiem zawartości bromu do około 160–200 ppm.

Rozkład zawartości bromu w profilu Z-2/1, uzupełniony materiałem rdzeniowym z otworu nr 121 (brak danych dla kilkumetrowych odcinków z części spągowej i stropowej wiercenia), jest nieco odmienny. Można w nim wyróżnić, pomijając podwyższoną zawartość bromu (128 ppm) zarejestrowaną w żyłie soli kryształowej przecinającej utwory ogniwa Na₂, początkowy długi odcinek (ok. 95 m) charakteryzujący się bardzo powolnym wzrostem zawartości bromu (od ok. 50 ppm do około 80 ppm), a następnie krótki odcinek stropowy (ok. 10 m) odznaczający się dość szybkim wzrostem koncentracji bromu do około 150 ppm. Brak tutaj odcinka o wysokiej zawartości bromu (ok. 300 ppm), występującego w profilach omówionych poprzednio. Prawdopodobnie część stropowa ogniwa Na₂ w tym profilu nie zachowała się.

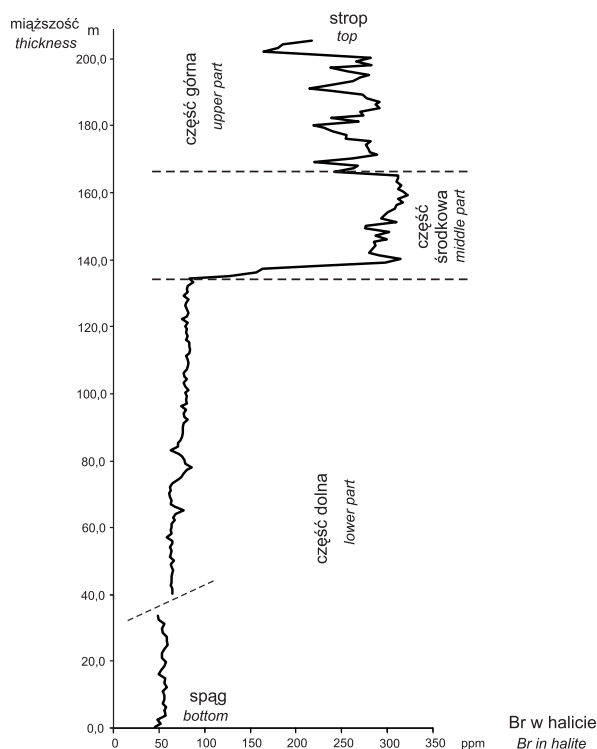
5.4.2. Wzorcowy profil bromowy utworów starszej soli kamiennej (Na₂)

W profilach BGR-I oraz Z-2/1 wyróżniono trzy odcinki serii solnych, o charakterystycznych tendencjach zmian zawartości bromu. W obu profilach charakteryzują się one bardzo podobnymi zakresami koncentracji tego pierwiastka, co świadczy o tym, że zawartość bromu w macierzystych solankach obu serii solnych była w tym samym czasie zbliżona. W początkowym odcinku profilu Z-2/1 przedział zawartości bromu (48–77 ppm) jest także zbliżony do obserwowanych koncentracji w odpowiednich odcinkach pozostałych profili.

Pomijając utwory soli kamiennej o nienaturalnie wysokiej zawartości bromu, występujące w spągowych odcinkach serii solnych, w profilach bromowych badanej sekwencji rysują się następujące charakterystyczne tendencje:

- 1) powolny wzrost zawartości bromu na długim odcinku w dolnej części profilu, odzwierciedlający postęp ewaporacji,
- 2) nagły wzrost udziału bromu w części środkowej profilu, świadczący o okresie izolacji obszaru sedymentacji,
- 3) drobne wahania wysokiej zawartości bromu w wyżej położonych warstwach soli.

Wymienione charakterystyczne odcinki sporządzonych profili o określonych tendencjach zmian zawartości bromu składają się na wzorcowy profil bromowy ogniwa starszej soli kamiennej (Na₂). Przedstawiony na rysunku 10 bromowy profil wzorcowy opiera się prawie w całości na rozkładzie zawartości bromu w profilu Z-2/2. Część spągowa stanowi kompilację dwóch odcinków profilu bromowego wiercenia nr 1135, a mianowicie – dolne 5 m bezpośrednio nad anhydrytem podstawowym oraz około 28 m z części środkowej. Pominięto odcinki



Rys. 10. Profil wzorcowy ogniwa starszej soli kamiennej (Na₂) dla osiowej części basenu permńskiego w Polsce

Fig. 10. Standard bromine profile for the Older Halite (Na₂) unit from the axial part of Zechstein basin in Poland

o anormalnie podwyższonych koncentracjach bromu (jak na początkowy etap ewaporacji) oraz te, które są prawdopodobnie powtórzeniami wcześniejszych odcinków sekwencji.

6. Wzorcowy profil bromowy utworów solnych cyklu PZ3

6.1. Metodyka badań utworów solnych cyklu PZ3

Utwory solne cyklu PZ3 w Polsce budują dwa podstawowe regionalne wydzielania o charakterze formalnych jednostek litostratygraficznych, korelowane z jednostkami wyróżnianymi w niemieckiej części europejskiego basenu permńskiego (Wagner 1994 z literaturą). Są to kolejne ogniwa, licząc od najstarszych: (a) młodsza sól kamienna (Na₃) i (b) młodsza sól potasowa (K₃).

Specyficzny utwór solny, właściwy obszarowi Polski, stanowi występujące w stropie cyklotemu ponad utworami chlorkowymi ogniwo skał zubrowych, wyróżniane jako zuber brunatny (Na₃t; Kłodawa) lub ogniwo Tucza czy młodsza sól kamienna zailona (Wagner 1994).

Utwory solne cyklu PZ3 mają obecnie znacznie mniejszy zasięg występowania niż sole cyklu PZ2 i w profilu cyklotemu facje głębokowodne koncentrują się w osiowej części zbiornika, szeroki zaś pas jego obrzeża zajmują osady płytkowodne (rys. 11; Czapowski 1994). Sole potasowo-magnezowe, występujące głównie w części osiowej w środkowej części profilu, decydują o rozdzieleniu utworów halitowych na dwie części o randze ogni: (a) dolną, określaną jako ogniwo młodszej soli kamiennej dolnej (Na3a) i (b) górną, określaną jako ogniwo młodszej soli kamiennej górnej (Na3a). Na obrzeżu basenu, gdzie



Rys. 11. Zasięg występowania ogniw młodszej soli kamiennej (Na3), potasowej (K3) i zubru brunatnego (Na3t) oraz paleofacie (środowiska depozycji) soli kamiennych cyklu PZ3 w Polsce (wg Czapowski 1994, 1995b)
 1 – obecny zasięg występowania soli kamiennych (ogniwo Na3), 2 – przypuszczalny zasięg występowania soli potasowo-magnezowych (ogniwo K3), 3 – przypuszczalny zasięg występowania utworów zubru brunatnego (ogniwo Na3t), 4–5 – paleofacie (środowiska depozycji) na początku sedimentacji chlorkowej:
 4 – otwarty basen solny, 5 – płytkie obrzeże basenu

Fig. 11. Extent of Younger Halite (Na3), Younger Potash (K3) and Brownish Zuber (Na3t) units and paleofacies of rock salt of PZ3 cycle in Poland (after Czapowski 1994, 1995b)
 1 – recent extent of rock salt (Na3 unit), 2 – supposed extent of K-Mg salts (K3 unit), 3 – supposed extent of Brownish Zuber (Na3t unit), 4–5 – paleofacies (sedimentary environments) at the onset of chloride deposition: 4 – open salt basin, 5 – shallow basin margin

brak osadów potasowych, wyróżnia się jedynie jedno, nierozdzielne ogniwo młodszej soli kamiennej.

Podobnie jak w przypadku soli cyklu PZ2, wyrobiska kopalni soli Kłodawa są jedynym miejscem zlokalizowanym w osiowej części cechsztyńskiego basenu w Polsce, w którym – z zastrzeżeniem zmian spowodowanych tektoniką wysadu – można prześledzić najbardziej kompletną sukcesję cyklu PZ3.

6.1.1. Badania przeprowadzone przez PIG

Szczegółowym badaniom poddano dwa profile utworów chlorkowych reprezentujących cyklotem PZ3.

Profil Z-3/1 był zlokalizowany na poziomie 750 m, w Głównym Przekopie Transportowym IIA. Badaniami objęto następujące utwory: młodszej soli kamiennej dolnej (Na3a), warstw przejściowych (Na3+K3), młodszej soli potasowej (K3) oraz młodszej soli kamiennej górnej (Na3b) do kontaktu z utworami zubru brunatnego (Na3t). Cały zbadany profil liczył około 280 m, a do badań chemicznych pobrano 222 próbki.

Profil Z-3/2 był zlokalizowany na poziomie 600 m, w przekopie NE V (33). Ponieważ spąg utworów soli młodszej nie był osiągalny w wyrobisku, badania dolnego odcinka utworów ogniwa Na3, aż do kontaktu z utworami anhydrytu głównego (A3), przeprowadzono na materiale rdzeniowym z otworu wyprzedzającego nr 115. Badaniami objęto kompletne ogniwo młodszej soli kamiennej (Na3a) oraz niepełne – młodszej soli potasowej (K3). Cały zbadany profil liczył około 172 m. Do badań chemicznych pobrano 140 próbek.

W obydwu zbadanych profilach nie opróbowano tej części utworów soli potasowych, które uległy silnemu przeładowaniu, gdyż trudno było w nich ustalić następstwo warstw.

6.1.2. Badania przeprowadzone przez BGR

Pracownicy BGR z Hanoweru opracowali jeden profil BGR-III (w dwóch odcinkach) w obrębie utworów cyklu PZ3 wysadu kłodawskiego, zlokalizowany jako kontynuacja profilu BGR-I na poziomie 600 m w przekopie NE IX (91). Badania nie objęły strefy silnie przeładowanej. Dwa opróbowane odcinki liczyły łącznie około 140 m. Badaniami objęto utwory: młodszej soli kamiennej Na3a (pierwszy odcinek) oraz młodszej soli potasowej K3 (drugi odcinek).

6.2. Wykształcenie badanych utworów solnych cyklu PZ3

Dla przedstawienia charakterystyki bromowej soli kamiennych cyklu PZ3 wytypowano w kopalni dwa profile wyrobisk (Z-3/1 i Z-3/2), zlokalizowane w SW skrzydle antykliny północno-wschodniej brzeżnej i osi synkliny centralnej, uzupełnione – dla osiągnięcia spągu ogniwa młodszej soli kamiennej – o obserwacje materiału rdzeniowego z poziomego otworu nr 115, odwierconego w kierunku NE od początku przekopu NE V(33).

Obserwowaną w wymienionych strefach sukcesję utworów cyklu cechuje normalne następstwo warstw i brak powtórzeń tektonicznych (możliwe są ewentualne redukcje miąższości spowodowane kompresją tektoniczną) i obecność ogniw litologicznych wyznaczających strop i spąg serii solnych – odpowiednio ogniw anhydrytu głównego (A3) zubru brunatnego (Na3t). W profilu Z-3/2 profilowanie zakończono w obrębie ogniw młodszej soli potasowej (K3), nie osiągając stropu sukcesji solnej.

W wysadzie kłodawskim grubość utworów cyklotemu PZ3 szacowana jest na około 330 m (Charysz 1973). Sukcesja i ogólne wykształcenie ewaporatowych wydzieliń litologicznych w profilu cyklotemu są następujące:

A. Ogniw anhydrytu głównego (A3) to ilasta skała anhydrytowa, barwy jasnoszarej do ciemnoniebieskiej, miąższości od 30 m (Chandij 1976; Charysz 1973; Werner i in. 1960) do 40 m (Charysz 1971). W spągu i w stropie tego poziomu występuje warstwowanie ciemną substancją ilastą, nieco bitumiczną (Charysz 1973). Anhydrytyty są spękane, drobnokrystaliczne, poziomo lub faliście laminowane, rzadziej masywne i gruzłowe, ze śladami wystąpień siarkowodoru. Na poziomach 600 m i 750 m występują w nich żyły i kawerny wtórnego polihalitytu, karnalitu i halitu, grubości 2–30 cm, skoncentrowane głównie w spągowej części ogniw i wnikające głęboko w utwory niżejległe (Burliga i in. 2004). Dominująca laminacja pozioma w anhydrycie sugeruje jego powstanie w dość stabilnych warunkach otwartego, głębokiego basenu ewaporacyjnego (Kendall 1993; Sonnenfeld 1984).

B. Ogniw młodszej soli kamiennej dolnej (Na3a) o miąższości około 120–180 m (Chandij 1976; Charysz 1971) jest reprezentowane przez sól kamienną różnokrystaliczną, grubo- i średniokrystaliczną, białawą z odcieniem szarym, różowym i pomarańczowym, uwarstwioną regularnie (stąd nazwa „sól liniowana”; rys. 12) w odstępach 5–25 cm warstwami piasku anhydrytowego (rytmy solno-anhydrytowe – fot. 3B). W dolnej części profilu, w strefie NE filaru brzeżnego i blisko kontaktu z anhydrytem głównym sól jest silnie spękana tektonicznie i smugi anhydrytowe są porozrywane. W pobliżu kontaktu z ogniwem młodszej soli potasowej – laminy anhydrytowe są zastępowane stopniowo przez skupienia karnalitowe z kizerytem (fot. 3A). W omawianym ogniwie wyróżniono w kopalni kilka odmian litologicznych, np. sól liniowana (Charysz 1973), uławicona sól pomarańczowa, sól uwarstwiona kizerytem, sól smużysta, sól płomienista itp. (Burliga i in. 2004).

Młodsza sól kamienna dolna w obrębie SW części wysadu tworzy jądro struktury synklinalnej i składają się na nią białe i beżowe, półprzezroczyste halityty równokrystaliczne, średniokrystaliczne, laminowane w odstępach 20–100 mm (Dębski i in. 1989). W skrzydle SW antykliny północno-wschodniej sole te są bardziej zróżnicowane, od równo- do różnokrystalicznych, średnio-grubokrystalicznych, rytmika laminacji się zmienia, pojawia się ona w odstępach 1–13 cm. Ponadto w obrębie górnej części ogniw soli kamiennej dolnej występują lokalnie grube soczewy i żyły (3–8 metrów grubości – Hanczke 1969) epigenetycznego karnalitowca kizerytowego i sylwinitu oraz strefy nagromadzeń niebieskiego halitu (Burliga i in. 2004), rejestrujące zapewne strefy silnych naprężeń i przemieszczeń.

Podobne wykształcenie cechuje profilowany przez badaczy z BGR odcinek ogniw Na3a (profil BGR-III). Widoczna rytmika depozycji, analogiczna do obserwowanej w ogniwie

starszej soli kamiennej jak i w utworach anhydrytu głównego (A3), wskazuje na podobne warunki powstawania w obrębie dość głębokiego, otwartego zbiornika o rytmicznie odnawianych solankach (Czapowski 1994).

C. Wydzielenie litologiczne typu „seria przejściowa” (Na_3+K_3) stosowane w kopalni w celach kartograficznych dla określenia pakietu warstw soli kamiennej i soli K-Mg, występującego poniżej ogniwa soli potasowych, a w sposób ciągły (z pojawiającym się w coraz większych ilościach karnalitem i kizerytem) kontaktujące z ogniwem Na_3a . Wydzielenie to ma grubość 13,8 m i składają się nań warstwy soli kamiennej grubości 1,15–2,82 m, reprezentowane przez sól białą i szarą, drobnokrystaliczną do różnokrystalicznej, z delikatną laminacją białym kizerytem (karnalitem?) co 26–30 cm. Rytm soli szarej drobnokrystalicznej (grubość warstewek soli laminowanej wynosi od 13 do 28 cm) są przedzielone warstewkami karnalitowo-kizerytowymi o grubości 2 cm. Sól kamienna jest przedzielona wydzieleniami karnalitowca kizerytowego grubości 0,35–5,3 m, o laminacji równoległej często silnie przeładowanej (fot. 3B). Obecność rytmów solno-anhydrytowych sugeruje – podobne jak w przypadku ogniwa Na_3a – subakwalne warunki powstawania serii solnej w zbiorniku nieco płytszym, z okresowo podwyższonym zasoleniem (faza strącania minerałów K-Mg).

D. Ogniwo młodszej soli potasowej (K_3) buduje zespół warstw złożony z trzech pokładów karnalitowca kizerytowego drobnoziarnistego, białawego, różowego lub bladoczerwonego z warstewkami białego kizerytu i występujących pomiędzy nimi partiami soli kamiennej (Chandij 1976). Łączną miąższość ogniwa ocenia się na 20–35 m, natomiast powtórzenia tektoniczne i zmienny bieg warstw powodują, że jego grubość pozorna wynosi 173 m w profilu Z-3/1 i ponad 135 m w profilu Z-3/2.

W sąsiedztwie NE antykliny brzeżnej na poziomie 600 m utwory tego ogniwa tworzą jądro przyległej struktury synklinalnej. Występuje tu 42-metrowej grubości seria szarej i różowej soli kamiennej, równo- do różnokrystalicznej, rytmicznie laminowanej piaskiem anhydrytowym z domieszką iłu oraz z rozproszonym i w formie smug karnalitem, kizerytem, sylwinem i żyłami soli wtórnej kryształowej (wydzielenie K_3w). Laminy anhydrytowo-ilaste mają grubość 1–5 cm i występują w odstępach 3–12 cm. Wyższą część profilu ogniwa K_3 tworzy sól kamienna szara i różowa, równo- do różnokrystalicznej, zwykle grubokrystaliczna, bezteksturalna, z rozproszonym i w formie skupień i smug karnalitem i iłem (fot. 3C). Wśród minerałów solnych stwierdzonych w obrębie ogniwa młodszej soli potasowej stwierdzono występowanie w różnych proporcjach halitu, karnalitu, kizerytu, sylwinu, anhydrytu, rzadziej pojawiają się boracyt, polihalit, biszofit, epsomit, langbajnit, kwarc i illit (Hanczke 1969).

Strefa sfałdowanych utworów ogniwa K_3 , nie poddana opróbowaniu wobec trudności z ustaleniem prawidłowej sukcesji warstw, ma grubość pozorną od 50 m (profil Z-3/1) do ponad 65 m (profil Z-3/2). Występują tu sole kamienne różnokrystaliczne, z domieszką iłu, o silnie zmienionych tektonicznie kryształach halitu, często rytmicznie przewarstwione warstwami karnalitowo-halitowymi (fot. 3E), intensywnie plastycznie pozaburzanymi (np. Burliga 1997; Burliga i in. 1995, 2004).

W górnej części ogniwa K3 w profilu Z-3/1 zaobserwowano występowanie systemów szczelin powstałych wskutek wysychania (opisywanych też jako struktury poligonalne – Garlicki 1991; Poborska-Młynarska 1984; Tarka 1989). Szczeliny mają szerokość 15–30 cm i głębokość od 0,3 m do 1,5 m, są wypełnione iłem i halitem różnokrystalicznym (fot. 3D). Szczyty szczelin są ścięte warstewką ilastą grubości do 1 cm, wyznaczającą powierzchnię wynurzenia dna zbiornika.

Podobieństwo teksturalne serii soli potasowej do otaczającej ją młodszej soli kamiennej pozwala sądzić o zbliżonych warunkach powstawania. Sole te uformowały się w dość głębokiej salinie, o regularnie odnawianych, wysoko stężonych solankach, umożliwiających precypitację chlorków K-Mg (Czapowski 1994). Pod koniec następowało sporadyczne wysychanie zbiornika i formowanie się w odsłoniętym osadzie systemów szczelin z wysychania.

Sprofilowany przez badaczy z BGR odcinek ogniwa K3 (profil BGR-III) ma wykształcenie podobne do opisanego powyżej wydzielenia K3w poniżej strefy sfałdowanej.

E. Ogniwo młodszej soli kamiennej górnej (Na3b), grubości do 30 m, ma cechy strukturalno-teksturalne (sól różnokrystaliczna, skupienia anhydrytu i iłu w formie lamin i smug) zbliżone do ogniwa młodszej soli kamiennej dolnej (Na3a), jednak cechuje je cieliste do różowawego zabarwienie w związku z obecnością skupień karnalitu. W ogniwie tym, zwykle dość rytmicznie laminowanym (w niższej części obserwuje się partie bezteksturalne) warstewkami anhydrytowo-ilastymi grubości do 1 cm w odstępach 17–22 cm, zaobserwowano pojedyncze szczeliny z wysychania głębokości około 40 cm (fot. 3F).

Opisane szczeliny rejestrują etapy synsedymencyjnego odsłaniania, wysychania i fragmentacji osadu panwi solnych o reżymie bardziej halitowym, rzadziej niż poprzednio (ogniwo K3) osiągającym wyższe koncentracje solanek. Szczeliny pojawiające się w tej samej pozycji w stropie utworów solnych cyklu PZ3 na obszarze Polski i Niemiec (Tarka 1989, z literaturą) stanowią dobry horyzont korelacyjny i są dowodem regionalnego spłylenia bądź lokalnego wynurzenia dna zbiornika i poddania osadu silnej insolacji (temperatury szacowane na ponad 40–50°C – *op. cit.*).

F. Ogniwo zubru brunatnego (Na3t), stwierdzone w profilu Z-3/1, wyznacza strop typowych utworów chlorkowych cyklu PZ3 w kopalni. Jego grubość szacowana jest na 150–160 m (Werner 1972; Werner i in. 1960) i w spagowej części buduje je sól kamienna, średnio- i gruboziarnista, różnokrystaliczna, ciemnoszara z odcieniem brudnopomarańczowym, warstwowana dość rytmicznie przerostami 1–3 cm iłowo-anhydrytowymi.

6.3. Geochemia i petrografia utworów solnych cyklu PZ3

Na rysunku 12 przedstawiono fragment panoramy profilu Z-3/1 wraz z wykresami ilustrującymi zawartość bromu w halitach oraz procentową zawartość składników mineralnych towarzyszących halitowi w pobranych próbkach, a w tabeli 8 zestawiono parametry statystyczne zawartości bromu w przebadanych ogniwach cyklu PZ3.

Młodsza sól kamienna dolna (Na3a) w profilu Z-3/1 oraz w profilu Z-3/2 i otworze 115 to dość czysty kompleks soli kamiennej o zawartości halitu od około 81% (profil Z-3/2)

do około 99%. Średnia zawartość halitu wynosi 95,6% w profilu Z-3/1 oraz 93,0% w profilu Z-3/2. Główną domieszkę w ogniwie Na3a stanowi anhydryt, którego zawartość dochodzi do 12% (w profilu Z-3/2). Średnia koncentracja siarczanu wapnia jest podobna w obu profilach i wynosi 1,1% w profilu Z-3/1 oraz 0,8% w profilu Z-3/2. Bogatsze w anhydryt są odcinki spągowe młodszej soli kamiennej dolnej. Ponadto w badanych skałach są rozpowszechnione: karnalit, sylwin i kizeryt. Zawartość karnalitu generalnie wzrasta w obu profilach ku stropowi ogniwa Na3a i osiąga maksymalnie 8,6% w profilu Z-3/1 oraz 9,9% w profilu Z-3/2. Średnia koncentracja tego minerału wynosi 1,5%. Zawartość sylwinu w zdecydowanej większości próbek nie przekracza 1%. W profilu Z-3/1 koncentracje sylwinu w kilku próbkach ze środkowej części sekwencji są nieco wyższe, dochodzą do 9,2%. Zawartość kizerytu w badanych utworach wynosi maksymalnie około 3% (2,7% – profil Z-3/1 i 3,4% – profil Z-3/2). Generalnie koncentracje tego minerału są niskie, w większości próbek poniżej 1%. Zawartość kizerytu jest wyższa w stropowych partiach ogniwa Na3a. Zawartość części nierozpuszczalnych w wodzie w ogniwie Na3a dochodzi do 4,72% w profilu Z-3/2.

Dolna część profilu BGR-III, reprezentująca młodszą sól kamienną, składa się (podobnie jak omówione wyżej serie solne) głównie z halitu o średniej zawartości 95,4% (Bornemann i in. 2008). Halitowi dość powszechnie towarzyszy anhydryt, jego koncentracja dochodzi do 7,4%. Inne minerały (polihalit, kizeryt, karnalit i sylwin) występują sporadycznie i w niewielkich ilościach w części środkowej i stropowej ogniwa. Zawartość sylwinu zazwyczaj nie przekracza 1%, a kizerytu – 0,5%. Zawartość karnalitu (stwierdzona tylko w kilku próbkach) wynosi maksymalnie 2,6%. W jednej z próbek stwierdzono bardzo wysokie koncentracje polihalitu (32,5%) oraz kizerytu (18,6%), a inna składa się prawie wyłącznie z sylwinu (97,8%).

Koncentracje bromu w halitach, obliczone dla próbek, w których domieszka pozostałych chlorków nie jest znacząca, wynoszą od 57 do 292 ppm (tab. 8). Wartości te są właściwe dla pierwotnych halitów powstałych w wyniku procesy ewaporacji wody morskiej. Najwyższe zarejestrowane stężenia świadczą o tym, że macierzyste roztwory osiągnęły stopień koncentracji, przy którym dochodzi do wytrącania się pierwotnych minerałów chlorkowych potasu i magnezu. W próbkach z ogniwa młodszej soli kamiennej dolnej, pobranych z profilu BGR-III, koncentracje bromu w halitach wynoszą od 78 do 354 ppm (średnia arytmetyczna: 217 ppm – Bornemann i in. 2008).

W utworach warstw przejściowych Na3+K3, zbadanych w profilu Z-3/1, zawartość halitu jest znacznie bardziej zróżnicowana w porównaniu z osadami młodszej soli kamiennej dolnej, co świadczy o tym, że halit nie zawsze jest głównym minerałem w tych skałach. Powszechnie w dużych ilościach występują tu karnalit i kizeryt. Średnia zawartość tych minerałów wynosi: 21,2% (karnalit) oraz 9,7% (kizeryt), a maksymalna odpowiednio: 71,9% oraz 31,3%. Główne nagromadzenia karnalitu i kizerytu występują w licznych przewarstwieniach karnalitowca kizerytowego w halitytach. W samych halitytach zawartość karnalitu dochodzi do 14,2%, a kizerytu do 10,5%. W osadach warstw przejściowych w niewielkich ilościach (zazwyczaj <1%) występuje też sylwin (maksimum: 3,7%, średnia

TABELA 8

Parametry statystyczne bromu w utworach solnych cyklu PZ3 i PZ4 w kopalni soli Kłodawa

TABLE 8

Statistical parameters of bromine content in the salt deposits of the PZ3 and PZ4 cycles
in the Kłodawa salt mine

Profil	Stratygrafia	Parametry statystyczne	Br	Br w halicie	Br w halicie (błąd >3%)
			ppm	ppm	ppm
1	2	3	4	5	6
Z3/1	Na3b	liczba próbek	26	15	11
		minimum	106	108	147
		maksimum	196	165	211
		śr. arytmetyczna	143	126	174
		śr. geometryczna	140	125	173
		mediana	147	119	170
		odch. standardowe	28	18	22
	K3	liczba próbek	101	4	87
		minimum	70	178	125
		maksimum	2253	231	389
		śr. arytmetyczna	451	209	259
		śr. geometryczna	358	207	251
		mediana	333	212	258
		odch. standardowe	387		61
	Na3+K3	liczba próbek	26	1	16
		minimum	264	255	265
		maksimum	1820		359
		śr. arytmetyczna	703		298
		śr. geometryczna	569		297
		mediana	513		289
		odch. standardowe	478		27
	Na3a	liczba próbek	68	30	38
		minimum	78	78	194
		maksimum	503	292	350
		śr. arytmetyczna	293	220	283
		śr. geometryczna	274	204	281
		mediana	298	256	284
		odch. standardowe	92	74	33

1	2	3	4	5	6
Z3/2	K3	liczba próbek	78		67
		minimum	139		144
		maksimum	1657		502
		śr. arytmetyczna	486		270
		śr. geometryczna	382		259
		mediana	316		264
		odch. standardowe	391		81
	Na3a	liczba próbek	62	23	39
		minimum	55	57	75
		maksimum	616	281	399
		śr. arytmetyczna	271	166	299
		śr. geometryczna	240	148	293
		mediana	297	198	300
		odch. standardowe	113	75	46
Z4/1	Na4a	liczba próbek	67	67	
		minimum	84	97	
		maksimum	162	175	
		śr. arytmetyczna	127	133	
		śr. geometryczna	126	132	
		mediana	129	134	
		odch. standardowe	16	16	

Na3a – młodsza sól kamienna dolna; Na3+K3 – warstwy przejściowe; K3 – młodsza sól potasowa; Na3b – młodsza sól kamienna górna; Na4a – najmłodsza sól kamienna.

zawartość: 0,6%). Powszechną domieszkę stanowi też anhydryt. Jego udział dochodzi do 2,2%. W jednej próbce pobranej z przewarstwienia karnalitowca kizerytowego (wydzielenie KK3 w profilu Z-3/1) stwierdzono obecność polihalitu (0,7%) oraz langbajnit (5,4%).

Zawartość bromu w próbkach jest bardzo wysoka, mieści się w przedziale: 264–1820 ppm (tab. 8). Koncentracje te są związane nie tylko z halitem, ale także z innymi chlorkami – karnalitem bądź sylwinem. Ze względu na podwyższoną zawartość obu lub jednego z tych chlorków w pobranych próbkach obliczone koncentracje bromu w halitach (zakres: 265–359 ppm) są obciążone błędem (>3%).

W osadach młodszej soli potasowej (K3) zawartość halitu, podobnie jak w warstwach przejściowych, jest bardzo zróżnicowana (od 0,0 do 99,0%) i wynosi średnio 84,2% w profilu Z-3/1 oraz 77,7% w profilu Z-3/2. Powszechne są anhydryt oraz karnalit. Maksymalna zawartość anhydrytu wynosi 14,9% (profil Z-3/1), a średnie koncentracje

siarczanu wapnia są zbliżone w obu profilach i wynoszą: 1,4% (profil Z-3/1) oraz 1,7% (profil Z-3/2). W połowie zbioru zbadanych próbek, reprezentujących utwory ogniwa K3, zawartość anhydrytu jest poniżej 0,8% (wartość mediany w obu profilach). Średnie koncentracje karnalitu w skałach młodszej soli potasowej są niższe niż w warstwach przejściowych – 9,8% w profilu Z-3/1 oraz 12,2% w profilu Z-3/2, ale zawartość maksymalna (90,3%) jest wyższa. Tak wysoka zawartość karnalitu występuje w przewarstwieniu karnalitowca kizerytowego. Kizeryt w osadach młodszej soli potasowej występuje nieregularnie i zazwyczaj w niewielkich ilościach. Średnia zawartość kizerytu w profilu Z-3/1 wynosi 1,9%, a w profilu Z-3/2 – 3,0%. W większości próbek jego zawartość nie przekracza jednak 1%. Większe skupienia tego minerału są obecne w przewarstwach karnalitowca kizerytowego, a także w sąsiedztwie tych przewarstwień. Generalnie zawartość kizerytu maleje ku stropowi sekwencji. Sylwin jest dość równomiernie rozproszony w niewielkich ilościach w badanych skałach. Jego zawartość sięga do 9,2% w profilu Z-3/1 oraz do 1,4% w profilu Z-3/2, a średnia wynosi odpowiednio: 0,4% i 0,1%. Koncentracje sylwiny przekraczające 0,5% występują tylko w kilkunastu próbkach. W jednej próbce pobranej z przewarstwienia karnalitowca kizerytowego w profilu Z-3/1 stwierdzono obecność polihality (11,0%) oraz langbajnit (3,4%).

W profilu BGR-III w utworach młodszej soli potasowej stwierdzono taką samą mineralizację i podobne koncentracje minerałów. Średnia zawartość halitu wyniosła 91,1% (Bornemann 2008). Dość powszechnie obok halitu występują tu anhydryt, polihalit, kizeryt i karnalit. Sporadycznie napotkano też langbajnit. Domieszka anhydrytu dochodzi do 8,7%. Zawartość polihality nie przekracza 1,4%. Średnia koncentracja kizerytu wynosi 1,8% i w kilku próbkach jest dość wysoka (maksimum: 36,3%). W większości zbadanych próbek występuje karnalit, a w kilku jego udział przekracza 50% (maksimum: 98,8%). Zawartość sylwiny dochodzi do 1,9%, a średnio wynosi 0,2%.

W kilku próbkach pobranych z przewarstwień kizerytowca karnalitowego stwierdzono bardzo wysokie koncentracje części nierozpuszczalnych (dochodzące do 36,22%), co jest prawdopodobnie związane z niecałkowitym rozpuszczeniem w procesie analitycznym siarczanów (kizerytu, polihality, langbajnit), stanowiących w tych próbkach dużą domieszkę.

Oznaczone koncentracje bromu w ogniwie młodszej soli potasowej (K3) są bardzo wysokie, mieszczą się w przedziałach: 70–2253 ppm (profil Z-3/1) oraz 139–1657 ppm (profil Z-3/2). Duża zmienność zawartości bromu w tych utworach, a także w omówionych wcześniej utworach warstw przejściowych (na co wskazują wysokie wartości odchylenia standardowego – tab. 8) jest spowodowana znacznym zróżnicowaniem składu mineralnego tych skał. Obliczona zawartość bromu w halitach (obarczona błędem przekraczającym 3%) jest w obu profilach bardzo zbliżona, średnia zawartość tego pierwiastka wynosi 259–270 ppm. Zawartość bromu w halitach z profilu BGR-III wynosi od 273 do 376 ppm (Bornemann i in. 2008).

Utwory młodszej soli kamiennej górnej (Na3b) (profil Z-3/1) są zbudowane głównie z halitu, średnia zawartość halitu w tych skałach wynosi 93,5%. Główną domieszkę stanowi anhydryt, w tym wydzieleniu jest go najwięcej. Jego zawartość waha się od 0,5 do 7,8%,

a średnia koncentracja wynosi 2,4%. Sylwin i karnalit są dość równomiernie rozproszone, ale w bardzo niewielkich ilościach. Zawartość sylwinu nie przekracza 0,5%, a zawartość karnalitu wynosi od 0,1 do 1,9% (średnia: 0,5%). Więcej karnalitu występuje w halitytach przy kontakcie z solą potasową, ku stropowi sekwencji jego zawartość maleje.

Zawartość części nierozpuszczalnych w wodzie dochodzi w tych skałach do około 10% i prawdopodobnie w ich skład wchodzi też niecałkowicie rozpuszczony siarczan wapnia.

Zawartość bromu w halitach z ogniwa młodszej soli kamiennej górnej mieści się w przedziale 108–211 ppm (tab. 8). Dane te wskazują na wytrącanie się z solanek o niższym stopniu koncentracji w porównaniu z osadami ogniw omówionych wcześniej.

Wyniki analiz fazowych są zasadniczo zgodne z obrazem składu mineralnego uzyskanego w wyniku przeliczeń. W dwóch próbkach reprezentujących warstwy przejściowe w profilu Z-3/1 obok halitu zidentyfikowano obecność karnalitu i kizerytu, a dodatkowo w jednej z nich także kainit. W próbce pobranej z karnalitowca kizerytowego stwierdzono obecność anhydrytu, karnalitu i kizerytu, a halit występował podrzędnie. W pięciu próbkach skał młodszej soli potasowej z obu profili występują oprócz halitu: karnalit, kizeryt i anhydryt.

Wyniki badań mikroskopowych są bliskie uzyskanym w wyniku przeliczeń składu mineralnego. W obrazie mikroskopowym próbek skał z ogniwa młodszej soli kamiennej dolnej widoczne jest tło halitowe, a w nim liczne, zazwyczaj drobne ziarenka anhydrytu, często automorficzne (tabliczki), występujące niejednokrotnie w agregatach. Lokalnie anhydryt ulega polihalityzacji. Oprócz anhydrytu w mniejszych ilościach obserwowany jest kizeryt, w postaci niewielkich zaokrąglonych kryształków, często zbliżniaczonych, sporadycznie zaobserwowano nieliczne kryształy sylwinu, w próbce zaś pobranej przy kontakcie z utworami młodszej soli potasowej – nieliczne ziarna karnalitu.

W obrazie mikroskopowym próbek reprezentujących warstwy przejściowe (Na₃+K₃) w tle halitowym obserwuje się w zmiennych ilościach ziarna anhydrytu i kizerytu. Oprócz drobnych zaokrąglonych kryształów anhydrytu obecne są także pojedyncze duże kryształy, często automorficzne. Lokalnie widoczne są żyłki mikroziarnistego anhydrytu (fot. 4A). Kizeryt występuje zazwyczaj w postaci drobnych zaokrąglonych ziarenek.

W zbadanych próbkach młodszej soli potasowej tło stanowi zawsze hipautomorficzny halit, a w nim obserwuje się głównie ziarna kizerytu i anhydrytu. Ziarna anhydrytu są zarówno automorficzne jak i hipautomorficzne. Przeważają drobne zaokrąglone ziarna, a pojedyncze większe osobniki dochodzą do 150 µm długości po przekątnej. Czasem w przestrzeniach międzyziarnowych halitu występuje anhydryt mikroziarnisty. Lokalnie obserwuje się polihalityzację anhydrytu – polihalit tworzy drobne igiełki w obrębie ziarn anhydrytu. Ziarna kizerytu są zazwyczaj drobne (przeciętna średnica 10–20 µm) i zaokrąglone. W próbce pobranej przy kontakcie z karnalitowcem kizerytowym w profilu Z-3/1 zaobserwowano też duże pojedyncze kryształy karnalitu (fot. 4B). W wyniku przebudowy tektonicznej struktury badanych skał w obrębie utworów ogniwa K₃ pojawiają się wtórne ciekłe inkluzje z fazą stałą.

W obrazie mikroskopowym próbki reprezentującej karnalitowiec w profilu Z-3/2 obserwuje się w tle halitowym liczne ziarna anhydrytu, które uległy częściowo lub całkowicie

polihalityzacji. W agregatach anhydrytowo-polihalitytowych polihalityt występuje w formie igiełek i listewek. Pojedyncze duże kryształy anhydrytu są silnie nadtrawione i osiągają rozmiary do 350 μm długości. Występują też słabo zachowane kryształy karnalitu.

W próbkach pobranych z profilu Z-3/2 lokalnie obserwuje się objawy naprężeń, jakim ulegały skały. W halitytach występują spękania, a szczeliny są wypełnione drobnym anhydrytem i kizerytem. Większe kryształy anhydrytu (do 70 μm) są zazwyczaj hipautomorficzne silnie nadtrawione. Obserwuje się też duże formy rozetowe anhydrytu, faliście wygaszające światło (fot. 4C).

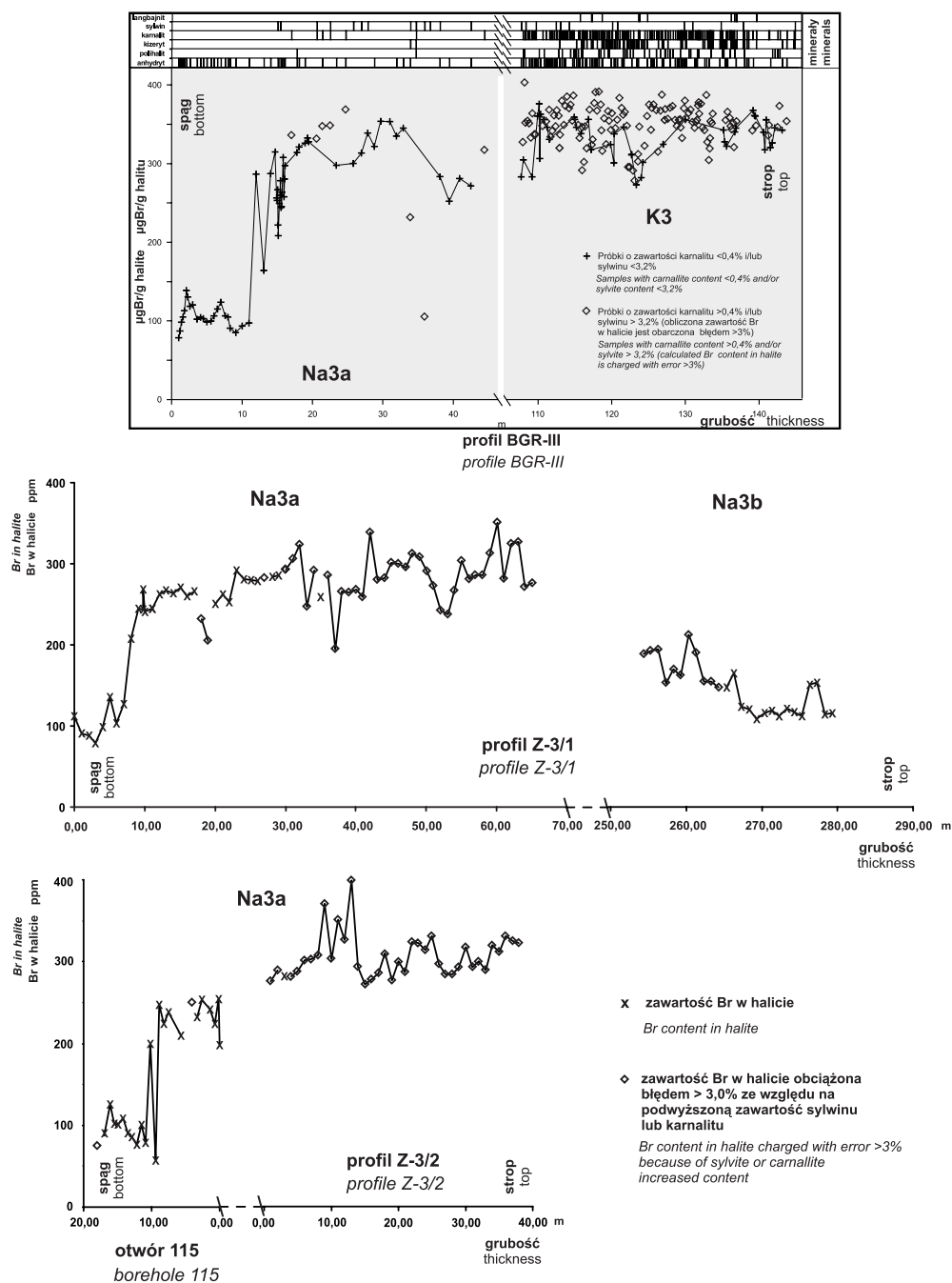
W strefie soli zailonej profilu Z-3/2 w tle halitowym obserwuje się agregaty i laminki ilasto-anhydrytowe. Anhydryt mikroziarnisty wypełnia szczeliny i przestrzenie międzyziarnowe. W agregatach ilasto-siarczanowych spotyka się też kwarc okrucowy. Podobny jest obraz mikroskopowy próbki pobranej ze stropu młodszej soli kamiennej (rytmity ilasto-solny) w profilu Z-3/1. Kwarc towarzyszący laminkom ilasto-siarczanowym jest często automorficzny (fot. 4D).

6.4. Konstrukcja wzorcowego profilu bromowego dla utworów solnych cyklu PZ3

6.4.1. Profile bromowe utworów solnych cyklu PZ3 w kopalni soli Kłodawa

Na rysunku 13 przedstawiono rozkład zawartości bromu w trzech przebadanych profilach utworów młodszej soli kamiennej (Na3) w kopalni soli Kłodawa. Górny wykres to wyniki badań zespołu BGR – profil BGR-III, pierwsza część profilu odpowiada ogniwu Na3a. Środkowy wykres to rozkład zawartości bromu w profilu Z-3/1 – część lewa odpowiada młodszej soli kamiennej dolnej (Na3a). Dolny wykres ilustruje zawartość bromu w utworach Na3a w otworze wyprzedzającym nr 115 oraz w profilu Z-3/2.

Wszystkie trzy profile bromowe są do siebie podobne. W dolnych odcinkach profilu BGR-III oraz w profilu z otworu 115 (pierwsze 10 m serii solnej) po stopniowym wzroście koncentracji bromu (od 78 do 139 ppm w profilu BGR-III i od 75 do 126 ppm w profilu: otwór nr 115 i Z-3/2) występuje jej obniżenie i niewielkie wahania. Stopniowy wzrost zawartości bromu na początku obu profili jest odbiciem postępującego procesu ewaporacji. Obserwowany następnie lekki spadek należy wiązać z dopływem nowych wód morskich, które nieco rozcieńczyły macierzyste solanki. W profilu Z-3/1 prawdopodobnie początkowy odcinek serii solnej uległ erozji, ponieważ profil bromowy rozpoczyna się od anomalnie wysokiej wartości (nietypowej dla pierwszych halitów): 111 ppm, a następnie – podobnie jak w pozostałych profilach – obserwuje się lekki spadek zawartości bromu. Mniej lub bardziej intensywne fluktuacje koncentracji bromu we wszystkich profilach na krótkim odcinku około 3 m były najprawdopodobniej spowodowane synsedymencyjnym recyklingiem osadów przez solanki o niższej zawartości bromu. W dalszej części wszystkich trzech profili obserwuje się gwałtowny wzrost zawartości bromu do około 300 ppm w profilu BGR-III, około 270 ppm w profilu Z-3/1 i około 250 ppm w profilu Z-3/2. W pozostałej części profili

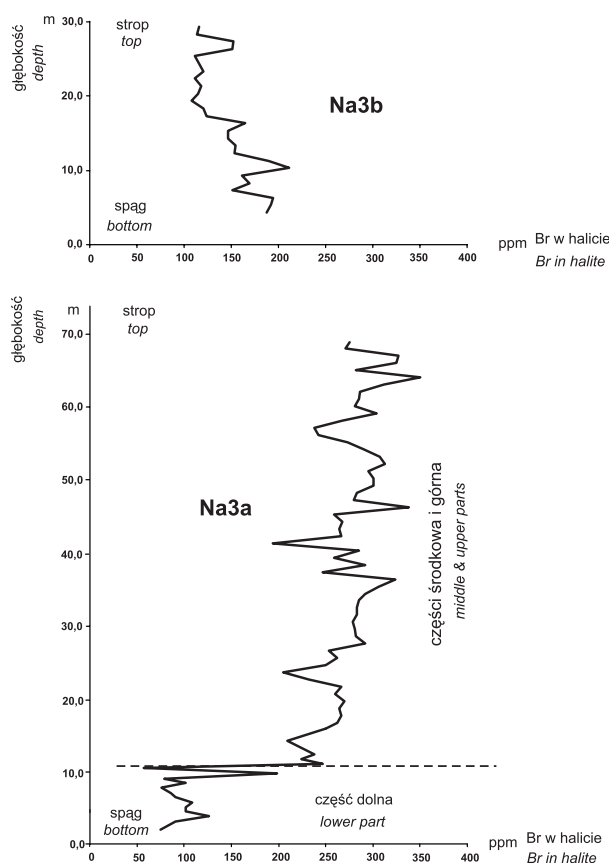


Rys. 13. Profile bromowe ogniwa młodszej soli kamiennej (Na3) w kopalni soli Kłodawa
Na3a – młodsza sól kamienna dolna; Na3b – młodsza sól kamienna górna

Fig. 13. Bromine profiles of Younger Halite (Na3) unit in the Kłodawa salt mine
Na3a – Lower Younger Halite; Na3b – Upper Younger Halite

ogniwa Na3a wysokie zawartości bromu (300–400 ppm) utrzymują się wykazując niewielkie wahania. Te wysokie koncentracje bromu, a także obecność sylwinu i karnalitu, wskazują na zaawansowany etap procesu ewaporacji. Profil bromowy dla utworów młodszej soli kamiennej górnej (Na3b) wykazuje stopniowy spadek koncentracji bromu w górę sekwencji osadów, co było zapewne związane z przewagą dopływów świeżych wód do zbiornika pod koniec sedimentacji serii solnej.

Sylwiny, podobnie jak w utworach starszej soli kamiennej (Na2), są najprawdopodobniej minerałami wtórnymi, powstałymi z przeobrażenia pierwotnych karnalitów. Ze względu na niższe koncentracje sylwinu w profilach osadów młodszej soli kamiennej, a większe – karnalitu, w porównaniu z utworami starszej soli kamiennej, można przyjąć, że skały solne ogniwa Na3 uległy mniejszym przeobrażeniom niż skały ogniwa Na2.



Rys. 14. Profil wzorcowy ogniwa młodszej soli kamiennej (Na3) dla osiowej części basenu permńskiego w Polsce

Na3a – młodsza sól kamienna dolna; Na3b – młodsza sól kamienna górna

Fig. 14. Standard bromine profile for the Younger Halite (Na3) unit from the axial part of Zechstein basin in Poland

Na3a – Lower Younger Halite; Na3b – Upper Younger Halite

6.4.2. Wzorcowy profil bromowy utworów solnych młodszej soli kamiennej (Na3)

Podobieństwo sporządzonych profili bromowych oraz podobny zakres zawartości bromu w poszczególnych odcinkach pozwala na skonstruowanie wzorcowego profilu bromowego dla utworów młodszej soli kamiennej. Jako profil wzorcowy przyjęto rozkład zawartości bromu w profilu Z-3/1, jako że obejmuje on prawie kompletne ogniwa młodszej soli kamiennej: Na3a i Na3b. Brakujący odcinek dla części spągowej został uzupełniony danymi z otworu nr 115. Rysunek 14 ilustruje profil wzorcowy dla ogniwa Na3. Charakteryzuje się on następującymi odcinkami o określonych tendencjach zmiany zawartości bromu:

- ogniwo młodszej soli kamiennej dolnej (Na3a):
 - a) początkowy odcinek odznaczający się stopniowym wzrostem zawartości bromu, a następnie jej lekkim spadkiem,
 - b) krótki odcinek charakteryzujący się gwałtownym wzrostem zawartości bromu,
 - c) kolejny krótki odcinek wykazujący fluktuacje zawartości bromu,
 - d) środkowa i stropowa część profilu z utrzymującymi się wysokimi koncentracjami bromu;
- profil ogniwa młodszej soli kamiennej górnej (Na3b) cechuje stopniowy spadek zawartości bromu z niewielkim fluktuacjami.

7. Wzorcowy profil bromowy utworów solnych cyklu PZ4

7.1. Metodyka badań utworów solnych cyklu PZ4 (ogniwo Na4a)

Na utwory solne cyklu PZ4 w Polsce składa się szereg chlorkowych ogniw litostratygraficznych przynależnych 5 subcyklom, od PZ4a po PZ4e (np. Wagner 1994). O ile pierwsze 2 subcykle – PZ4a i PZ4b – są zbudowane z przemiennie występujących utworów chlorkowych, siarczanowych i ilastych, to ostatnie trzy subcykle – od PZ4c do PZ4e – tworzą wyłącznie skały zubrowe, wyróżniane jako pięć odrębnych ogniw, a w miejscach braku widocznych granic – jako jedna wspólna formacja Piławy.

Obecność skał zubrowych także w pierwszych dwóch subcyklach spowodowała ich wyróżnianie jako odrębnych ogniw i formacji, np. Parsęty, Korytnicy czy Iny. Należy jednak podkreślić, że tak szczegółowy podział profilu utworów cyklu PZ4 stwierdzono jedynie w nielicznych otworach wiertniczych na obszarze Pomorza Zachodniego i kryteria wyróżniania poszczególnych jednostek pozostają bardzo subiektywne (*op. cit.*; Czapowski i in. 2007). Na obszarze większości późnopermskiego basenu w Polsce możliwe jest jedynie wyróżnienie kilku starszych (iły, siarczany i sole kamienne) ogniw litostratygraficznych – głównie subcyklu PZ4a – oraz praktycznie nierozdzielne kompleksu skał zubrowych, określanych potocznie mianem zubru czerwonego (hematytowego od minerału barwnikowego). Aktualny sumaryczny zasięg występowania utworów solnych i zubrowych cyklu PZ4 ukazuje rysunek 15 i jest to w przypadku soli kamiennych maksymalny zasięg najstarszego



Rys. 15. Zasięg występowania soli kamiennych i zubrów cyklu PZ4 w Polsce (wg Czapowski 1995b)

1 – obecny zasięg występowania soli kamiennych (ogniwo Na4a),

2 – przypuszczalny zasięg występowania utworów zubru czerwonego (ogniwo Na4t)

Fig. 15. Extent of rock salts and zuber of PZ4 cycle in Poland (after Czapowski 1995b)

1 – recent extent of rock salt (Na4a unit), 2 – supposed extent of Red Zuber (Na4t unit)

wydzielenia – ogniwa najmłodszej soli kamiennej (Na4a) – gdyż późniejsze sole występowały na coraz mniejszym obszarze w kurczącym się zbiorniku salinarnym.

Wyroby kopalni soli Kłodawa są praktycznie jedynym miejscem w osiowej części cechsztyńskiego basenu w Polsce, w którym – mimo zmian wynikających z tektoniki wysadu – można prześledzić sukcesję cyklu PZ4. W kopalni profil utworów tego cyklu jest bardzo zredukowany w zakresie soli kamiennych i siarczanów i – w sytuacji braku klarownych kryteriów wydzielenia – sole i siarczany wiązane są w oparciu o następstwo z odpowiednimi jednostkami litostratygraficznymi subcyklu PZ4a. Odpowiednikiem młodszych subcykli jest zapewne gruby kompleks utworów zubru czerwonego, równoważny tym samym trzem formalnie wydzielanym formacjom zubrowym: Korytnicy, Iny i Piławy.

W wysadzie kłódawskim grubość utworów cyklotemu PZ4 szacuje się na 345 m (Charysz 1971, 1973). W obrębie cyklotemu wyróżniono w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku dwa podpiętra: podpiętro dolne i podpiętro górne (Chandij 1976; Charysz 1971, 1973), obejmujące serie solne i przewarstwiające utwory siarczanowe i ilaste. Aktualnie jako utwory przynależne cyklowi PZ4 można wyróżnić następujące ogniwa ewaporatowe (jako

formalne jednostki litostratygraficzne wg schematu R. Wagnera 1994) i wydzielienia (jako nieformalne jednostki typowe dla kopalni) litologiczne:

- a) ogniwo soli podścielającej (Na4a0) miąższości 2–3 m, wykształcone jako sól kamienna średnio- i grubokrystaliczna, białoszara, pomarańczowa ze smugami anhydrytu (grubości kilku mm do 3 cm) w odstępach 20–30 cm, często zaburzona tektonicznie;
- b) ogniwo anhydrytu pegmatytowego (A4a1) grubości 0,5–1,5 m;
- c) ogniwo najmłodszej soli kamiennej (Na4a) miąższości około 70 m lub 45–65 m (Werner 1972). Ogniwa to można podzielić na dwie części, odpowiadające jednostkom formalnym w randze subogniw:
 - najmłodsza sól kamienna dolna (Na4a1), której odpowiada nieformalne wydzielenie najmłodszej soli kamiennej warstwowanej (Na4w), grubości 4–10 m, obejmujące dolną część kompleksu solnego,
 - najmłodsza sól kamienna górna (Na4a2), której odpowiada nieformalne wydzielenie najmłodszej soli kamiennej dolnej różowej (Na4ro), o zmiennej grubości od 40 do 160 m, pojawiające się wyżej, cechujące się barwami od różowej do czerwonej i będące głównym obiektem eksploatacji soli do celów konfekcyjnych (Czapowski i in. 2005a, c);
- d) ogniwo najmłodszej soli kamiennej ilastej (Na4at), grubości 2–6 m, występujące pomiędzy obu wymienionymi subogniwami lub w stropie ogniwa najmłodszej soli kamiennej;
- e) ogniwo zubru czerwonego/hematytowego (Na4t; oznaczenie górnicze – T3b) o miąższości przekraczającej 150 m (120–160 m wg Wagnera 1972), złożone ze skał iłowo-solnych barwy hematytowo-czerwonej. Kompleks zubru budują trzy główne typy skał (Czapowski i in. 2002): (1) sole kamienne różowe różnokrystaliczne, z domieszką, laminami i klastami czerwonego iłu/iłowca, często dość wyraźnie warstwowane równolegle, (2) bezteksturalne zubry *sensu stricto* z klastami czerwonego iłowca oraz (3) czerwone iłowce, niekiedy anhydrytyczne i laminowane, często silnie zbudinowane i zbrekcjonowane. Utwory te pozbawione są wszelkiej fauny – oznaczenia składu znalezionych w nich dotychczas spor i pyłków (Dybowa-Jachowicz 1974; Jachowicz 1997) wykazały przynależność tych form do palinodemu *Lueckisporites*, charakterystycznego dla późnego permu.

7.2. Wykształcenie badanych utworów solnych cyklu PZ4

Wykształcenie wybranych utworów (wraz z opróbowaniem serii solnych) prześledzono w profilu Z-4/1, zlokalizowanym na poziomie 600 m, w przekopie SW I(12), przy komorze solnej KSR 23/24. Profil ten jest położony w SW skrzydle antykliny północno-wschodniej brzeżnej, które stanowi zarazem NE skrzydło synkliny centralnej w obrębie wysadu. Podane miąższości wydzieleni są pozorne, mierzone wzdłuż ociosów. Do badań chemicznych pobrano łącznie ze sprofilowanych pięciu wydzieleni solnych 69 próbek.

Przebadany profil budują następujące ogniwa:

- 1) ogniwo soli podścielającej (Na4a0) o grubości 1,80 m. Ogniwo tworzy sól równo-różnokrystaliczna, półprzezroczysta, beżowa, o strukturze porfirowej („oczkowej”), lamino-

wana anhydrytem (laminy anhydrytu grubości 2–4 mm występują co 6–10–12 cm). Przeciętna średnica kryształów halitu wynosi 4 mm, maksymalna – 8 mm. Sól jest często zaburzona tektonicznie, w spągu – w pobliżu kontaktu z ogniwem zubru brunatnego – zawiera parocentymetrowe okruchy iłu i zubru;

- 2) ogniwo anhydrytu pegmatytowego (A4a1), występujące tu w formie soczewy (fot. 5A) o szerokości 15–50 cm (średnio: 17 cm), będącej fragmentem zbudinowanej tektonicznie warstwy. Anhydryt jest ciemnoszary, drobnokrystaliczny, gęsto laminowany równolegle;
- 3) subogniwo najmłodszej soli kamiennej dolnej (Na4a1) o miąższości 51,3 m. W dolnej części jest to sól szarobeżowa, grubokrystaliczna i różnokrystaliczna, półprzezroczysta; przeciętna średnica kryształów halitu wynosi 5 mm, maksymalna sięga 1 cm, sporadycznie 2–3 cm. Sól jest równolegle laminowana anhydrytem, grubość lamin solno-anhydrytowych wynosi od 1 do 1,5 cm (w tym anhydrytowych – 2–4 mm). Odstępy pomiędzy laminami wynoszą od 4 do 13 cm. Sól jest silnie spękana, krucha, laminy solno-anhydrytowe są zdeformowane i porozrywane w wyższej części profilu. Wyżej w profilu pojawia się sól, różno- do równokrystalicznej (typy B i A), beżowa i w górze odcinka różowa, półprzezroczysta, średnica pojedynczych kryształów halitu dochodzi do 3 cm, przeważają kryształy średnicy do 1 cm. Rytm solne są silnie pozaburzane, laminy solno-anhydrytowe są przełamane, występują powtórzenia, wtórne fałdki (fot. 5B). Dalej ku stropowi serii pojawia się sól różowa i biała, półprzezroczysta do przezroczystej, masywna (fot. 5C). Pojedyncze kryształy halitu mają średnicę do 2 cm;
- 4) subogniwo najmłodszej soli kamiennej ilastej (Na4at) o miąższości 3,1 m. Buduje je sól szara, zailona (fot. 5D), w górnej części beżowa, różnokrystaliczna (typ B), grubokrystaliczna, przeciętna średnica kryształów halitu wynosi 4 mm, maksymalna – 7 mm. Sól jest gęsto laminowana iłem, strefy zailone mają grubość 1–1,5 cm i występują w odstępach 1–4 cm (fot. 5E);
- 5) subogniwo najmłodszej soli kamiennej górnej (Na4a2) o miąższości 9 m. W spągu ogniwa występuje strefa o szerokości 30–50 cm soli beżowej i białej, bez laminacji, grubokrystalicznej, równo-różnokrystalicznej, przeciętna średnica kryształów halitu wynosi 4–5 mm, pojedyncze kryształy mają rozmiar do 1,5 cm. Ku górze profilu płynnie przechodzi ona w sól różową, zwięzłą w której pigment hematytowy rozmieszczony jest w postaci smug i lamin o szerokości 1–2 cm. Wyżej sól staje się bardziej beżowa, zanika czytelna laminacja anhydrytowo-solna;
- 6) ogniwo zubru czerwonego/hematytowego (Na4t), charakteryzuje się stopniowym przejściem w poniższe ogniwo (wzrasta jedynie zailenie soli, struktura pozostaje podobna – fot. 5F). Reprezentowane w spągu przez sól grubokrystaliczną, różnokrystaliczną, brunatnoszarą, nieprzezroczystą, o strukturze porfirowej z matriksem brunatnego iłu; przeciętna średnica kryształów halitu wynosi 5 mm, maksymalna sięga 2 cm.

Rytmika depozycji obu wydzieleni soli kamiennej – podścielającej i najmłodszej, podobnie jak laminacja równoległa w anhydrycie ogniwa A4a1 sugerują, że osady te powstały w warunkach bardziej otwartego i głębszego solnego zbiornika ewaporatowego, którego

chemizm zmienił się radykalnie na siarczanowy jedynie raz (moment powstania ogniwa A4a1). Do zbiornika okresowo dostarczany był terygeniczny materiał pelityczny z przyległego lądu (sezonalne wezbrania powodziowe), rozcieńczający zaś wpływ wód opadowych dotyczył tylko górnych części solanki w zbiorniku, w niewielkim stopniu wpływając na charakter akumulacji soli z warstwy przydennej solanki. Okres wzmożonej dostawy materiału ilastego (przypuszczalnie dłuższy sezon deszczowy) przypada na powstawanie ogniwa Na4at i wówczas następuje sporadyczne rozmywanie osadu na dnie przez potoki wód powodziowych lub fale wezbrania sztormowego. Formowanie osadów zubrowych to połączenie sezonalnych powodzi z częstym recyklingiem osadu w środowisku płytkich panwi nadmorskich, w które przerodziły się rozległe, głębokie laguny solne zanikającego zbiornika ewaporatowego.

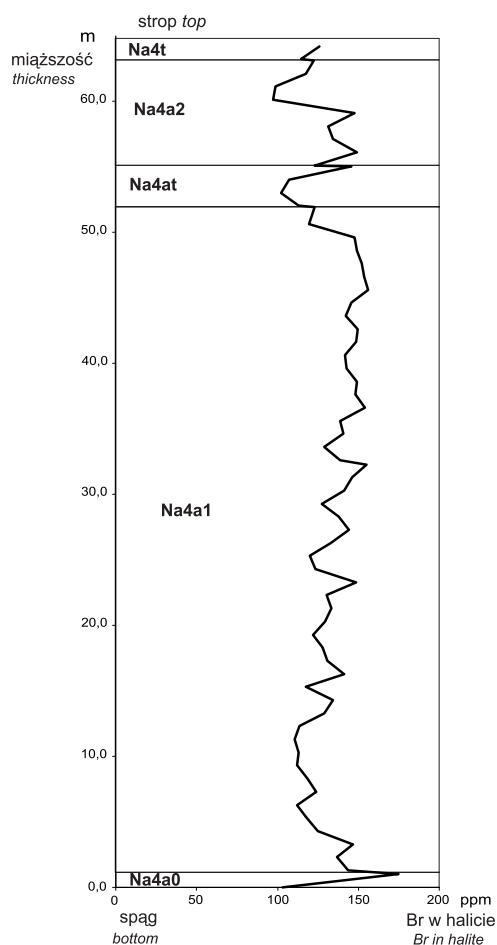
7.3. Geochemia utworów najmłodszej soli kamiennej (Na4a)

Badane skały stanowią dość czysty kompleks soli kamiennych – składają się w zdecydowanej większości z halitu (74–98%). Główną domieszkę stanowi anhydryt – jego zawartość dochodzi do 9%. Najwięcej anhydrytu towarzyszy halitowi w początkowym odcinku profilu (co jest powszechnie obserwowane w seriach solnych), w jego części środkowej (w strefie występowania grubszych lamin tego minerału) oraz w odcinkach końcowych, w strefach sąsiadujących z najmłodszą solą kamienną ilastą (Na4at) i zubrem czerwonym (Na4t). Domieszka materiału terygenicznego jest niewielka – nie przekracza 2%.

Zawartość bromu w halicie waha się w granicach od 97 do 175 ppm (średnia: 133 ppm) (tab. 8). Są to wartości charakterystyczne dla pierwotnych halitów wytrącających się z wody morskiej w początkowym etapie procesu ewaporacji (strefa anhydrytowa normalnego procesu ewaporacji – Kühn 1955).

7.4. Profil bromowy utworów solnych ogniwa najmłodszej soli kamiennej (Na4a)

Szczegółowy profil bromowy najmłodszej soli kamiennej (Na4a) z wysadu Kłodawa jest przedstawiony na rysunku 16. Zawartość bromu w profilu jest mało zróżnicowana, co świadczy o podobnych warunkach tworzenia się chlorków w ciągu całego okresu ich sedymentacji. W spągu serii solnej zawartość bromu wynosi 100 ppm, a następnie gwałtownie rośnie do 175 ppm. Tak szybki wzrost zawartości bromu w halitach może wskazywać na przejściowy okres izolacji miejsca sedymentacji chlorków od dopływów świeżych solanek bądź na dopływ do tego miejsca solanek o wyższym stężeniu. Solanki te, mieszając się z roztworami miejscowymi, podwyższały ich pierwotną zawartość bromu. Powyżej zawartość bromu stopniowo spada do około 110 ppm, co wskazuje z kolei na dopływ świeżych solanek o niższych stężeniach, rozcieńczających roztwory macierzyste. Następnie w całym profilu subogniwa Na4a1 obserwujemy stopniowy wzrost koncentracji bromu, acz z niewielkimi wahaniami. Zawartość bromu na długim odcinku utrzymuje się w granicach: 110–155 ppm. Powolny, ale systematyczny wzrost udziału bromu w halitach można interpreto-



Rys. 16. Profil bromowy ogniwa najmłodszej soli kamiennej (Na4), poziom 600 m, kopalnia soli Kłodawa
 Na4ao – sól podścielająca; Na4a1 – najmłodsza sól kamienna dolna; Na4at – najmłodsza sól kamienna ilasta;
 Na4a2 – najmłodsza sól kamienna górna; Na4t – zuber czerwony

Fig. 16. Bromine profile of the Youngest Halite (Na4) unit, level 600 m, Kłodawa salt min
 Na4ao – Underlying Halite; Na4a1 – Lower Youngest Halite; Na4at – Youngest Clay Halite;
 Na4a2 – Upper Youngest Halite; Na4t – Red Zuber

wać jako normalny wzrost ewaporacyjny. Pod koniec sedymentacji subogniwa Na4a1 nastąpiło rozcieńczenie macierzystych solanek, zapewne na skutek dopływów świeżych wód morskich (stosunkowo wysoka zawartość bromu w osadzonym halicie), któremu towarzyszyła wzmożona dostawa materiału ilastego (okres sedymentacji wydzielania Na4at). Zawartość bromu w halitach w końcowym odcinku subogniwa Na4a1 i w subogniwie Na4at wynosi od 100 do 120 ppm. Pod koniec sedymentacji subogniwa Na4at stężenie solanek znów rośnie. W dolnej części subogniwa Na4a2 zawartość bromu utrzymuje się w granicach od około 120 ppm do około 150 ppm, po czym ponownie (prawdopodobnie na skutek rozcieńczających dopływów) dość gwałtownie spada do około 100 ppm. Pod koniec sedy-

mentacji badanej serii solnej stężenia macierzystych roztworów zaczęły znów stopniowo rosnąć (zawartość bromu w halitach w końcowym odcinku profilu rosną od około 100 do około 125 ppm).

Zarejestrowane koncentracje bromu świadczą o pierwotnej genezie serii solnej, utworzonej w wyniku ewaporacji wód morskich przy stałym dopływie świeżych solanek. Okresy krótkotrwałej przewagi dopływów świeżych roztworów nad procesem ewaporacji sporadyczne zakłócały normalny wzrost ewaporacyjny zawartości bromu w kolejnych generacjach halitów.

7.5. Porównanie profili bromowych utworów zubrowych cechsztynu w kopalni soli Kłodawa

Specyficznym utworem ewaporatowym dla cechsztynu, osiągającym największe rozprzestrzenienie i miąższość w polskiej części permskiego basenu europejskiego, są skały zubrowe, stanowiące mieszaninę halitu i substancji ilastej z domieszką litoklastów. Skały te tworzą osobne ogniwa litostratygraficzne w górnej części dwóch najmłodszych cykli cechsztynu: PZ3 i PZ4 (Wagner 1994), reprezentując osady schyłkowe zanikających basenów ewaporatowych. Ich wykształcenie, rozprzestrzenienie i geneza zostały omówione w szeregu opracowań (np. Czapowski 1988, 1990; Czapowski i in. 2002; Tomassi-Morawiec i Czapowski 2006). Zubry mają praktyczne zastosowanie – są optymalnym ośrodkiem skalnym do budowy podziemnych składowisk odpadów promieniotwórczych, gdyż obecne w nich minerały ilaste w znaczącym stopniu ograniczają emisję promieniowania (np. Lankof i Ślizowski 2007; Ślizowski i in. 2005). Z kolei podczas ługowania podziemnego kompleksów solnych ich obecność jest niekorzystna, gdyż dostarczają dużych ilości nierozpuszczalnego residuum. Dlatego też bardzo istotne jest stwierdzenie występowania i możliwości określenia wieku poszczególnych serii zubrowych, których dotychczasowe rozróżnienie oparte jest na dość zawodnych cechach makroskopowych, głównie barwie.

W kopalni soli Kłodawa występują dwa ogniwa zubrowe, wzmiankowane wcześniej: tzw. zuber brunatny (Na 3t), wieńczący sukcesję cyklu PZ3 i zuber czerwony/hematytowy (Na4t), reprezentujący schyłkowe ewaporaty cyklu PZ4. Oba ogniwa mają znaczną miąższość, odpowiednio 80–120 m i 120–160 m, a ich rozróżnienie oparte jest na nieco odmiennej barwie – bardziej brunatnoszarej i czerwonej, ale zawodnej w przypadku partii bardziej zwietrzałych lub zmienionych skały. Podczas badań prowadzonych w kopalni w latach 1999–2001 (Czapowski i in. 2002) zbadano trzy profile zubru brunatnego na poziomie 600 m i dwa profile zubru czerwonego na poziomie 450 m, analizując ich wykształcenie i parametry petrologiczno-geochemiczne. Przykładowy zbadany profil zubru brunatnego ilustruje rysunek 17, a zubru czerwonego – rysunek 18.

Przeprowadzone w wysadzie kłódawskim obserwacje wykazały (Czapowski i in. 2002), że oba kompleksy zubrowe charakteryzuje zbliżone wykształcenie, szereg zaś odmienności strukturalnych może być wynikiem przebudowy skały w warunkach silnego stresu tektonicznego. Podobnie barwa nie jest zawsze jednoznacznym wskaźnikiem przynależności

wiekowej, bo ulega często zmianom wskutek procesów transformacyjnych. Skoncentrowano się zatem na podobieństwach i różnicach w składzie geochemicznym obu ogniw (Tomassi-Morawiec i Czapowski 2006).

Tabela 9 zawiera wyniki oznaczeń zawartości – w postaci parametrów statystycznych – trzech podstawowych składników skał zubrowych (halitu, siarczanu wapnia i części nierozpuszczalnych w wodzie) oraz bromu w 37 próbkach pobranych z utworów zubru brunatnego (Na3t) i 12 próbkach z ogniwu zubru czerwonego (Na4t), sprofilowanych w kopalni soli Kłodawa.

Zawartość części nierozpuszczalnych w wodzie jest nieco bardziej zróżnicowana w zubrach cyklu PZ3 (1,25–56,96%; średnia – 15,65%) niż w zubrach cyklu PZ4 (4,46–14,00%; średnia – 9,01%). Skały zubrowe cyklu PZ3 charakteryzują się natomiast niższą średnią koncentracją NaCl (81,22%) od skał zubrowych reprezentujących cykl PZ4 (89,31%). Średnia zawartość siarczanu wapnia jest podobna w utworach zubrowych obu cykli i wynosi odpowiednio: 1,95% (PZ3) i 1,18% (PZ4).

TABELA 9

Parametry statystyczne zawartości NaCl, CaSO₄, części nierozpuszczalnych w wodzie i bromu w cechstyńskich utworach zubrowych wysadu kłodawskiego (wg Tomassi-Morawiec i Czapowski 2006)

TABLE 9

Statistical parameters of NaCl, CaSO₄, water insoluble residue and bromine content in the Zechstein zuber rocks from Kłodawa salt mine (after Tomassi-Morawiec & Czapowski 2006)

Ogniwo zubrowe	Parametry statystyczne	Cz.n. w wodzie [%]	NaCl [%]	CaSO ₄ [%]	Br w całej próbce [ppm]	Br w 100% NaCl [ppm]
Zuber brunatny (Na3t)	liczba próbek	37	37	37	37	37
	minimum	1,25	32,75	1,04	86	46
	maksimum	56,96	97,77	4,52	404	176
	śr. arytmetyczna	15,65	81,22	1,95	149	109
	śr. geometryczna	11,71	79,66	1,82	142	104
	mediana	12,16	86,19	1,81	138	104
	odch. standardowe	12,24	14,04	0,80	56	31
Zuber czerwony (Na4t)	liczba próbek	12	12	12	12	12
	minimum	4,46	83,38	0,75	23	19
	maksimum	14,00	93,09	1,52	45	40
	śr. arytmetyczna	9,01	89,31	1,18	32	28
	śr. geometryczna	8,69	89,27	1,14	31	28
	mediana	9,11	89,52	1,26	32	27
	odch. standardowe	2,40	2,53	0,27	7	6

W oparciu o uzyskane wyniki składu ogólnego zaledwie 14 zbadanych próbek można zaliczyć do zubrów właściwych (czyli zawierających od 15 do 85% substancji ilastej). Ze zbioru 37 próbek reprezentujących cykl PZ3 aż 23 próbki to nie zubry, a sole zailone lub halityty – zawartość części nierozpuszczalnych w wodzie jest w nich mniejsza od 15%. Na 12 próbek cyklu PZ4 żadna ze zbadanych próbek nie odpowiada składem zubrom właściwym (Tomassi-Morawiec i Czapowski 2006).

Reasumując wyniki powyższych analiz należy podkreślić, że badane zubrowe ogniwa cechsztynu, pomimo opisywania ich dotychczas jako utwory zubrowe, charakteryzuje występowanie zarówno czystej soli kamiennej (o minimalnym, poniżej 1%, udziale części nierozpuszczalnych), jak i soli zailonych (do 15% części nierozpuszczalnych) oraz zubrów właściwych (o zawartości składników nierozpuszczalnych w wodzie do 85%).

Utwory zubru brunatnego (Na3t) odróżniają się zdecydowanie wyższą średnią koncentracją bromu od skał ogniwa zubru czerwonego (odpowiednio 149 i 32 ppm w całej próbce – tab. 9). Zawartość bromu w zubrach brunatnych jest też bardziej zróżnicowana – od 86 do 404 ppm. Koncentracje bromu w próbkach zubru brunatnego są charakterystyczne dla pierwotnych utworów halitowych, powstałych w wyniku ewaporacji solanek pochodzenia morskiego. W przypadku próbek zubru czerwonego (Na4t) zawartość bromu mieści się w znacznie węższym przedziale (od 23 do 45 ppm w całej próbce) i wskazuje na generalnie niskie stężenia macierzystych roztworów. Probki o koncentracjach <40 ppm stanowią prawdopodobnie zazwyczaj mieszaninę soli pierwotnych i soli wtórnych, tzn. powstałych z solanek pochodzących z rozpuszczenia wcześniej zdeponowanych chlorków. Oznacza to, że w okresie tworzenia się skał zubru czerwonego do basenu sedymentacyjnego często docierały świeże dopływy wód morskich, rozcieńczające macierzyste solanki i rozpuszczające wcześniej złożone utwory.

Rozważając znaczenie koncentracji bromu w zubrach należy pamiętać o tym, że oznaczeniom zawartości bromu powinno się poddawać tylko czyste partie halitowe, pozbawione innych domieszek mineralnych. Duża zawartość w próbce minerałów w których skład brom nie wchodzi (np. siarczanów, kwarcu, skaleni, minerałów ciężkich) może zaniżać oznaczoną zawartość bromu. Z kolei obecność w próbce minerałów ilastych, posiadających właściwości adsorpcyjne może zawyżać zawartość bromu właściwą dla halitu. Oznaczenia zawartości bromu w wyseparowanym ze skały zubrowej halicie wykazały (Tomassi-Morawiec i Czapowski 2006), że w utworach zubru brunatnego zawartość bromu w czystym halicie zmienia się od 46 do 176 ppm (średnio wynosi 109 ppm). W przypadku skał zubru czerwonego udział bromu zmienia się od 19 do 40 ppm (średnio – 28 ppm). Wyniki te potwierdzają wcześniejsze stwierdzenie o znaczącej różnicy w zawartości bromu, będącej geochemicznym wyróżnikiem każdego z obu ogniw zubrowych.

Reasumując skały typu zubrowego, stwierdzone w profilach polskiego cechsztynu, gdy charakteryzują się udziałem bromu w całej próbce powyżej 80 ppm, to przynależą do zubrów cyklu PZ3 (np. ogniwo zubru brunatnego), niska zawartość (do 50 ppm) stanowi natomiast dowód na zaliczenie ich do zubrów cyklu PZ4 (ogniwo zubru czerwonego i inne wydzielenia zubrowe wg R. Wagnera 1994).

Potwierdza się tym samym chemostratygraficzne znaczenie bromu w odniesieniu do trudnych do jednoznacznej identyfikacji wiekowej skał zubrowych, umożliwiając dokładniejsze wyjaśnienie budowy wewnętrznej szeregu struktur wysadowych w Polsce, gdzie zubry stanowią ważny element składowy, szczególnie w wyższej części słupa solnego. Ponadto chemiczny wskaźnik potwierdza odmienną genezę zróżnicowanych strukturalnie skał ewaporatowych jakimi są zubry (wysoka zawartość bromu wskazuje na morskie warunki powstawania, niska – środowisko przybrzeżnomorskie i kontynentalne z istotną rolą recyklingu osadów). Wskazuje to na zasadność proponowanego wcześniej (Czapowski 1988, 1990) przyjęcia uproszczonego podziału tych utworów na: (a) morskie (wiązane z cyklem PZ3) i (b) kontynentalne (cykl PZ4), unikając wyróżniania licznych subiektywnych jednostek litostratygraficznych typu zubrowego w obrębie cyklu PZ4 (patrz – Wagner 1994).

Podsumowanie

Przeprowadzone badania umożliwiły skonstruowanie wzorcowych profili bromowych dla soli kamiennych głównych cyklotemów cechsztynu z obszaru Polski. Profil wzorcowy dla ogniwa najstarszej soli kamiennej (Na1) opracowano w oparciu o dane bromowe z wybranych profili wiertniczych z obrzeża basenu permskiego w Polsce. Bromowe profile wzorcowe dla pozostałych ogniw soli kamiennych – starszej soli kamiennej (Na2), młodszej soli kamiennej (Na3) i najmłodszej soli kamiennej (Na4) opracowano na podstawie szczegółowych badań zawartości bromu w profilach sekwencji solnych odsłaniających się w wyrobiskach kopalni Kłodawa i reprezentujących osady utworzone w osiowej części basenu cechsztyńskiego w Polsce.

Bromowy profil wzorcowy dla utworów soli kamiennej (Na1) cyklu PZ1 cechuje się: (a) stopniowym wzrostem zawartości bromu w części dolnej, (b) utrzymującymi się na mniej więcej stałym poziomie wartościami w jego środkowej części (z lekką tendencją spadkową) i (c) gwałtownymi wahaniami zawartości bromu w części stropowej (szybkim spadkiem, wzrostem i ponownym spadkiem).

Bromowy profil wzorcowy dla utworów soli kamiennej cyklu (Na2) PZ2 cechuje się:

(a) powolnym wzrostem zawartości bromu na długim odcinku w dolnej części profilu, odzwierciedlającym postęp ewaporacji (b) nagłym wzrostem udziału bromu w części środkowej profilu, świadczącym o okresie izolacji obszaru sedimentacji i (c) drobnymi wahaniami wysokiej zawartości bromu w wyżej położonych warstwach soli.

Bromowy profil wzorcowy dla utworów soli kamiennej cyklu (Na3) PZ3 cechuje się:

- w części dotyczącej młodszej soli kamiennej dolnej (Na3a): (a) początkowym krótkim odcinkiem odznaczającym się stopniowym wzrostem zawartości bromu, a następnie jej lekkim spadkiem, (b) krótkim odcinkiem charakteryzującym się gwałtownym wzrostem zawartości bromu, (c) krótkim odcinkiem wykazującym fluktuacje zawartości bromu i (d) środkową i stropową część profilu cechującą utrzymujące się wysokie koncentracje bromu;

— w części dotyczącej młodszej soli kamiennej górnej (Na3b): stopniowym spadkiem zawartości bromu z niewielkim fluktuacjami.

Bromowy profil wzorcowy dla utworów soli kamiennej (Na4) cyklu PZ4 cechuje się: (a) gwałtownym wzrostem zawartości bromu w obrębie ogniwa najmłodszej soli podścielającej (Na4a0), (b) utrzymującą się na stałym poziomie zawartością bromu w ogniwie najmłodszej soli kamiennej dolnej (Na4a1), (c) spadkiem i ponownym wzrostem zawartości bromu w ogniwie najmłodszej soli kamiennej ilastej (Na4at) i (d) znacznymi fluktuacjami w obrębie ogniwa najmłodszej soli kamiennej górnej (Na4a2).

Stwierdzono, że mające duże rozprzestrzenienie w osiowej części basenu cechsztyńskiego dwa ogniwa zubrowe: zuber brunatny (Na3t) i zuber czerwony (Na4t), charakteryzują się znacząco różnymi zawartościami bromu – wyższymi w przypadku zubru brunatnego.

W tabeli 10 zestawiono przedziały zawartości bromu zarejestrowane w halitach z badanych w ramach niniejszego projektu utworów ogniw solnych poszczególnych cyklotemów. Przedziały zawartości bromu dla halitów z ogniw starszej soli kamiennej i młodszej soli kamiennej dolnej są bardzo zbliżone do siebie i wskazują na niejednokrotnie zaawansowane etapy procesu ewaporacji, podczas których dochodziło też do powstawania pierwotnej mineralizacji potasowo-magnezowej. Z kolei zawartość bromu w halitach z utworów najstarszej soli kamiennej i najmłodszej soli kamiennej jest w większości zbadanych próbek charakterystyczna dla chlorków powstałych w początkowych fazach procesu ewaporacji. W przypadku utworów najstarszej soli kamiennej niskie koncentracje bromu (<40 ppm) obserwowane w wielu halitytach z obszaru LGOM, perykliny Żar i SW części monokliny przedsudeckiej świadczą o tym, że zdeponowane sole były częściowo ponownie rozpuszczane. Lokalnie w rozpuszczaniu soli pierwotnych brały też udział wody słodkie.

TABELA 10

Przedziały zawartości bromu w utworach ogniw solnych poszczególnych cyklotemów

TABLE 10

Bromine content intervals for salt deposits of Zechstein

Cyklotem	Ogniwo solne		Próbki bruzdowe ^x		Próbki punktowe		
			minimum	maksimum	minimum	maksimum	maksimum*
PZ4	Na4a				97	175	
PZ3	Na3	Na3b			108	165	211*
		Na3a			57	292	399*
PZ2	Na2				52	321	
PZ1	Na1		31	164	2	179	

Na1 – dane z obszaru Polski; Na2, Na3 i Na4a – dane z wysadu kłodawskiego.

^x Obszar wyniesienia Łeby bez sedymentacji chlorkowej K-Mg (baseny „zewnętrzne”).

* Zawartość bromu w halitach obciążona błędem >3% (w próbkach o podwyższonej koncentracji sylwinu lub karnalitu).

Reasumując, pomimo zbliżonych niejednokrotnie przedziałów zawartości bromu, krzywe jego rozkładu dla poszczególnych ogniw solnych są odmienne i mogą być ich cechą diagnostyczną, szczególnie w przypadku braku jednoznacznych różnic strukturalno-teksturalnych.

Skonstruowane profile mogą być bardzo pomocne dla identyfikacji i podziału wewnętrznego ogniw solnych w obrębie struktur wysadowych struktur, gdzie często istnieją problemy z normalną sukcesją ogniw litostratygraficznych. Możliwości określenia pozycji stratygraficznej badanego odcinka serii solnej oraz rozpoznania struktur fałdowych lub powtórzeń sukcesji solnych w oparciu o profile wzorcowe będą bardzo przydatne w górnictwie solnym, szczególnie przy planowaniu budowy kavern na magazyny.

Autorzy dziękują geologom zatrudnionym w Kopalni Soli Kłodawa SA: mgr. inż. Piotrowi Kolonko, mgr. inż. Sylwestrowi Janiów i technikowi Romanowi Chęcińskiemu za pomoc w wytypowaniu odpowiednich profili do badań, profilowaniu i poborze próbek oraz opiekę podczas wykonywania prac w wyrobiskach kopalni, a Prezesowi Kopalni mgr inż. Andrzejowi Sadowskiemu za wyrażenie zgody na prowadzenie badań na terenie obiektu.

LITERATURA

- Bornemann O., Schramm M., Tomassi-Morawiec H., Czapowski G., Misiek G., Kolonko P., Janiów S., Tadych J., 2008 – Wzorcowe profile bromowe cechsztyńskich solach kamiennych w Polsce i w Niemczech na przykładzie kopalni soli w Kłodawie i w Görleben. *Geologos*, vol. 14, nr 1, s. 73–90, Poznań.
- Braitsch O., Herrmann A.G., 1963 – Zur Geochemie des Broms in salinaren Sedimenten. Teil I: Experimentelle Bestimmung der Br-Verteilung in verschiedenen natürlichen Salzsystemen. *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 27, p. 361–391.
- Burliga S., 1997 – Ewolucja wysadu solnego Kłodawy. *Mat. konf. pt. Tektonika solna regionu kujawskiego*, Uniejów 23–25.10.1997, s. 1–14, WIND, Wrocław.
- Burliga S., Kolonko P., Misiek G., Czapowski G., 1995 – Kłodawa Salt Mine. Upper Permian (Zechstein) profile from basin center, salt tectonics, mineral transformations, salt mining problems. XIII International Congress on Carboniferous-Permian Guide to Excursion A3, p. 45–54. Wyd. PIG, Warszawa.
- Burliga S., Czapowski G., Misiek G., Poborska-Młynarska K., Garlicki A., 2004 – Możliwości utrzymania produkcji w Kopalni Soli „Kłodawa” oraz koncepcji jej likwidacji w świetle obecnego rozpoznania budowy geologicznej, zagrożeń naturalnych i geomechanicznych skutków wieloletniej eksploatacji. Etap I. Aktualizacja budowy geologicznej wysadu solnego w granicach obszaru górniczego Kopalni Soli „Kłodawa” z wnioskami dla dalszego jej funkcjonowania. Fundacja „Nauka i Tradycje Górnicze”, AGH, Kraków, 150 ss.
- Chandij M., 1976 – Geochemiczna regionalizacja jakościowa złóż soli w kopalniach kujawskich. *Prace Geologiczne PAN Oddz. w Krakowie*, vol. 91, 80 ss.
- Charysz W., 1971 – Nowy zarys stratygrafii formacji cechsztyńskiej w rejonie kujawskim. *Mat. Kolokwium*, s. 19–25. Wyd. AGH, Kraków.
- Charysz W., 1973 – Cechsztyńskie piętro soli młodszych (Z3) w regionie kujawskim. *Prace Geologiczne PAN Oddz. w Krakowie*, vol. 75, 68 ss.
- Czapowski G., 1987 – Sedimentary facies in the Oldest Rock Salt (Na1) of the Łeba elevation (northern Poland). *Lecture Notes of Earth Sciences*, no 10, p. 207–224, Springer-Verlag.

- Czapowski G., 1988 – Charakterystyka zubrów cyklu PZ4 w okolicach Piły. *Prz. Geol.*, t. 36, nr 4, s. 241–243, Warszawa.
- Czapowski G., 1990 – Kontynentalne osady chlorkowe w górnym cechsztyynie Polski. *Prz. Geol.*, t. 38, nr 9, s. 370–374, Warszawa.
- Czapowski G., 1994 – Facies characteristics and distribution of the Zechstein (Upper Permian) salt deposits of PZ3 (Leine) Cycle in Poland. *Bull. Pol. Acad. des Sciences, Earth Sciences*, vol. 41, no 4, p. 229–237, Warszawa.
- Czapowski G., 1995a – Upper Permian (Zechstein) salt deposits on the Żary Pericline – characteristics, origin and economic value. *Prace PIG*, no 150, p. 35–60, Warszawa.
- Czapowski G., 1995b – Salt facies of the Upper Permian. XIII International Congress on Carboniferous-Permian, Guide to Excursion A3, p. 85–96. Wydaw. PIG, Warszawa.
- Czapowski G., 1998 – Geneza najstarszej soli kamiennej cechsztyynu w rejonie Zatoki Puckiej (studium sedymentologiczne). *CAG PIG* nr 696/99, 114 ss., Warszawa.
- Czapowski G., Antonowicz L., Peryt T., 1991 – Facies and paleogeography of the Zechstein (Upper Permian) Older Halite (Na₂) in Poland. *Bull. Pol. Acad. des Sciences, Earth Sciences*, vol. 38, no 1–4, p. 45–55, Warszawa.
- Czapowski G., Dębski J., Peryt T.M., Tarka R., Wierchowska H., 1986 – Geneza i petrofizyczne własności soli wielkokrystalicznej pośród soli starszej w polu nr 2 Kopalni Soli „Kłodawa”. *Archiwum Kopalni Soli „Kłodawa”*, 68 ss.
- Czapowski G., Dębski J., Kasprzyk A., Kieźel W., Langier-Kuźniarowa A., Peryt T.M., 1992 – Monografia anhydrytu i soli kamiennej na monoklinie przedsudeckiej (rejon LGOM). Temat nr 2.62.0002.01.0–1, *CAG PIG* nr 20/93, 162 ss., Warszawa.
- Czapowski G., Langer-Kuźniar A., Peryt T.M., Tomassi-Morawiec H., Starnawska E., Fijałkowska-Mader A., Cebulak S., Misiek G., Kolonko P., Kowalewicz W.M., Wowniuk S., Bukowski K., Tobała T., Skowroński L., Dobroszycka T., 2002 – Geneza zubrów cechsztyynu (górnym perm) z obszaru Polski. Sprawozdanie merytoryczne z realizacji projektu nr 9T12B 00219, KBN, 138 ss., Warszawa.
- Czapowski G., Misiek G., Poborska-Młynarska K., Tomassi-Morawiec H., 2005a – Różowa sól kamienna do produkcji galanteryjnych wyrobów solnych – geologiczne warunki występowania, własności i metody pozyskania w kopalni soli „Kłodawa”. *Zeszyty Naukowe AGH, Geologia*, t. 31, z. 2, s. 167–188, Kraków.
- Czapowski G., Peryt T.M., Antonowicz L., 1994 – Facies and paleogeography of the Zechstein (Upper Permian) Oldest Halite (Na₁) in Poland. *Bull. Pol. Acad. des Sciences, Earth Sciences*, vol. 41, no 4, p. 217–227, Warszawa.
- Czapowski G., Tomassi-Morawiec H., Misiek G., 2007 – Podział i występowanie górnopermskich skał zubrowych w Polsce. *Abstrakty XII Międzynarodowego Sympozjum Solnego pt. Przemysł solny w gospodarce. Kłodawa, 11–12 października 2007 r.*, s. 31–33.
- Czapowski G., Tomassi-Morawiec H., Misiek G., Poborska-Młynarska K., Kolonko P., 2005 – Geologiczne warunki występowania soli różowej w złożu kłodawskim. *Tech. Posz. Geol, Geosynoptyka i Geotermia*, zesz. 234–235, s. 86–87, Kraków.
- Dębski J., Czapowski G., Tarka R., 1989 – Dodatek nr 2 do dokumentacji geologicznej złoża soli kamiennej (perm) w kopalni Kłodawa, kat. C₂+C₁, woj. bydgoskie. *CAG PIG* nr 1155/91, 80 ss., Warszawa.
- Dybova-Jachowicz S., 1974 – Analyse palynologique des sediments rouges salifères du Zechstein Supérieur („Zouber Rouge”) à Kłodawa. *Pologne Rev. Palaeobot. Palynol.*, vol. 17, p. 57–61.
- Garlicki A., 1956 – Sole starsze na wysadzie kłodawskim ze szczególnym uwzględnieniem poziomów potasowo-magnezowych (praca dyplomowa). 49 ss., AGH Kraków. *CAG PIG* nr 39–28/470. Warszawa.
- Garlicki A., 1991 – On some Root Structures of Zechstein Salt Deposits in Poland. *Zbl. Geol. Paläont. Teil. I*: 1211–1222.
- Garlicki A., 1993 – On Some Trace Elements of Zechstein Younger Salts in Poland. [In]: *Seventh Symposium on Salt*, I, 165–170. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam.
- Garlicki A., Szybist A., 1991 – Pierwiastki śladowe w solach kopalni kłodawskiej. *Polskie Towarzystwo Mineralogiczne – Prace Specjalne*, vol. 1, s. 71–76.

- Garlicki A., Szybist A., Kasprzyk A., 1991 – Badania pierwiastków śladowych w złożach soli i surowców chemicznych. *Prz. Geol.*, vol. 39, no 11–12, s. 520–527.
- Hanczke T., 1969 – Mineralogia i petrografia soli cechsztyńskich w kopalni Kłodawa. *Prace Muzeum Ziemi* nr 16, s. 3–52, Warszawa.
- Herrmann A.G., 1980 – Bromide distribution between halite and NaCl-saturated seawater. *Chemical Geology*, 28, 171–177.
- Herrmann A.G., Knake D., Schneider J., Peters H., 1973 – Geochemistry of Modern Seawater and Brines from Salt Pans: Main components and Bromine Distribution. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 40, 1–24.
- Herrmann A.G., Schneider J., 1980 – Saltworks – Natural Laboratories for Microbiological and Geochemical Investigations During the Evaporation of Seawater. [In:] *Fifth Symposium on Salt*, 2, 371–381. The Northern Ohio Geological Society.
- Holser W.T., 1966a – Bromide geochemistry of salt rocks. [In:] *Second Symposium on Salt*, 1, 248–275. The Northern Ohio Geological Society.
- Holser W.T., 1966b – Bromide geochemistry of salt rocks. [W:] *Second Symposium on Salt*, vol. 1, p. 248–275. The Northern Ohio Geological Society.
- Holser W.T., 1970 – Bromide geochemistry of some non-marine salt deposits in the Southern Great Basin. *Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap.*, vol. 3, p. 307–319.
- Holser W.T., 1979 – Rotliegend Evaporites, Lower Permian of Northwestern Europe. *Geochemical confirmation of the Non-Marine Origin. Erdöl. Kohle, Erdgas, Petroch.*, vol. 32, no 4, p. 159–162.
- Holser W.T., Wilgus C.K., 1981 – Bromide profiles of the Röt Salt. Triassic of northern Europe, as evidence of its marine origin. *Neues Jahrb. Miner. Mh.*, H. 6, p. 267–276.
- Jachowicz M., 1997 – Upper Permian acritarch assemblages from Poland. *Prace PIG*, t. 158, cz. 3, p. 237–241, Warszawa.
- Kendall A.C., 1993 – *Evaporites*. W: Walker R. G. (ed.), *Facies Models*. Third Edition, Ontario.
- Kühn R., 1955 – Mineralogische Fragen der in Kalisalzlagernstätten vorkommenden Salze. – *Kalium-Symposium 1955*: 51–105, 6 Fig., 3 Tab., 13 B.; Bern.
- Kühn R., 1968 – Geochemistry of German potash deposits. *Geol. Soc. Amer., Spec. Pap.*, no 88, p. 427–504.
- Knieszer L., 1960 – Sole potasowo-magnezowe w północnej części Kopalni Soli w Kłodawie (praca dyplomowa), 81 ss., AGH Kraków, [CAG PIG Warszawa, 39–28/471].
- Lankof L., Ślizowski K., 2007 – Charakterystyka skał zubrowych jako ośrodka skalnego dla składowania odpadów promieniotwórczych. *Abstrakty XII Międz. Sympozjum Solnego Polskiego Stowarzyszenia Górniczego Solnego pt. Przemysł solny w gospodarce, Kłodawa 11–12 października 2007 r.*, s. 29–30.
- Mattenkloft M., 1994 – Die Bromid- und Rubidiumverteilung in Carnallitgesteinen: Kriterien für die Genese mariner Evaporite. *Dissertation, Technische Universität Clausthal*, 214 ss.
- Peryt T.M., Czapowski G., Dębski J., Gąsiewicz A., Herbich E., Pizon A., 1984 – Poszukiwania złóż soli cechsztyńskich polihality na wyniesieniu Łeby. Część I. Analiza geologicznych warunków występowania i genezy polihality i soli cechsztyńskich na wyniesieniu Łeby. *Poz. pl. 8.1.11*. 100 ss. *Arch. PIG*, Warszawa.
- Poborska-Młynarska K., 1984 – Paleogeograficzne tło pewnej nieciągłości w sedymentacji cechsztynu solarnego w regionie kujawskim. *Mat. konf. nauk. Uniw. A. Mickiewicza, seria geol.* nr 11, s. 97–98. Poznań.
- Raup O.R., Hite R., 1996 – Bromine Geochemistry of Chloride Rocks of the Middle Pennsylvanian Paradox Formation of the Hermosa Group, Paradox Basin, Utah and Colorado. *U.S. Geological Survey Bulletin* 2000–M, 1–117.
- Schramm M., Bornemann O., Wilke F., Siemann M., Dijk H.L., 2002 – Bromine Analysis – A Powerful Tool to solve Stratigraphical Problems in Exploration Boreholes for Salt Caverns. [In:] *Technical Meeting Papers, SMRI, Fall 2002 Meeting, Bad Ischl/Austria*. Solution Mining Research Institute, 12 p., 4 Fig.; Encinitas/USA.
- Schramm M., Bornemann O., 2004 – Deformationsgrade bzw. – mechanismus des Steinsalzes im Rahmen der Saltstockbildung – Stand der Bearbeitung der Bromprofile. *BGR, unpublished report, Tg.-Nr. 11469/0*; 28 p., 1 Tab., 14 App.; Hannover.

- Sonnenfeld P., 1984 – Brines and Evaporites: Academic Press Inc, 613 ss.
- Stępniewski M., 1970 – Badania geochemiczne cechsztyńskiej serii solnej Polski północnej. Archiw. PIG, Warszawa.
- Stępniewski M., 1973 – Niektóre pierwiastki śladowe w cechsztyńskich minerałach solnych z rejonu Zatoki Puckiej. Bul. IG, t. 272, nr 10, s. 7–68, Warszawa.
- Ślizowski K., Brzoska G., Dudała J., Gliwicz-Wolter J., Janeczek J., Kasprzyk W., Lankof L., Łukaszewski P., Ochojski A., Pawlikowski M., Pinińska J., Przewłocki K., Ślizowski J., 2005 – Badania laboratoryjne zubrów (iłowców solnych) dla oceny możliwości składowania odpadów promieniotwórczych w polskich wysadach solnych. IGSMiE PAN, 107 SWS, Kraków.
- Tarka R., 1989 – Thermal Polygons in the Zechstein Salt. Bull. Pol. Academ. Sciences, Earth Sciences, vol. 37, no 1–2, p. 57–61, Warszawa.
- Tomassi-Morawiec H., 1990 – Geochemia bromu w utworach najstarszej soli kamiennej w rejonie Zatoki Puckiej. Biul. PIG, t. 364, s. 31–59, Warszawa.
- Tomassi-Morawiec H., 2002 – Charakterystyka geochemiczna najstarszej soli kamiennej w rejonie Zatoki Puckiej. Praca doktorska. 140 ss., Archiwum PIG.
- Tomassi-Morawiec H., 2003 – Charakterystyka geochemiczna najstarszej soli kamiennej (Na1) w rejonie Zatoki Puckiej. Prz. Geol., vol 51, no 8, s. 693–702. Warszawa.
- Tomassi-Morawiec H., 2006 – Chemostratygrafia cechsztyńskich soli kamiennych w Polsce. Prz. Geol., vol. 54, nr 4, s. 315–316, Warszawa.
- Tomassi-Morawiec H., Czapowski G., 2006 – Brom w skałach ilasto-solnych cechsztynu Polski. Prz. Geol., vol. 54, nr 6, s. 488–495, Warszawa.
- Tomassi-Morawiec H., Czapowski G., Bornemann O., Schramm M., Tadych J., Misiek G., Kolonko P., Janiów S., 2007 – Wzorcowe profile bromowe utworów solnych cechsztynu Polski: sole cyklu PZ2 (Z2) w kopalni soli Kłodawa. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, tom 23, zeszyt spec. 1 (Przegląd Solny), s. 103–115. Kraków.
- Tomassi-Morawiec H., Czapowski G., Skowroński L., 2004 – Ewolucja zasolenia wód cechsztyńskich zbiorników ewaporacyjnych na obszarze Polski w świetle danych geochemicznych. 64 ss., CAG PIG nr 1602/2004, Warszawa.
- Wagner R., 1994 – Stratygrafia i rozwój basenu cechsztyńskiego na Niżu Polskim. Prace PIG, t. 146, 71 ss., Warszawa.
- Walaszko M.G., 1956 – Geochemia broma w prociesach galogieneza i ispolzowania soderzania broma w kaczestwie genetieskowo i poiskowo kriteria. Geochimija, nr 6, s. 33–48.
- Werner Z. (ed.), 1962 – Dokumentacja geologiczna złoża soli potasowo-magnezowych i soli kamiennej w kłodawskim wysadzie solnym, kat. rozp. B+C₁+C₂. 200 ss. CAG PIG nr 39-27/209, Warszawa.
- Werner Z., 1972 – Dokumentacja geologiczna zasobów złoża soli kamiennej kopalni soli „Kłodawa” w Kłodawie kat. A + B + C₁. 111 ss., CAG PIG nr 39-28/542, Warszawa.
- Werner Z., Poborski J., Orska J., Bąkowski J., 1960 – Złoże solne w Kłodawie w zarysie geologiczno-górnictwym. Pr. Inst. Geol., t. 30, cz. 2, Warszawa.
- Wilgus C., Holser W. T., 1984 – Marine and Nonmarine Salts of Western Interior, United States. AAPG, vol. 68, no 6, p. 765–767.

WZORCOWE PROFILE BROMOWE DLA SOLNYCH UTWORÓW CECHSZTYNU W POLSCE

Słowa kluczowe

Standardowe profile bromowe, sól kamienna, cechszryn, Polska

Streszczenie

Sole kamienne głównych cyklotemów cechsztynu z obszaru Polski były badane w celu skonstruowania wzorcowych profili bromowych dla poszczególnych ogniw solnych, umożliwiających ich identyfikację w obrębie wysadowych struktur solnych, gdzie często istnieją problemy z normalną sukcesją ogniw litostratygraficznych. Badania (strukturalno-teksturalne, geochemiczne i petrologiczne) przeprowadzono na facjach głębokowodnych utworów solnych, zarejestrowanych w materiale rdzeniowym z wybranych profili wiertniczych z obrzeża basenu permńskiego w Polsce (sól kamienna cyklu PZ1) oraz w profilach wyrobisk kopalni soli Kłodawa (wysad kłodawski położony w osiowej części basenu, sole kamienne cykli PZ2, PZ3 i PZ4).

Bromowy profil wzorcowy dla utworów soli kamiennej cyklu PZ1 (ogniwo Na1) cechuje się: (a) stopniowym wzrostem zawartości bromu w części dolnej, (b) utrzymującymi się na mniej więcej stałym poziomie wartościami w jego środkowej części (z lekką tendencją spadkową) i (c) gwałtownymi wahaniami zawartości bromu w części stropowej (szybkim spadkiem, wzrostem i ponownym spadkiem).

Bromowy profil wzorcowy dla utworów soli kamiennej cyklu PZ2 (ogniwo Na2) cechuje się: (a) powolnym wzrostem zawartości bromu na długim odcinku w dolnej części profilu, odzwierciedlającym postęp ewaporacji, (b) nagłym wzrostem udziału bromu w części środkowej profilu, świadczącym o okresie izolacji obszaru sedymentacji, i (c) drobnymi wahaniami wysokiej zawartości bromu w wyżej położonych warstwach soli.

Bromowy profil wzorcowy dla utworów soli kamiennej cyklu PZ3 (ogniwo Na3) cechuje się:

- w części dotyczącej młodszej soli kamiennej dolnej (Na3a): (a) początkowym krótkim odcinkiem odznaczającym się stopniowym wzrostem zawartości bromu, a następnie jej lekkim spadkiem, (b) krótkim odcinkiem charakteryzującym się gwałtownym wzrostem zawartości bromu, (c) krótkim odcinkiem wykazującym fluktuacje zawartości bromu i (d) środkową i stropową częścią profilu z utrzymującymi się wysokimi koncentracjami bromu;
- w części dotyczącej młodszej soli kamiennej górnej (Na3b): stopniowym spadkiem zawartości bromu z niewielkimi fluktuacjami.

Z kolei bromowy profil wzorcowy dla utworów soli kamiennej cyklu PZ4 (ogniwo Na4) cechuje: (a) gwałtowny wzrost zawartości bromu w obrębie ogniwa najmłodszej soli podścielającej (Na4a0), (b) utrzymująca się na stałym poziomie zawartość bromu w ogniwie najmłodszej soli kamiennej dolnej (Na4a1), (c) spadek i ponowny wzrost zawartości bromu w ogniwie najmłodszej soli kamiennej ilastej (Na4at) i znaczne fluktuacje w obrębie ogniwa najmłodszej soli kamiennej górnej (Na4a2).

Stwierdzono, że mające duże rozprzestrzenienie w osiowej części basenu cechsztyńskiego dwa ogniwa zuberowe: zuber brunatny (Na3t) i zuber czerwony (Na4t), charakteryzują się znacząco różnymi zawartościami bromu – wyższymi w przypadku ogniwa zuberu brunatnego.

Reasumując, pomimo zbliżonych niejednokrotnie przedziałów zawartości bromu, krzywe jego rozkładu dla poszczególnych ogniw solnych są odmienne i mogą być uznane za ich cechę diagnostyczną, szczególnie w przypadku braku jednoznacznych różnic w wykształceniu strukturalno-teksturalnym utworów solnych.

STANDARD BROMINE PROFILES OF THE POLISH ZECHSTEIN SALTS

Key words

Standard bromine profiles, rock salt, Zechstein (Upper Permian), Poland

Abstract

Rock salts of the Late Permian (Zechstein) evaporite cycles in Poland were studied for construction of the representative bromine curves. Such standard bromine profiles could enable identification of individual salt units within the highly tectonized and deformed salt structures such as diapirs, where the normal successions of evaporite lithological components are uncommon.

Structural-textural, geochemical and petrological studies (Tab. 1–2, 5–10) were realized on the deep-water facies of salt deposits, defined in the cores from selected wells located on the Poland Permian Basin (PPB) margins (Oldest Halite [Na1] unit of PZ1 cycle – Figs 1–5) and in sections from mine galleries of the Kłodawa salt mine (a salt diapir with rock salt units of PZ2, PZ3 and PZ4 cycles located in the axial part of PPB – Figs 7–9, 11–13, 15–18).

Standard bromine profile for the rock salt succession of PZ1 cycle (Na1 unit; Tab. 1–2, 5–6; Fig. 6) characterizes with: (a) gradual increase of Br content in the lower part of section, (b) almost constant content values in its middle part (with a subtle decrease tendency upward) and (c) rapid fluctuations of Br content in the top part of section (rapid decrease, following increase and fall).

Vertical bromine content distribution in the standard bromine profile for the rock salt succession of PZ2 cycle (Na2 unit, Tab. 7; Fig. 10) evidences:

(a) gradual Br content increase along a thick interval of lower part of the section, registering evaporation progress; (b) rapid increase of Br values in the middle section part, indicating a period of isolation and (c) fine fluctuations of generally high Br content in the upper part of succession.

Characteristic features of Br distribution in the standard bromine profile for the rock salt succession of PZ3 cycle (Na3 unit, Tab. 8, Fig. 14) are as follows:

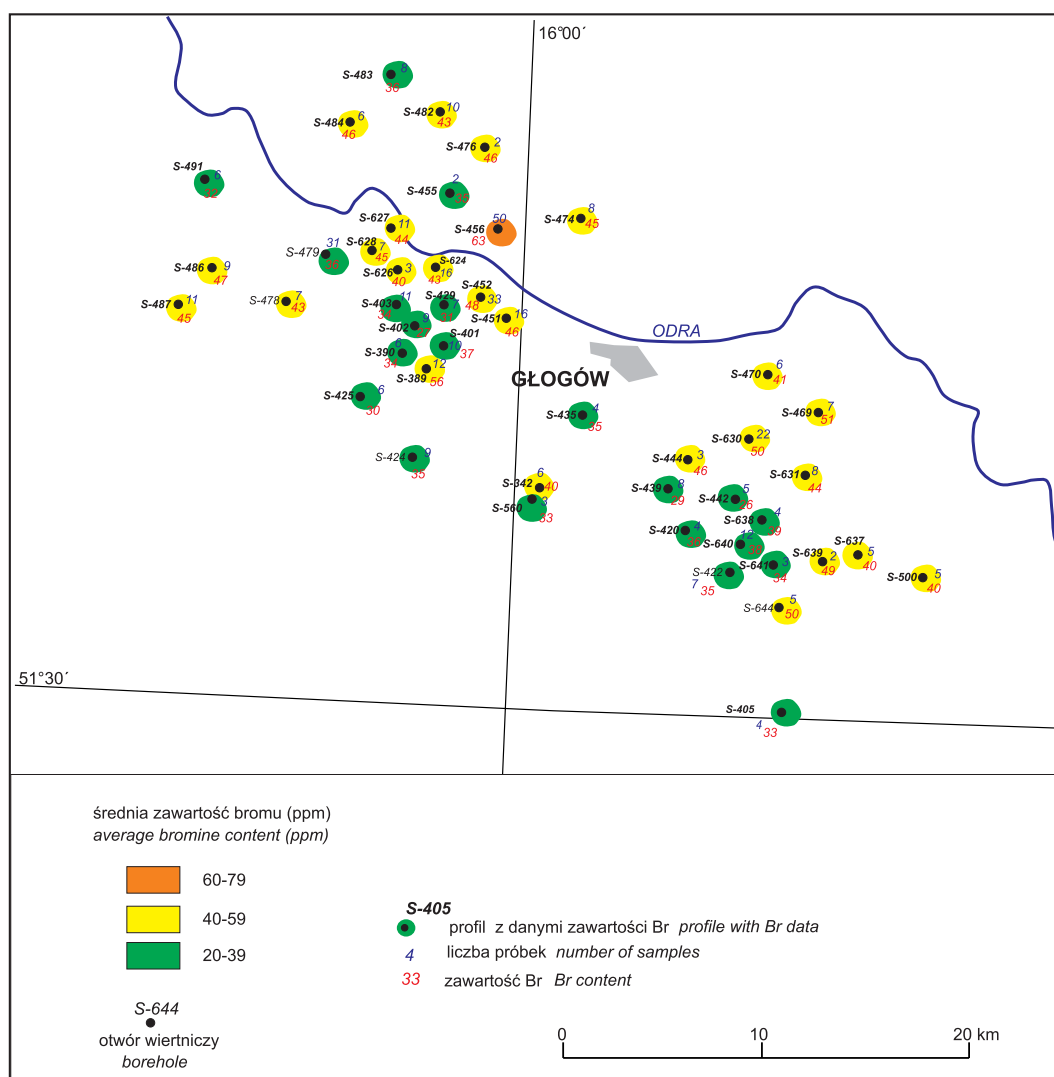
1) for the Lower Younger Halite (Na3a) unit: (a) a bottom short interval characterized by gradual Br content increase followed by a slight decrease, (b) next short interval of high Br increase, (c) next short interval of Br content fluctuations and (d) the middle and upper section parts with almost constant high Br values;

2) for the Upper Younger Halite (Na3b) unit a gradual bromine content decrease with fine value fluctuations is characteristic.

Vertical bromine content distribution for the rock salt succession of PZ4 cycle (Na4 unit, Tab. 8; Fig. 16) characterizes with: (a) rapid Br content increase within the Underlying Halite (Na4a0) unit, (b) almost constant Br content in the Lower Youngest Halite (Na4a1) unit, (c) fall and following increase of Br values in the Clay Youngest Halite (Na4at) unit and significant Br content fluctuations within the Upper Youngest Halite (Na4a2) unit.

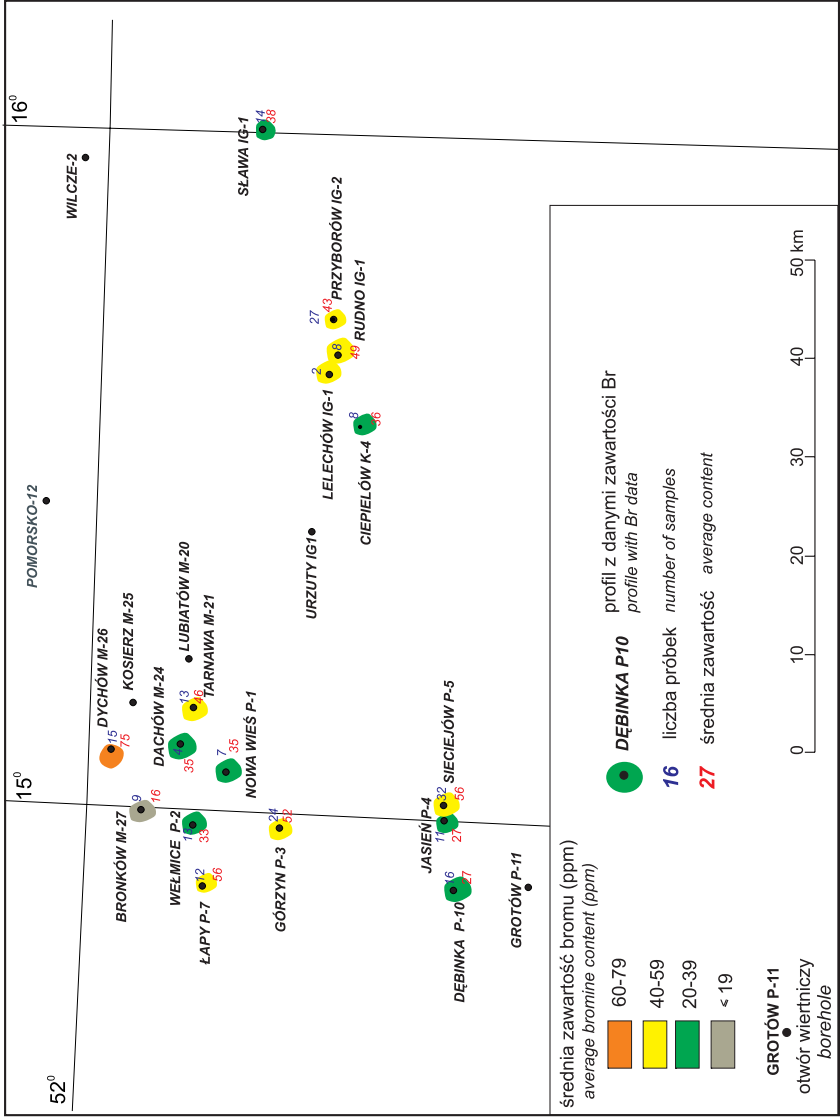
The extended in the axial part of PPB two zuber (mixed clay-salt rocks) units (Tab. 9; Fig. 15, 17–18): the Brownish Zuber (Na3t) and the Red Zuber (Na4t) differ with distinctly various Br content intervals being the higher for the Brownish Zuber rocks (Tab. 9; Fig. 18).

Concluding, although sometimes comparable values intervals of Br content in studied Zechstein salt deposits (Tab. 10), the curves of Br distribution for individual salt lithostratigraphic units are different and may be considered as a characteristic feature of each unit. So this parameter (Br content distribution) could be used to identify the lithostratigraphic units especially in the highly tectonized successions build of almost structurally homogeneous rock salt deposits e.g. in salt diapirs.



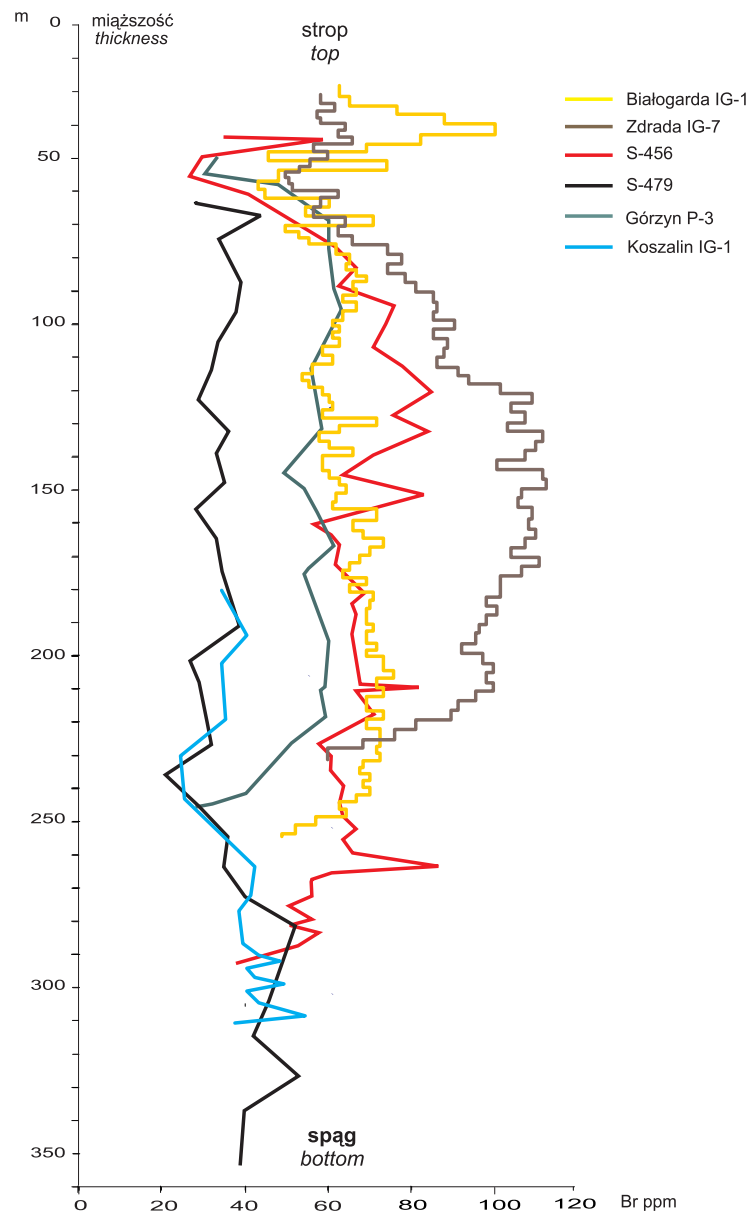
Rys. 2. Lokalizacja otworów wiertniczych oraz rozkład średnich zawartości bromu w profilach solnych ogniwa najstarszej soli kamiennej (Na1) na obszarze LGOM-u

Fig. 2. Wells location and distribution of average bromine content values in the Oldest Halite (Na1) profiles from the LGOM area



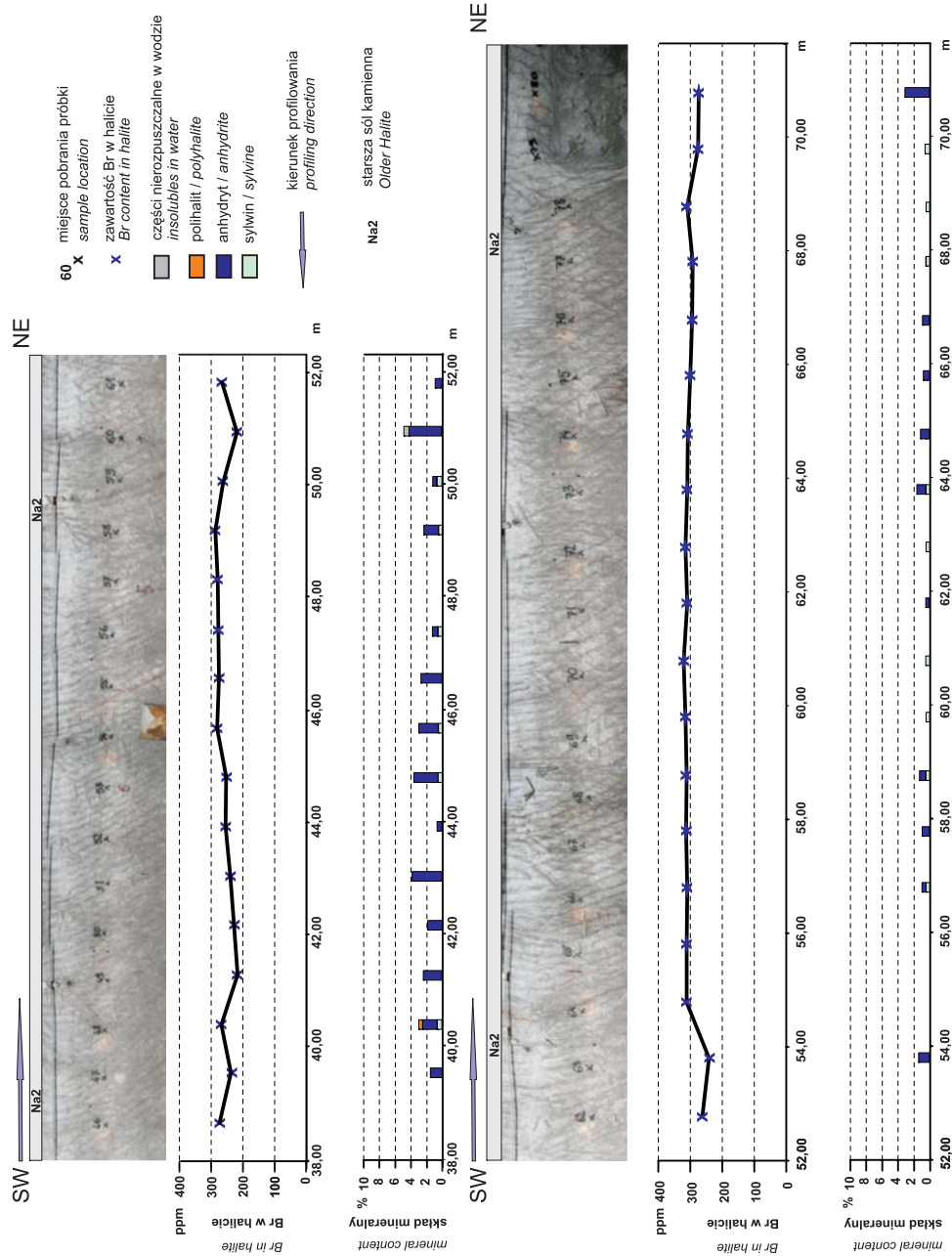
Rys. 3. Lokalizacja otworów wiertniczych oraz rozkład średnich zawartości bromu w profilach solnych ogniwa najstarszej soli kamiennej (Na1) na obszarze perykliny Żar i w SW części monokliny przedsudeckiej

Fig. 3. Wells location and distribution of average bromine content values in the Oldest Halite (Na1) profiles from the Żary pericline and SW Fore-Sudetic monocline areas



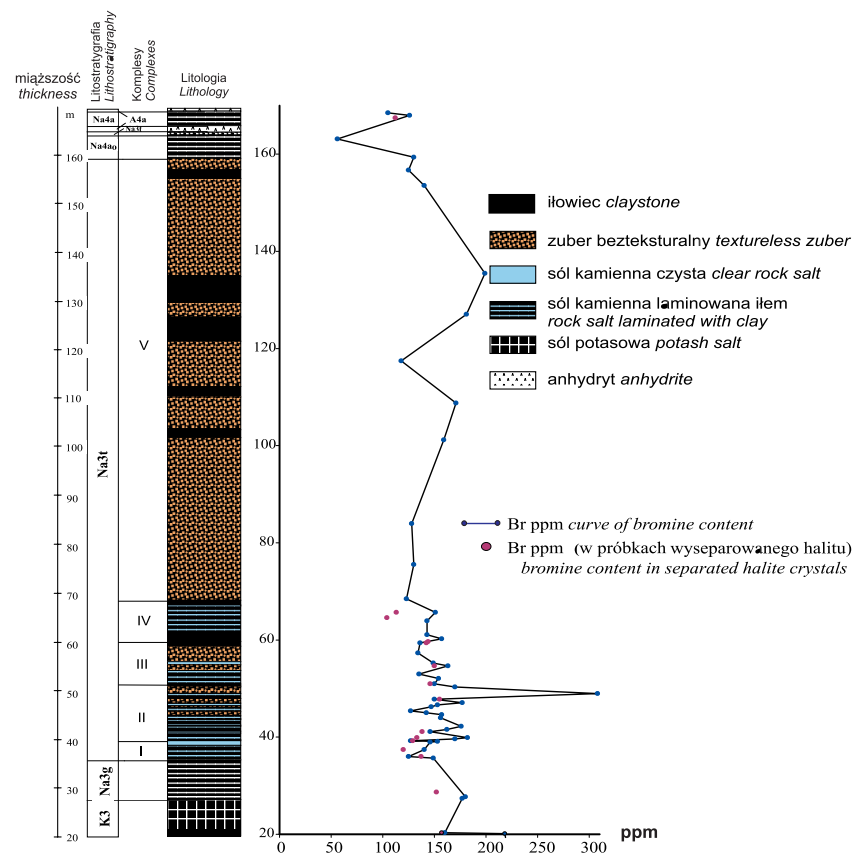
Rys. 5. Profile bromowe formacji najstarszej soli kamiennej (Na1) z różnych części basenu permiego w Polsce wytypowane dla konstrukcji profilu wzorcowego

Fig. 5. Bromine profiles of Oldest Halite (Na1) unit from various parts of Polish Zechstein Basin used for a standard profile construction



Rys. 8. Fragment profilu litologiczno-stratygraficzno-geochemicznego Z-2/2, poziom 750 m, Kopalnia Soli Kłodawa

Fig. 8. A part of lithological-stratigraphic-geochemical profile Z-2/2, level 750 m, Kłodawa salt mine



Rys. 17. Rozkład zawartości bromu w utworach zubru brunatnego (Na3t), poziom 600 m, kopalnia soli Kłodawa

Fig. 17. Bromine distribution in the Brownish Zuber (Na3t) unit, level 600 m, Kłodawa salt mine

OBJAŚNIENIA DO FOTOGRAFII

Fot. 1.

Fot. 1A. Grube (15–20 cm) rytmy halitowe. Ogniwo Na₂, profil Z-2/2, poziom 750 m, Kopalnia Soli Kłodawa

Photo 1A. Thick (15–20 cm) halite-anhydrite rhythms. The Older Halite (Na₂) unit, profile Z-2/2, level 750 m, Kłodawa salt mine

Fot. 1B. Sól bezteksturalna średnio-grubokrystaliczna. Ogniwo Na₂, profil Z-2/2, poziom 750 m, Kopalnia Soli Kłodawa

Photo 1B. Structureless medium-coarse crystalline rock salt. The Older Halite (Na₂) unit, profile Z-2/2, level 750 m, Kłodawa salt mine

Fot. 1C. Zafałdowane rytmy halitowo-karnalitowe z laminami wtórnego kizerytu (białe smugi). Ogniwo K₂, odległość pomiędzy punktami 8–10 (3 m), profil Z-2/3, poziom 750 m, Kopalnia Soli Kłodawa

Photo 1C. Folded halite-anhydrite rhythms with laminae of secondary kieserite (white). The Older Potash (K₂) unit, profile Z-2/3, distance between points 8–10 is 3 m, level 750 m, Kłodawa salt mine

Fot. 1D. Sól różno-, grubokrystaliczna, struktura porfirowa, brunatne skupienia kryształów polihalitu, matryks halitowy (szary). Ogniwo K₂, profil Z-2/3, poziom 750 m, Kopalnia Soli Kłodawa

Photo 1D. Medium-coarse crystalline rock salt of porphyritic structure, brownish aggregates of polyhalite crystals and grey halite matrix. The Older Potash (K₂) unit, profile Z-2/3, level 750 m, Kłodawa salt mine

Fot. 1E. Smugi i skupienia polihalitu (czerwone) w różnokrystalicznym halitycie (szary), rytmicznie warstwowanym laminami anhydrytu (ciemnoszare). Ogniwo K₂, profil Z-2/3, poziom 750 m, Kopalnia Soli Kłodawa

Photo 1E. Flames and aggregates of polyhalite (red) in polymorphic rock salt (grey), rhythmically laminated with anhydrite laminae (dark-grey). The Older Potash (K₂) unit, profile Z-2/3, level 750 m, Kłodawa salt mine

Fot. 1F. Ostry kontakt ogniw K₂ i A_{2r}. Profil Z-2/3, poziom 750 m, Kopalnia Soli Kłodawa

Photo 1F. Sharp contact of the units: the Older Potash (K₂) and the Screening Anhydrite (A_{2r}). Profile Z-2/3, level 750 m, Kłodawa salt mine

Fot. 2.

Fot. 2A. Tło halitowo-sylwinowe w utworach starszej soli potasowej K₂. (H – halit, S – sylwin), profil Z-2/3, próbka Z-2/3-3, Kopalnia Soli Kłodawa. Płytką cienką, nikole równoległe

Photo 2A. Sylvine-halite matrix of the Older Potash (K₂) rocks. (H – halite, S – sylvine), profile Z-2/3, sample Z-2/3-3, Kłodawa salt mine. Thin section, parallel nicols

Fot. 2B. Zastępowanie anhydrytu przez polihalit w utworach starszej soli potasowej K₂ (An – anhydrit, P – polihalit, Ki – kizeryt); profil Z-2/3; próbka Z-2/3-9, Kopalnia Soli Kłodawa. Płytką cienką, nikole skrzyżowane

Photo 2B. Replacement of anhydrite by polyhalite (An – anhydrite, P – polyhalite, Ki – kieserite); the Older Potash (K₂) unit; profile Z-2/3; sample Z-2/3-9, Kłodawa salt mine. Thin section, parallel nicols

Fot. 2C. Promienista wiązka agregatów polihalitu w utworach starszej soli potasowej K2, profil Z-2/1, próbka Z-2/1-4A, Kopalnia Soli Kłodawa. Płytki cienkie, nikole skrzyżowane

Photo 2C. Radial bundle of polyhalite aggregates. The Older Potash (K2) unit; profile Z-2/1, sample Z-2/1-4A, Kłodawa salt mine. Thin section, parallel nicols

Fot. 2D. Bliźniaki polihalitu w utworach starszej soli potasowej K2, profil Z-2/1, próbka Z-2/1-4A, Kopalnia Soli Kłodawa. Płytki cienkie, nikole skrzyżowane

Photo 2D. Polyhalite twins. The Older Potash (K2) unit; profile Z-2/1, sample Z-2/1-4A, Kłodawa salt mine. Thin section, parallel nicols

Fot. 3.

Fot. 3A. Rytmity złożone z soli kamiennej różnokrystalicznej z różowymi skupieniami karnalitu i lamin anhydrytowych (ciemne linie). Ogniwo Na3a, profil Z-3/2, poziom 600 m, Kopalnia Soli Kłodawa

Photo 3A. Rhythmites of polymorphic halite with carnallite aggregates (pink) and anhydrite laminae (grey). The Lower Younger Halite (Na3a) unit, profile Z-3/2, level 600 m, Kłodawa salt mine

Fot. 3B. Zdeformowane warstwy karnalitowca kizerytowego (białe strefy) z przewarstwieniami soli kamiennej (beżowo-szara). Wydzielenie KK4 w obrębie wydzielenia Na3+K3, profil Z-3/1, poziom 750 m, Kopalnia Soli Kłodawa

Photo 3B. Deformed layers of kieseritic carnallite (white zones) interbedded with rock salt (beige-grey). Division KK4 within the Transitional Beds (Na3+K3), profile Z-3/1, level 750 m, Kłodawa salt mine

Fot. 3C. Sól kamienna różnokrystaliczna szara, bezteksturalna, z karnalitem (czerwone skupienia) i domieszką iłu (ciemne partie). Ogniwo K3, profil Z-3/2, poziom 600 m, Kopalnia Soli Kłodawa

Photo 3C. Structureless polymorphic rock salt (grey) with carnallite aggregates (red) and clay matter concentrations (dark zones). The Younger Potash (K3) unit, profile Z-3/2, level 600 m, Kłodawa salt mine

Fot. 3D. Szczeliny z wysychania (DC) w obrębie soli kamiennej różnokrystalicznej, warstwowej iłem. Ponad powierzchnią wynurzenia (strzałka) warstwa wtórnej soli grubokrystalicznej (SH). Ogniwo K3, profil Z-3/1, poziom 750 m, Kopalnia Soli Kłodawa

Photo 3D. Desiccation cracks (DC) within the polymorphic rock salt laminated with clay. Above the emergence surface (arrow) is visible a layer of secondary giant halite (SH). The Younger Potash (K3) unit, profile Z-3/1, level 750 m, Kłodawa salt mine

Fot. 3E. Przełamane warstwy rytmity soli kamiennej laminowanej iłem z domieszką anhydrytu (szare) i karnalitowo-halitowe (różowe). Strefa przełamana, ogniwo K3, profil Z-3/2, poziom 600 m, Kopalnia Soli Kłodawa

Photo 3E. Folded beds of rock salt rhythmites stratified with clay+anhydrite (grey) and carnallite+halite (pink) laminae. The folded zone, the Younger Potash (K3) unit, profile Z-3/2, level 600 m, Kłodawa salt mine

Fot. 3F. Szczeliny z wysychania (strzałki) w obrębie soli kamiennej różnokrystalicznej, rytmicznie warstwowej iłem. Ogniwo Na3b, profil Z-3/1, poziom 750 m, Kopalnia Soli Kłodawa

Photo 3F. Desiccation cracks (arrows) within the polymorphic rock salt rhythmically laminated with clay. The Upper Younger Halite (Na3b) unit, profile Z-3/1, level 750 m, Kłodawa salt mine

Fot. 4.

Fot. 4A. Żyłka mikrokryształicznego anhydrytu wypełniająca szczelinę w halitycie.
W prawym dolnym rogu zaokrąglone ziarenko kizerytu (H – halit, An – anhydryt, Ki – kizeryt).
Profil Z3/1 (warstwy przejściowe Na3+K3), próbka Z-3/1-79A, Kopalnia Soli Kłodawa. Płytki cienkie, nikole skrzyżowane

Photo 4A. Microcrystalline anhydrite infill (vein) of halite fracture. In right corner – a rounded kieserite grain (H – halite, An – anhydrite, Ki – kieserite). Transitional beds Na3+K3, profile Z3/1, sample Z-3/1-79A, Kłodawa salt mine. Thin section, parallel nicols

Fot. 4B. Kryształy zbliźniaczonych karnalitów w utworach młodszej soli potasowej K3. Profil Z-3/1, próbka Z-3/1-100A, Kopalnia Soli Kłodawa. Płytki cienkie, nikole skrzyżowane

Photo 4B. Twinned carnalite crystals. The Younger Potash (K3) unit; profile Z-3/1, sample Z-3/1-100A, Kłodawa salt mine. Thin section, parallel nicols

Fot. 4C. Wachlarzowata forma anhydrytu – efekt naprężeń mechanicznych. Profil Z-3/2 (młodsza sól potasowa K3), próbka Z-3/2-13, Kopalnia Soli Kłodawa. Płytki cienkie, nikole skrzyżowane
Photo 4C. Fan-shaped anhydrite crystals resulted from mechanical tension. The Younger Potash (K3) unit; profile Z-3/2, sample Z-3/2-13, Kłodawa salt mine. Thin section, parallel nicols

Fot. 4D. Kwarc automorficzny w sąsiedztwie mikroziarnistego agregatu siarczanowo-ilastego. Profil Z-3/2 (młodsza sól potasowa K3 – strefa soli zailonej), próbka Z-3/2-16, Kopalnia Soli Kłodawa. Płytki cienkie, nikole skrzyżowane

Photo 4D. Autigenic quartz crystal and a microcrystalline aggregate of anhydrite and clay matter. The Younger Potash (K3) unit (zone of clayey salt); profile Z-3/2, sample Z-3/2-16, Kłodawa salt mine. Thin section, parallel nicols

Fot. 5

Fot. 5A. Kontakt ogniw soli kamiennych Na4a0 i Na4a1 z zaklinowaną tektonicznie soczewą (budiną) anhydrytu laminowanego (ogniwo A4a). Czarną linią i liczbą oznaczono kolejne dziesiątki rytmy halitowo-ilastych. Profil Z-4/1, poziom 600 m, Kopalnia Soli Kłodawa

Photo 5A. Contact of salt units: the Underlying Halite (Na4a0) and the Lower Youngest Halite (Na4a1) with a tectonic lens of the Lower Pegmatitic Anhydrite (A4a) unit. Dark lines and numbers indicate the tens of halite-clay rhythms. Profile Z-4/1, level 600 m, Kłodawa salt mine

Fot. 5B. Przełamane tektonicznie warstewki anhydrytowo-ilaste (szare) w obrębie rytmu soli różowej. Ogniwu Na4a1, profil Z-4/1, poziom 600 m, Kopalnia Soli Kłodawa

Photo 5B. Folded anhydrite-clay layers (grey) within a rhythmitic of pink rock salt. The Lower Youngest Halite (Na4a1) unit, profile Z-4/1, level 600 m, Kłodawa salt mine

Fot. 5C. Sól kamienna równokryształiczna, grubokryształiczna, różowa, bezteksturalna. Ogniwu Na4a1, profil Z-4/1, poziom 600 m, Kopalnia Soli Kłodawa

Photo 5C. Structureless coarse crystalline pink rock salt. The Lower Youngest Halite (Na4a1) unit, profile Z-4/1, level 600 m, Kłodawa salt mine

Fot. 5D. Warstwa soli kamiennej różnokrystalicznej, szarej, zailonej (wynik gęstej laminacji i smugowania iłem) pomiędzy ogniwami Na2a1 i Na2a2. Wydzielenie Na4at, profil Z-4/1, poziom 600 m, Kopalnia Soli Kłodawa

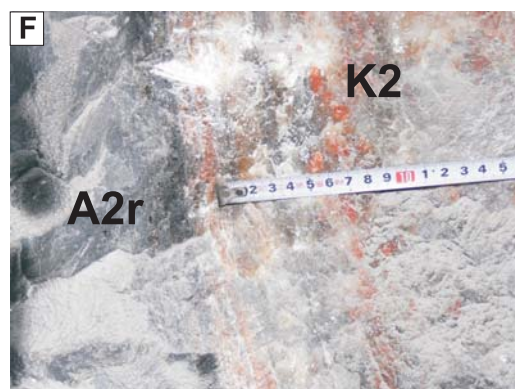
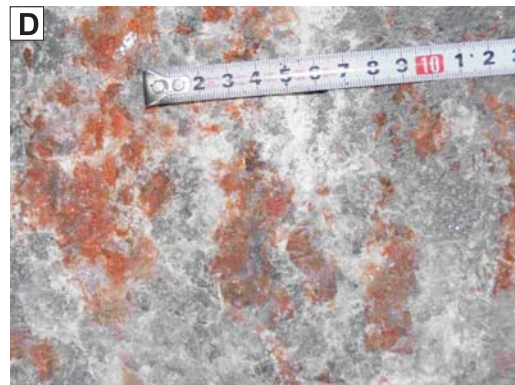
Photo 5D. Bed of grey polymorphic clayey rock salt (Youngest Clay Halite [Na4a]) divided the Lower Youngest Halite (Na4a1) and the Upper Youngest Halite (Na4a2) units (dark colour resulted from numerous clay laminae and flames). The Lower Youngest Halite (Na4a1) unit, profile Z-4/1, level 600 m, Kłodawa salt mine

Fot. 5E. Laminacja równoległa iłem (ciemne linie) w obrębie soli kamiennej różno-równokrystalicznej. Wydzielenie Na4at, profil Z-4/1, punkt 58, poziom 600 m, Kopalnia Soli Kłodawa

Photo 5E. Parallel clay laminae (dark lines) within the polymorphic clayey rock salt. The Youngest Clay Halite (Na4at) unit, profile Z-4/1, level 600 m, Kłodawa salt mine

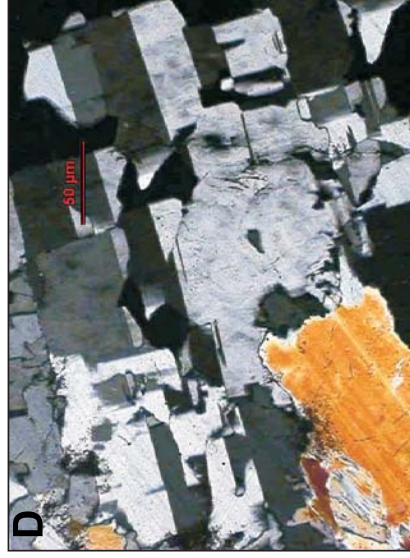
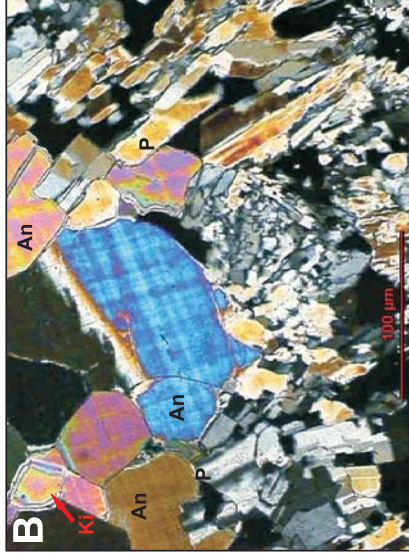
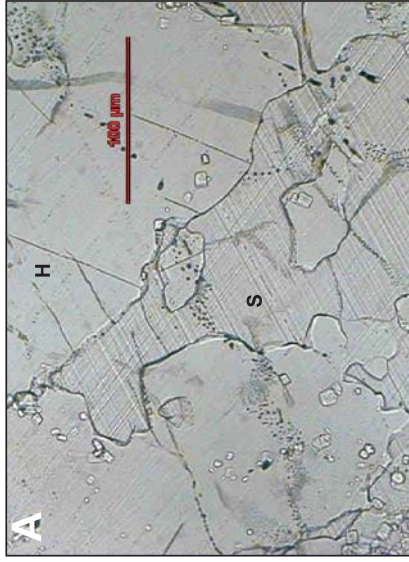
Fot. 5F. Ciągły kontakt pomiędzy solą kamienną różnokrystaliczną różową (ogniwo Na4a2), rytmicznie laminowaną iłem (szare linie) oraz solą kamienną silnie zailoną (ogniwo Na4t). Czarną linią i liczbą oznaczono kolejne dziesiątki rytmów halitowo-ilastych. Profil Z-4/1, pomiędzy punktami 66 i 68, poziom 600 m, Kopalnia Soli Kłodawa

Photo 5F. Transitional contact of two salt units: the polymorphic pink rock salt (the Upper Youngest Halite [Na4a2] unit) and the clayey rock salt (the Red Zuber [Na4t] unit). Dark lines and numbers indicate the tens of halite-clay rhythms. The profile Z-4/1, level 600 m, Kłodawa salt mine



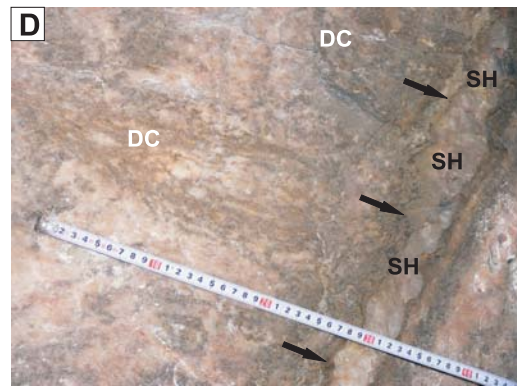
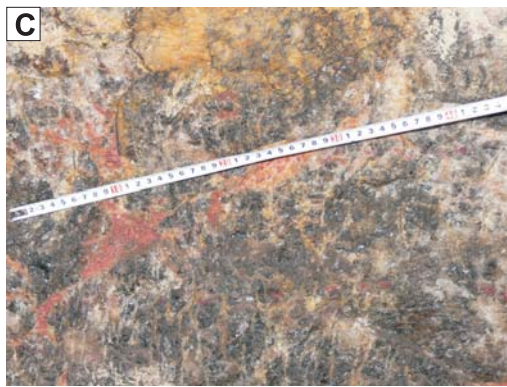
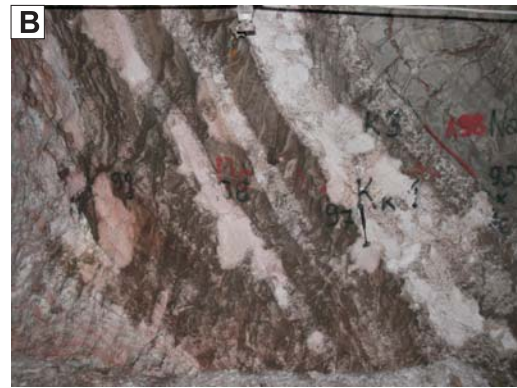
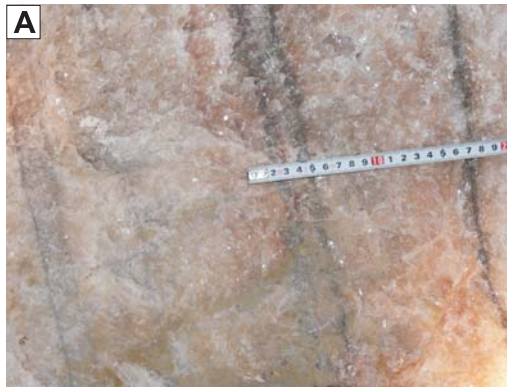
Fot. 1.

Phot. 1.



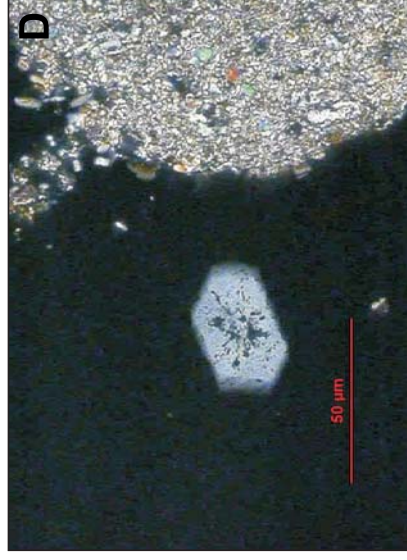
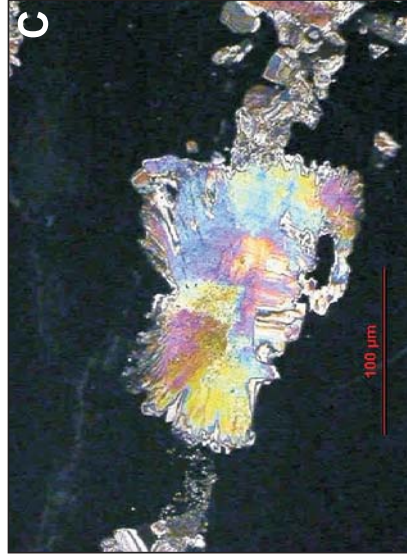
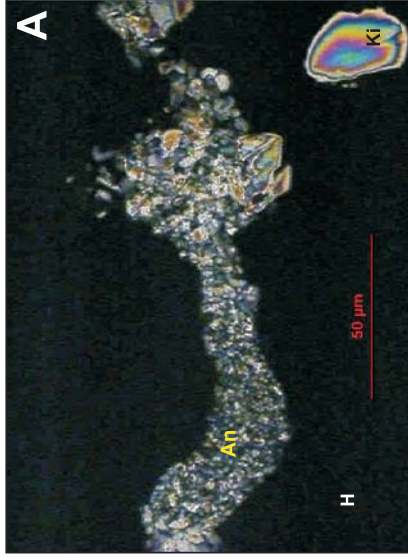
Fot. 2.

Phot. 2.



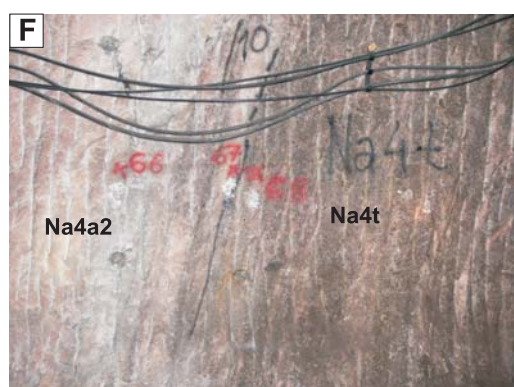
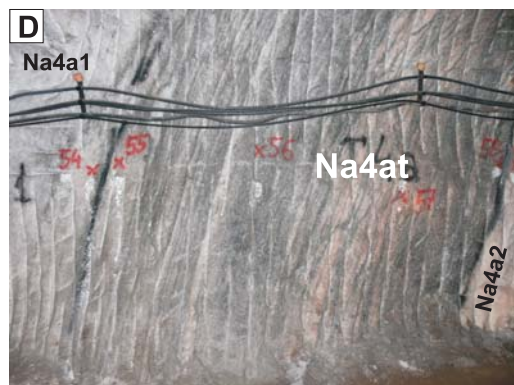
Fot. 3.

Phot. 3.



Fot. 4.

Phot. 4.



Fot. 5.

Phot. 5.