

Charakterystyka geochemiczna najstarszej soli kamiennej (Na1) w rejonie Zatoki Puckiej

Hanna Tomassi-Morawiec*

Geochemistry of the Zechstein Oldest Rock Salt (Na1) in the Puck Bay region (northern Poland). Prz. Geol., 51: 693–

Summary. Geochemical data were correlated with the results of detailed sedimentological studies of Czapowski (1998). Chemical and mineralogical compositions of the lithological facies Na1A and Na1B vary. Pure halite facies is characterized by higher average content of NaCl and Br than clayey halite facies is. Clayey halite facies is distinguished by higher average concentrations of Ca, K, Mg, SO₄, and water-insoluble residue, and thus by higher content of sulphates and terrigenous material. The bromine content in the Zechstein Oldest Rock Salt indicates that rock salts originated due to evaporation of marine waters. The bromine content distribution (or Br/Cl coefficient values) in the salt profiles from the "basin" areas enables a correlation of the salt series. Correlated halite precipitated from the parent brines which underwent similar changes of the salinity at the same time. In lagoons and salt pans, which were formed in the areas of Jastrzębia Góra and Władysławowo basins at the end of Na1 sedimentation, the salinity of the parent brines was the highest. At the time, these areas were probably isolated from the open sea. The areas of other depressions and shoal areas belonged to zones of permanent water exchange.

Key words: salt rock, geochemistry, bromine, Puck Bay, Zechstein

Cechszyńska formacja najstarszej soli kamiennej (Na1) — chlorkowe ogniwo najstarszego cyklotemu PZ1 (werra) — w rejonie Zatoki Puckiej osadzała się w brzeżnej, zróżnicowanej facjalnie części polskiego basenu cechszyńskiego (Peryt i in., 1992). Duża stabilność tektoniczna obszaru, a także niewielka miąższość nadkładu umożliwiły zachowanie się pierwotnego zróżnicowania osadów chlorkowych zarówno pod względem ich wykształcenia, jak i składu mineralogicznego.

Na obszarze wyniesienia Łeby najstarsza sól kamienna występuje w formie pokładu nachylonego pod niewielkim kątem na SSE. Seria solna zalega na utworach siarczanowych anhydrytu dolnego (A1d), a jej nadkład stanowi ogniwo siarczanowe anhydrytu górnego (A1g). Miąższość ogniwa chlorkowego zmienia się od 0 do 225,7 m i średnio wynosi 127,4 m. Obserwuje się bardzo wysoką odwrotną korelację pomiędzy miąższością anhydrytu dolnego a miąższością najstarszej soli kamiennej.

Szczegółowe badania facjalne i sedimentologiczne Na1 wykonał Czapowski (1983, 1987, 1998). Wyróżnił on dwie odmiany litofacjalne — sole „czyste” stanowiące mniej więcej 2/3 objętości Na1 na badanym obszarze, zawierające w różnej formie anhydryt i polihalit, ale ubogie w materiał terygeniczny, i sole „zanieczyszczone” (zailone) cechujące się większą domieszką siarczanów oraz dużym udziałem substancji ilastej. Sole zanieczyszczone występują zazwyczaj w stropowej części Na1. Ponadto w obrębie Na1 występują przewarstwienia anhydrytu śródsolnego (do 35,0 m miąższości — Zdrada IG-6; Peryt & Kovalovich, 1996), polihalitu (do 6,5 m — Chłapowo IG-1) i chlorkowych soli potasowo-magnezowych (do 14,1 m — Chałupy IG-3; Werner, 1972; Stępniewski, 1973).

Facje solne

Rozwój facji solnych był uwarunkowany morfologią dna basenu, która została ukształtowana w wyniku zróżnicowanej sedimentacji anhydrytu dolnego (Peryt, 1994). W chwili rozpoczęcia sedimentacji Na1 basen był zróżnicowany na partie płytsze, takie jak płycizny siarczanowe: Sławoszyńska-Mieroszyna, Swarzewa i Zdrady, oraz partie głębsze, czyli tzw. baseny: Jastrzębiej Góry, Władysławo-

wa, Lisewa, Werblini, Pucka-Jastarni i Dębek (ryc.1). W miarę postępującej ewaporacji obszary basenowe uległy stopniowemu wypełnianiu osadami chlorkowymi i różnice w morfologii zbiornika zaczęły się zacierać. Obszary basenów zamieniły się w laguny lub panwie solne, a facje głębokowodne na pierwotnych obszarach basenowych zostały stopniowo zastąpione przez coraz płytsze.

Badania geochemiczne najstarszej soli kamiennej na wyniesieniu Łeby

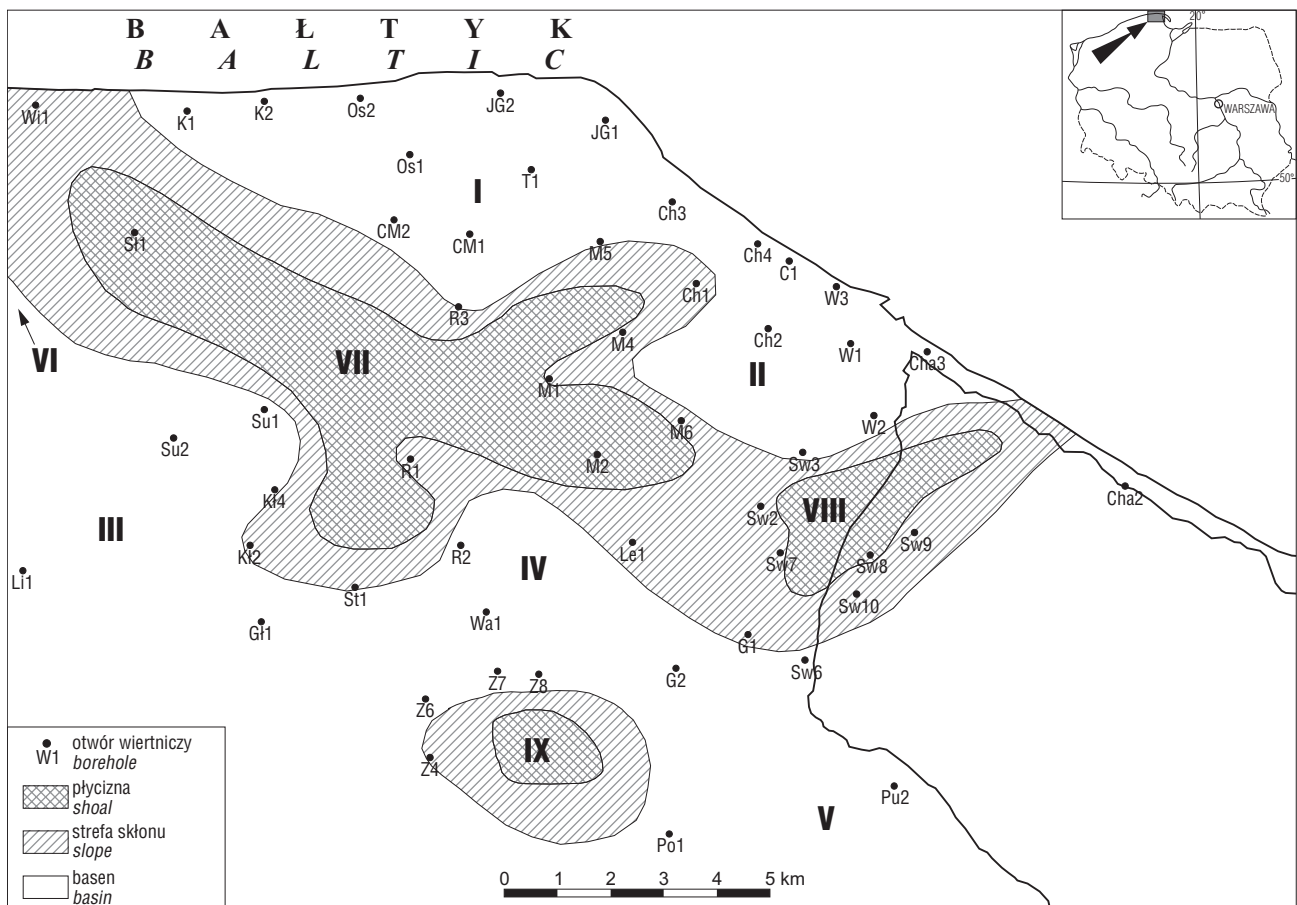
Na wyniesieniu Łeby wykonano 108 otworów wiertniczych, z czego większość zlokalizowana jest w rejonie Zatoki Puckiej. W badaniach geochemicznych wykorzystano wyniki analiz chemicznych próbek materiału rdzeniowego z 84 otworów wiertniczych. Wyniki analiz pochodzą z różnych lat i dotyczą różnego rodzaju próbek (tab. 1).

Analizy chemiczne próbek bruzdowych były wykonywane dla celów dokumentacji złożowych. Z kolei badania prowadzone w latach osiemdziesiątych były nastawione głównie na oznaczenia zawartości bromu w próbkach. Do analiz oddawano najczystsze fragmenty halitytów. Precyzja stosowanej ówczynie metody rentgenospektralnej, oszacowana za pomocą metody par i wyrażona błędem względnym wynosi: dla poziomu zawartości poniżej 80 ppm — 10,9%, a dla poziomu zawartości powyżej 80 ppm — 8% (Tomassi-Morawiec, 1990). Precyzja metody obliczona przez Stępniewskiego (1973) na podstawie kilkunastokrotnego pomiaru zawartości bromu w jednej próbce (średnia zawartość 254 ppm) i wyrażona błędem względnym wynosi 5,9%.

Próbki punktowe, analizowane w 2000 r., w znacznym stopniu pochodzą z wierceń położonych na zachód i południe od rejonu Zatoki Puckiej (Łeba, Białogarda, Opalino, Orle, Miłoszewo). Mając na celu oznaczenie zawartości, oprócz bromu, wielu innych pierwiastków śladowych (które mogą być związane z domieszkami innych faz mineralnych) starano się, aby próbki były reprezentatywne, tzn. nie usuwano z halitytów domieszek. Na podstawie kilkunastokrotnego pomiaru zawartości Br i Sr w jednej próbce soli kamiennej określono precyzję metody rentgenospektralnej. Dla oznaczeń koncentracji bromu (średnia zawartość: 234 ppm) wynosi ona (wyrażona błędem względnym): 0,9%, a dla Sr (średnia zawartość: 122 ppm) — 0,6%.

Wyniki badań geochemicznych powiązано z rezultatami badań sedimentologicznych Czapowskiego (1998).

*Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa



Ryc. 1. Rozmieszczenie głównych elementów morfologicznych basenu depozycyjnego utworów najstarszej soli kamiennej w rejonie Zatoki Puckiej (wg Czapowski, 1998); I — basen Jastrzębiej Góry; II — basen Władysławowa; III — basen Lisewa; IV — basen Werblini; V — basen Pucka–Jastarni; VI — basen Dębek; VII — płyčina Sławoszynka–Mioszyna; VIII — płyčina Swarzewa; IX — płyčina Zdrady

Fig. 1. Distribution of the main morphological elements in the Oldest Rock Salt sedimentation basin in the Puck Bay region (after Czapowski, 1998); I — Jastrzębia Góra basin; II — Władysławowo basin; III — Lisewo basin; IV — Werblinia basin; V — Puck–Jastarnia basin; VI — Dębki basin; VII — Sławoszynko–Mioszyno shoal; VIII — Swarzewo shoal; IX — Zdrada shoal

Poszczególne grupy wyników były opracowywane oddzielnie. Zestawiono je w tabelach, dzieląc na zbiory reprezentujące obie odmiany litofacjalne, poszczególne środowiska sedimentacji, a także poszczególne otwory wiertnicze. Dla wyróżnionych zbiorów próbek bruzdowych i punktowych obliczono parametry statystyczne oznaczonych składników, takie jak: wartości minimalne, maksymalne i średnie (średnią ważoną, średnią arytmetyczną, średnią geometryczną, medianę). Wyniki analiz zostały też opracowane graficznie. Wykonano wiele wykresów i map ilustrujących rozkład zawartości pierwiastków w serii solnej (Tomassi-Morawiec, 2002).

Geochemia bromu

Niezwykle użyteczną rolę w badaniach geochemicznych utworów solnych pełni brom. Jest to pierwiastek śladowy, który w minerałach chlorkowych podstawia diadochowo chlor, a jego zawartość w chlorkowych minerałach solnych jest ściśle uzależniona od zawartości tego pierwiastka w macierzystej solance. W miarę postępu ewaporacji jego zawartość rośnie zarówno w roztworze, jak i kolejnych generacjach chlorków. Obliczona na podstawie współczynnika podziału zawartość bromu dla pierwszych halitów wynosi ok. 75 ppm (Holser, 1966). Według Walaszki (1956) pierwsze hality zawierają ok. 68 ppm bromu, ale w momencie pojawienia się pierwszych minerałów

potasowych hality zawierają już ok. 270 ppm, po czym zawartość ta stopniowo rośnie do ok. 630 ppm. Przyjmuje się, że sole pierwotne, powstałe wskutek ewaporacji wody morskiej, to hality o zawartości bromu powyżej 40 ppm, natomiast hality o koncentracji bromu od 1 do 20 ppm — to sole wtórne utworzone w wyniku rozpuszczenia soli pierwotnych i odparowania tak powstałych roztworów (Holser, 1970, 1979; Holser & Wilgus, 1981; Wilgus & Holser, 1984). W przypadku próbek zanieczyszczonych domieszkami, takimi jak siarczany (w struktury których brom nie wchodzi) wygodnie jest posługiwać się współczynnikiem bromochlorowym:

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

Według opracowanej przez Walaszkę (1956) skali normalnych koncentracji bromu w chlorkach, współczynnik bromochlorowy dla pierwszych halitów krystalizujących z wody morskiej w procesie ewaporacji wynosi ok. 0,1. W okresie wytrącania się samego chlorku sodu wartość współczynnika zmienia się od 0,1 do ok. 0,4, a w strefach soli potasowych wynosi powyżej 0,4.

Analiza zawartości bromu 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 eta-

Tab. 1. Badania chemiczne i mineralogiczne najstarszej soli kamiennej z rejonu Zatoki Puckiej
 Table 1. Chemical and mineralogical investigations of the Oldest Rock Salt from Puck Bay region

Rodzaj próbek <i>Sample types</i>	Liczba opróbowanych wierceń <i>Number of sampled boreholes</i>	Oznaczenia chemiczne i mineralogiczne (liczba zanalizowanych próbek) <i>Chemical and mineralogical investigations (number of analyzed samples)</i>	Metoda analityczna (aparatura badawcza) <i>Analytical method (analytical equipment)</i>	Wykonawca analiz <i>Analytical laboratory</i>	Okres wykonania analiz <i>Period of analyses realization</i>
Próbki bruzdowe halitytów <i>Channel samples of halite</i>	66	Na, K, Ca, Mg, Cl, SO ₄ , Br, H ₂ O (105°C), części nierozpuszczalne w wodzie <i>water-insoluble residue (5359)</i>	klasyczne <i>classic</i>	Główne Laboratorium Chemiczne IG <i>Central Chemical Laboratory of Geological Institute</i>	Lata 60. i 70. XX w. <i>60's and 70's of XXth century</i>
Próbki punktowe halitytów <i>Point samples of halite</i>	55	Br (738)	XRF (spektrometr fluorescencyjny f-my Rigaku Denki Co., Ltd) <i>(X-ray fluorescence spectrometer of Rigaku Denki Co., Ltd)</i>	Zakład Geochemii i Chemii Analitycznej oraz Zakład Geologii Regionalnej i Badań Podstawowych Gór Świętokrzyskich IG <i>Department of Geochemistry and Analytical Chemistry and Department of Regional Geology and Basic Studies of Holy Cross Mountains (Geological Institute)</i>	1983–1984 r.
		K (447)	XRF (spektrometr fluorescencyjny f-my Rigaku Denki Co., Ltd) <i>(X-ray fluorescence spectrometer of Rigaku Denki Co., Ltd)</i>		
		Cl (499)	fotometria płomieniowa <i>flame photometry</i>		
		Na, K, Ca, Mg, Cl, SO ₄ , Br, H ₂ O (105°C), części nierozpuszczalne w wodzie <i>water-insoluble residue (50)</i>	argentometryczna wg Mohra <i>argentometric after Mohr procedure</i>		
		analiza fazowa <i>mineral composition analyse (492)</i>	klasyczne <i>classic</i>		
		zawartość anhydrytu i polihalitu <i>anhydrite and polyhalite content (469)</i>	XRD (dyfraktometr rentgenowski Geigerflex f-my Rigaku Denki Co., Ltd) <i>(Geigerflex X-ray diffractometer of Rigaku Denki Co., Ltd)</i>		
Próbki punktowe halitytów <i>Point samples of halite</i>	23	K, Mg, Ca (121)	ASA (spektrometr Solaar 939 firmy ATI Unicam) <i>(Solaar 939 spectrometer of ATI Unicam Co.)</i>	Centralne Laboratorium Chemiczne PIG <i>Central Chemical Laboratory of Polish Geological Institute</i>	2000 r.
		Br, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Zn (309)	XRF (spektrometr fluorescencyjny WD-XRF model PW 2400 firmy Philips) <i>(WD-XRF fluorescence spectrometer PW model of Philips Co.)</i>		
Substancja nierozpuszczalna w wodzie wyseparowana z halitytów <i>Insoluble-water residue separated from halite</i>	23	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)	XRF (spektrometr fluorescencyjny WD-XRF model PW 2400 firmy Philips) <i>(WD-XRF fluorescence spectrometer PW model of Philips Co.)</i>		

pie sedymentacji chlorkowej miały częstszy kontakt z otwartym basenem morskim, a które były bardziej izolowane. Zawartość bromu pozwala także odróżnić pierwotne chlorki od wtórnych — wytrąconych z solanek, które powstały z rozpuszczenia soli pierwotnych.

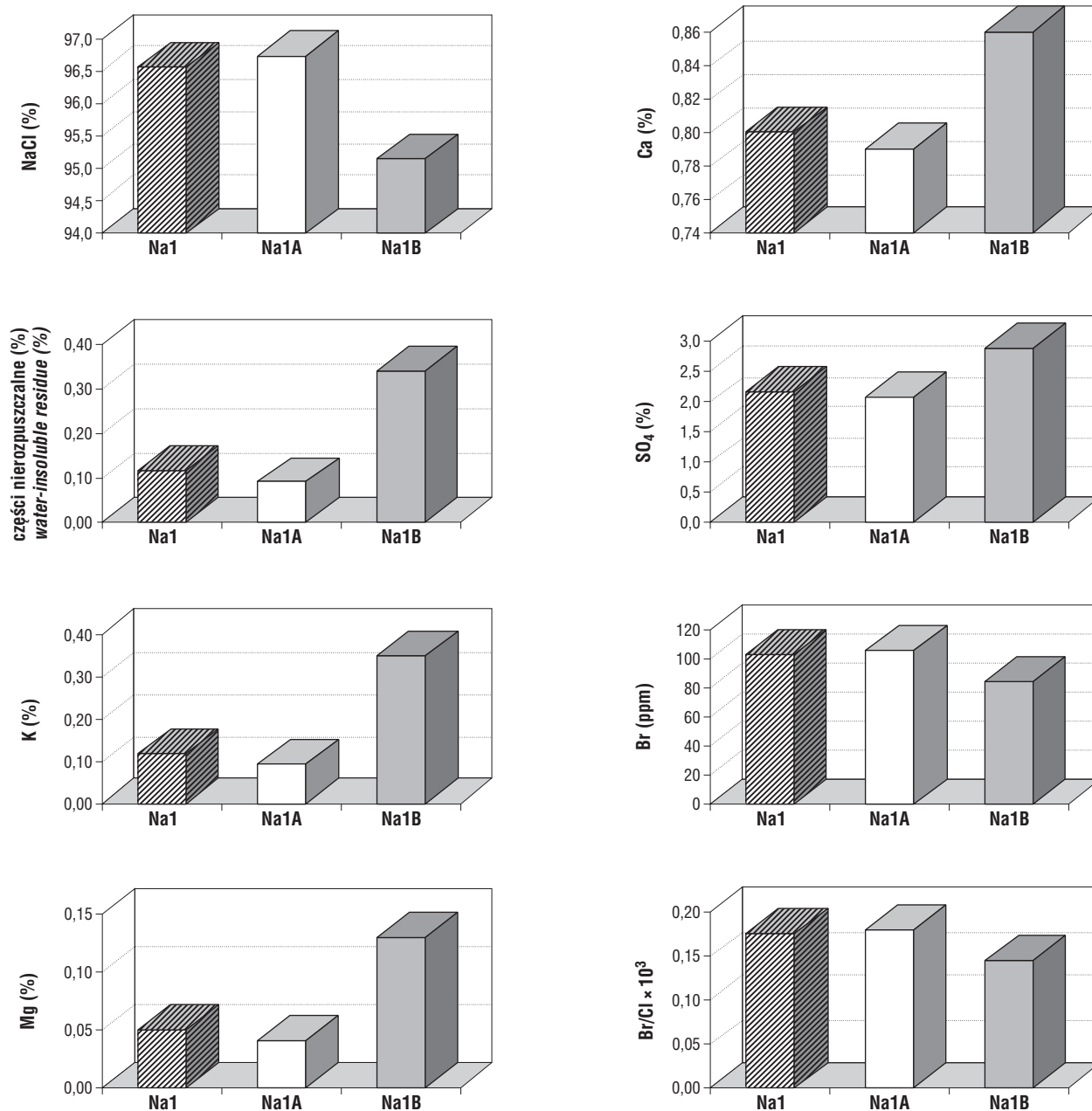
Ogólna charakterystyka składu chemicznego najstarszej soli kamiennej w rejonie Zatoki Puckiej

W celu przedstawienia ogólnej charakterystyki składu chemicznego soli najstarszych i wychwycenia głównych

różnic pomiędzy składem chemicznym obu odmian litofajalnych wykonano wykresy słupkowe ilustrujące średnią ważoną zawartość poszczególnych oznaczonych składników dla całego zbioru próbek brzdowych, zbioru próbek soli „czystych” i zbioru próbek soli „zanieczyszczonych” (ryc. 2). Średnie ważone dla całego zbioru są zbliżone do średnich ważonych dla soli Na1A, ponieważ sole „czyste” dominują w badanym materiale. Sole „czyste” odznaczają się wyższą średnią ważoną zawartością chlorku sodu (96,74%) od soli „zanieczyszczonych” (95,15%), a także wyższą średnią zawartością bromu (odpowiednio: 105 i 84 ppm). Zawartość bromu w całym zbiorze próbek brzdowych waha się w granicach 29–2175 ppm i dla zdecydowanej większości próbek oznaczone koncentracje tego pierwiastka przekraczają 40 ppm. Wyższa średnia koncen-

tracja bromu w solach „czystych” świadczy o tym, że sole te wytrącały się z solanek o wyższych stężeniach. Sole „zanieczyszczone”, w porównaniu z solami „czystymi”, odznaczają się wyższymi średnimi koncentracjami części nierozpuszczalnych (odpowiednio: 0,34 i 0,089%) i siarczanów (anhydrytu i polihalitu), o czym świadczą wyższe średnie ważone zawartości Ca (odpowiednio: 0,86 i 0,79%), K (0,348 i 0,092%), Mg (0,13 i 0,04%) i jonu siarczanowego (2,90 i 2,08%).

Na ryc. 3 zilustrowano zmienność średniej ważonej zawartości wyróżnionych składników w halitytach, w zależności od środowiska powstawania. Poszczególne słupki odpowiadają coraz płytszym środowiskom depozycji: od głębokiego basenu poprzez facje lagunowe po fację pływiczną siarczanowo-solnej. Zawartość chlorku sodu w

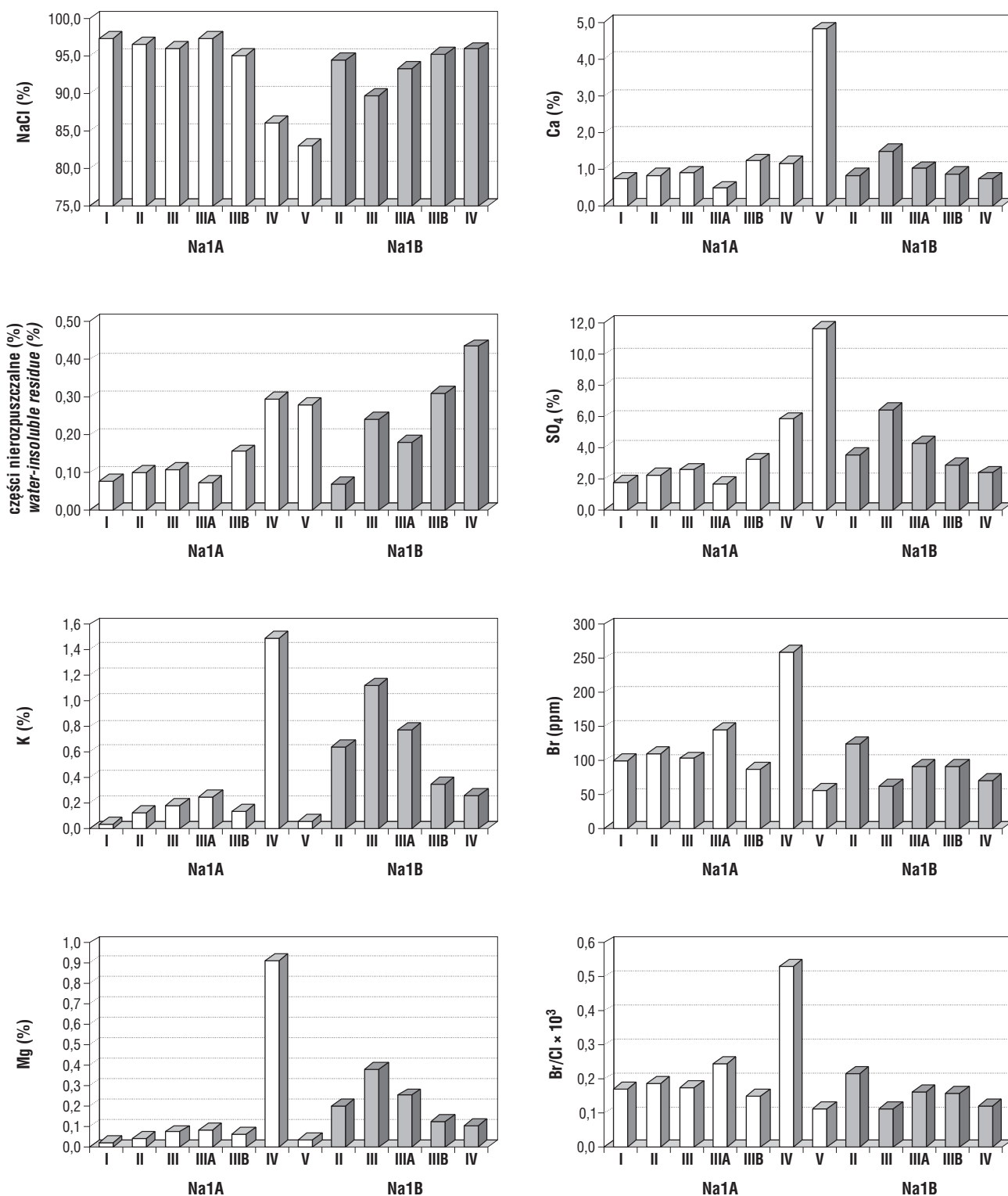


Ryc. 2. Średnia ważona zawartość NaCl, Ca, K, Mg, SO₄, Br i części nierozpuszczalnych w wodzie oraz średnia ważona wartość współczynnika bromochlorowego w najstarszej soli kamiennej (Na1) na wyniesieniu Łeby; Na1 — najstarsza sól kamienna; Na1A — najstarsza sól kamienna (sole „czyste”); Na1B — najstarsza sól kamienna (sole „zanieczyszczone”)

Fig. 2. Weighted mean of NaCl, Ca, K, Mg, SO₄, Br, and water-insoluble residue content and weighted mean of bromochlorine coefficient value in the Oldest Rock Salt (Na1) from the Łeba elevation area; Na1 — the Oldest Rock Salt; Na1A — the Oldest Rock Salt (pure halite); Na1B — the Oldest Rock Salt (clayey halite)

obróbie soli „czystych” maleje wraz ze splycaniem się środowiska; równocześnie wzrasta koncentracja siarczanu wapnia i części nierozpuszczalnych. Wzrost koncentracji tych składników był najprawdopodobniej związany z

dopływami świeżych wód i z ich transportem z terenów wynurzonych. Koncentracje K, Mg i Br na ogół rosną w kierunku płytszych facji. Najwyższą średnią ważoną tych pierwiastków (odpowiednio: 1,495, 0,91%, 259 ppm)



Ryc. 3. Średnia ważona zawartość NaCl, części nierozpuszczalnych w wodzie, Ca, SO₄, K, Mg, Br i średnia ważona wartość współczynnika bromochlorowego w poszczególnych facjach najstarszej soli kamienniej (Na1) na wyniesieniu Łęby; Na1A — najstarsza sól kamienna (sole „czyste”); Na1B — najstarsza sól kamienna (sole „zanieczyszczone”); I — głęboki otwarty basen solny; II — płytki otwarty basen solny; III — laguna solna; IIIA — głęboka laguna solna; IIIB — płytka laguna solna; IV — panew solna/salina; V — płycizna solno-siarczanowa/laguna siarczanowo-solna

Fig. 3. Weighted mean of NaCl, water-insoluble residue Ca, SO₄, K, Mg, Br content and weighted mean of bromochlorine coefficient value in the facies of the Oldest Rock Salt (Na1) from Łęba elevation; Na1 — the Oldest Rock Salt; Na1A — the Oldest Rock Salt (pure halite); Na1B — the Oldest Rock Salt (clayey halite); I — open deep salt basin facies; II — open shallow salt basin facies; III — salt lagoon facies; IIIA — deep salt lagoon facies; IIIB — shallow salt lagoon facies; IV — salt pan/salina; V — sulphate-salt lagoon facies

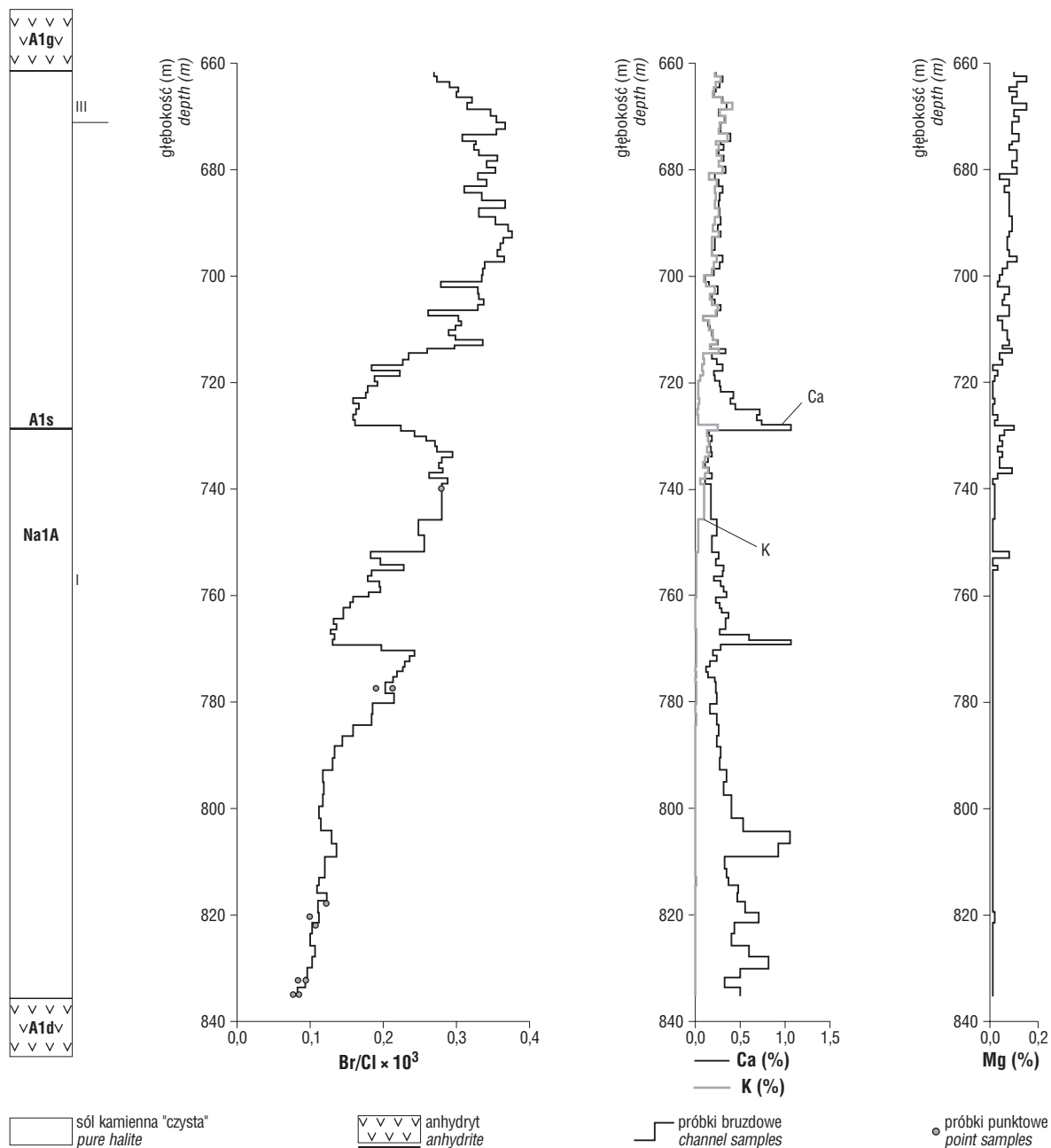
wyróżniają się sole powstałe w środowisku panwi solnej, co świadczy o wysokich stężeniach macierzystych roztworów w tym środowisku i o obecności w solach kamiennych soli potasowo-magnezowych (zarówno polihalitu jak i chlorków). Obszary te musiały być okresowo w znacznym stopniu izolowane od dopływów świeżych wód rozcieńczających macierzyste solanki. Facja płycizny siarczano-solnej wyróżnia się najniższą średnią zawartością NaCl, najwyższą średnią zawartością Ca i SO₄, najniższą średnią koncentracją Br i niskimi średnimi koncentracjami K i Mg. Utwory te, zbudowane naprzemiennie z warstw siarczianu wapnia i halitu, sedymentowały prawdopodobnie w warunkach niskich stężeń, oscylujących wokół punktu nasycenia dla halitu (Tomassi-Morawiec, 2001).

W solach litofacji Na1B średnia zawartość NaCl nieznacznie rośnie w kierunku środowisk coraz płytszych.

Wyraźnie wzrasta też zawartość materiału terygenicznego wskazując na coraz silniejsze oddziaływanie ładu. Zmniejszające się na ogół koncentracje K, Mg, Br, Ca i SO₄ w miarę spłykania się środowiska wskazują na coraz niższe stężenia macierzystych roztworów oraz na coraz mniejszą domieszkę polihalitu w facjach bardziej płytkowodnych.

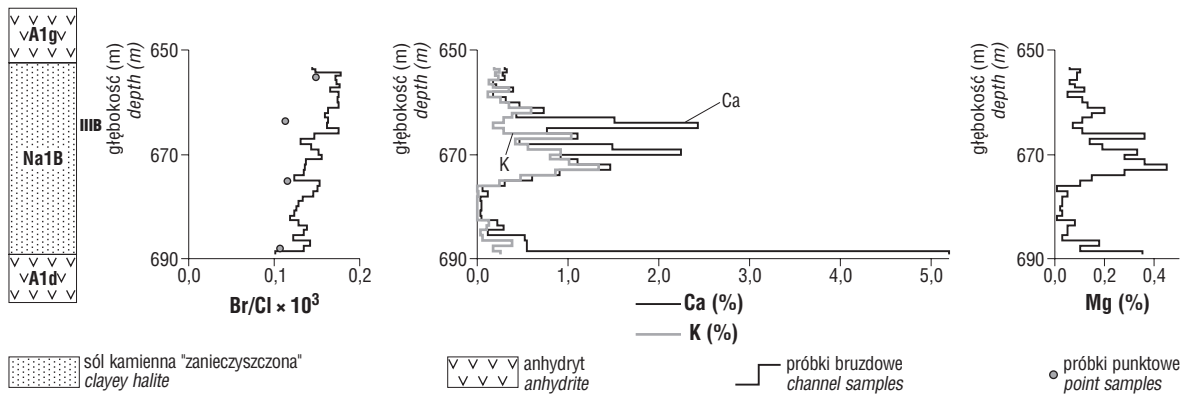
Rozkład zawartości pierwiastków chemicznych w profilach Na1 z poszczególnych otworów wiertniczych

W celu prześledzenia zmian warunków zasolenia w zbiorniku sedymentacyjnym, dla serii solnych z wszystkich zbadanych otworów wiertniczych, sporządzono wykresy zmienności zawartości bromu w profilach pionowych za pomocą współczynnika bromochlorowego. Dla serii solnych, które miały archiwalne wyniki badań próbek



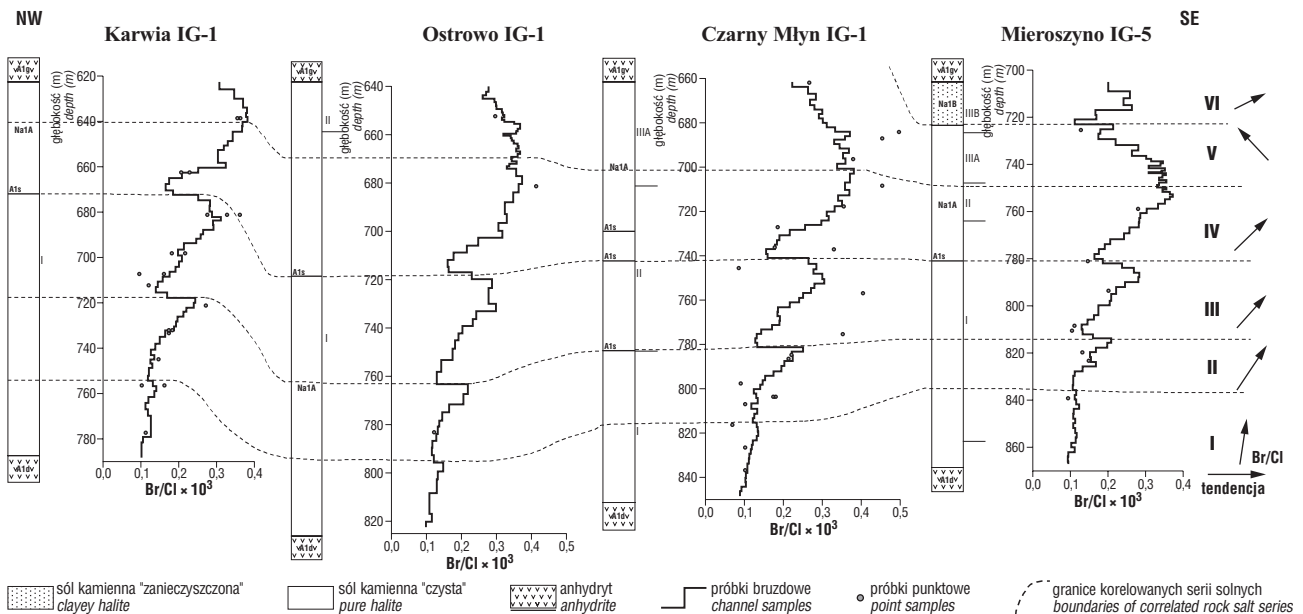
Ryc. 4. Rozkład zawartości bromu, wapnia, potasu i magnezu w profilu formacji najstarszej soli kamienniej w otworze wiertniczym Czarny Młyn IG-2; A1g — anhydryt górny; Na1A — najstarsza sól kamienna „czysta”; A1s — anhydryt śródsolny; A1d — anhydryt dolny; I — facja głębokiego otwartego basenu solnego; III — facja laguny solnej;

Fig. 4. Distribution of bromine, calcium, potassium and magnesium content in the Oldest Rock Salt in the borehole Czarny Młyn IG-2; A1g — Upper Anhydrite; Na1A — the Oldest Rock Salt (pure halite); A1s — intrasalt anhydrite; A1d — Lower Anhydrite; I — open deep salt basin facies; III — salt lagoon facies



Ryc. 5. Rozkład zawartości bromu, wapnia, potasu i magnezu w profilu formacji najstarszej soli kamiennej w otworze wiertniczym Sławoszyńko ONZ-1; A1g — anhydryt górny; Na1B — najstarsza sól kamienna „zanieczyszczona”; A1d — anhydryt dolny; IIIB — facja płytkiej laguny solnej

Fig. 5. Distribution of bromine, calcium, potassium, and magnesium content in the Oldest Rock Salt in the borehole Sławoszyńko ONZ-1; A1g — Upper Anhydrite; Na1B — the Oldest Rock Salt (clayey halite); A1d — Lower Anhydrite; IIIB — shallow salt lagoon facies



Ryc. 6. Korelacje serii solnych w obrębie basenu Jastrzębiej Góry na podstawie rozkładu współczynnika bromochlorowego w profilach wiertniczych; A1g — anhydryt górny; Na1B — najstarsza sól kamienna „zanieczyszczona”; Na1A — najstarsza sól kamienna „czysta”; A1s — anhydryt śródsolny; A1d — anhydryt dolny; I — facja głębokiego otwartego basenu solnego, II — facja płytkiego otwartego basenu solnego, IIIA — facja głębokiej laguny solnej, IIIB — facja płytkiej laguny solnej

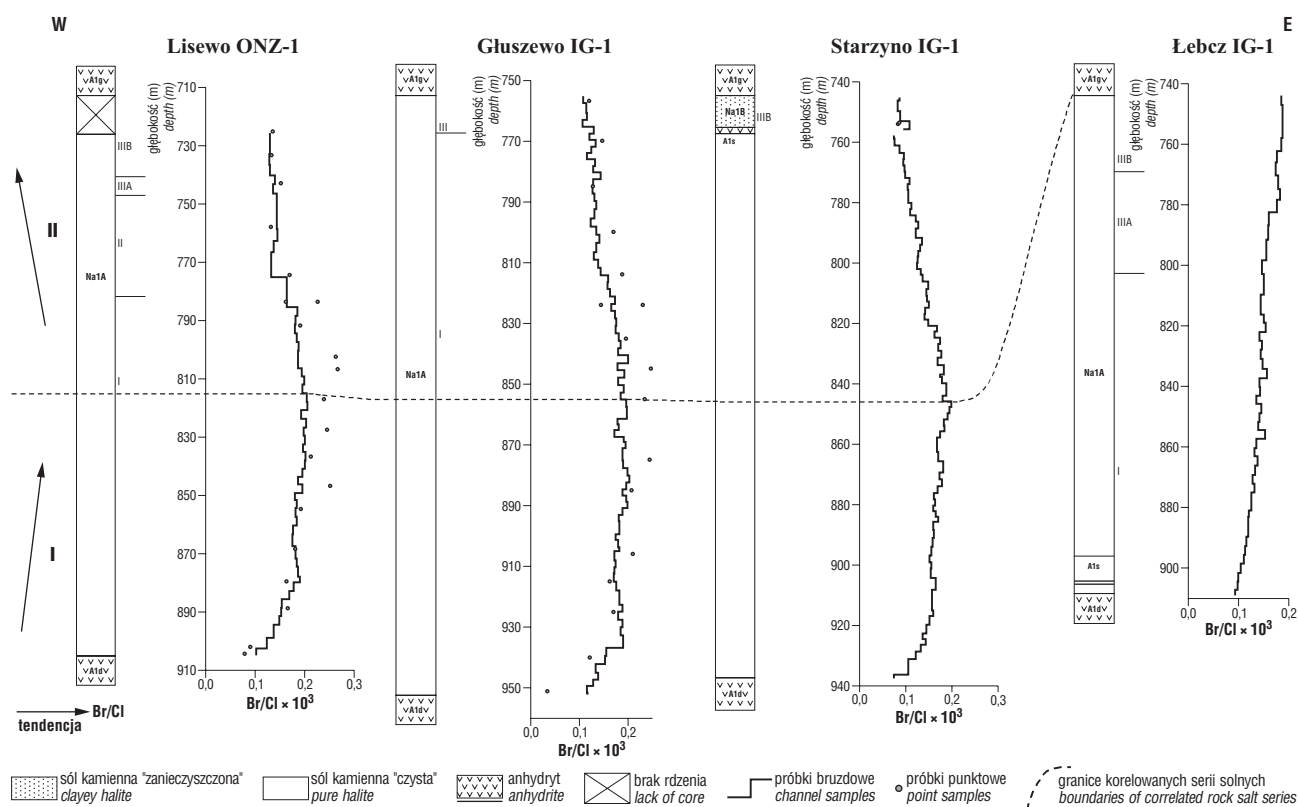
Fig. 6. Correlation of the rock salt series in the Jastrzębia Góra basin on the base of Br/Cl coefficient distribution in core profiles; A1g — Upper Anhydrite; Na1B — the Oldest Rock Salt (clayey halite); Na1A — the Oldest Rock Salt (pure halite); A1s — intrasalt anhydrite; A1d — Lower Anhydrite; I — open deep salt basin facies; II — open shallow salt basin facies, IIIA — deep salt lagoon facies, IIIB — shallow salt lagoon facies

brzdowych, wykonano także podobne wykresy ilustrujące zmienność zawartości Ca, K i Mg. Na wykresy ilustrujące rozkład współczynnika Br/Cl naniesiono wartości współczynników bromochlorowych dla próbek punktowych.

Obszary basenowe. Serie solne związane z obszarami tzw. basenów są wykształcone głównie w litofacji soli „czystych” i przez większą część okresu sedymentacji tworzyły się w warunkach basenowych. Stropowe odcinki kompleksu Na1A powstały w środowiskach płytkowodnych. Profile z obszarów basenowych reprezentują w miarę pełny zapis sedymentacji utworów chlorkowych i dlatego są najlepszym materiałem dla analizy zmian zasolenia wód w obrębie danego basenu.

Profile bromochlorowe serii solnych z różnych obszarów basenowych różnią się między sobą. Otwór Czarny

Młyn IG-2 reprezentuje basen Jastrzębiej Góry (ryc. 4). Hality występujące w samym spągu charakteryzują się wartościami współczynnika bliskimi 0,1, a więc właściwymi dla pierwszych halitów wytrącających się z wody morskiej w wyniku ewaporacji. Ku stropowi serii obserwuje się stopniowy wzrost wartości współczynnika świadczący o powolnym wzroście stężeń solanek w basenie. Dwa wyraźne spadki wartości współczynnika bromochlorowego w profilu świadczą o tym, że okresy wzrostu stężeń były dwukrotnie przerywane dopływami świeżej wody morskiej, które rozcieńczały macierzyste solanki. Dość powszechna w profilach z tego obszaru obecność cienkich przewarstwień anhydrytowych wskazuje na powrót do sedymentacji siarczanowej w wyniku rozcieńczenia macierzystych solanek. Po każdym rozcieńczeniu następował okres stopniowej koncentracji solanek, spowodowany



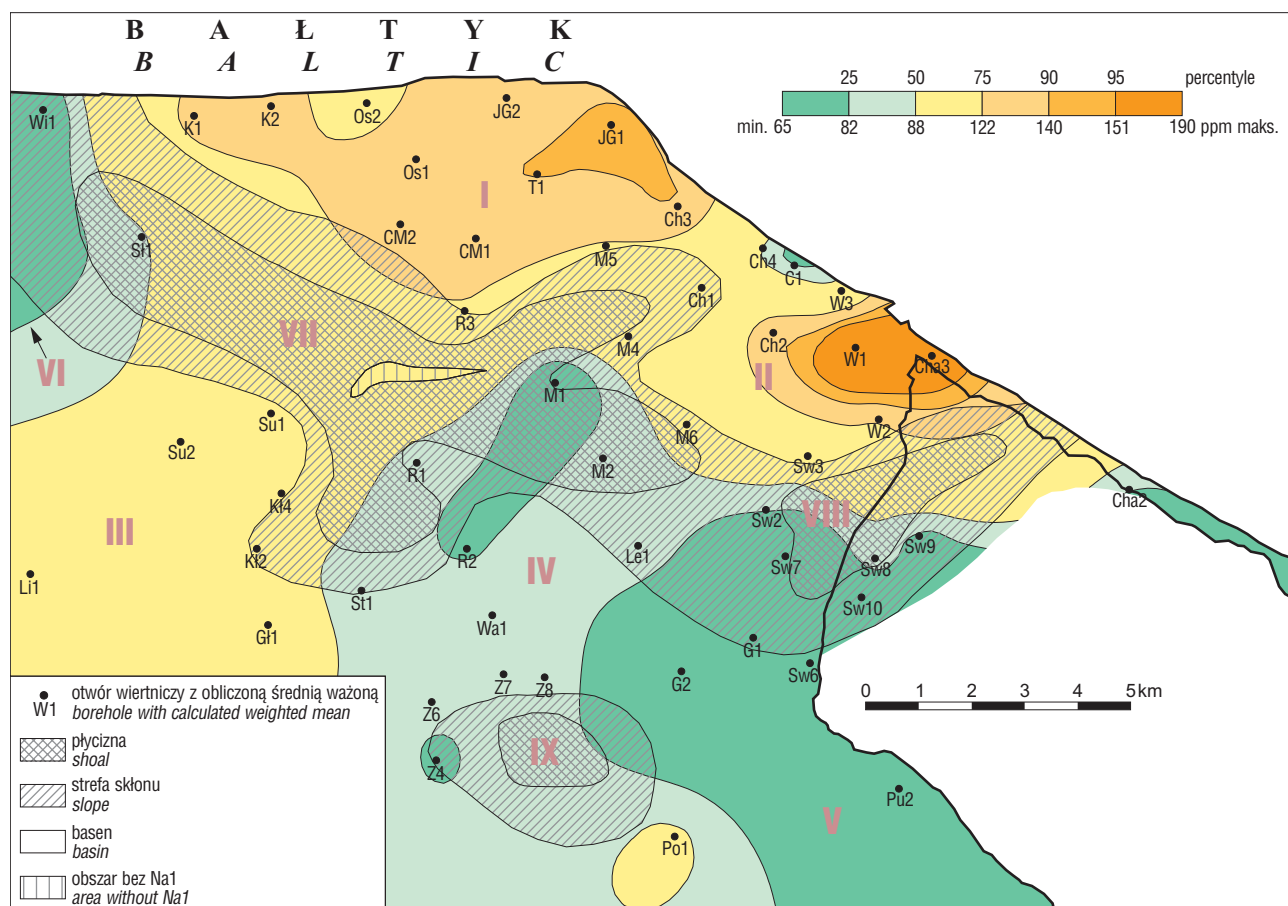
Ryc. 7. Korelacje serii solnych w obrębie basenu Lisewa na podstawie rozkładu współczynnika bromochlorowego w profilach wiertniczych; A1g — anhydryt górny; Na1B — najstarsza sól kamienna „zanieczyszczona”; Na1A — najstarsza sól kamienna „czysta”; A1s — anhydryt śródsolny; A1d — anhydryt dolny; I — facja głębokiego otwartego basenu solnego, II — facja płytkiego otwartego basenu solnego, III — facja laguny solnej; IIIA — facja głębokiej laguny solnej, IIIB — facja płytkiej laguny solnej

Fig. 7. Correlation of the rock salt series in the Lisewo basin on the base of Br/Cl coefficient value distribution in core profiles; A1g — Upper Anhydrite; Na1B — the Oldest Rock Salt (clayey halite); Na1A — the Oldest Rock Salt (pure halite); A1s — intrasalt anhydrite; A1d — Lower Anhydrite; I — open deep salt basin facies; II — open shallow salt basin facies, III — salt lagoon facies; IIIA — deep salt lagoon facies, IIIB — shallow salt lagoon facies

zapewne przejściową izolacją zbiornika od pozostałej części basenu. Najwyższe stężenia solanki osiągnęły pod koniec sedimentacji serii solnej — współczynniki bromochlorowe są bliskie 0,4. Sam stropowy odcinek profilu bromochlorowego świadczy jednak o stopniowym obniżaniu się stężeń macierzystych roztworów u schyłku okresu depozycji osadów chlorkowych, prawdopodobnie na skutek dopływów świeżych wód morskich do zbiornika i rozcieńczenia macierzystych solanek. Wartości współczynników bromochlorowych próbek punktowych są bliskie wartościom współczynników próbek bruzdowych. Rozkład zawartości Ca wskazuje, które odcinki serii solnej są wzbogacone w anhydryt lub polihalit. Wraz ze wzrostem zawartości Br maleje zawartość Ca (a więc siarczanu wapnia). Najwięcej anhydrytu towarzyszy halitom, które wytrącały się na początku kolejnych cykli sedimentacyjnych. Zawartość K i Mg zarówno w serii solnej z tego wiercenia, jak i w halitytach z innych otworów wiertniczych, zmienia się w podobny sposób od spągu do stropu ogniwa Na1. Od spągu do połowy serii koncentracje te są bardzo niskie, na granicy lub poniżej granicy oznaczalności. Ponieważ stosunek stechiometryczny Ca/K we wzorze polihalitu wynosi 1,03, można przyjąć, że w odcinkach serii solnych, gdzie krzywe rozkładu Ca i K prawie pokrywają się, obok halitu występuje tylko polihalit. Tam, gdzie krzywe te rozchodzą się — występuje tylko anhydryt lub anhydryt i polihalit. Rentgenowskie analizy fazowe wykonane dla wybranych próbek z niektórych wierceń potwierdzają obecność polihalitu w stropowych odcinkach serii solnych.

Wyższe stężenia solanek zostały osiągnięte w basenie Władysławowa. Współczynniki bromochlorowe w odcinkach stropowych serii solnych z kilku otworów przekroczyły 0,4 (max. 5,24 w utworach chlorkowych z otworu Władysławowo IG-1). W stropowej części serii solnej z otworu Władysławowo IG-1 stwierdzono także maksymalne koncentracje potasu i magnezu (odpowiednio: 9,4 i 8,18%). Tak wysokie wartości współczynników bromochlorowych oraz podwyższone koncentracje K i Mg świadczą o tym, że brom w badanych utworach występuje nie tylko w halitach, ale także w innych chlorkach. W strefach odznaczających się najwyższymi wartościami współczynnika bromochlorowego w otworach Władysławowo IG-1, Władysławowo IG-2, Chałupy IG-3 i Chłapowo IG-2 stwierdzono występowanie chlorkowych soli potasowo-magnezowych i siarczanów magnezu. Stępniewski (1970, 1973) w halitytach z wierceń Władysławowo IG-1, Władysławowo IG-2 i Chłapowo IG-2 zidentyfikował takie minerały jak: kizeryt, heksahydryt, epsomit, leonardyt, sylwin i karnalit, autorka zaś w próbkach z otworu Władysławowo IG-1 zarejestrowała, obok halitu, polihalit, kizeryt, heksahydryt, epsomit i sylwin. Najwyższe stężenia solanek zostały osiągnięte w środowiskach płytkowodnych — lagunach i salinach.

Profile bromochlorowe serii solnych z innych obszarów basenowych wskazują, że macierzyste roztwory tych utworów nigdy nie osiągnęły tak wysokich stężeń, jak solanki w basenach Jastrzębiej Góry i Władysławowa, i że stężenia te były dość wyrównane przez cały okres depozycji soli najstarszych. Osady chlorkowe z obszarów base-



Ryc. 8. Rozkład średniej ważonej zawartości bromu w najstarszej soli kamiennej (Na1) z rejonu Zatoki Puckiej; I — basen Jastrzębiej Góry; II — basen Władysławowa; III — basen Lisewa; IV — basen Werblini; V — basen Pucka–Jastarni; VI — basen Dębek; VII — płycizna Sławoszyńka–Mieroszyna; VIII — płycizna Swarzewa; IX — płycizna Zdrady

Fig. 8. Distribution of the weighted mean of bromine content in the Oldest Rock Salt in the Puck Bay region; 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

nów: Dębek, Lisewa, Werblini i Pucka–Jastarni tworzyły się w strefach kontaktujących się z otwartym zbiornikiem morskim. Stałe dopływy świeżych wód morskich, a także być może odpływy gęstszych solanek, równoważyły zmiany stężeń roztworów spowodowane ewaporacją. W większości przebadanych profili solnych zlokalizowanych w basenach: Dębek, Lisewa i Werblini nie stwierdzono obecności polihalitu.

Obszary płycizn. Osady chlorkowe, które utworzyły się na obszarach „płycizn”, charakteryzują się zredukowanymi miąższościami i dużym udziałem litofacji Na1B. Niejednokrotnie wykształcone są wyłącznie jako sole „zanieczyszczone”, zdeponowane w płytkich lagunach lub panwiach solnych. Profile solne z obszarów płycizn odpowiadają pewnym epizodom sedymentacji, rozdzielanym okresami erozji i okresami braku sedymentacji, toteż trudno je skorelować z konkretnymi odcinkami profili z obszarów basenowych. Profile bromochlorowe serii solnych z obszarów płycizn i otaczających je skłónów są zazwyczaj dość monotonne (ryc. 5). Wartości współczynników bromochlorowych dla próbek bruzdowych i punktowych są niezbyt wysokie, zazwyczaj mieszczą się w granicach 0,1–0,2. Stężenia macierzystych solanek były raczej niskie i ulegały niewielkim wahaniom, co świadczyłoby o istnieniu równowagi między dopływami świeżych wód morskich a efektywnością procesu ewaporacji i odpływami

gęstszych solanek. W utworach solnych z obszarów płycizn polihalit występuje zazwyczaj w całym profilu serii solnej, w osadach zdeponowanych na skłónach — tylko w części stropowej. Najwyższe domieszki rozproszonego polihalitu zaobserwowano w próbkach bruzdowych reprezentujących serie solne zdeponowane na skłónie wokół płycizny Swarzewa.

Korelacje geochemiczne

Krzywe rozkładu zawartości bromu w profilach serii solnych z określonego obszaru sedymentacji są niejednokrotnie bardzo podobne do siebie. Na ryc. 6 zestawiono profile bromochlorowe kilku otworów wiertniczych z obszaru basenu Jastrzębiej Góry. Tak duże podobieństwo profili sugeruje możliwość korelowania utworów, które charakteryzują się zbliżoną zmiennością zawartości bromu (lub wartości współczynnika bromochlorowego). Ponieważ pod koniec sedymentacji Na1 w rejonie Zatoki Puckiej basen uległ całkowitemu wypełnieniu osadami, dla uproszczenia korelacji jako poziom odniesienia przyjęto granicę Na1/A1g. W obrębie sukcesji solnej z obszaru basenu Jastrzębiej Góry można wyróżnić 5 kompleksów solnych dających się korelować we wszystkich otworach. Korelowane utwory wytrącały się z solanek, których stężenia ulegały bardzo podobnym zmianom w określonym przedziale

czasowym. Cztery kolejne cykle depozycyjne (I–IV) charakteryzują się wzrostem stężeń macierzystych solanek, a V — stopniowym jego spadkiem. Cykl VI zarejestrowany jest tylko w stropowej części serii solnej z otworu Mieroszyno IG–5 i odznacza się szybkim wzrostem stężeń macierzystych roztworów.

Na ryc. 7 przedstawiono zestawienie profili bromochlorowych czterech otworów z basenu Lisewa. W utworach solnych, położonych na obszarze tego basenu, wyróżniono dwa główne cykle depozycyjne. Cykl I — obserwowany we wszystkich otworach — odznacza się bardzo powolnym wzrostem wartości współczynnika bromochlorowego, świadczącym o stopniowym wzroście stężenia macierzystych solanek. Halityty cyklu II charakteryzują się stopniowym spadkiem wartości współczynnika bromochlorowego — najprawdopodobniej wytrącały się z roztworów systematycznie rozcieńczanych dopływami świeżych wód morskich. W serii solnej otworu Łebcz IG–1, położonego w strefie skłonu między dwiema płylinami, nie występują sole cyklu II, gdyż zapewne dopływy rozcieńczające macierzyste roztwory tam nie docierały. Granice cykli nie pokrywają się z wyróżnionymi granicami facjalnymi, gdyż zawartość bromu w utworach chlorkowych jest znacznie czulszym wskaźnikiem zmian zasolenia macierzystych solanek niż wykształcenie strukturalne tych utworów.

Mapy geochemiczne

Dla zilustrowania regionalnej zmienności stężeń w zbiorniku ewaporacyjnym sporządzono mapę rozkładu średniej ważonej zawartości bromu w soli najstarszej w rejonie Zatoki Puckiej (ryc. 8). Mapa potwierdza sformułowany wcześniej przez autorkę wniosek, że najwyższe średnie stężenia solanek panowały w basenach Jastrzębiej Góry i Władysławowa. Świadczy to o tym, że baseny te stanowiły dość izolowaną część zbiornika. Bariera, która oddzielała częściowo oba baseny od zasadniczego zbiornika, był prawdopodobnie grzbiet utworzony przez ciąg płylin Sławoszynka–Mieroszyna i Swarzewa. W basenach Lisewa, Werblinii i Pucka–Jastarni rozciągających się na południe od pasa płylin Sławoszynka–Mieroszyna i na obszarach płylin średnie stężenia były znacznie niższe.

Wnioski

1. Koncentracje bromu w próbkach oraz wartości współczynników bromochlorowych świadczą o tym, że najstarsza sól kamienna w rejonie Zatoki Puckiej jest formacją pierwotną, powstała w procesie ewaporacji wód morskich.

2. Odmiany litofacjalne Na1A i Na1B różnią się składem chemicznym i mineralnym. Sole „czyste” odznaczają się wyższą średnią zawartością NaCl i wyższą średnią koncentracją bromu od soli „zanieczyszczonych”. Sole „zanieczyszczone” charakteryzują się wyższymi średnimi koncentracjami Ca, K, Mg i części nierozpuszczalnych w wodzie, a więc większym udziałem siarczanów i materiału pochodzenia lądowego.

3. Profile bromochlorowe otworów pochodzących z tego samego obszaru sedimentacyjnego są niejednokrotnie bardzo podobne do siebie. Na podstawie zmienności wartości współczynnika bromochlorowego (lub bezpośrednio zawartości bromu) można korelować ze sobą utwory, które powstały w tych samych warunkach — wytrącały

się z solanek o podobnej tendencji zmian stężenia i były zapewne równowiekowe.

4. Stwierdzono wyraźne związki pomiędzy składem chemicznym soli kamiennych a środowiskiem sedimentacji. Najwyższe stężenia macierzystych solanek Na1 zostały osiągnięte w lagunach i panwiach solnych, które rozwinęły się na terenie dawnych basenów Jastrzębiej Góry i Władysławowa, co świadczy o dość silnej izolacji tego obszaru pod koniec sedimentacji Na1. Obszary pozostałych basenów i płylin były strefami stałej wymiany wód.

Praca przedstawia główne tezy rozprawy doktorskiej wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. T. Peryta, któremu autorka pragnie złożyć gorące podziękowania za opiekę merytoryczną i pomoc w czasie wykonywania pracy. Autorka dziękuje też dr G. Czapowskiemu za udostępnienie materiałów oraz cenne uwagi i dyskusje, które pomogły nadać ostateczny kształt pracy, a także recenzentom: prof. dr hab. A. Langier-Kuźniarowej, prof. dr hab. inż. A. Garlickiemu i dr hab. V. Kovalevychowi za ich wnikliwe opinie i uwagi na temat pracy.

Literatura

- CZAPOWSKI G. 1983 — Zagadnienia sedimentacji soli kamiennej cyklotemu PZ1 na wschodnim skłonie wyniesienia Łeby. *Prz. Geol.*, 31: 272–294.
- CZAPOWSKI G. 1987 — Sedimentary facies in the Oldest Rock Salt (Na1) of the Leba elevation (northern Poland). *Lecture Notes of Earth Sciences*, 10: 207–224. Springer Verlag.
- CZAPOWSKI G. 1998 — Geneza najstarszej soli kamiennej cechsztynu w rejonie Zatoki Puckiej (Studium sedimentologiczne). *CAG Państw. Inst. Geol.*, 696/99.
- HOLSER W. T. 1966 — Bromide geochemistry of salt rocks. [W:] *Second Symposium on Salt*, 1: 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.*, 3: 307–319.
- HOLSER W. T. 1979 — Rotliegend Evaporites, Lower Permian of Northwestern Europe. *Geochemical confirmation of the Non-Marine Origin. Erdöl. Kohle, Erdgas, Petroch.*, 32: 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. *N. J. Miner. Mh.*, 6: 267–276.
- PERYT T. M. 1994 — The anatomy of a sulphate platform and adjacent basin system in the Leba sub-basin of the Lower Werra Anhydrite (Zechstein, Upper Permian), northern Poland. *Sedimentology*, 41: 83–113.
- PERYT T. M., CZAPOWSKI G. & GAŚIEWICZ A. 1992 — Facje i paleogeografia cechsztynu zachodniej części syneklizy perybałtyckiej. *Prz. Geol.*, 40: 223–233.
- PERYT T. M. & KOVALEVICH V. M. 1996 — Origin of anhydrite pseudomorphs after gypsum crystals in the Oldest Halite (Werra, Upper Permian, Northern Poland). *Zb. Geol. Paläont. Teil 1, H 1/2*: 337–356.
- STĘPNIEWSKI M. 1970 — Badania geochemiczne cechsztyńskiej serii solnej Polski północnej. *CAG Państw. Inst. Geol.*, 2925/69
- STĘPNIEWSKI M. 1973 — Niektóre pierwiastki śladowe w cechsztyńskich minerałach solnych z rejonu Zatoki Puckiej. *Biul. IG*, 272: 7–68.
- TOMASSI-MORAWIEC H. 1990 — Geochemia bromu w utworach najstarszej soli kamiennej w rejonie Zatoki Puckiej. *Biul. IG*, 364: 31–59.
- TOMASSI-MORAWIEC H. 2001 — Brom i stront w najstarszej soli kamiennej (Na1) na wyniesieniu Łeby (na przykładzie otworu wiertniczego Orle ONZ–1). *Prz. Geol.*, 49: 384–388.
- TOMASSI-MORAWIEC H. 2002 — Charakterystyka geochemiczna najstarszej soli kamiennej w rejonie Zatoki Puckiej. *CAG Państw. Inst. Geol.*, 976/2003.
- WALASZKO M. G. 1956 — Geochemia broma w prociesach galogenicznych i ispolzowania soderżania broma w kaczestwie geneticzeskowo i poiskowo kriterija. *Geochemija*, 6: 33–48.
- WERNER Z. 1972 — Złoża soli potasowych w rejonie Zatoki Puckiej. *Przew. 54 Zjazdu PTG, Cetniewo*, 37–46.
- WILGUS C. K. & HOLSER W. T., 1984 — Marine and Nonmarine Salts of Western Interior, United States. *AAPG*, 68: 765–767.