

Brom i stront w najstarszej soli kamiennej (Na1) na wyniesieniu Łeby (na przykładzie otworu wiertniczego Orle ONZ-1)

Hanna Tomassi-Morawiec*

Zawartość bromu w najstarszej soli kamiennej (Na1) w otworze Orle ONZ-1 z reguły przekracza 40 ppm i wskazuje, że sole te powstały w wyniku ewaporacji wód morskich. Nieliczne próbki o niższej koncentracji bromu (około 30 ppm) mogą stanowić mieszaninę soli pierwotnych i wtórnych. Badane utwory powstały w płytkiej strefie zbiornika ewaporatowego w facjach lagunowych. Macierzyste stężenia solanek były niskie i podlegały niewielkim wahaniom. Podwyższone koncentracje strontu w halitytach w porównaniu z utworami solnymi z innych otworów wiertniczych są związane głównie z dużą domieszką siarczanu wapnia w soli kamiennej. Wysoki stosunek zawartości strontu do zawartości wapnia w niektórych próbkach wskazuje na dostawy tego pierwiastka z obszarów urzonych.

Słowa kluczowe: sól kamienna, brom, stront, wyniesienie Łeby

Hanna Tomassi-Morawiec — **Concentrations of bromine and strontium in the Oldest Rock Salt (Na1) from the Łeba elevation (exemplified by Orle ONZ-1 borehole profile, northern Poland).** Prz. Geol., 49: 384–388.

Summary. The content of bromine in the Zechstein Oldest Rock Salt (Na1) from borehole Orle ONZ-1 usually exceeds 40 ppm, which indicates that rock salts were formed as a result of sea water evaporation. Samples showing a smaller content of bromine (about 30 ppm) are probably a mixture of primary and secondary salts. The studied rock salts were deposited within a shallow zone of the evaporative basin developed in lagoon facies. Original concentrations of brine were low and did not vary considerably. The strontium levels in halitites are higher than those in salt series derived from other boreholes and they are linked to a high admixture of calcium sulfate. The high Sr/Ca ratios in some samples suggest that strontium was delivered to brines from emerged areas.

Key words: rock salt, bromine, strontium, Łeba elevation

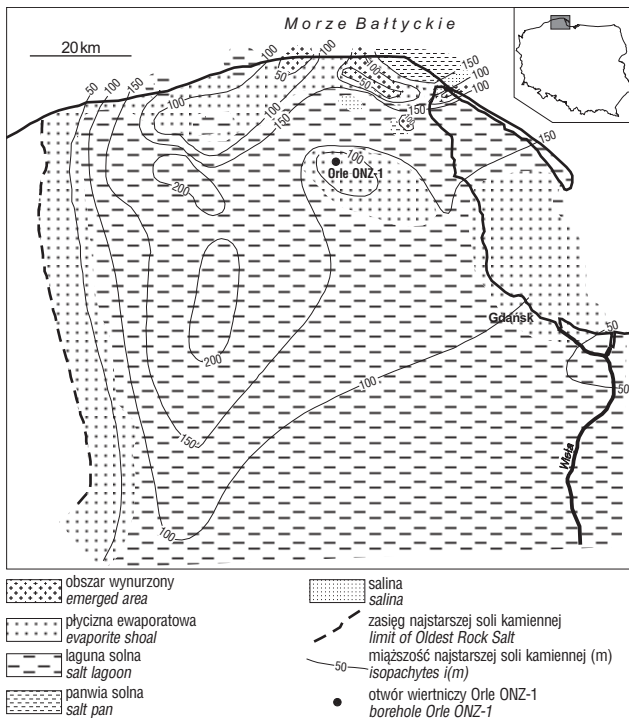
Morski basen cechsztyński, w którym powstawały utwory ewaporatowe zajmował znaczną część Europy Zachodniej i Środkowej. Formacja najstarszej soli kamiennej (Na1) stanowi jedno z ogniw utworów ewaporatowych najstarszego cyklotemu PZ1 (werra). W rejonie Zatoki Puckiej najstarsza sól kamienna powstała w zróżnicowanej facjalnie, peryferycznej części polskiego basenu cechsztyńskiego (Peryt i in., 1992). Rejon ten cechuje unikalny w skali całego polskiego basenu cechsztyńskiego występowania soli kamiennej, wyrażający się brakiem większych zaburzeń tektonicznych i niewielkimi miąższościami nadkładu. Bardzo duża liczba rdzeniowanych otworów wiertniczych (ok. 100), zlokalizowanych w rejonie Zatoki Puckiej i rozpoznających cechsztyń, sprawia, że

obszar ten jest wdzięcznym obiektem badań dla sedimentologów i geochemików.

Najstarsza sól kamienna w rejonie Zatoki Puckiej jest formacją, na bazie której po raz pierwszy na obszarze Polski zostały zdefiniowane pojęcia facji solnych, przedstawiono ich charakterystykę strukturalno-teksturalną i przypisano im określone środowiska powstawania (Czapowski, 1983, 1987, 1998). Formacja ta na badanym obszarze tworzy kompleks utworów o grubości od kilku metrów do ponad 200 m i jest wykształcona głównie w postaci halitytów z mniej lub bardziej regularnymi przewarstwieniami anhidrytów lub rzadziej — polihalitytów anhidrytowych i polihalitytów. W oparciu o udział domieszek wyróżniono w obrębie formacji najstarszej soli kamiennej dwie odmiany litologiczne („litofacje”):

□ litofacja Na1A — sól kamienna „czysta”, zawierająca w różnej formie anhidryt i polihalit, ale pozbawiona domieszki materiału terygenicznego;

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



Ryc. 1. Mapa paleofacjalna schyłku sedimentacji najstarszej soli kamiennej w zachodniej części syneklizy perybałtyckiej (wg Peryta i in., 1992)

Fig. 1. Paleofacies map at the deposition turn of the Oldest Rock Salt in the western part of the Baltic syncline (after Peryt et al., 1992)

□ litofacja Na1B — sól „zanieczyszczona” lub „zailo-na”, cechująca się większą domieszką siarczanów oraz występowaniem substancji ilastej.

W 2000 r. wykonano badania geochemiczne najstarszej soli kamiennej w rejonie Zatoki Puckiej, uzupełniające w

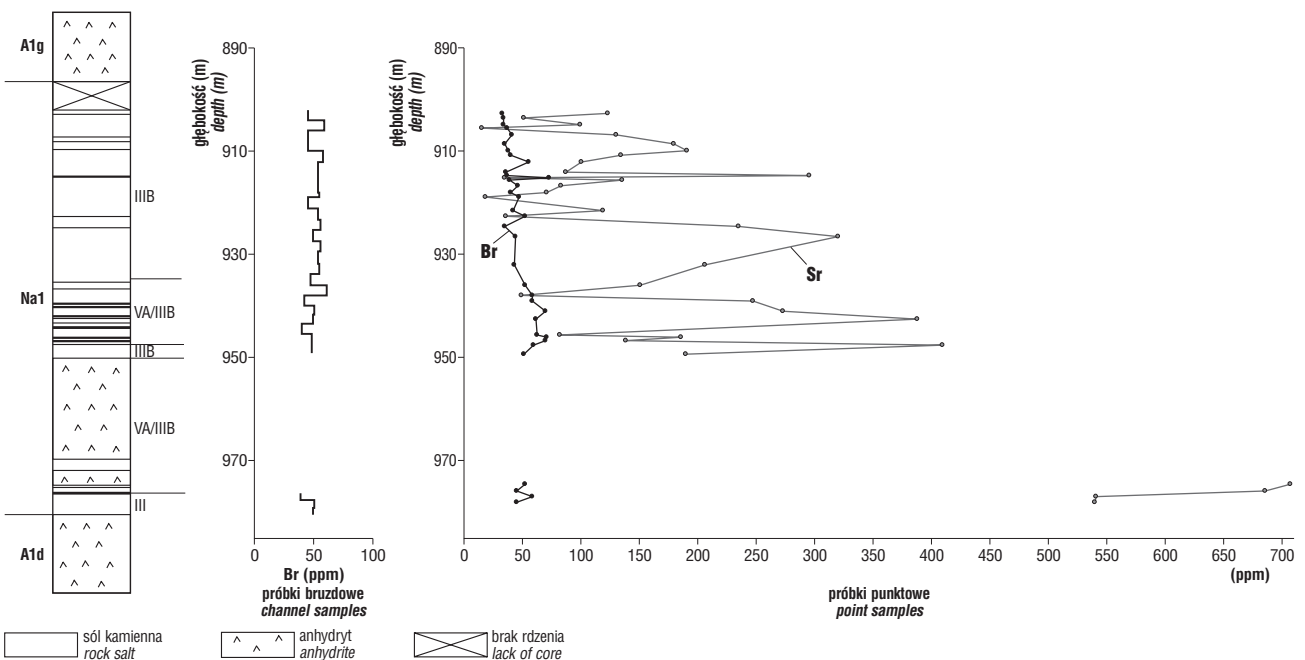
stosunku do badań prowadzonych w latach wcześniejszych (Stępniewski, 1970, 1973; Czapowski & Tomassi-Morawiec, 1985; Tomassi-Morawiec, 1983, 1990). W niniejszej pracy przedstawiono charakterystykę geochemiczną serii solnej z wybranego otworu Orle ONZ-1 (ryc. 1).

Facje solne

Rozkład facji solnych w okresie depozycji ogniwa Na1 był ściśle powiązany z morfologią zbiornika salinarnego. Zróznicowanie głębokościowe basenu ewaporacyjnego z okresu sedimentacji anhydrytu dolnego kontynuowało się w czasie rozwoju facji chlorkowej, a depozycja najstarszej soli kamiennej miała charakter „wypełnieniowy” (Czapowski, 1998). W miarę wypełniania się basenu salinarnego osadami chlorkowymi następowało stopniowe niwelowanie różnic morfologii dna i generalne spływanie zbiornika. Obszary basenów zamieniły się w laguny lub panwie solne. Większe oddziaływanie ładunku zaznaczyło się zwiększoną dostawą materiału terygenicznego, wpływając na powstanie litofacji Na1B. Osady chlorkowe z otworu Orle ONZ-1 należą w całości do litofacji soli czystych (Na1A) zawierających liczne przewarstwienia anhydrytu (ryc. 2). W dolnej części serii solnej przewarstwienia są grubsze, w górnej — cienkie (10–45 cm) i z tego względu oznaczono je na profilu liniami o różnej grubości.

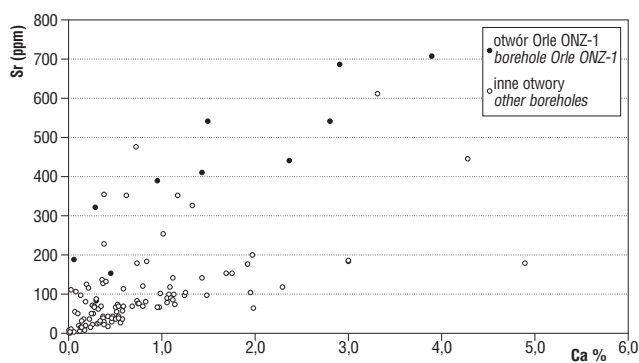
Badania geochemiczne najstarszej soli kamiennej na wyniesieniu Łeby

Analizy zawartości Br i Sr zostały wykonane metodą rentgenospektralną, w próbkach proszkowych, przy użyciu spektrometru fluorescencji rentgenowskiej (WD-XRF) model PW 2400 firmy Philips. Ponieważ koncentracja Sr jest związana przede wszystkim z siarczanami towa-



Ryc. 2. Rozkład zawartości bromu i strontu w profilu formacji najstarszej soli kamiennej w otworze wiertniczym Orle ONZ-1; III — facja laguny solnej, IIIIB — facja płytkiej laguny solnej, VA — facja laguny siarczanowo-solnej

Fig. 2. Distribution of bromine and strontium content in the Oldest Rock Salt in borehole Orle ONZ-1; III — salt lagoon facies, IIIIB — shallow lagoon facies, VA — sulphate-salt lagoon facies



Ryc. 3. Zależność między zawartością Ca i Sr w najstarszej soli kamiennej na wyniesieniu Łeby

Fig. 3. Relationship between Ca and Sr contents in the Oldest Rock Salt in the Łebska elevation area

rzyszącymi halitom do analiz oddawano próbki reprezentatywne, nie starając się usuwać widocznych makroskopowo domieszek. W próbkach o największej ilości zauważalnych domieszek oznaczono także zawartość K, Ca i Mg. Koncentracje tych pierwiastków oznaczono metodą atomowej spektrometrii absorpcyjnej przy użyciu spektrometru Solaar 939 firmy ATI Unicam.

Pierwiastki śladowe w serii solnej

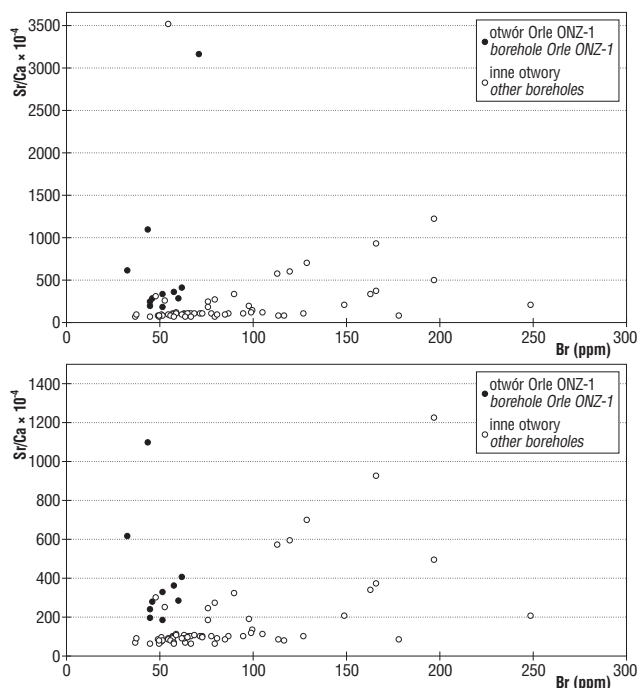
Brom. W badaniach geochemicznych utworów solnych niezwykle użyteczną rolę pełni brom. Jest to pierwiastek śladowy, który w procesie ewaporacji wody morskiej nie tworzy własnych minerałów, a jedynie zastępuje diadochochlor w minerałach chlorkowych. W miarę postępu ewaporacji zawartość jonów bromu wzrasta zarówno w roztworze, jak i w wytrącających się kolejnych generacjach minerałów chlorkowych. Na podstawie zawartości bromu w halitach można wnioskować o stężeniu macierzystych solanek, a co za tym idzie, także o genezie minerałów chlorkowych. Przyjmuje się, że sole pierwotne, powstałe na drodze ewaporacji wody morskiej to hality o zawartości bromu >40 ppm, natomiast hality o koncentracji bromu 1–20 ppm — to sole wtórne powstałe w wyniku rozpuszczenia soli pierwotnych i odparowania tak powstałych roztworów (Holser, 1970, 1979; Holser & Wilgus, 1981).

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

Tab. 1. Wyniki analiz pierwiastków chemicznych w najstarszej soli kamiennej w otworze wiert. Orle ONZ-1
Table 1. Results of chemical analyses in the Oldest Rock Salt in borehole Orle ONZ-1

Symbol próbki	Głęb. m	Facja*	K [%]	Mg [%]	Ca [%]	Br [ppm]	Sr [ppm]	Sr/Ca x 10 ⁻⁴
Or-1/45	902,7	III B	0,130	0,056	0,201	33	123	612
Or-1/44	903,5	III B				34	51	
Or-1/43	904,8	III B				34	100	
Or-1/42	905,5	III B				37	15	
Or-1/40	906,8	III B				41	130	
Or-1/39	908,6	III B				35	180	
Or-1/38	909,9	III B				38	191	
Or-1/37	910,9	III B				40	134	
Or-1/36	912,2	III B				55	101	
Or-1/35	914,1	III B				36	87	
Or-1/34	914,8	III B				37	296	
Or-1/33	915,2	III B				73	35	
Or-1/32	915,6	VA				39	135	
Or-1/31	916,8	III B	0,006	0,024	0,297	46	83	279
Or-1/30	918,1	III B				40	71	
Or-1/29	919,0	III B				47	18	
Or-1/28	921,5	III B				42	119	
Or-1/27	922,7	III B				52	36	
Or-1/26	924,6	VA				35	235	
Or-1/25	926,5	III B	0,008	0,012	0,292	44	320	1096
Or-1/24	932,0	III B				43	206	
Or-1/23	935,9	VA	0,008	0,034	0,460	52	151	328
Or-1/22	938,0	III B				58	49	
Or-1/21	939,0	VA				58	247	
Or-1/20	940,9	III B				70	273	
Or-1/19	942,6	III B	0,017	0,015	0,961	62	388	404
Or-1/17	945,6	III B				63	82	
Or-1/16	946,1	VA	0,015	0,010	0,059	71	186	3153
Or-1/14	946,8	VA				70	138	
Or-1/13	947,6	III B	0,020	0,026	1,440	60	409	284
Or-1/11	949,4	III B				51	190	
Or-1/8	974,6	VA	0,025	0,052	3,900	52	707	181
Or-1/7	975,8	III B	0,008	0,057	2,910	45	685	235
Or-1/5	976,9	III	0,021	0,032	1,500	58	541	361
Or-1/4	978,1	III	0,007	0,045	2,810	45	540	192

*objaśnienia na ryc. 2



Ryc. 4. Zależność między zawartością Br a stosunkiem zawartości Sr/Ca w litofacji Na1A na wyniesieniu Łeby

Fig. 4. Relationship between Br content and Sr/Ca ratio in the Na1A lithofacies in the Łeba elevation area

basenem morskim, a które były bardziej izolowane. Pierwiastek ten może być też pomocny przy poszukiwaniu chlorkowych soli potasowo-magnezowych.

Faza ciekła oraz chlorkowe minerały potasowe zawierają więcej bromu niż halit, tak więc obecność ciekłych inkluzji lub domieszek chlorkowych soli potasowo-magnezowych zawyża zawartość bromu oznaczoną dla halitów. Domieszka siarczanów, w których struktury brom nie wchodzi, obniża oznaczoną zawartość bromu w kryształach soli kamiennej.

Stront. Wytrącanie się strontu z wody morskiej zachodzi głównie na drodze biogeochemicznej – pierwiastek ten wchodzi w skład wapiennych szkieletów organizmów morskich, podstawiając izomorficznie wapń. W procesie ewaporacji wody morskiej stront także gromadzi się głównie w minerałach wapnia (węglanach i siarczanach). W utworach siarczanowych obserwuje się wzrost koncentracji strontu wraz ze wzrostem stężenia solanek (Rosell i in., 1998). Może też dojść do utworzenia własnego minerału strontu – celestynu. Najwyższe koncentracje strontu spośród minerałów siarczanowych obserwuje się w anhidrytach (Stewart, 1963). W anhidrytach permskich z różnych złóż (Pasiczna, 1987) stwierdzono zawartość

Tab. 2. Parametry statystyczne pierwiastków śladowych w najstarszej soli kamiennej w otworze wiert. Orle ONZ-1
Table 2. Statistical parameters of trace elements in the Oldest Rock Salt in borehole Orle ONZ-1

Parametry	Br [ppm]	Sr [ppm]	Sr/Ca x10 ⁻⁴
Minimum	33	15	181
Maksimum	73	707	3153
Śr. arytmetyczna	48	207	648
Śr. geometryczna	47	142	417
Mediana	45	138	328

strontu: 1500–6100 ppm. Krystalizujące po siarczanach wapnia minerały chlorkowe są bardzo ubogie w stront. Średnia zawartość Sr w halitach cytowana przez Braitscha (1971) wynosi 3 ppm.

Procesy wtórnych przeobrażeń powodują uruchomienie strontu i obniżenie jego zawartości w nowo utworzonym mineralu w stosunku do minerału pierwotnego. Tak jest np. w przypadku przemiany aragonitu w kalcyt, uwadniania anhidrytu, a także procesu polihalityzacji gipsu i anhidrytu.

Wyniki badań geochemicznych

Wyniki oznaczeń Br i Sr w 35 próbkach najstarszej soli kamiennej z otworu wiertniczego Orle ONZ-1 zestawiono w tab. 1. Dla 11 próbek zamieszczono też rezultaty oznaczeń Ca, K i Mg oraz obliczony stosunek zawartości strontu do zawartości wapnia (Sr/Ca). W tab. 2 zestawiono parametry statystyczne oznaczonych pierwiastków śladowych oraz stosunku Sr/Ca: zakresy zawartości i wartości średnie (średnią arytmetyczną, średnią geometryczną i medianę).

W celu przedstawienia rozkładu koncentracji bromu w otworze wykorzystano też archiwalne wyniki analiz chemicznych próbek bruzdowych. Na ryc. 2 przedstawiono zmienność zawartości bromu (w próbkach bruzdowych i punktowych) i strontu (w próbkach punktowych) w profilu pionowym serii solnej. Różnice w koncentracjach bromu pomiędzy próbkami bruzdowymi i punktowymi, pochodzącymi z tych samych głębokości wynikają z odmiennego charakteru próbek i zastosowania wobec nich różnych metod analitycznych.

Badane utwory sedymentowały na płyciźnie, w facjach lagunowych. Charakteryzują się najniższą średnią koncentracją bromu (47 ppm). Obie krzywe bromowe (wykreślone na podstawie wyników analiz dwóch rodzajów próbek) mają podobny przebieg i świadczą o bardzo niskich stężeniach macierzystych roztworów, z lekką tendencją spadkową w miarę postępującej sedymentacji. Koncentracje bromu w próbkach bruzdowych wynoszą od 39 ppm do 61 ppm, a w próbkach punktowych od 33 ppm do 73 ppm. Oznaczona zawartość bromu jest mniej lub bardziej zaniżona w stosunku do rzeczywistej koncentracji bromu w halitach ze względu na stałą domieszki siarczanu wapnia w próbkach. Mała zmienność koncentracji bromu w profilu serii solnej wskazuje na niewielkie wahania stężeń macierzystych solanek.

Średnia zawartość strontu w badanych próbkach (142 ppm) jest z kolei najwyższa w porównaniu z halitytami z innych przebadanych otworów (ryc. 3). Koncentracje strontu wykazują bardzo dużą zmienność w profilu serii solnej: od 15 do 707 ppm. Najwyższą zawartością strontu (od 540 do 707 ppm) charakteryzują się próbki pobrane z dolnego odcinka formacji solnej.

Zarówno wyniki analiz archiwalnych, jak i rezultaty oznaczeń zawartości wapnia w próbkach punktowych wykazują, że w solach kamiennych z omawianego otworu występuje duża domieszka siarczanu wapnia (do ok. 40 % w próbkach bruzdowych i do kilkunastu procent w próbkach punktowych). Koncentracja strontu jest generalnie wprost proporcjonalna do koncentracji wapnia w próbce (ryc. 3), ale niejednokrotnie bardzo wysokie wartości stosunku Sr/Ca (ryc. 4) wskazują na to, że siarczany

współsedymetujące z chlorkami na omawianej płyciźnie włączały w swe struktury więcej strontu, niż siarczany na innych obszarach sedymentacji.

Warunki sedymentacji na obszarze płycizny Orle były dość specyficzne. Obserwuje się wielokrotnie przejścia od facji laguny solnej do facji laguny siarczanowo-solnej. Bardzo niskie stężenia macierzystych roztworów były spowodowane stałymi dopływami świeżej wody morskiej. Równocześnie z chlorkami cały czas wytrącały się duże ilości siarczanów, a okresy największego rozcieńczenia solanek owocowały powrotem do sedymentacji wyłącznie siarczanowej. Dopływy nowych wód mogły powodować częściowe rozpuszczanie soli już zdeponowanych. Chlorki wytrącające się z roztworów, które osiągnęły nasycenie w wyniku rozpuszczenia soli wcześniej zdeponowanych mogą mieć znacznie niższe koncentracje bromu (<20 ppm — Holser, 1979). Prawdopodobnie więc próbki o niższych koncentracjach bromu (nieco powyżej 30 ppm) stanowią mieszaninę soli pierwotnych i wtórnych. Częsta obecność wtórnej soli wielokryształicznej (G. Czapowski, inf. ustna) w profilu serii solnej z otworu Orle potwierdza to przypuszczenie.

Wysoki stosunek Sr/Ca w siarczanach towarzyszących halitom wskazuje na podwyższoną koncentrację strontu w solance. W sąsiedztwie płycizny Orle prawdopodobnie znajdowały się tereny częściowo wynurzone, a niszczone na nich ewaporaty (sole i siarczany) wzbogacały skład jonowy solanek pierwotnych w przyległych lagunach. Podwyższone koncentracje Sr w halitytach z brzeżnych partii zbiornika w stosunku do soli kamiennych powstałych w głębszych rejonach były obserwowane w obrębie utworów solnych stassfurtu (Braitsch, 1971). Tę regionalną zmienność Braitsch (1971) tłumaczy dostawą strontu przez dopływy wód lądowych lub zmniejszaniem się rozpuszczalności SrSO₄ wraz ze wzrostem temperatury solanek w strefach płytkowodnych. Podobną lateralną zmienność koncentracji Sr zaobserwowano w mioceńskich utworach gipsowych z obszaru południowo-wschodniej Hiszpanii, Sycylii oraz z obszaru zapadliska przedkarpacciego (Rosell i in., 1998). Autorzy tłumaczą ją podwyższonymi stężeniami solanek na brzegach basenów. Zawartość Br w utworach chlorkowych z otworu Orle ONZ-1 świadczy jednak o niskich stężeniach macierzystych roztworów, a więc za podwyższone koncentracje strontu w minerałach

siarczanowych odpowiadają najprawdopodobniej dostawy tego pierwiastka z ładu.

Praca wykonana w ramach tematu: 6.20.6203.00.0

Literatura

- BRAITSCHE O. 1971 — Salt deposits; Their origin and composition. Springer Verlag, Berlin.
- CZAPOWSKI G. 1983 — Zagadnienia sedymentacji 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.
- CZAPOWSKI G. 1998 — Geneza najstarszej soli kamiennej cechsztynu w rejonie Zatoki Puckiej (Studium sedymentologiczne). *CAG Państw. Inst. Geol.*
- CZAPOWSKI G. & TOMASSI-MORAWIEC H. 1985 — Sedymentacja i geochemia najstarszej soli kamiennej w rejonie Zatoki Puckiej. *Prz. Geol.*, 33: 663–670.
- HOLSER W. T. 1970 — Bromide geochemistry of some non-marine salt deposits in the southern Great Basin. *Mineral. Soc. Amer. Spec. Publ.*, 3: 307–319.
- HOLSER W. T. 1979 — Rotliegend evaporites, Lower Permian of northwestern Europe: Geochemical confirmation of the nonmarine 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. *Neues Jahrb. Miner. Mh.*, 267–276.
- PASIECZNA A. 1987 — Badania mineralogiczno-geochemiczne cechsztyńskich utworów siarczanowych z rejonu Zatoki Puckiej. *Arch. Miner.*, 43: 19–40.
- PERYT T. M., CZAPOWSKI G. & GAŚIEWICZ A. 1992 — Facje i paleogeografia cechsztynu zachodniej części syneklizy perybałtyckiej. *Prz. Geol.*, 40: 223–233.
- ROSELL L., ORTI F., KASPRZYK A., PLAYA E & PERYT T. M. 1998 — Strontium geochemistry of Miocene primary gipsum: Messinian of southeastern Spain and Sicily and Badenian of Poland. *Jour. Sedim. Research*, 68: 63–79.
- STEWART F. H. 1963 — Marine evaporites. [In:] *Data of geochemistry*. 6th edition, U.S. Geol. Surv. Prof. Paper, 440-Y.
- STĘPNIEWSKI M. 1970 — Badania geochemiczne cechsztyńskiej serii solnej Polski północnej. *Opracowanie naukowe. CAG Państw. Inst. Geol.*
- STĘPNIEWSKI M. 1973 — Niektóre pierwiastki śladowe w cechsztyńskich minerałach solnych z rejonu Zatoki Puckiej. *Biul. Inst. Geol.*, 272: 7–68.
- TOMASSI H. 1983 — Rozkład bromu w najstarszej soli kamiennej w wybranych otworach wiertniczych na wyniesieniu Łeby. *Prz. Geol.*, 31: 284–289.
- TOMASSI-MORAWIEC H. 1990 — Geochemia bromu w utworach najstarszej soli kamiennej w rejonie Zatoki Puckiej. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 364: 31–59.