

## Zastosowanie datowania metodą K/Ar polihalitów wschodniego Przedkarpacia w celu wyjaśnienia ich genezy

Artur Wójtowicz\*, \*\*, Sofia P. Hryniv\*\*\*

**An application of K/Ar dating of polyhalites in the eastern part of the Carpathian Foredeep as a method for explaining their origin.** Prz. Geol., 49: 1176–1180.

*Summary.* The Miocene K-Mg-sulfate deposits of the Carpathian Foredeep occur within two stratigraphic horizons. The lower belongs to Eggenburgian stage, whereas the age of the upper is debatable — either Ottmangian or Badenian. The radiometric age of 15 specimens assigned to two genetic varieties of polyhalite was determined using a K/Ar method. Both the polyhalite from the red bedded polyhalite rock occurring near thinned potash salt deposits and that from the polyhalite-anhydrite beds located within a salt breccia close to the contact with potash salt deposits was investigated. The radiometric age data of polyhalite from the red polyhalite rock varies from 8.3 to 14.7 Ma. In turn, the radiometric age determined for polyhalite from the polyhalite-anhydrite beds turned out to be younger (from 5.7 to 12.3 Ma). The age comparison of the same polyhalite varieties from Stebnyk deposits (Eggenburgian) and Kalush-Holyn (Ottmangian?, Badenian?) shows no significant differences. The origin of polyhalite is connected with tectonic events that took place during the geological development of the Carpathian Foredeep. The large dispersion of polyhalite dates obtained for polyhalite-anhydrite beds may suggest that they were formed in several stages.

**Key words:** argon-40 dating, polyhalites, Miocene, Carpathian Foredeep

Datowania radiometryczne są wykorzystywane zwykle w celu oceniania czasu powstania danej formacji geologicznej. W przypadku utworów ewaporatowych metody te są stosowane bardzo rzadko. W literaturze są dostępne tylko pojedyncze wyniki datowań miocenijskich ewaporatów zapadliska przedkarpacciego. Danych jest tak mało, bo autorzy mieli świadomość, że rezultaty nie świadczą o absolutnym wieku utworów i nie mogą być przydatne w celu określenia dokładnej ich przynależności stratygraficznej.

Autorzy niniejszej pracy uznali, że wyniki datowań badanych przez nas próbek polihalitu z zapadliska będą pomocne w zrozumieniu procesów geochemicznych i mineralotwórczych zachodzących w tych utworach. Wydaje się bowiem, iż datowanie radiometryczne jest jedynym sposobem na określenie początku i czasu trwania tych procesów.

### Pozycja geologiczna formacji solonośnych

Na terytorium Ukrainy zapadlisko przedkarpaccie rozciąga się z południowego wschodu na północny zachód na długości około 300 km i ma szerokość 25–60 km. Położone jest zarówno na podłożu karpaccim (SW), jak i platformowym (NE). Zwykle ukraińska część zapadliska dzielona jest na dwie strefy: zewnętrzną (bilcze-woliczką) i wewnętrzną (z płaszczowinami: samborską i borysławsko-pokucką) (Petrychenko i in., 1994). Na strefę wewnętrzną z południowego zachodu są nasunięte na szerokość do 20–25 km płaszczowinowe struktury Karpat, strefa wewnętrzna zaś jest nasunięta na zewnętrzną (ryc. 1).

Sole potasowe, w tym polihalit, zalegają w dwóch formacjach: niższej — suicie worotyskiej (eggenburg), położonej w strefie borysławsko-pokuckiej, i wyższej — związanej z suitą górnostebnicką (ottmang) lub tyraską (baden), leżącej w strefie wewnętrznej (płaszczowina samborska). Nasunięcie się strefy wewnętrznej zapadliska na zewnętrzną, druga karpaccia faza fałdowania i ruchy neo-

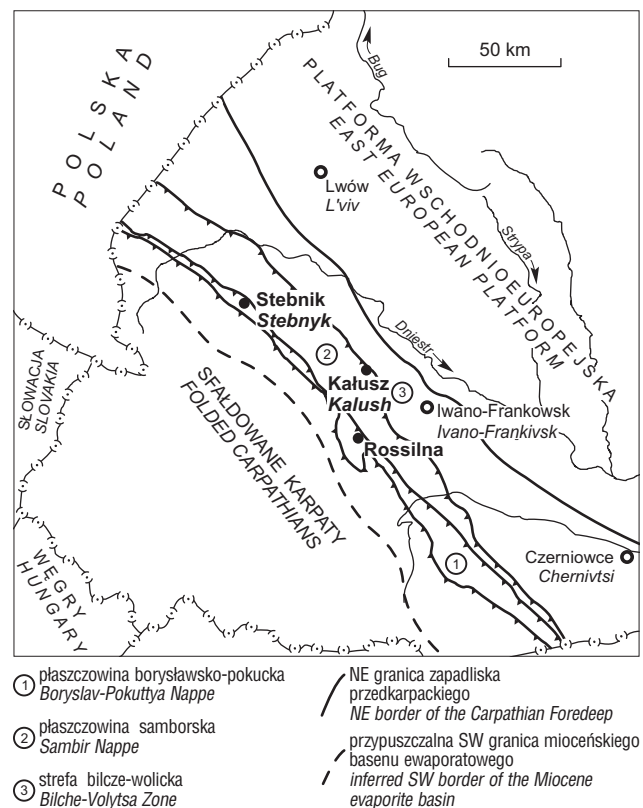
orogeniczne, nastąpiły już po powstaniu obu formacji ewaporatowych.

W pracy tej używamy absolutnych wartości granic poziomów stratygraficznych za Röglem (1998 — patrz ryc. 2).

### Litologia badanych polihalitów

W zapadlisku przedkarpaccim występuje kilka odmian litologicznych polihalitu, z których dla naszych badań wybraliśmy dwie: polihalit z warstw polihalitowo-anhydrotowych i polihalit z czerwonej skały polihalitowej (ryc. 3).

Warstwy polihalitowo-anhydrotowe o miąższości od kilku do 30 cm występują zazwyczaj w brekcji solonośnej,



**Ryc. 1.** Uproszczona mapa obszaru badań  
**Fig. 1.** Simplified map of study area

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

\*\*Instytut Fizyki, Uniwersytet M. Curie-Skłodowskiej, pl. M. Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin

\*\*\*Instytut Geologii i Geochemii NANU, ul. Naukowa 3a, 79053 Lwów, Ukraina

w pobliżu kontaktu z pokładem soli potasowych. Charakterystyczną cechą jest szeroka zmienność proporcji członów: polihalitowego i anhydrytowego w różnych warstwach polihalitowo-anhydrytowych, przy czym człon polihalitowy jest zawsze położony od strony soli potasowych, a anhydrytowy — od strony brekcji solonośnej (ryc. 4). Zmienny jest charakter kontaktu, od ostrego, równego do zatokowego. Czasami polihalit lub anhydryt jest zastępowany przez gips. W przypadku niektórych próbek z warstw polihalitowo-anhydrytowych (o większej miąższości — 10–30 cm) widać wyraźnie ich zonalność (szczególnie w anhydrycie). Da się łatwo zauważyć nawet 4 różne odmiany anhydrytu, np. w próbce 2202 (patrz ryc. 3E). Odmiany te składają się z anhydrytu drobnoziarnistego, szarego (1), białego z błękitnym odcieniem (2), żółtego, którego kryształy (1–2 mm) ułożone są prostopadle do granic z poprzednią odmianą (3) i niejednorodnie zorientowanych kryształów anhydrytu żółtego (4). Występowanie w tej próbce wyraźnie oddzielonych różnych odmian anhydrytu świadczy o wieloetapowości procesu jego powstawania przy zmieniających się warunkach fizykochemicznych. W przypadku polihalitu włóknistego (5) nie widać tych różnic, ale zmieniające się warunki musiały mieć także wpływ na jego rozwój. W innych próbkach, np. 2208 (ryc. 3D),

widać złożoną strukturę polihalitu, podobną do opisanej wyżej dla anhydrytu. Badania geologiczne, litologiczne i geochemiczne, prowadzone przez geologów ukraińskich i rosyjskich (Gryniw, 1994; Hryniv, 1990; Hryniv i in., 1990; Khodkova, 1988) pozwoliły wyrobić sobie pogląd na powstanie tych warstw. Powstały one na barierze geochemicznej w wyniku reakcji chemicznej dwóch chemicznie nierównoważnych roztworów — siarczanowych, znajdujących się w pokładzie soli potasowych i chlorowo-wapniowych z brekcji solonośnej. Występowanie takich roztworów stwierdzono w złożu stebnickim (Valyashko i in., 1974).

Czerwona skała polihalitowa tworzy w masie soli potasowych laminy, miąższości 0,5–3 cm, a gdzieś tam warstwy miąższości 0,5–1,5 m, złożone z polihalitu czystego lub gliniastego, oraz z lamin halitu, których miąższość sięga kilku mm. Drobne, iglaste kryształy polihalitu zorientowane są wzdłuż lamin.

Na mechanizm powstania czerwonej skały polihalitowej nie ma jednoznacznych poglądów. Warstwowość skały, naprzemienne laminy czystego i zailonego polihalitu, soczewki halitu, mogłyby świadczyć o sedymentacyjnej genezie tej skały, ale zaleganie jej w miejscach tektonicznego wyklinowywania pokładów soli potasowej wskazuje na związek jej tworzenia z procesami tektonicznymi.

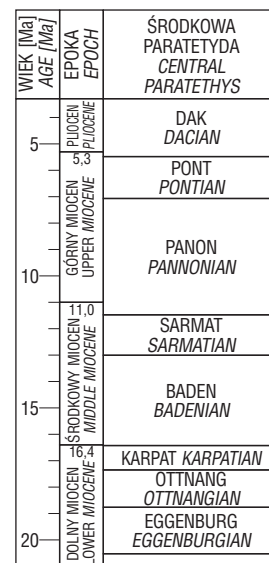
**Tab. 1. Charakterystyka i miejsce pobrania próbek polihalitu**  
Table 1. Characterization and localization of polyhalite samples

| Polihalit z warstw polihalitowo-anhydrytowych |  |  |                      |
|---|--|--|----------------------|
| Nr próbki                                     | Lokalizacja                                  | Miąższość warstwy  | Odległość od pokładu |
| 2201  | stebnickie, pokł. 15, poz. 2 (+183 m)        | 5–15   | 1                    |
| 2202  | stebnickie, pokł. 13, poz. 2 (+180 m)        | 5–30   | 4                    |
| A-1   | stebnickie                                   | >6   | b.d.                 |
| 2237  | Rossilna, odwiert 943                        | >8   | b.d.                 |
| 2208  | kałusko-hołyńskie, poz. +205 m               | 10–20  | b.d.                 |
| 2144  | kałusko-hołyńskie, poz. +90 m                | 17   | 70                   |
| 2145  | kałusko-hołyńskie, pokł. K-3, poz. +90 m     | 0–6  | 0,1                  |
| 2220  | kałusko-hołyńskie, pokł. LK-4                | 1,5–7  | 0,1                  |
| 2079  | kałusko-hołyńskie, pokł. LK-3                | 14   | 0,2                  |
| Polihalit z czerwonej skały polihalitowej     |  |  |                      |
| Nr próbki                                     | Lokalizacja (złoże, pokład, poziom)          | Krótka charakterystyka   |                      |
| 2204  | stebnickie, pokł. 13, poz. 2 (+180 m)        | laminy zailonego i czystego polihalitu z warstwy miąższości 1,5 m                      |                      |
| 2206  | stebnickie, pokł. 13, poz. 2 (+180 m)        |  |                      |
| 72  | stebnickie, pokł. 11, poz. 4                 | cienkowarstwowy polihalit z warstwy miąższości 0,5 m                                   |                      |
| 20  | stebnickie, pokł. 19                         | masywna warstwa czystego polihalitu w spągu pokładu langbeinitowo-kainitowego          |                      |
| 2188  | kałusko-hołyńskie, pokł. LK-3, poz. +90 m    | laminy czystego polihalitu 3–8 mm w warstwie 0,2 m współwystępujące z iltami i halitem |                      |
| 2179  | kałusko-hołyńskie, pokł. LK-1/2, poz. +140 m | warstwy czystego polihalitu sąsiadujące z warstwami iltów i halitu                     |                      |

b.d. — brak danych

## Material

Próbki zostały pobrane z dwóch różnych formacji solonośnych. Część pobrano z utworów formacji (suity) worotyskiej, związanej z eggenburgiem (Korenevskiy i in., 1977), ze złoża stebnickiego i z odwiertu w miejscowości Rossilna (8 próbek). Resztę (7 próbek) pobrano ze złoża kałusko-hołyńskiego, którego przynależność stratygraficzna jest wciąż dyskusyjna (Petryczenko i in., 1994); przez jednych autorów jest wiązana z górną częścią suity stebnickiej (ottnang) (Korenevskiy i in., 1977), a przez drugich z suitą tyraską (baden) (Dzhinoridze i in., 1980). Lokalizację i charakterystykę próbek podano w tab. 1.



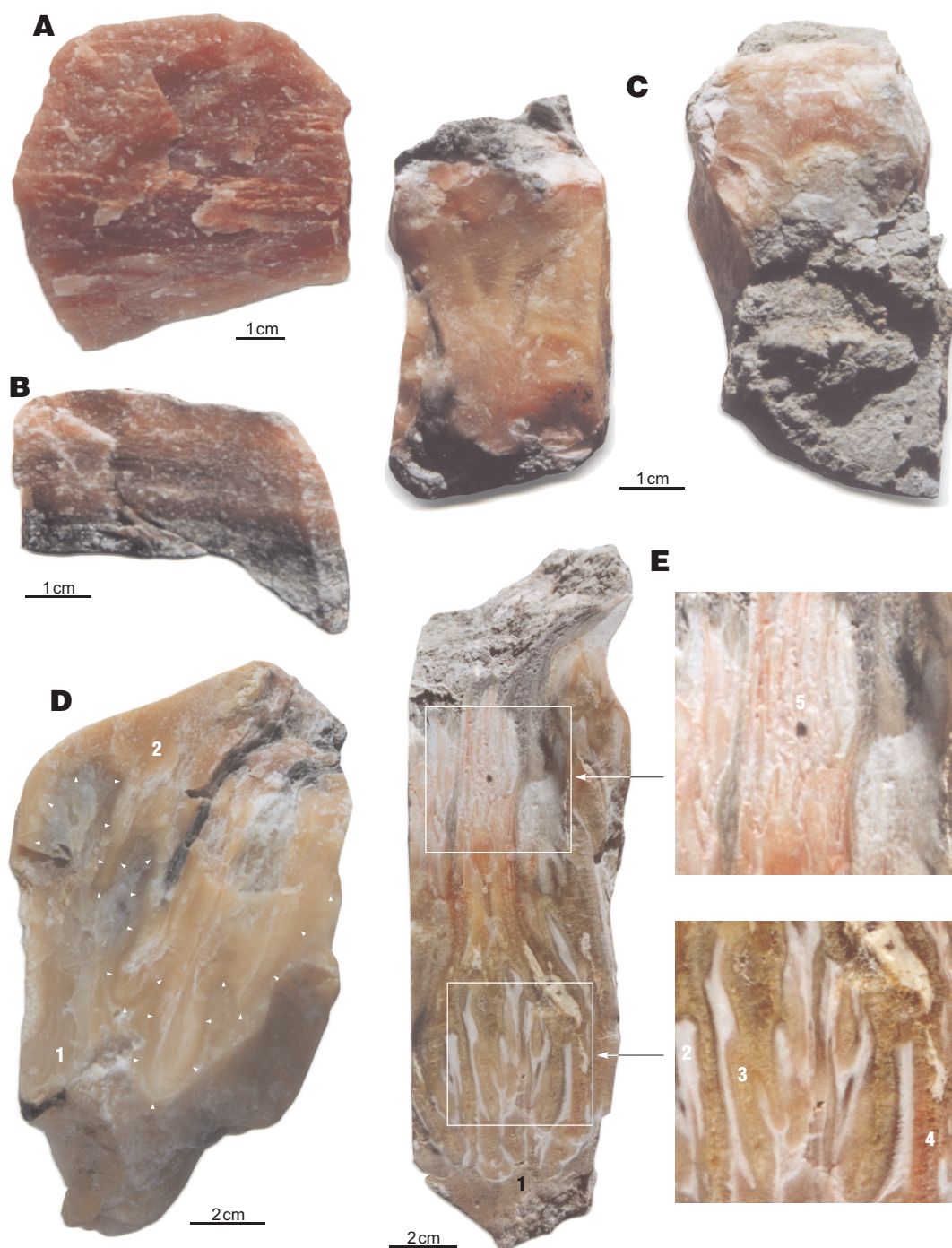
**Ryc. 2.** Podział chronostratygraficzny środkowej Paratetydy (za Röglem, 1998)

**Fig. 2.** Chronostratigraphy of the Central Paratethys (after Rögl, 1998)

### Metodyka badań

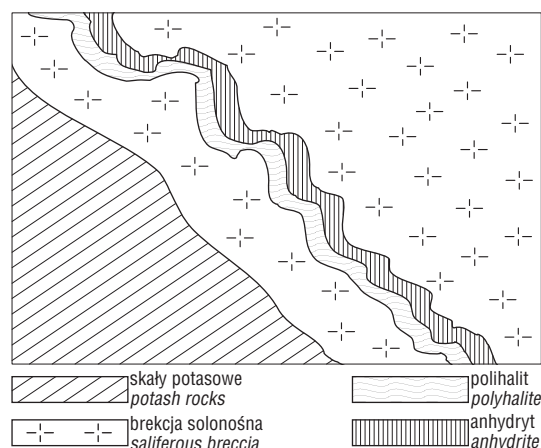
Próbki polihalitu zostały rozkruszone i przesiane. Frakcję 0,3–0,5 mm podzielono dla pomiarów zawartości potasu metodą XRF i dla pomiarów zawartości argonu radiogenicznego z wykorzystaniem spektrometrii masowej

z próżnią statyczną. Pomiary zawartości potasu wykonano w Centralnym Laboratorium Chemicznym PIG na spektrometrze Philips PW 2400. Pomiary zawartości argonu radiogenicznego zostały wykonane przy zastosowaniu wzorca wewnętrznego (patrz np. Hałas, 1995) przez jednego z autorów (A. Wójtowicz) w Pracowni Spektrometrii



**Ryc. 3.** Badane odmiany polihalitu: A — polihalit czerwony, czysty (pr. 72); B — polihalit czerwony z widocznymi naprzemiennymi czystymi i ilastymi warstwami (próbki 2204); C — czerwony i żółty polihalit z cienkiej warstwy polihalitowo-anhydrytowej; laminy (do 2 mm) anhydrytu na fotografii nie widać (pr. 2220); D — próbka z warstwy polihalitowo-anhydrytowej: 1 — anhydryt częściowo zastąpiony przez gips, 2 — polihalit; strzałki wskazują bardzo nierówną, zatokową granicę pomiędzy polihalitową i anhydrytową częściami warstwy (pr. 2208); E — próbka z warstwy polihalitowo-anhydrytowej, 1–4 — anhydryt, 5 — polihalit; objaśnienia w tekście (pr. 2202)

**Fig. 3.** Studied types of polyhalite: A — red polyhalite without clay material (s. 72); B — red polyhalite with clear and clay beds (s. 2204); C — red and yellow polyhalite from thin polyhalite-anhydrite bed; lamina (up to 2 mm) of anhydrite not shown on the photo (s. 2220); D — sample from polyhalite-anhydrite bed: 1 — anhydrite partially replaced with gypsum, 2 — polyhalite; arrows show very crooked, gulf-like border between polyhalite and anhydrite parts of bed (s. 2208); E — sample from polyhalite-anhydrite bed, 1–4 — anhydrite, 5 — polyhalite; details in the text (p. 2202)



**Ryc. 4.** Schemat budowy warstwy polihalityto-anhidrytowej i jej położenie względem pokładu soli potasowej. Odległość od warstwy do pokładu soli wynosi zwykle kilka metrów

**Fig. 4.** Scheme of fabric of polyhalite-anhydrite bed and their position against potash salts. A distance between bed and potash salts is usually a few meters

Mas IF UMCS na zmodyfikowanym spektrometrze MS-10. Naważki o masie ok. 50 mg były stapiane w dwu-próżniowym tyglu argonowej linii ekstrakcyjno-oczyszczającej. Jako wzorca użyto czystego argonu-38. Argon atmosferyczny określano dzięki pomiarom argonu-36.

### Wyniki badań

Uzyskane daty (tab. 2) mieszczą się w stosunkowo szerokim zakresie. Dotyczy to zarówno polihalitytów z warstw polihalityto-anhidrytowych (daty w zakresie 5,7–12,3 Ma), jak i polihalitytów czerwonych (8,3–14,7 Ma), przy czym większość próbek polihalitytów czerwonych ma wiek większy niż 11 Ma i ogólnie są one nieco starsze od polihalitytów z warstw polihalityto-anhidrytowych.

**Tab. 2. Wyniki datowań radiometrycznych polihalitytu**  
Table 2. The results of polyhalite radiometric dating

| Nr próbki  | Złoże             | K [%] | <sup>40</sup> Ar <sub>rad</sub> [pmol/g] | Wiek [Ma] |
|--|-------------------|-------|--|-----------|
| <b>Polihalityt z warstw polihalityto-anhidrytowych</b>         |                   |       |  |           |
| 2201   | stebnickie        | 12,47 | 123,5                                    | 5,70      |
| 2202   | stebnickie        | 12,57 | 149,5                                    | 6,85      |
| A-1  | stebnickie        | 13,09 | 280,5                                    | 12,30     |
| 2237   | Rossilna          | 12,52 | 239,6                                    | 11,01     |
| 2208   | kałusko-hołyńskie | 12,46 | 183,8                                    | 8,49      |
| 2144   | kałusko-hołyńskie | 10,86 | 171,0                                    | 9,06      |
| 2145   | kałusko-hołyńskie | 12,43 | 258,8                                    | 11,96     |
| 2220   | kałusko-hołyńskie | 12,70 | 227,1                                    | 10,28     |
| 2079   | kałusko-hołyńskie | 12,62 | 191,5                                    | 8,73      |
| <b>Polihalityt z czerwonej skały polihalityto-anhidrytowej</b> |                   |       |  |           |
| 2204   | stebnickie        | 11,01 | 158,7                                    | 8,29      |
| 2206   | stebnickie        | 11,51 | 245,6                                    | 12,27     |
| 72   | stebnickie        | 12,70 | 262,8                                    | 11,89     |
| 20   | stebnickie        | 12,52 | 275,2                                    | 12,63     |
| 2188   | kałusko-hołyńskie | 13,09 | 334,3                                    | 14,67     |
| 2179   | kałusko-hołyńskie | 12,58 | 249,3                                    | 11,39     |

błąd standardowy oznaczenia wieku <0,15 Ma

litów z warstw polihalityto-anhidrytowych. Nie widać przy tym różnic między datami otrzymanymi dla poszczególnych złóż.

### Omówienie wyników

Pojedyncze wyniki datowań publikowane przez innych autorów mieszczą się w zakresie wyników otrzymanych dla badanych przez nas polihalitytów. Khrushchov i Zaydis (1978) podają wiek 5,7 Ma dla próbki pobranej z kopalni w Stebniku i 7,5 Ma dla próbki polihalitytu pochodzącej z odkrywki Dombrowo w Kałuszu. W pracach Hałas i in. (1996) oraz Peryta i in. (1996) podano 3 daty dla polihalitytów, zwanych tam wtórnymi lub różowo-przezroczystymi: 10,5 Ma dla próbki z Kałusza (Hałas i in., 1996), oraz 6,20 Ma dla próbki z Kałusza i 12,38 Ma dla próbki ze Stebnika. W dwu ostatnich pracach autorzy podają także wyniki datowań 6 innych próbek polihalitytu, zwanych tam pierwotnymi lub szarymi. Dały one wyraźnie starsze daty, co z pewnością jest związane ze znaczną zawartością w nich dużo starszych ilastych minerałów terygenicznych (Bilnizhka & Kostin, 1977), które zawyżają rzeczywisty wiek polihalitytu. Tego rodzaju zanieczyszczone próbki nie były w niniejszej pracy badane. *A priori* założono, że nie dadzą one wiarygodnych wyników.

Brak istotnych różnic pomiędzy wynikami datowań polihalitytów ze złóż: stebnickiego i kałusko-hołyńskiego, świadczyć może o tym, że to samo zjawisko geologiczne miało wpływ na powstawanie polihalitytów w obu złożach. Zjawiskiem tym mogły być procesy tektoniczne, powodujące nasunięcie wewnętrznej części zapadliska na zewnętrzną, fałdowanie, a także trwające do dziś, zanikające ruchy neorogeniczne. Początek tych zjawisk datuje się na sarmat (13,0–11,4 Ma — patrz ryc. 2).

Analizując otrzymane wyniki i mając na uwadze złożoność i wieloetapowość procesów tektonicznych, można dojść do wniosku, że tworzenie się warstw polihalityto-anhidrytowych jest powiązane z tymi procesami. Warstwy o mniejszej miąższości (próbki o starszych wiekach) mogły powstać stosunkowo wcześniej i proces ich formowania nie trwał długo. Natomiast warstwy o większej miąższości, w których widać zonalną strukturę z kilkoma odmianami, świadczącymi o wieloetapowym tworzeniu się, dały młodsze wieki. Wielokrotne ruchy tektoniczne mogły być przyczyną wyciskania roztworów z brekcji solonośnej i pokładów soli potasowych, co powodowało etapowość reakcji między nimi na barierze geochemicznej. W tym samym czasie i za przyczyną tych samych zjawisk tektonicznych powstały lub były przeobrażone warstwy czerwonego polihalitytu. Prawdopodobną przyczyną otrzymania zbyt dużego wieku dla próbki 2188 może być jej niewielkie zanieczyszczenie materiałem ilastym; powód, dla którego próbka 2204 dała mniejszy wiek, nie jest wyjaśniony.

Wyniki badania radiometrycznego wieku próbek polihalitytu dają możliwość lepszego zrozumienia procesów tworzenia się tego minerału, przebiegu procesów geochemicznych oraz zasadniczego wpływu na te zjawiska procesów tektonicznych. Pozwala to poszerzyć naszą wiedzę o zjawisku halogenezy.

Datowania polihalitytów zostały sfinansowane przez Komitet Badań Naukowych w ramach projektu 6 PO4D 067 18.

## Literatura

- BILONIZHKA P.M. & KOSTIN V.A. 1977 — O proiskhozhdenii gidroslyud iz solenosnykh otlozheniy Predkarpatskogo Progiba (po dannym opredeleniya ikh absolyutnogo vozrasta). [W:] Geologiya i geokhimiya solenosnykh formatsiy Ukrainy, Naukova Dumka, Kiev: 53-65.
- DZHINORIDZE N.M., GEMP S.D., GORBOV A.F. & RAYEVSKIY V.I. 1980 — Zakonomernosti razmeshcheniya i kriterii poiskov kaliynykh soley SSSR. Izd. Mesnereba, Tbilisi.
- GRYNIW S.P. 1994 — Skład i korelacja litostratygraficzna soli złoża kałużsko-hołyńskiego (ukraińskie Przedkarpacie). *Prz. Geol.*, 42: 748–750.
- HAŁAS S. 1995 — Geochronologia izotopowa oparta na rozpadzie promieniotwórczym potasu-40. *Prz. Geol.*, 43: 993–998.
- HAŁAS S., WÓJTOWICZ A. & PERYT T.M. 1996 — K/Ar dates of some Miocene potash salts from Carpathian Foredeep. *Acta Geol. Hungarica*, 39, Supplementum (Isotope Workshop III): 64–67.
- HRYNIV S.P. 1990 — Usloviya obrazovaniya angidrit-poligalitovykh slojev kalienosnykh otlozheniy Predkarpata. [W:] Usloviya obrazovaniya mestorozhdeniy kaliynykh soley. Nauka, Novosibirsk: 181–189.
- HRYNIV S.P., KUSHNIR S.V. & GAYEVSKIY V.G. 1990 — Raspredeleniye strontsiya v poligalite i angidrite iz otlozheniy kaliynykh soley Predkarpata. [W:] Geologiya i geokhimiya solenosnykh otlozheniy neftegazonosnykh provintsiy. Naukova Dumka, Kiev: 126–132.
- KHODKOVA S.V. 1988 — Geneticheskaya priroda raznykh form poligalita. Problemy morskogo i kontinentalnogo galogeneza. [W:] Tezy IV Vsesoyuznogo solevogo soveshchaniya. Novosibirsk, 30.08–01.09.1988: 78.
- KHRUSHCHOV D.P. & ZAYDIS P.P. 1978 — Opredelenie absolyutnogo vozrasta porod i mineralov solenosnykh formatsiy. [W:] Osadochnye porody i rudy. Naukova Dumka, Kiev: 221–227.
- KORENEVSKIY S.M., ZAKHAROVA V.M. & SHAMAKHOV V.A. 1977 — Miotsenovyje galogennye formatsii predgorii Karpat. Niedra, Leningrad.
- PERYT T.M., HAŁAS S. & KORYŃ S.S. 1996 — Przynależność stratygraficzna mioceńskich soli potasowych zapadliska przedkarpackiego. [W:] III Ogólnopolska Sesja Nauk. „Datowanie minerałów i skał”. UMCS Lublin, 24–25 października 1996: 55–56.
- PETRYCZENKO O.I., PANOW G.M., PERYT T.M., SREBRODOLSKI B.I., POBEREŻSKI A.W. & KOWALEWICZ W.M. 1994 — Zarys geologii mioceńskich formacji ewaporatowych ukraińskiej części zapadliska przedkarpackiego. *Prz. Geol.*, 42: 734–737.
- RÖGL F. 1998 — Paleogeographic Considerations for Mediterranean and Paratethys Seaways (Oligocene to Miocene). *Annalen des Naturhistorischen Museum in Wien* (1997), 99A: 279–310.
- VALYASHKO M.G., BOGASHOVA L.G., BORISENKOV V.I., SADYKOV L.Z. & VOLKOVA N.N. 1974 — Formirovanie khimicheskogo sostava porovych rastvorov solenosnykh glin Stebnikskogo mestorozhdeniya kaliynykh soley. [W:] Geologiya i poleznye iskopaemye solenosnykh tolshch. Naukova Dumka, Kiev: 183–190.