

Chemiczna ewolucja solanek cechsztyńskich basenów ewaporatowych Polski: badania inkluzji fluidalnych w halicie z poziomów soli Na1–Na4

Volodymyr M. Kovalevych*, **, Grzegorz Czapowski*, Stanisław Hałas***, Tadeusz Marek Peryt*

Wyniki badań składu chemicznego pierwotnych inkluzji w halicie w poziomach soli Na1–Na4 świadczą o tym, iż pierwotne solanki reprezentowały typ Na–K–Mg–Cl–SO₄ i od współczesnej wody morskiej, zagęszczonej do początkowego stadium wytrącania halitu, różniły się nieco obniżoną zawartością jonu SO₄. Podczas sedymentacji soli zachodziły tylko niewielkie zmiany stosunku jonów K, Mg i SO₄ w składzie solanek. Badania składu izotopowego siarki i tlenu w anhydrycie, a także wcześniej opublikowane dane o zawartości bromu w halicie, potwierdzają koncepcję morskiej genezy badanych ewaporatów i nieznacznej roli wód niemorskich. W oparciu o powyższe fakty można przypuszczać, iż woda morska w późnym permie różniła się od wody współczesnej nieco obniżoną zawartością jonu SO₄. Skład solanek w inkluzjach w przekrystalizowanym halicie wykazuje znaczne wahania aż do zmiany typu chemicznego solanek, co świadczy o nieprzydatności tych inkluzji do rekonstrukcji składu macierzystych solanek w basenach ewaporatowych.

Słowa kluczowe: Polska, cechsztyń, sól kamienna, solanki inkluzyjne

Volodymyr M. Kovalevych, Grzegorz Czapowski, Stanisław Hałas & Tadeusz Marek Peryt — **Chemical evolution of brines in the Zechstein (Upper Permian) evaporite basins of Poland: fluid inclusion study of halite from the rock salt units Na1 to Na4.** *Prz. Geol.*, 48: 448–454.

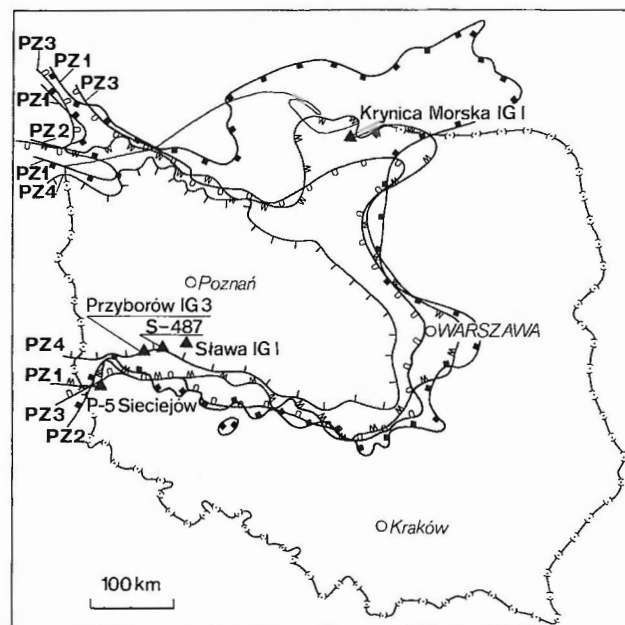
Summary. Study of chemical composition of primary inclusions in halite crystals from the Upper Permian (Zechstein) rock salt units (Na1–Na4) indicate the Na–K–Mg–Cl–SO₄ type of original brines. The brines had slightly decreased content of sulphate ion when compared to the recent seawater concentrated to the initial phase of halite precipitation. During halite precipitation only small changes in ratios of ions of K, Mg and SO₄ have occurred. Isotopic composition of sulphur and oxygen in anhydrite as well as earlier data on a bromine content in halites confirm the marine genesis of studied salts, with an occasional non-marine water input. Consequently, the Late Permian seawater differed with a slightly decreased content of sulphate ion from the recent counterpart. Brine composition in inclusions found within secondary halite crystals varies distinctly up to a change of brine type so such inclusions are useless in reconstruction of chemistry of primary brines in ancient evaporitic basins.

Key words: Poland, Zechstein, halite, brines, fluid inclusions

Solanek permskich basenów solnych, w tym i cechsztyńskich, były typu Na–K–Mg–Cl–SO₄ (bogatego w SO₄), tj. takiego samego, jak współczesna woda morska. Świadczą o tym wcześniejsze dane o składzie solanek pierwotnych inkluzji w sedymentacyjnych formach halitu w licznych permskich ewaporatowych formacjach północnej Pangei (Kovalevich i in., 1998). Wniosek ten potwierdzają także dane o szerokim rozprzestrzenieniu siarczanowych minerałów potasowych w złożach soli potasowych cechsztyń. Natomiast praktycznie nie jest zbadany zakres zmian składu solanek w ramach typu „bogatego w SO₄” w procesie osadzania soli cechsztyń. Takie zmiany mogły zachodzić pod wpływem czynników lokalnych takich jak dopływ wód powierzchniowych (niosących materiał terygeniczny), dopływ solanek głębszych, wzajemne oddziaływanie woda–skała na dnie basenu, redepozycja soli (zwłaszcza potasowych). Dyskusyjność problemu jest tym większa, iż niektórzy badacze przypisują spore znaczenie roli czynników lokalnych aż do zmiany typu chemicznego solanek, w tym także występujących w basenach permskich (Horita i in., 1991; Holland i in., 1998).

Czas trwania depozycji cechsztyń jest oceniany na 5–7 mln lat (Menning, 1995) i dlatego wiekowe zmiany

składu wód oceanu nie mogły wpływać na zasadnicze zmiany składu solanek w cechsztyńskich basenach ewaporatowych. Celem niniejszej pracy jest ocena stopnia zmiany składu solanek podczas depozycji soli cechsztyńskich



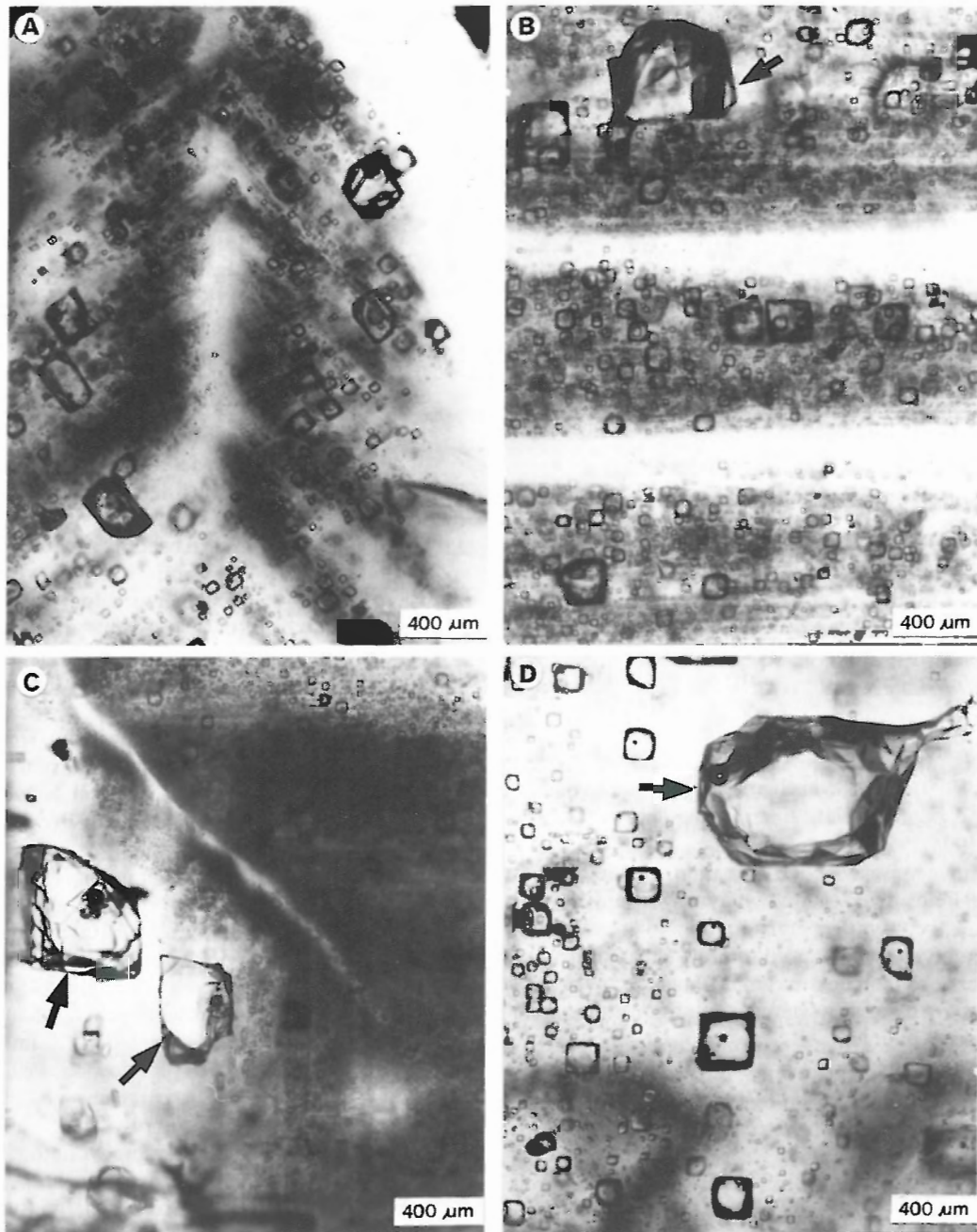
Ryc. 1. Lokalizacja badanych otworów wiertniczych na tle obecnego zasięgu występowania utworów solnych cechsztyń w Polsce (cykle PZ1–PZ4)

Fig. 1. Recent extents of the Zechstein salt deposits (cycles PZ1–PZ4) and location of studied wells

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

**Instytut Geologii i Geochemii NANU, Naukova 3A, 79053 Lviv, Ukraina

***Pracownia Spektrometrii Mas, Instytut Fizyki UMCS, pl. M. Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin



Ryc. 2. Charakterystyczne struktury szewronowe i inkluzje w ziarnach halitu pierwotnie warstwowanej soli kamiennej: A — struktura szewronowa halitu bez wyraźnej strefowości i znacznego zróżnicowania inkluzji ze względu na wielkość; otwór Przyborów IG3, gł. 1229,2 m; B — fragment struktury szewronowej z rytmiczną strefowością i anomalnie dużymi inkluzjami (strzałka); otwór Sława IG1, gł. 1622,3 m; C — struktura szewronowa z bardzo małymi inkluzjami. W przezroczystym halicie znajdują się dwie duże inkluzje (strzałki) z pęcherzykami gazu i igłowymi kryształkami anhydrytu; otwór Przyborów IG3, gł. 1105,1 m; D — fragment szewronowego halitu z jedną anomalnie dużą inkluzją o nieregularnym kształcie (strzałka). W wielu inkluzjach widoczne pęcherzyki gazu; otwór Sława IG1, gł. 1622,3 m

Fig. 2. Characteristic chevron pattern and inclusions in halite crystals of primary bedded rock salt: A — chevron structure without a distinct zonation and size differentiation of inclusions; Przyborów IG3, depth 1229.2 m; B — fragment of chevron structure with a rhythmic zonation and anomalous large inclusions (arrow); Sława IG1, depth 1622.3 m; C — chevron structure with very small inclusions. Transparent halite contains two large inclusions (arrows) with gas bubbles and niddle-shape anhydrite crystals; Przyborów IG3, depth 1105.1 m; D — fragment of chevron halite with a giant irregular inclusion (arrow). Many inclusions include gas bubbles; Sława IG1, depth 1622.3 m

występujących na obszarze Polski, od ogniwa najstarszej soli kamiennej (Na1) do ogniwa najmłodszej soli kamiennej (Na4). Często występowanie form sedimentacyjnych, obrysowanych inkluzjami fluidalnymi w kryształach halitu

w badanych solach, sprzyjało realizacji tego celu. Należy dodać, że w pracy wykorzystano także wyniki wcześniej opublikowanych badań zawartości bromu w halicie (Czapowski, 1995a, b; Czapowski & Tomassi-Morawiec, 1985; Tomas-

Tab. 1. Wyniki analiz chemicznych solanek inkluzji w sedimentacyjnym halicie utworów cechsztyńskich i pomiaru temperatury w otworze wiertniczym na danej głębokości

Nr próbki	Gl. (m)	Ogniwo	K (g/l)	Mg (g/l)	SO ₄ (g/l)	T otw. (°C)
Przyborów IG3						
11	1105,1	Na4	14,8 (1)*	50,0 (1)	30,2(1)	41,5
9	1122,0	Na3	8,7 (3)	45,0 (3)	20,9(3)	41,7
7	1142,4	Na3	28,7 (4)	46,2 (2)	34,2(3)	41,7
5	1182,7	Na3	20,9(2)	62,3 (2)	60,8(2)	42,9
4	1213,3	Na2	20,0(2)	87,4 (2)	55,0(2)	43,2
2	1223,6	Na2	10,5 (2)	92,0 (2)	68,0 (2)	43,3
1	1229,2	Na2	12,3 (3)	92,4 (3)	82,3 (4)	43,4
S-487						
20	1132,7	Na3	6,2 (3)	38,1 (2)	17,9 (3)	
Sława IG1						
19	1460,1	Na3	8,4 (3)	40,4 (3)	29,8 (3)	62,5
11	1622,3	Na2	22,2 (4)	55,2 (3)	37,3 (3)	63,1
Krynica Morska IG1						
1	1313,6	Na2	4,1 (3)	14,0 (2)	11,8 (2)	33,1
P-5 Sieciejów						
36	877,1	Na1	11,7 (3)	19,6 (3)	15,4 (4)	35,6

*w nawiasach podano liczbę analiz

si-Morawiec, 1990) oraz składu chemicznego solanek w inkluzjach w halicie z ogniwa Na1 rejonu Zatoki Puckiej (Peryt & Kovalevich, 1996).

Znaczną uwagę poświęcono badaniom składu solanek inkluzji w halicie przekrystalizowanym. Stwierdzono, iż błąd w diagnostyce typu genetycznego inkluzji może prowadzić do mylnych wniosków dotyczących rekonstrukcji typu chemicznego solanek basenu. Ponadto wykonano badania izotopowe siarki w siarczanach oraz temperatury homogenizacji w halicie.

Tło geologiczne

Największe obecnie rozprzestrzenienie wśród utworów chlorkowych cechsztynu obszaru Polski wykazuje ogniwo najstarszej soli kamiennej (Na1) najstarszego cyklu werra (ryc. 1), którego grubość szacuje się na kilka do ponad 300 m (Czapowski i in., 1993). Budują je różnorodne facje solne, od głębokowodnych po skrajnie płytkowodne, w strefie zaś brzeżnej zbiornika hality są przewarstwione bądź obocznie zastępowane przez siarczany. Reprezentująca te ogniwo próbka soli (nr 36 z otworu P-5 Sieciejów — tab. 1) pochodzi z górnej części profilu ogniwa, z serii beżowych różnokrystalicznych halitytów o

Tab. 2. Wyniki analiz solanek poszczególnych dużych inkluzji w przekrystalizowanym halicie w otw. Przyborów IG3 (próbki 4 i 5) oraz Sława IG1 (próbka 19)

Nr próbki	Gl. (m)	Ogniwo	Inkluzja	K (g/l)	Mg (g/l)	SO ₄ (g/l)	Ca (g/l)
4	1213,3	Na2	1	16,9	77,6	ślady	ślady
			2	18,2	82,1	ślady	ślady
5	1182,7	Na3	1	20,9	70,0	39,5	ślady
19	1460,1	Na3	1	6,4	56,7	1,6	1,5
			2	6,2	62,5	ślady	7,0

zawartości bromu 57–74 ppm, uważanych za osad płytkiej laguny solnej.

Mniejszy zasięg występowania ale większa miąższość (ponad 400 m — Czapowski i in., 1990) charakteryzuje chlorki ogniwa starszej soli kamiennej (Na2) cyklu stassfurt (ryc. 1). Ich facjalne wykształcenie jest podobne, jak soli najstarszej, większy jest jednak udział u schyłku omawianego cyklu facji salin z depozycją soli potasowo-magnezowych, tworzących ogniwo starszej soli potasowej (K2). Badane próbki soli z ogniwa halitowego (tab. 1) reprezentują utwory:

— facji płytkiego otwartego basenu solnego (próbka nr 1 z otworu Krynica Morska IG1), zbudowanej z białego, różnokrystalicznego halitytu z przewarstwieniami pierwotnej soli wielokrystalicznej warstwowej, ze smugami i laminami siarczanów oraz kryształami halitu o budowie zonalnej. W stropie tej serii osadów zawartość bromu jest niska — 34 ppm;

— facji panwi solnej (próbka nr 11 z otworu Sława IG1 oraz próbki nr 1, 2 i 4 z otworu Przyborów IG3), złożonej z białych bądź różowych, często zailonych różnokrystalicznych halitytów, z soczewami soli wielokrystalicznej wtórnej, smugami, warstewkami i gruzłami anhydrytu i kryształami o budowie zonalnej. Zawartość bromu w tych utworach zmienia się od 119 do 160 ppm (otwór Przyborów IG3 — Czapowski, 1995b).

Sole ogniwa młodszej soli kamiennej (Na3) cyklu leine mają podobny zasięg co starsze chlorki cyklu stassfurt (ryc. 1), ich miąższość zaś zmienia się od 100 do ponad 300 m w centrum zbiornika (Czapowski, 1993). W odróżnieniu od starszych ogniw chlorkowych w profilu soli młodszej nie odnotowuje się facji głębokowodnych, dominują tu utwory płytkowodne: otwartego basenu, lagun i salin z depozycją soli potasowo-magnezowych (Czapowski, 1993), u schyłku zaś cyklu w części osiowej basenu nagromadził się miąższy kompleks soli zailonych i zubrów (Burliga i in., 1995; Wagner, 1994) o charakterze reprecypitatów. Przebadane próbki soli z tego ogniwa (tab. 1) reprezentują facje:

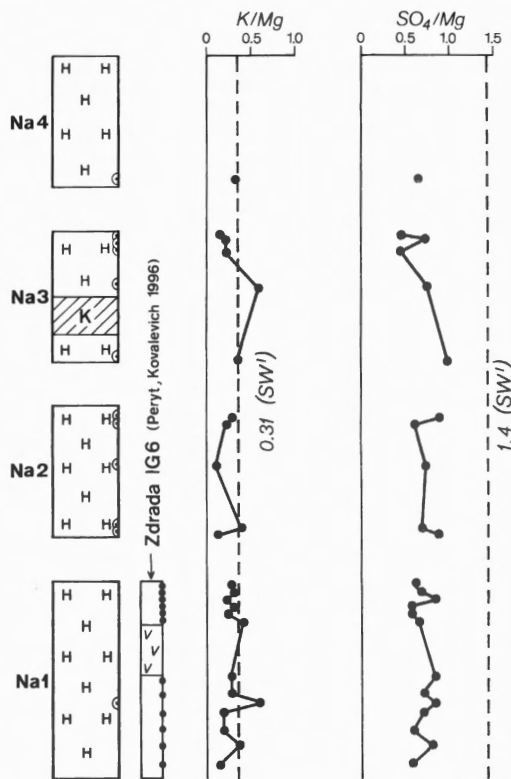
— płytkiego otwartego basenu solnego (próbki nr 5 i 7 z otworu Przyborów IG3), złożonej z beżowych różnokrystalicznych halitytów, z warstwami soli wielokrystalicznej pierwotnej i soczewami soli wtórnej, licznymi kryształami o budowie zonalnej oraz smugami i drobnymi gruzełkami anhydrytu;

— płytkiej laguny solnej (próbka nr 9 z otworu Przyborów IG3 oraz nr 20 z otworu S-487), utworzonej przez zmiennej barwy zailone różnokrystaliczne halitytu z soczewami soli wtórnej, gruzłami i smugami siarczanów oraz kryształami o budowie zonalnej. Zawartość bromu w tych utworach jest stosunkowo niska — 45–60 ppm (otwór S-487).

Chlorki ostatniego cyklu ewaporatowego polskiego cechsztynu występują obecnie w centrum dawnego zanikającego zbiornika salinarnego. Ich miąższość i wykształcenie jest bardzo zmienne, poszczególne ogniwa solne grubości kilku-kilkudziesięciu metrów

Tab. 3. Skład izotopowy siarki i tlenu w anhydrycie z ewaporatów cechsztyńskich Polski

Nr próbki	Gł.(m)	$\delta^{34}\text{S}$ (‰CDT)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰SMOW)	Charakterystyka próbki
Zdrada IG3 (PZ1)				
1	808,7	+12,58		anhydryt dolny (A1d), 3,4 m poniżej spągu soli
3	804,3	+12,65		gruzły i małe kryształki anhydrytu w soli kamiennej (Na1)
Zdrada IG6 (PZ1)				
8	925,2	+11,27		gruzły i małe kryształki anhydrytu w soli kamiennej (Na1)
25	816,4	+13,23		gruzły i małe kryształki anhydrytu w soli kamiennej (Na1)
Zdrada IG8 (PZ1)				
1	981,5	+12,86		anhydryt dolny (A1d), 0,5 m poniżej spągu soli
13	818,5	+12,05	+ 11,37	lamina anhydrytu w soli kamiennej (Na1)
20a	783,7	+12,41	+10,71	anhydryt górny (A1g) 1 m nad solą
20b	784,7	+12,88	+10,84	gruzły i małe kryształki anhydrytu w soli kamiennej (Na1)
Przyborów IG3 (PZ3)				
9	1122	+12,94		lamina anhydrytu w soli kamiennej (Na3)



Ryc. 3. Zmiany stosunku zawartości K/Mg i SO₄/Mg w profilu cechsztynu Polski na podstawie danych z tej pracy oraz danych Peryta & Kovalevicha (1996) z ogniwa Na1 otworu Zdrada IG6. Linia punktową zaznaczono stosunek tych jonów we współczesnej wodzie morskiej zagęszczonej do początku depozycji halitu wg McCaffreya i in. (1987)

Fig. 3. Variations of K/Mg and SO₄/Mg ratios in the profile of Polish Zechstein salts after actual and former results (for Na1 salts from the Zdrada IG6 well — Peryt and Kovalevich, 1996). Dotted line illustrates these ratios in the recent seawater concentrated to the initial phase of halite precipitation (after McCaffrey et al., 1987)

(Wagner, 1994) są przedzielone i obocznie zastępowane przez serie siarczanów i klastyków, same zaś chlorki powstały w środowisku płytkowodnym, zarówno morskim, jak i śródlądowym typu solnych jezior playa (Czapowski, 1990, 1995b). Analizowana próbka soli tego cyklu (nr 11 z otworu Przyborów IG3 — tab. 1) pochodzi z dolnej części serii chlorkowej, z utworów laguny solnej, wykształconych jako różowe różnokrystaliczne hality z kryształami halitu o budowie zonalnej oraz smugami i gruzłami anhydrytu.

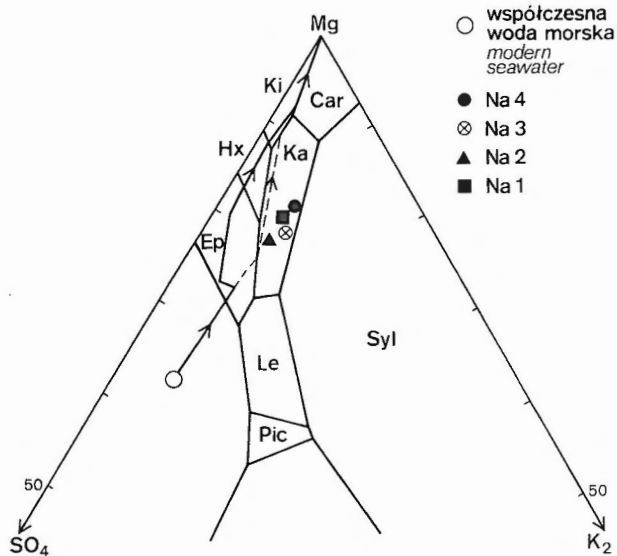
Badane próbki soli cechuje znaczny stopień rekrytalizacji, niekiedy wyraźnie kierunkowej, kryształów halitu, podkreślony często nachyleniem smug i lamin anhydrytu.

Opis próbek

Do badań wytypowano 12 próbek soli kamiennej, w których stwierdzono pierwotne sedimentacyjne struktury halitu, utworzone przez pierwotne inkluzje fluidalne; próbki te pochodziły z otworów wiertniczych Krynica Morska IG1, P-5 Sieciejów, Przyborów IG3, S-487 i Sława IG1 (ryc. 1). Ponieważ inkluzje fluidalne występujące w najstarszej soli kamiennej (Na1) w rejonie syneklizy perybałtyckiej zostały szczegółowo przebadane wcześniej (Peryt & Kovalevich, 1996), dla celów pracy analizie poddano tylko jedną próbkę z tych utworów, przebadano 5 próbek ogniwa starszej soli kamiennej (Na2), 4 próbki z ogniwa młodszej soli kamiennej (Na3) i 1 próbkę z ogniwa najmłodszej soli kamiennej (Na4); najszczegółowiej przebadano przy tym otwór wiertniczy Przyborów IG3, z którego pochodziło 7 próbek z ogniwa Na2, Na3 i Na4.

Wszystkie badane próbki reprezentują odmianę średnioziarnistą, gruboziarnistą, bardzo gruboziarnistą lub wielokrystaliczną. Wielkość oddzielnych ziarn w tych solach waha się od kilku mm do kilku cm. Domieszki w solach to przede wszystkim anhydryt (drobne wydłużone izolowane kryształy, gruzły lub cienkie przewarstwienia). Ziarna halitu wszystkich próbek zawierają strefowe twory sedimentacyjne — szewrony lub hoppery, obrysowane inkluzjami fluidalnymi. Największe struktury szewronowe (do 2 cm długości) stwierdzono w próbce Sława IG1/11 (Na2), a najliczniejsze lejki piramidalne (do 5 mm w przekroju) stwierdzono w próbkach: Przyborów IG3/7 (Na3) i Krynica Morska IG1/1 (Na2). W pozostałych próbkach w oddzielnych ziarnach halitu obserwuje się głównie struktury szewronowe (o wielkości do 1 cm). Budowę typowych struktur szewronowych pokazano na ryc. 2. Rozmiar wielkości inkluzji w tworach sedimentacyjnych nie przewyższa 100 μm, ale pojedyncze inkluzje osiągają 600 μm. Kształt inkluzji jest głównie sześcienny i tylko największe inkluzje mają często nieprawidłowy, choć zbliżony do sześcienu kształt.

Charakterystyczną cechą stosunkowo dużych inkluzji we wszystkich próbkach jest obecność fazy gazowej, której objętość nie przekracza 1% objętości inkluzji (ryc. 2D). Występowanie tej fazy jest najwidoczniej uwarunkowane przegrzaniem soli w rezultacie ich pograżenia na znaczną



Ryc. 4. Położenie punktów przeciętnego składu solanek w pierwotnych inkluzjach w sedimentacyjnym halicie w czterech poziomach soli cechsztynu Polski na diagramie Jänecke (wg Eugstera i in., 1980) systemu Na–K–Mg–SO₄–Cl–H₂O, nasyconego względem halitu w temperaturze 25°C. Na diagramie pokazano stabilne pola: Bl (bledytu), Ca (karnalitu), Ep (epsomitu), Hx (heksahydrytu), Ka (kainitu), Ki (kizerytu), Le (leonitu), Pic (pikromerytu), Syl (sylwinu). Ciągłe linie ze strzałkami — stabilna droga krystalizacji, punktowe linie — metastabilna droga krystalizacji

Fig. 4. Average brine composition (dots) from primary inclusions in four Polish Zechstein salt units shown on the Jänecke diagram (after Eugster et al., 1980) for the Na–K–Mg–SO₄–Cl–H₂O system saturated to halite at 25°C. Contoured stable fields of bloedite (Bl), carnallite (Ca), epsomite (Ep), hexahydrite (Hx), kainite (Ka), kieserite (Ki), leonite (Le), picromerite (Pic) and sylvine (Syl) are shown. Continuous lines with arrows show a stable crystallization, and dotted lines show a metastable process

głębokość. Badane próbki pochodzą z głębokości od 877,1 m do 1622,3 m. Wielkość inkluzji, w której jest widoczna faza gazowa, znajduje się w słabej odwrotnej zależności od głębokości występowania opróbowanych soli: w próbkach pochodzących z największej głębokości (>1200 m) faza gazowa jest widoczna w inkluzjach o średnicy > 20 μm, a w próbkach z mniejszej głębokości spotyka się ją tylko w inkluzjach >50 μm.

Wiele próbek zawiera inkluzje, których powstanie wiążemy z posedymentacyjnymi etapami rekrytalizacji halitu. Takie wtórne inkluzje są zazwyczaj większe (ich rozmiar dochodzi do 2 mm), mają nieprawidłowy kształt, zawierają również fazę gazową, a często także ksenogeniczne kryształki anhydrytu. Najczęściej spotyka się je w przezroczystych kryształach halitu, gdzie występują pojedynczo lub w małych grupach, bez widocznej prawidłowości. Podobne inkluzje spotyka się także blisko sedimentacyjnych reliktyw lub bezpośrednio wśród inkluzji zonalnych, jak to pokazano strzałkami na ryc. 2B, C, D. Inkluzje takie często odróżniają się od form pierwotnych składem chemicznym solanek, wysokim nasyceniem solanek rozpuszczonymi gazami i wysokim ciśnieniem wewnętrznym. Od pierwotnych inkluzji zonalnych inkluzje

wtórne odróżniają się anomalnie dużym rozmiarem i nieregularnym kształtem.

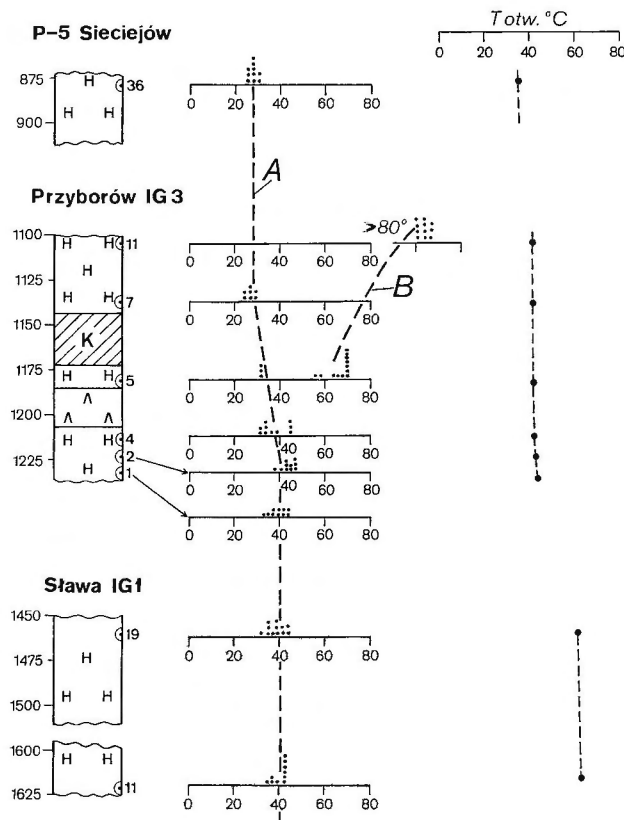
Metody badań

Analizy chemiczne solanek w poszczególnych inkluzjach w halicie wykonano za pomocą metody ultramikrochemicznej (kapilar szklanych), opracowanej przez Petrichenkę (1973). Metoda ta pozwala określić zawartość niektórych głównych jonów (K, Mg, Ca i SO₄) w solankach inkluzji. Błąd pojedynczej analizy wynosi ok. 20%, w celu więc jego zmniejszenia zawartość każdego jonu określano kilka razy. Do badań wybrano inkluzje o wielkości >100 μm. Temperatura homogenizacji inkluzji z fazą gazową została pomierzona pod mikroskopem w specjalnej komorze termicznej, którą skonstruował Kaluzhny (1982). Biorąc pod uwagę stosunkowo niską temperaturę homogenizacji i w celu zwiększenia dokładności pomiaru komora ta została nieco zmodyfikowana — zastosowano np. termometr rtęciowy, co pozwoliło na pomiar temperatury z dokładnością ±1°C. Tempo nagrzewania preparatów z inkluzjami przy zbliżaniu się do temperatury homogenizacji wynosiło 0,2°C/min. W każdej próbce przebadano 7–15 inkluzji. Ciśnienie w inkluzjach określono tylko jakościowo — wysokie lub bliskie atmosferycznemu. Jako kryterium służyło pojawienie się pęcherzyka gazu w inkluzjach w momencie ich odkrycia w preparatach zanurzonych w glicerynie. Przy wysokim ciśnieniu pęcherzyk gazu wyraźnie powiększał swoje wymiary, a przy niskim — rozmiary pęcherzyka praktycznie nie ulegały zmianie lub co najwyżej zmiana ta była niewielka.

Skład izotopowy siarki siarczanowej określono w Pracowni Spektrometrii Mas UMCS. Dla ekstrakcji SO₂ z siarczanów zastosowano metodę Hałasa i Szaran (1999). Błąd analizy waha się w granicach od ±0,03 do ±0,06‰, a wyniki $\delta^{34}\text{S}$ podano w skali CDT. Próbkę siarczanów do analiz uzyskano rozpuszczając próbki soli kamiennej w wodzie destylowanej; kilka próbek to fragmenty masywnego anhydrytu podścielającego lub przykrywającego najstarszą sól kamienną (Na1).

Wyniki analiz

Skład chemiczny solanek inkluzji. Wyniki badań podano w tabeli 1. Wyniki te traktujemy jako odpowiadające składowi solanek w basenach ewaporatowych cechsztynu. W celu określenia zmian składu solanek w czasie wyniki przedstawiliśmy w formie stosunków K/Mg i SO₄/Mg na schematycznym profilu cechsztynu (ryc. 3). Stwierdzono, iż stosunek K/Mg jest bliski wartości typowej do współczesnej skoncentrowanej wody morskiej, chociaż obserwuje się odchylenia w obie strony od linii charakteryzującej współczesną wodę morską, zagęszczoną do etapu początku depozycji halitu. Jedno z takich odchylenia, stwierdzone w próbce Przyborów IG3/7 (ogniwo Na3) bezpośrednio nad solami potasowymi, można objaśnić jako wynik częściowego rozmywania soli potasowych w trakcie osadzania przykrywającego je halitu. Przyczyną stwierdzonych odchylenia może być także stosunkowo duży błąd analizy. Obliczony stosunek SO₄/Mg jest ogólnie wyraźnie niższy (>2 razy) niż we współczesnej zagęszczonej wodzie morskiej. W



Ryc. 5. Zmiany temperatury homogenizacji inkluzji w halicie sedymentacyjnym (A) i przekrystalizowanym (B) w zależności od głębokości występowania badanych soli oraz wartość temperatury w otworze wiertniczym (Totw.)

Fig. 5. Changes of homogenization temperature for inclusions in primary (A) and secondary (B) halite crystals at different depths and recorded temperatures (Totw.) in studied wells

przypadku poziomu Na₃ można mówić o słabo wyrażonej tendencji zwiększania tego stosunku ku górze profili solnych.

Na ryc. 4 przedstawiono zestawienie średnich wartości składu solanek w poszczególnych ogniwach. Wszystkie punkty, reprezentujące średnie wartości, znajdują się na diagramie blisko siebie. Położenie punktów na diagramie świadczy o wyraźnie obniżonej zawartości jonu SO₄ w solankach badanych basenów kolejnych cykli cechsztynu w porównaniu ze współczesną wodą morską, zagęszczoną do odpowiedniego etapu. Podobny skład solanek jest charakterystyczny dla większości basenów permskich na świecie (Kovalevich i in., 1998), co może być spowodowane nieco obniżoną zawartością jonu SO₄ w oceanie permskim.

Skład solanek inkluzji w przekrystalizowanym halicie (tab. 2) waha się w znacznych granicach, aż do zmiany typu chemicznego — od bogatego w jon SO₄ do bogatego w wapń. Można to objaśnić kierunkowymi zmianami pogrzebanych solanek typu siarczanowego, na etapie diagenety soli w stronę zmniejszenia zawartości jonu SO₄ i

zwiększenia zawartości jonu Ca w wyniku wzajemnego oddziaływania solanka-skała. Z tego względu właściwa diagnostyka genetyczna inkluzji w halicie ma duże znaczenie dla rekonstrukcji składu solanek macierzystych w basenach ewaporatowych.

Ciśnienie wewnątrz inkluzji i temperatura ich homogenizacji. Stwierdzono podwyższone ciśnienie wewnątrz inkluzji w sedymentacyjnym halicie praktycznie we wszystkich badanych próbkach. Jako kryterium posłużyło zwiększenie średnicy pęcherzyków gazu (1,5–4 razy) w inkluzjach w momencie ich otwarcia. Przyczynę podwyższonego ciśnienia w tych inkluzjach trudno wyjaśnić; możliwe, że z powodu przegrzania soli w warunkach wysokiego litostatycznego ciśnienia hermetyczność soli została częściowo naruszona i w ten sposób inkluzje zarejestrowały podwyższone ciśnienie.

W wielu inkluzjach w przekrystalizowanym halicie ciśnienie okazało się jeszcze wyższe, i w niektórych przypadkach obserwowano wrzenie solanek w momencie ich otwarcia. Zjawisko to również świadczy o wysokim nasyceniu solanek gazami. Wysokie ciśnienie i wysokie nasycenie solanek gazami są wyflumaczalne, jeśli przyjąć, że rekrystalizacja soli nastąpiła na znacznej głębokości.

Dane o temperaturze homogenizacji inkluzji gazowo-fluidalnych w sedymentacyjnym halicie (ryc. 5) świadczą o zależności tej temperatury od głębokości występowania badanych soli. W przedziale głęb. 877–1622 m temperatura homogenizacji zmienia się od 28° do 40°C, przy czym zmiana ta jest nierównomierna. W interwałach głęb. od 877–1150 m i 1225–1622 m prawie nie obserwuje się zmian i stwierdzona temperatura wynosi, odpowiednio, 28°C i 40°C. W przedziale 1150–1225 m zaznacza się istotny wzrost temperatury (od 28 do 40°C). Obecna temperatura na głębokościach, z których pobrano analizowane próbki soli, zależy od regionu (por. ryc. 1 i tab. 1) i na obszarze monokliny przedsudeckiej (otwory Przyborów IG3 i Sława IG1) w przedziale głęb. 1105–1230 m zmienia się ona od 41,5 do 43,4°C, na głębokości zaś 1460–1622 m stabilizuje się w granicach 62,5–63,1°C. Na obszarze platformy wschodnioeuropejskiej (otwór Krynica Morska IG1) na głęb. 1313 m temperatura wynosi 33,5°C, niewiele mniej niż w otoczeniu znacznie płycej (877 m) zalegających utworów najstarszej soli kamiennej na obszarze monokliny przedsudeckiej (otwór P-4 Sieciejów — 35,6°C) (ryc. 5, tab. 1). Sądzimy, że dane dotyczące temperatury homogenizacji inkluzji gazowo-fluidalnych w halicie sedymentacyjnym wyrażają rzeczywistą bądź bliską rzeczywistej temperaturę na odpowiednich głębokościach pograżenie.

Izotopowy skład siarki i tlenu w anhydrycie i zawartość bromu w halicie. Otrzymane wartości izotopowego składu siarki i tlenu w anhydrycie badanych utworów (tab. 3) wahają się nieznacznie: od 11,27‰ do 13,23‰ dla siarki i od 10,84‰ do 11,37‰ dla tlenu, reprezentując znacznie niższy przedział wartości, niż podali Claypoola i in. (1980)

dla morskich siarczanów późnego permu. Przypuszczalnie niewielki rozrzut wartości wynika z przebadania wyłącznie anhidrytu występującego w solach lub położonego w ich bezpośrednim sąsiedztwie.

Przetawione wcześniej dane o zawartości bromu w seriach halitowych, skąd pobrano badane próbki, potwierdzają — poza jednym oznaczeniem z starszej soli kamiennej (Na2) w otworze Krynica Morska IG1 (34 ppm) — powstanie budującego sole halitu w procesie ewaporacji wody morskiej (por. Holser, 1966; Holser & Wilgus, 1981; Valiashko, 1956). Tym samym dane izotopowe i dotyczące zawartości bromu w halicie potwierdzają tezę, iż głównym źródłem badanych soli była morska woda, zatem wnioski o składzie chemicznym solanek inkluzyjnych w sedymentacyjnym halicie z badanych profili mogą być użyte w rekonstrukcji składu chemicznego morskich wód późnego permu.

Wnioski

Skład solanek pierwotnych inkluzji w sedymentacyjnym halicie z ewaporatów cechsztyńskich odpowiada typowi Na–K–Mg–Cl–SO₄ i — biorąc pod uwagę stosunki jonów — jest zbliżony do składu współczesnej wody morskiej, zagęszczonej do odpowiednich etapów. Zasadnicza różnica dotyczy znacznie obniżonej zawartości jonu SO₄.

W profilu czterech ogniw halitowych (od Na1 do Na4) obserwuje się niewielkie różnice w stosunkach jonów w solankach inkluzji. Jedno z takich odchyłeń (zwiększenie względem zawartości potasu) jest najwidoczniej związane z redepozycją wcześniejszych soli potasowych. Drugie odchylenie wyraża się obniżeniem względnej zawartości jonu siarczanowego ku górze profili ogniwa młodszej soli kamiennej (Na3). Ponadto solanki inkluzji w soli ogniwa Na4 różnią się najniższą zawartością jonu siarczanowego. Stwierdzone zmiany w składzie solanek w inkluzjach interpretujemy jako wynik ewolucji solanek w basenie podczas depozycji soli. Obecność fazy gazowej w inkluzjach w sedymentacyjnym halicie i stwierdzona zależność temperatury homogenizacji tych inkluzji od głębokości pobrania próbek są efektem podwyższonej temperatury otoczenia na odpowiednich głębokościach. Solanki inkluzji w przekryształizowanym halicie cechuje szeroki zakres wahań ich składu aż do zmiany typu chemicznego od bogatego w jon siarczanowy do bogatego w wapń. Ten typ inkluzji nie może być uwzględniany w rekonstrukcji składu chemicznego solanek macierzystych.

Wyniki badań składu izotopowego siarki i tlenu w anhidrycie i wcześniej opublikowane dane o zawartości bromu w halicie potwierdzają pogląd o morskiej genezie badanych ewaporatów. Pozwalają one przypuszczać, że morska woda w późnym permie miała skład zbliżony do wody współczesnej i różniła się od niej głównie nieco obniżoną zawartością jonu siarczanowego.

Badania zostały sfinansowane przez KBN w ramach projektu 6 P04D 039 16. Mgr Beata Bruszezewska z Zakładu Geofizyki PIG udostępniła dane o profilach temperaturowych badanych otworów wiertniczych.

Literatura

- CLAYPOOL G. E., HOLSER W. T., KAPLAN I. R., SAKAI H. & ZAK I. 1980 — The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chem. Geol.*, 28: 199–260.
- CZAPOWSKI G. 1990 — Kontynentalne osady chlorkowe w górnym cechsztynie Polski. *Prz. Geol.*, 38: 370–374.
- CZAPOWSKI G. 1993 — Facies characteristics and distribution of the Zechstein (Upper Permian) salt deposits of PZ3 (Leine) Cycle in Poland. *Bull. Pol. Acad. Sc., Earth Sc.*, 41: 229–237.
- CZAPOWSKI G. 1995a — Upper Permian (Zechstein) salt deposits on the Żary Pericline — characteristics, origin and economical value. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, 150: 35–60.
- CZAPOWSKI G. 1995b — Salt facies of the Upper Permian. XIII Intern. Congress on Carboniferous-Permian, Guide to Excursion A3: 85–96. Warszawa.
- CZAPOWSKI G., ANTONOWICZ L. & PERYT T. M. 1991 — Facies and paleogeography of the Zechstein (Upper Permian) Older Halite (Na2) in Poland. *Bull. Pol. Acad. Sc., Earth Sc.*, 38: 45–55.
- CZAPOWSKI G., PERYT T. M., ANTONOWICZ L. 1993 — Facies and paleogeography of the Zechstein (Upper Permian) Oldest Halite (Na1) in Poland. *Bull. Pol. Acad. Sc., Earth Sc.*, 41: 217–227.
- CZAPOWSKI G., TOMASSI-MORAWIEC H. 1985 — Sedymentacja i geochemia najstarszej soli kamiennej w rejonie Zatoki Puckiej. *Prz. Geol.*, 33: 663–670.
- EUGSTER H. R., HARVIE C. E. & WEARE J. H. 1980 — Mineral equilibria in the six-component seawater system, Na–K–Mg–Ca–SO₄–Cl–H₂O, at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: 1335–1347.
- HALAS S. & SZARAN J. 1999 — Low temperature thermal decomposition of sulfates to SO₂ for on-line ³⁴S/³²S analysis. *Anal. Chem.*, 77: 3254–3257.
- HOLLAND H. D., HORITA J. & SEYFRIED W. E. 1996 — On the secular variations in the composition of Phanerozoic marine potash evaporites. *Geology*, 24: 993–996.
- HOLSER W. T. 1966 — Bromide geochemistry of salt rocks. 2nd Symp. on Salt, the North. Ohio Geol. Soc., 1: 248–275. Cleveland.
- HOLSER W. T. & WILGUS Ch. K. 1981 — Bromide profiles of the Röt Salt, Triassic of northern Europe, as evidence of its marine origin. *N. Jb. Miner. Mh.*, 6: 267–276.
- HORITA J., FRIEDMAN T. J., LAZAR B. & HOLLAND H. D. 1991 — The composition of Permian seawater. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 417–432.
- KALUZHNY V. A. 1982 — Osnovy uchenia o mineraloobrazuyushchikh fluidakh. Kiev, Naukova Dumka.
- KOVALEVICH V. M., PERYT T. M. & PETRICHENKO O. I. 1998 — Secular variation in seawater chemistry during the Phanerozoic as indicated by brine inclusions in halite. *Jour. Geol.*, 106: 695–712.
- MCCAFFREY M. A., LAZAR B. & HOLLAND H. D. 1987 — The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br⁻ and K⁺ with halite. *Jour. Sed. Petrology*, 57: 928–937.
- MENNING M. 1995 — A numerical time scale for the Permian and Triassic periods: an integrative time analysis. [In:] P. A. Scholle, T. M. Peryt & D. S. Ulmer-Scholle (eds.), *The Permian of Northern Pangea*, 1: 77–97. Springer, Berlin.
- PERYT T. M. & KOVALEVICH V. M. 1996 — Origin of anhydrite pseudomorphs after gypsum crystals in the Oldest Halite (Werra, Upper Permian, northern Poland). *Zentralbl. Geol. Paläont., Teil I*, 337–356.
- PETRICHENKO O. I. 1973 — Metody doslidzhennya vkluchen v mineralakh galogennykh porid. Kiev, Naukova Dumka.
- TOMASSI-MORAWIEC H. 1990 — Geochemia bromu w utworach najstarszej soli kamiennej w rejonie Zatoki Puckiej. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 364: 31–59.
- VALIASHKO M. G. 1956 — Geochemistry of bromine in the processes of salt deposition and the use at the bromine content as a genetic and prospecting criterion. *Geochemistry*, 1: 570–589.
- WAGNER R. 1994 — Stratygrafia i rozwój basenu cechsztyńskiego na Niziu Polskim. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, 146.