

Chlorek wapnia w solankach górnodewońskich basenów ewaporatowych ryftogenu prypecko-dnieprowsko-donieckiego w świetle badań inkluzji w halicie

Oleg Y. Petrichenko*, Vasylyna S. Shaidetska*

Górnodewońskie utwory ewaporatowe zapadlisk: dnieprowsko-donieckiego (Ukraina) i prypeckiego (Białoruś) powstawały w wyniku parowania wód, które pochodziły z obszernego morza epikontynentalnego syneklizy moskiewskiej. Okresowe powstanie i rozwój czterech odrębnych basenów ewaporatowych zachodziło równocześnie z rozwojem głębokiej struktury ryftowej i przejawami intensywnego wulkanizmu. Liczne rezultaty analiz inkluzji fluidalnych w sedymentacyjnych formach halitu świadczą o tym, że solanki późnodewońskich basenów ewaporatowych w początku wytrącania halitu cechowały się wysoką zawartością Ca^{2+} (80,0–169,0 g/l). Jednocześnie, w miarę akumulacji miększej (do 2000 m) serii osadów ewaporatowych, zawartość Ca^{2+} w solankach stopniowo obniżała się do 50,0 g/l, a w niektórych wypadkach do 6,0 g/l (a nawet — 1,5 g/l). Zmiana zawartości tego pierwiastka była odwrotnie proporcjonalna względem K^+ i Br^- , a niekiedy też Mg^{2+} , co nie pozostaje w zgodzie z poglądem o związku genetycznym dominującej części Ca^{2+} z morskimi wodami, a także wskazuje na istnienie niezależnego od morskich wód, dodatkowego źródła dostawy tego pierwiastka. Takim dodatkowym źródłem były wcześniejsze solanki morskie, pogrzebane wśród utworów chemogeniczno-teryogenicznych, które — w miarę kompaktacji osadów — były wyładowywane do basenów. Świadczy o tym identyczny skład chemiczny pogrzebanych morskich solanek utworów podsolnych i międzysolnych utworów dewońskich obu zapadlisk i przydennych solanek basenów ewaporatowych ryftogenu w późnym dewonie. Stała obecność Ca^{2+} w solankach basenów na wszystkich etapach sedymentacji soli była wynikiem dostawy świeżych wód morskich o typie chemicznym Na–K–Mg–Ca–Cl, jaki został stwierdzony także w inkluzjach solanek w sedymentacyjnych formach halitu innych ewaporatów dewońskich.

Słowa kluczowe: Petrichenko, dewon górny, basen sedymentacyjny, ryft, ewaporat, solanka, analiza chemiczna, halit, inkluzje fluidalne, chlorek wapnia, geochemia, zapadlisko dnieprzańsko-donieckie, zapadlisko prypeckie, Ukraina

O.Y. Petrichenko & V.S. Shaidetska — Calcium chloride in brines of the Upper Devonian evaporite basins in the Pripyat-Dnipro-Donets riftogene: study of fluid inclusions in halite. Prz. Geol.,

Upper Devonian evaporite deposits of Dnipro-Donets (Ukraine) and Pripyat (Belarus) depressions accumulated due to evaporation of water coming from a vast epicontinental sea of the Moscow Syneclise. Periodical occurrence and development of four independent evaporite basins took place simultaneously with the development of the deep rift structure and intensive volcanism. Analyses of fluid inclusions in sedimentary halite indicate that brines in the Upper Devonian evaporite basins at the beginning of halite precipitation were characterised by a high content of Ca^{2+} (from 80.0 to 169.0 g/l). During accumulation of thick series of evaporites (up to 2,000 m), the content of Ca^{2+} in brines decreased to 50.0 g/l, and in some cases to 6.0 g/l (rarely — to 1.5 g/l). The changes of calcium content show inverse proportion with that of K^+ and Br^- and sometimes Mg^{2+} , what does not fit the concept of the genetic relation between the major part of Ca^{2+} and seawater, and evidences thus an additional source of supply of the ion. Such a source were marine brines buried within chemical and terrigenous deposits, and discharged into the basin during the sediment compaction, as indicated by similar chemical composition of buried marine brines in sub-evaporitic and intra-evaporitic Devonian deposits of the both depressions and of bottom brines in evaporite basins of the riftogene in Late Devonian. The constant presence of Ca^{2+} in brines at all stages of salt accumulation resulted from the constant supply of seawater of Na–K–Mg–Ca–Cl chemical type. Such chemical type was also recorded in brine inclusions in sedimentary halite from other Devonian evaporites.

Key words: evaporite deposits, genesis, structural controls, halit, fluid inclusion, calcium ion, geochemistry, Upper Devonian, basin analysis, Dniepr-Donets Basin, Ukraine, Pripet Basin, Belarus

Odkrycie utworów tachhydrotowych wieku kredowego w wielu rejonach Ziemi (Belmont i in., 1965; Wardlaw, 1972; Hite & Japakasetz, 1979) i wyniki badań inkluzji w sedymentacyjnych formach halitu (Petrichenko, 1988; Horita i in., 1998; Kovalevich i in., 1998) są bezspornymi dowodami obecności chlorku wapnia w solankach większości dawnych basenów ewaporatowych morskiego pochodzenia. Maksymalna zawartość wapnia została przy tym stwierdzona w solankach inkluzji w halicie wieku dewońskiego (Shaidetska, 1976, 1990a). Poglądy na temat źródła tego składnika chemicznego w dawnych basenach ewaporatowych są rozbieżne: niektórzy badacze sądzą, iż w niektórych okresach geologicznych fanerozoiku w wodach morskich był obecny chlorek wapnia, inni natomiast — iż zaznaczał się wpływ

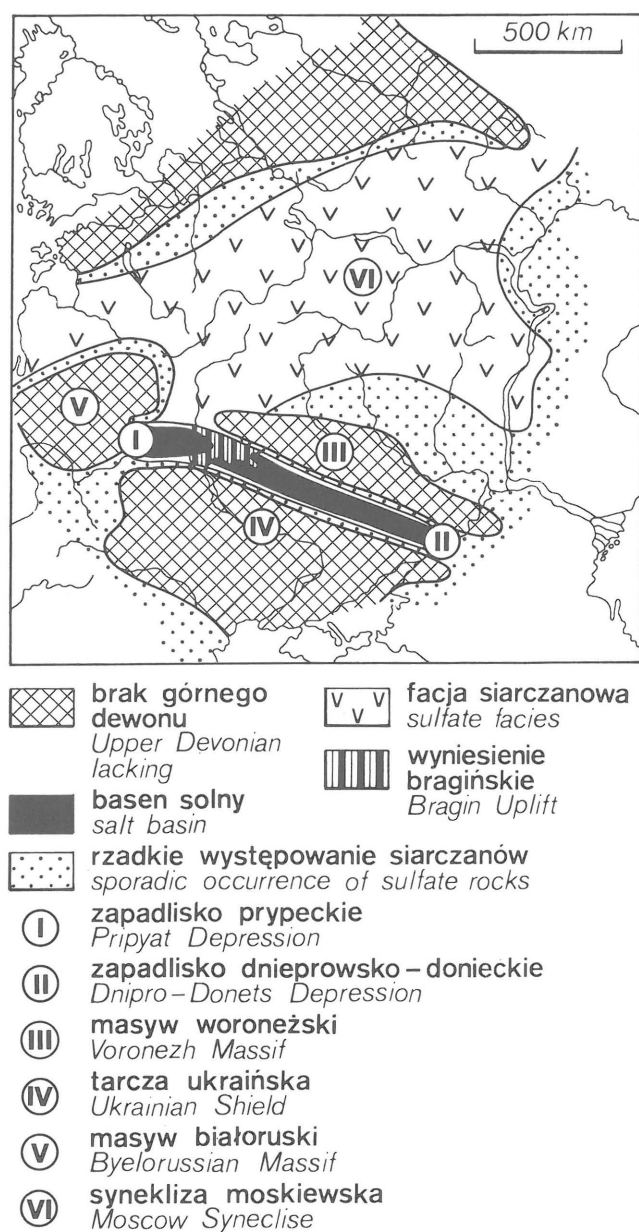
solanek podziemnych i produktów procesów endogenicznych (np. Valiashko, 1975; Kovalevich, 1990; Hardie, 1990, 1996; Horita i in., 1996).

Artykuł jest oparty na wcześniej opublikowanych komunikatach (Petrichenko i in., 1974; Shaidetska, 1977, 1990a, 1990b; Kityk i in., 1980; Petrichenko, 1988, 1989). i wynikach badań mineralogiczno-geochemicznych próbek soli, pobranych na obszarze całego zapadliska prypecko-dnieprowsko-donieckiego (ryc. 1, 2). Jego celem jest przedyskutowanie roli wód morskich, solanek podziemnych oraz procesów endogenicznych, wpływających na wzbogacenie — w chlorek wapnia — solanek basenów ewaporatowych zapadliska prypecko-dnieprowsko-donieckiego w późnym dewonie, na podstawie badań inkluzji fluidalnych w sedymentacyjnych formach halitu.

*Instytut Geologii i Geochemii NANU, Naukova 3A, 290053 Lviv, Ukraina

Sytuacja geologiczna i paleogeograficzna

Zapadlisko dnieprowsko-donieckie na Ukrainie i zapad-



Ryc. 1. Schemat rozmieszczenia utworów ewaporatowych górnego dewonu platformy wschodnioeuropejskiej (wg Zharkov, 1984)
Fig. 1. Distribution of the Upper Devonian evaporite deposits of the East European Platform (after Zharkov, 1984)

lisko prypeckie na Białorusi to w gruncie rzeczy jedna struktura geologiczna, ciągnąca się z NW na SE na odległość przeszło 1000 km, przy szerokości 80–150 km, wypełniona utworami osadowo-wulkanogenicznymi o miąższości 3–12 km. Zapadlisko dniewrowsko-donieckie i zapadlisko prypeckie są oddzielone białoruskim występnym fundamentu krystalicznego, mającego szerokość 60–80 km (ryc. 1). Powstanie tej struktury jest związane z ryftogenezą w środkowym i późnym dewonie (Milanovskiy, 1983).

W późnym dewonie, w zapadlisku prypecko-dniewrowsko-donieckiego, na obszarze ok. 60 000 km² miała miejsce sedymentacja osadów ewaporatowych. Istniały tam, następujące po sobie, cztery duże baseny ewaporatowe (ryc. 2). Początek depozycji ewaporatów jest związany z późnym franem, kiedy to dla obu zapadlisk była charakterystyczna sedymentacja z epizodycznym powstawaniem sylwinitów. Należy przy tym zaznaczyć, iż wśród badaczy nie ma zgod-

ności co do miejsc połączenia basenów ewaporatowych z obszernym epikontynentalnym morzem syneklizy moskiewskiej, choć sam fakt istnienia takich połączeń jest bezsporny (Strakhov, 1962; Zharkov, 1984). Następnie sylwinity osadzały się we wczesnym famenie, wyłącznie w zachodniej części zapadliska dniewrowsko-donieckiego, po czym — w późnym famenie — wyłącznie w zapadlisku prypeckim osadziły się sole sylwinitowo-karnalitowe. Ogólna miąższość powstałych osadów ewaporatowych wynosi od 1000 m w zapadlisku prypeckim do 2000 m w dniewrowsko-donieckim, a ich objętość wynosi, odpowiednio 28 400 i 40 000 km³. Dla profili ewaporatów we wszystkich basenach jest charakterystyczna trójdzielność: dolna część to utwory węglano-siarczanowe, środkowa to sól kamienna z pokładami anhydrytów i soli potasowych, górna zaś to utwory anhydrytowo-węglanowe i argilitowe. Baseny ewaporatowe były wyciągnięte w kierunku równoleżnikowym, miały długość od 200 do 700 km i od południa i północy były ograniczone rozłamami tektonicznymi (Kityk i in., 1980; Zharkov, 1984; Khomenko, 1986; Makhnach i in., 1985).

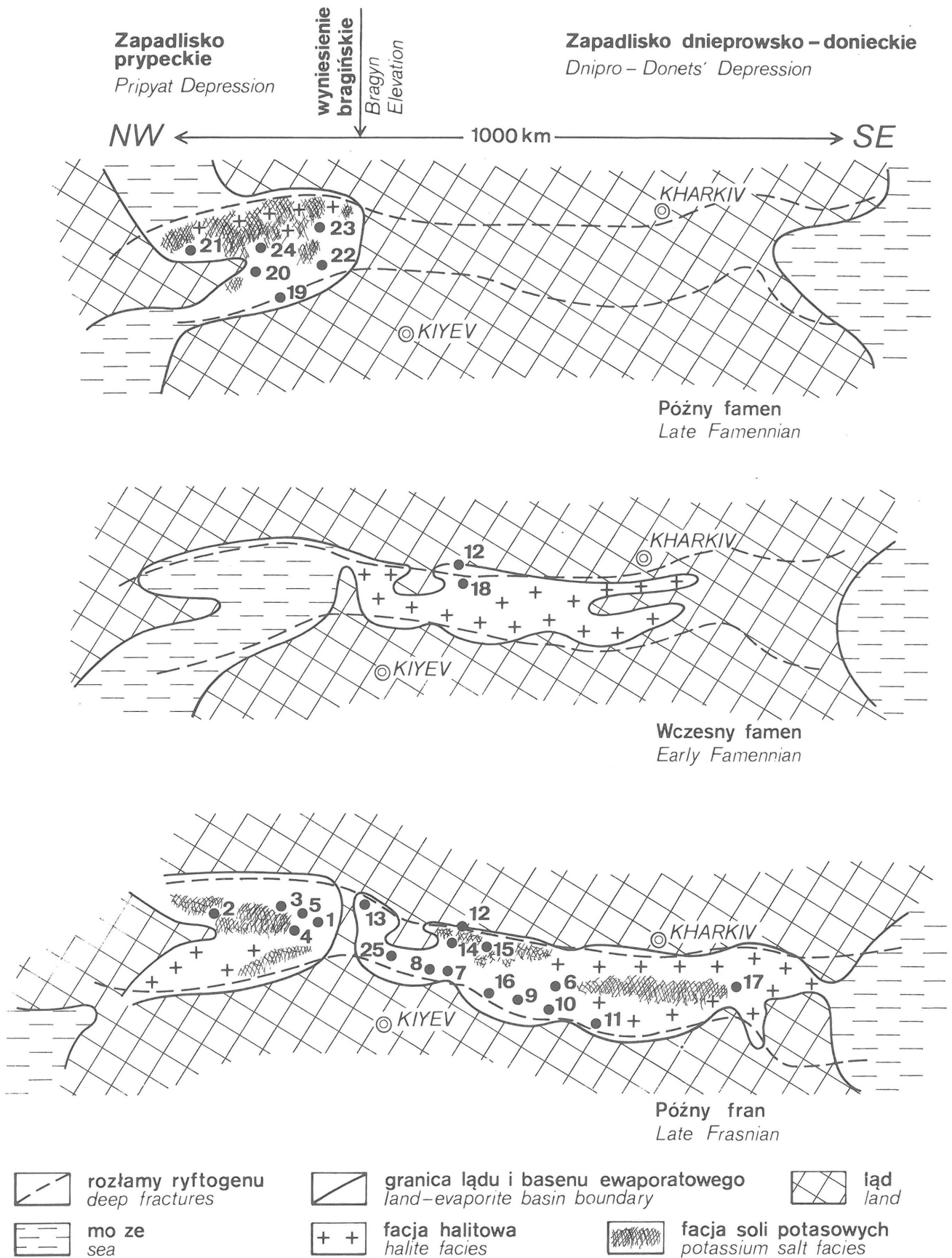
Dane paleogeograficzne, paleontologiczne, litologiczne, mineralogiczne i geochemiczne (np. Makhnach, 1966; Zharkov, 1984; Khomenko, 1986) świadczą o morskiej genezie osadów ewaporatowych; w szczególności za taką interpretacją przemawia zawartość bromu w halicie, wynosząca 20–290 ppm w zapadlisku dniewrowsko-donieckim i 30–120 ppm w zapadlisku prypeckim (Khomenko, 1977; Kudelskiy, 1982; Shaidetska, 1990b). Zawartość taka odpowiada zawartości bromu w halicie powstałym ze współczesnej wody morskiej, zagęszczonej do początku precypitacji minerałów potasowych (Valiashko, 1962).

Metodyka badań

Skład chemiczny solanek w poszczególnych inkluzjach był określany za pomocą analizy ultramikrochemicznej (Petrichenko, 1973). Metodyka ta jest oparta na optycznym pomiarze objętości badanego roztworu, wciągniętego w szklany stożkowaty kapilar z inkluzji oraz osadu, wytrąconego po wprowadzeniu do tego kapilaru odpowiedniego reagenta i następnie odwirowanego. Minimalna wielkość inkluzji, jakie mogą być badane tą metodą wynosi 40 μm. Metoda umożliwia określić zawartość K⁺, Mg²⁺ i SO₄²⁻, zawartość Ca²⁺ i Cl⁻ natomiast można obliczyć na drodze porównania z danymi zawartymi w literaturze a dotyczącymi koncentracji współczesnej wody morskiej (Valiashko, 1962; McCaffrey i in., 1987). Błąd określenia zawartości każdego jonu przy wykonaniu trzech analiz nie przewyższa 17%.

Nacisk położono na badania składu chemicznego inkluzji w sedymentacyjnych formach halitu (ryc. 3), przy czym należy podkreślić, iż otrzymane dane dotyczą solanek na dnie basenu, jako że kryształki wytrącające się na granicy woda-powietrze nie zachowały się. W niektórych przypadkach wzięto pod uwagę wyniki badań inkluzji w halicie diagenetycznym.

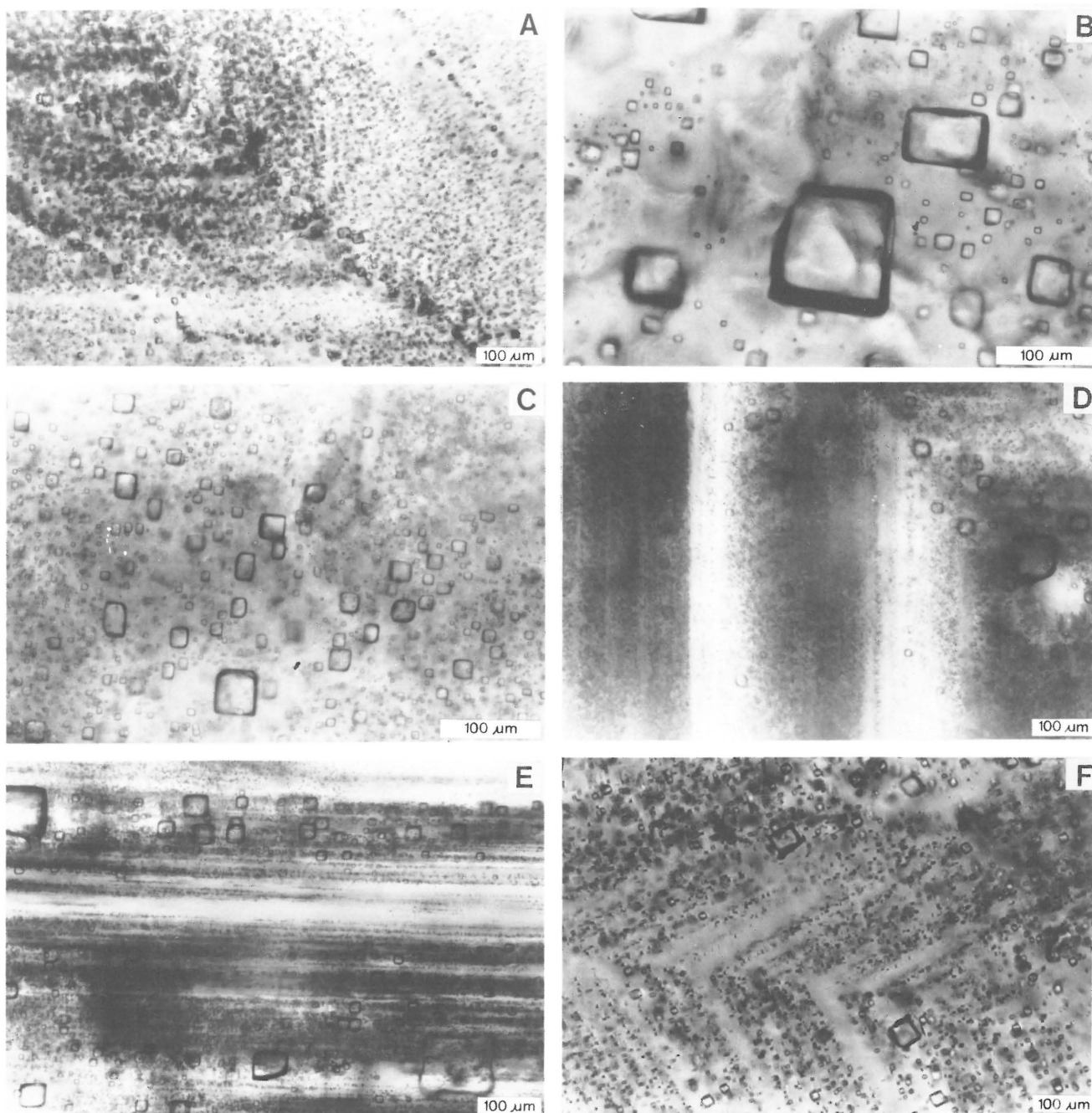
Należy zaznaczyć, że w związku z występowaniem ewaporatów na znacznej głębokości (>3 km) w środkowej części zapadlisk i związanym z tym słabym zachowaniem pierwotnych form halitu, a także z powodu intensywnego rozwoju struktur diapirowych (zwłaszcza w SE i środkowej części zapadliska dniewrowsko-donieckiego), próbki do badań pochodziły głównie z NW części zapadliska dniewrowsko-donieckiego oraz z prypeckiego. Ogółem przebadano ok. 200 próbek soli.



Ryc. 2. Schemat paleogeograficzny górnodewońskich basenów ewaporatowych ryftogenu prypecko-dniewrowsko-donieckiego (wg Kityk i in., 1980; Kudelskiy, 1982; Khomenko, 1986; Vysotskiy i in., 1988)

1 — Malodushin, 2 — Kalinov, 3 — Ostashkovichi, 4 — Zolotukhin, 5 — Vedrich, 6 — Radchenky, 7 — Monastyrshche, 8 — Mryn, 9 — Bogdanivka, 10 — Kaplyntsi, 11 — Novi Sanzhary, 12 — Kinashivka, 13 — Grybova Rudnia, 14 — Kholmy, 15 — Romny, 16 — Solonytsya, 17 — Slovyansk, 18 — Ivangorod, 19 — Olkhov, 20 — Petrikov, 21 — Starobin, 22 — Khobnin, 23 — Rechitsa, 24 — Kopatkevichi, 25 — Vediltsi

Fig. 2. Paleogeography of the Upper Devonian evaporite basins of the Prypyat-Dnipro-Donets riftogen (after Kityk et al., 1980; Kudelskiy, 1982; Khomenko, 1986; Vysotskiy et al., 1988)



Ryc. 3. Pierwotne inkluzje fluidalne w sedimentacyjnych formach halitu utworów górnodewońskich zapadlisk: dniewrowsko-donieckiego i prypeckiego

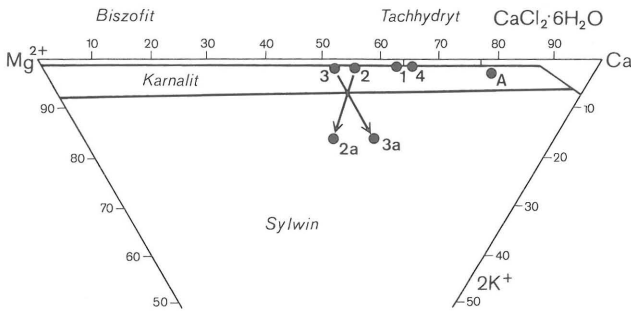
A — słabo wykształcona strefowość inkluzji w halicie, którego krystalizacja zachodziła w głębokowodnej części basenu ewaporatowego NW części zapadliska dniewrowsko-donieckiego. Pole Radchenky, otwór 151, gł. 4152 m, górny fran

B — duże (do 100 μm) inkluzje w halicie występujące w diapirze solnym w zapadlisku dniewrowsko-donieckim. Pole Romny, otwór 6072, głęb. 512–519 m, górny fran, C — inkluzje fluidalne w halicie o najwyższej zawartości wapnia w solankach. Zapadlisko dniewrowsko-donieckim, pole Kholmy, otwór 238, głęb. 4125,0 m, górny fran, D — fragment rytmicznej dobowej strefowości halitu z inkluzjami fluidalnymi o wielkości do 50 μm . Zapadlisko dniewrowsko-donieckim, pole Mryn, otwór 2, głęb. 3033 m, górny famen, E —

Arytmiczny układ inkluzji fluidalnych, charakterystyczny dla halitu dla głębokowodnej (>200 m) części basenu ewaporatowego. Zapadlisko prypeckie, pole Khobnin, otwór 2, głęb. 2262–2288 m, górny fran, F — strefowy układ bardzo małych (<10 μm) inkluzji fluidalnych, wśród których wyróżniają się większe inkluzje (do 70 μm). Zapadlisko prypeckie, pole Malodushin, otwór 4, głęb. 3643–3660 m, górny fran

Fig. 3. Primary fluid inclusions in sedimentary forms of halite in the Upper Devonian Dnipro-Donets and Prypyat depressions
A — Poorly developed zonation in halite crystallized in deeper part of evaporite basin of the NW part of the Dnipro-Donets depression. Field Radchenky, borehole 151, depth 4152 m, Upper Frasnian, B — big (up to 100 μm) inclusions in halite occurring in salt diapir in the Dnipro-Donets Depression. Field Romny, borehole 6072, depth 512–519 m, Upper Frasnian, C — Fluid inclusions in halite containing the highest xalcium content in brines. Dnipro-Donets Depression, field Kholmy, borehole 238, depth 4125,0 m, Upper Frasnian, D — a fragment of rhythmic diurnal halite zonation with fluid inclusions up to 50 μm across. Dnipro-Donets Depression, field Mryn, borehole 2, depth 3033 m, Upper Famennian, E — arhythmic pattern of fluid inclusions characteristic for deep part (>200 m) of evaporite basin. Pripyat Depression, field Khobnin, borehole 2, głęb. 2262–2288 m, Upper Frasnian, F — zonal pattern of very small (<10 μm) fluid inclusions with rare big inclusions (up to 70 μm). Pripyat Depression, field Malodushin, borehole 4, depth 3643–3660 m, Upper Frasnian

Fig. 3. Primary fluid inclusions in sedimentary forms of halite in the Upper Devonian Dnipro-Donets and Prypyat depressions
A — Poorly developed zonation in halite crystallized in deeper part of evaporite basin of the NW part of the Dnipro-Donets depression. Field Radchenky, borehole 151, depth 4152 m, Upper Frasnian, B — big (up to 100 μm) inclusions in halite occurring in salt diapir in the Dnipro-Donets Depression. Field Romny, borehole 6072, depth 512–519 m, Upper Frasnian, C — Fluid inclusions in halite containing the highest xalcium content in brines. Dnipro-Donets Depression, field Kholmy, borehole 238, depth 4125,0 m, Upper Frasnian, D — a fragment of rhythmic diurnal halite zonation with fluid inclusions up to 50 μm across. Dnipro-Donets Depression, field Mryn, borehole 2, depth 3033 m, Upper Famennian, E — arhythmic pattern of fluid inclusions characteristic for deep part (>200 m) of evaporite basin. Pripyat Depression, field Khobnin, borehole 2, głęb. 2262–2288 m, Upper Frasnian, F — zonal pattern of very small (<10 μm) fluid inclusions with rare big inclusions (up to 70 μm). Pripyat Depression, field Malodushin, borehole 4, depth 3643–3660 m, Upper Frasnian



Wapń w inkluzjach solanek w halicie

Najwyższą zawartość jonu wapnia, od 80,0 do 169,0 g/l, stwierdzono w inkluzjach solanek pochodzących z dolnej części utworów ewaporatowych franu i famenu obu zapadlisk (tab. 1), przy czym stwierdzono tendencję wzrostu zawartości wapnia z głębokością. Inkluzje solanek z górnej części profilu zawierają prawie dwa razy wapnia mniej (tab. 2; ryc. 4). Jeden z przykładów pokazano na ryc. 5, przy czym należy zaznaczyć, iż niekiedy w obrębie pokładu soli kamiennej o stosunkowo niewielkiej miąższości zawartość wapnia wzrasta w górę profilu (ryc. 6). Ogólnie zawartość wapnia jest odwrotnie proporcjonalna do zawartości potasu w solankach inkluzji (ryc. 7) oraz zawartości bromu w halicie (ryc. 8). Nie stwierdzono zależności pomiędzy zawartością wapnia i magnezu, natomiast zaobserwowano ogólnie słabą tendencję obniżenia zawartości magnezu względem potasu w górę niektórych profili serii solonośnej.

Wyniki świadczą o znacznych wahanach zawartości wapnia w solankach inkluzji w sedimentacyjnych formach halitu nawet w obrębie jednej warstwy. Szczegółowe badania jednej z nich, o miąższości 14,5 cm, wykazało sześciokrotne zwiększenie zawartości jonu wapnia przy prawie stałej zawartości jonu potasu (tab. 3). Stwierdzono także — w sedimentacyjnych formach halitu utworów sylwinitowych oraz soli kamiennej, która je przykrywa — że zawartość jonu wapnia względem potasu w solankach inkluzji nie jest stała (tab. 4).

Wysoka zawartość jonu wapnia jest charakterystyczna dla solanek inkluzji w halicie diagenetycznym. Z reguły zawartość ta jest nieco wyższa niż w solankach inkluzji w halicie sedimentacyjnym. W tab. 5 podano przykłady porównania takich wyników, otrzymanych z jednego preparatu (o wielkości 2 cm²), składającego się z halitu sedimentacyjnego i diagenetycznego.

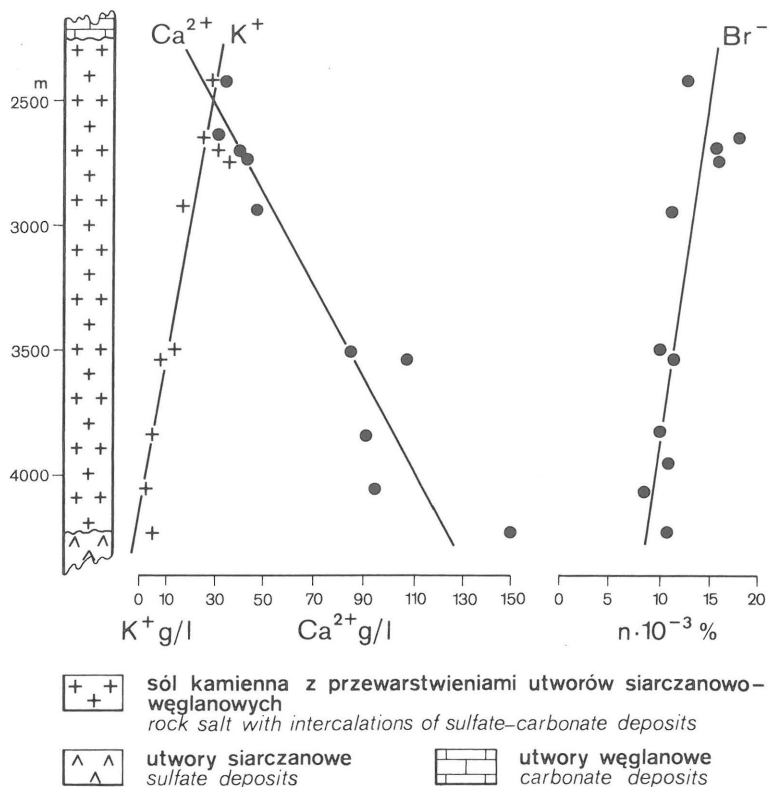
W SE oraz środkowej części zapadliska dniprowsko-donieckiego sól kamienna uległa wielokrotnej rekryształizacji w rezultacie powstawania diapirów solnych i przejawów procesów hydrotermalnych w ich peryferycznych częściach. W związku z tym brak jest tutaj sedimentacyjnych form halitu, a zawartość jonu wapnia w solankach inkluzji w halicie przekryształizowanym wynosi, np. na polu sławiańskim, 20,0–120,0 g/l (Petrichenko, 1989).

Tym samym, niezależnie od miejsca pobrania próbek oraz odmiany halitu, dla sola-

Ryc. 4. Skład chemiczny solanek inkluzji w sedimentacyjnych formach halitu z dolnych poziomów górnodewońskich utworów solonośnych zapadlisk: dniprowsko-donieckiego (1 — dolny famen, 2 — górny fran) i prypeckiego (3 — górny famen, 4 — górny fran) na diagramie systemu KCl–CaCl₂–MgCl₂–H₂O, nasyconego względem NaCl w temperaturze 25°C (Perova, 1957). Strzałką pokazano ogólny kierunek zmiany składu chemicznego solanek w górę profilu serii solonośnych zapadlisk: dniprowsko-donieckiego (2a — górny fran) i prypeckiego (3a — górny famen). Dane wyjściowe wzięto z tab. 1 i 2; A — skład chemiczny solanek sedimentacyjnych utworów dewońskich zapadliska prypeckiego (zob. tab. 8)

Fig. 4. Chemical composition of brine inclusions in sedimentary halite from the lower part of the Upper Devonian salt-bearing deposits of the Dnipro-Donets (1 — Lower Famennian, 2 — Upper Frasnian) and Pripyat (3 — Upper Famennian, 4 — Upper Frasnian) depressions on the KCl–CaCl₂–MgCl₂–H₂O diagram, NaCl-saturated, at temperature 25°C (Perova, 1957). Arrow indicates the general trend of evolution of chemical composition of brines up the section of salt-bearing deposits of the Dnipro-Donets (2a — Upper Frasnian) and Pripyat (3a — Upper Famennian) depressions. Data for calculations are taken from tab. 1 and 2; A — chemical composition of sedimentary brines of the Upper Devonian deposits of the Pripyat depression (see Fig. 8)

nek inkluzji w halicie jest charakterystyczna stała, znaczna zawartość jonu wapnia. Wyjątkiem są pojedyncze dane świadczące o bardzo niskiej zawartości tego jonu (tab. 6), a pochodzące z solanek inkluzji z przykrawędziowych części zapadlisk.

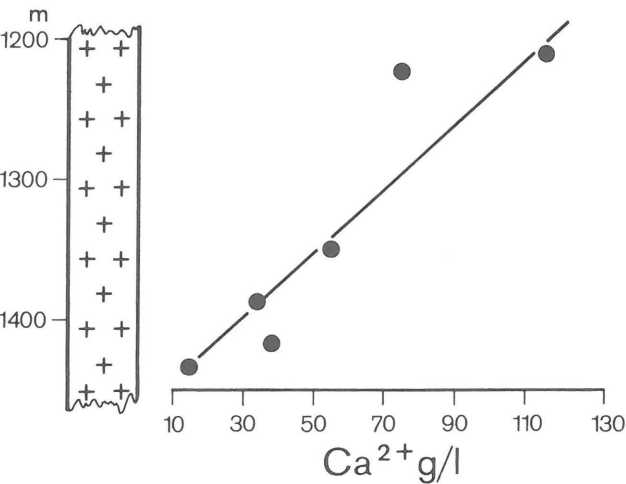


Ryc. 5. Zmiany zawartości Ca²⁺ i K⁺ w solankach inkluzji w sedimentacyjnych formach halitu i zawartości Br⁻ w halicie w profilu serii solonośnej franu zapadliska dniprowsko-donieckiego (pole Kholmy, otwór 238)

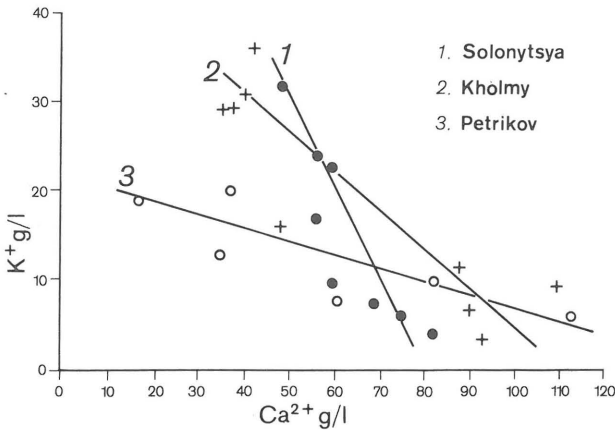
Fig. 5. Changes in Ca²⁺ and K⁺ contents in brine inclusions in sedimentary halite and in Br⁻ content in halite in the salt-bearing section of the Frasnian of the Dnipro-Donets Depression (field Kholmy, borehole 238)

Tab. 1. Skład chemiczny solanek inkluzji (w g/l) w sedimentacyjnych formach halitu z dolnych poziomów utworów zapadlisk: dniewrowsko-donieckiego (1–8) i prypeckiego (9–17) (zawartość jonu siarczanowego poniżej czułości metody, tj. <0,5 g/l)

Lp.	Pole	Otwór nr	Głębokość (m)	Wiek	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Liczba analiz	Nr próbki na ryc. 4
1	Kinashivka	1	2172–2180	Dln. Famen	2,5	42,5	102,0	7	1
2	Kinashivka	2	2231–2240	Dln. Famen	4,0	46,0	122	7	
3	Ivangorod	1	2645–2654	Dln. Famen	2,5	25,5	92,5	4	
4	Średnio:				3,0	38,0	105,5		
5	Grybova Rudnia	2	1945–1952	Grn. Fran	5,5	59,5	84,5	5	
6	Kinashivka	2	2744–2754	Grn. Fran	4,0	51,0	80,0	5	2
7	Kholmy	238	4210–4217	Grn. Fran	6,5	30,0	150,5	5	
8	Średnio:				5,3	47,0	105,0		
9	Olkhov	1	2939–2944	Grn. Famen	3,5	61,5	169,0	3	3
10	Vedrich	3	2726–2742	Grn. Famen	4,0	25,5	98,0	4	
11	Petrikov	269	1481–1486	Grn. Famen	6,5	40,0	113,5	4	
12	Średnio:				4,7	42,3	126,5		
13	Vedrich	2	3732–3749	Grn. Fran	4,5	19,0	123,0	5	
14	Zolotukhin	2	3337–3352	Grn. Fran	3,5	48,0	99,0	5	4
15	Ostashkovich	13	2846–2896	Grn. Fran	3,0	35,0	116,0	5	
16	Kalinov	5	2920–2945	Grn. Fran	3,5	36,5	96,0	6	
17	Średnio:				3,5	34,5	108,5		



Ryc. 6. Wzrost zawartości wapnia w solankach inkluzji w sedimentacyjnych formach halitu w profilu pokładu famenteńskiej soli kamiennej zapadliska prypeckiego (pole Petrikov, otwór 269)
Fig. 6. Increase of calcium content in brine inclusions in sedimentary halite in the section of Famennian rock salt of the Pripyat Depression (field Petrikov, borehole 269)



Zachowanie się wapnia w procesie sedimentacji

Zważywszy, iż solanki inkluzji w halicie to relikty dawnych środowisk geochemicznych, wyniki wyżej przedstawionych badań dotyczący halitu sedimentacyjnego umożliwiają określenie prawidłowości zachowania się wapnia podczas osadzania utworów solnych. Wysoka zawartość jonu wapnia i bardzo niska (0,5 g/l) zawartość jonu siarczanowego wskazują na Na–K–Mg–Ca–Cl typ chemiczny solanek występujących w basenach późnoweńskich, a zachowanie się wapnia w procesie halogenezy można traktować jako zachowanie się chlorku wapnia.

Stwierdzono następujące prawidłowości zachowania się tego związku chemicznego:

- ▶ stałe i powszechne jego występowanie w solankach wszystkich czterech basenów;
- ▶ anomalnie wysoką koncentrację (do 500 g/l) w pierwszym okresie osadzania halitu;
- ▶ znaczne obniżenie zawartości w peryferycznych częściach basenów i ostre zwiększenie w głębokowodnych ich częściach;
- ▶ regularne obniżenie zawartości w miarę depozycji soli kamiennej i osadów terygeniczo-wulkanogenicznych;
- ▶ epizodyczne obniżanie zawartości do minimalnej wielkości (1–5 g/l);
- ▶ brak prostego związku i występowanie odwrotnego związku zachowania się chlorku wapnia względem bromu, potasu i magnezu w procesie halogenezy;
- ▶ wzrost koncentracji w solankach diagenetycznych w soli kamiennej i potasowej

Ryc. 7. Zależność między zawartością wapnia i potasu w solankach inkluzji w sedimentacyjnych formach halitu w utworach soli kamiennej zapadliska dniewrowsko-donieckiego (pole Solonytsya, otwór 12, głęb. 180–625 m; pole Kholmy, otwór 238, głęb. 2400–4300 m) i prypeckiego (pole Petrikov, otwór 269, głęb. 1380–1490 m)
Fig. 7. Calcium versus potassium contents in brine inclusions in sedimentary halite in the rock salt of the Dnipro-Donets Depression (field Solonytsya, borehole 12, depth 180–625 m; field Kholmy, borehole 238, depth 2400–4300 m) and Pripyat Depression (field Petrikov, borehole 269, depth 1380–1490 m)

Tab. 2. Skład chemiczny solanek inkluzji (w g/l) w sedimentacyjnych formach halitu z górnych poziomów utworów zapadlisk: dniewprowsko-donieckiego (1–4) i prypeckiego (5–10) (zawartość jonu siarczanowego poniżej czułości metody, tj. <0,5 g/l)

Lp.	Pole	Otwór nr	Głębokość (m)	Wiek	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Liczba analiz	Nr próbki na ryc. 4
1	Kholmy	238	2673–2678	Grn. Fran	36,5	27,0	42,0	5	2a
2	Romny	6072	512–518	Grn. Fran	36,5	27,5	62,0	4	
3	Solonytsya	12	551–556	Grn. Fran	32,0	27,5	48,5	5	
4	Średnio:				35,0	27,3	50,8		
5	Khobnin	2	2288	Grn. Famen	30,5	22,5	49,5	5	3a
6	Rechitsa	213	481–487	Grn. Famen	39,0	17,5	52,0	9	
7	Starobin	136	435–438	Grn. Famen	39,5	21,0	64,0	5	
8	Petrikov	269	1221–1226	Grn. Famen	30,0	45,5	73,5	4	
9	Starobin	Kopalnia	570–580	Grn. Famen	52,0	22,0	61,0	3	
10	Średnio:				38,2	25,7	60,0		

Tab. 3. Zmienność zawartości (w g/l) w solankach inkluzji w sedimentacyjnych formach halitu w obrębie jednej rocznej warstwy soli kamiennej górnego famenu (zapadlisko prypeckie, złożę starobinskie, otwór 136, gł. 453,0 m) (zawartość jonu siarczanowego poniżej czułości metody, tj. <0,5 g/l)

Położenie w przewarstwieniu	Położenie od spagu przewarstwienia (cm)	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Liczba oznaczeń
Góra	15	45,6	36,4	–	4
Środek	9	28,1	32,5	8,3	7
Dół	2	7,6	33,6	–	8

► ostre zmniejszenie zawartości wapnia w solankach basenów podczas depozycji soli potasowych.

Tym samym zachowanie się wapnia podczas depozycji osadów miało swoje specyficzne cechy, które nie są zgodne z prawidłowościami zachowania się potasu, magnezu i bromu przy wzroście ogólnego stężenia wód w rezultacie parowania, co świadczy o istnieniu dodatkowego źródła dostawy wód, wzbogaconych w chlorek wapnia, do basenu ryftowego prypecko-dniewprowsko-donieckiego. Zgodnie z przesłankami teoretycznymi i danymi paleogeograficznymi istniały trzy możliwe dodatkowe źródła dostawy wapnia do basenu: wynikające z działalności endogenicznej, powierzchniowych wód kontynentalnych oraz reliktowych stężeń wód morskich.

Ca²⁺ i SO₄²⁻ w morskich wodach w dewonie

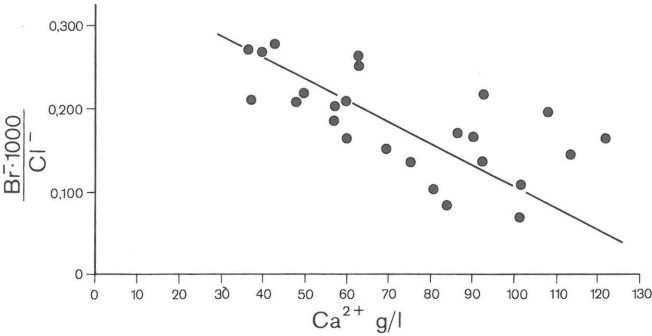
Według danych paleogeograficznych (Strakhov, 1962; Zharkov, 1984) ewaporatowe baseny ryftogenu prypecko-dniewprowsko-donieckiego były zasilane wodami epikontynentalnego morza syneklizy moskiewskiej na platformie wschodnioeuropejskiej (ryc. 1). Ten obszerny basen morski

był przejściem między ewaporatowymi basenami ryftogenu a morzem odkrytym, o normalnym zasoleniu, na wschodzie. Wody tego morza epikontynentalnego także praktycznie nie różniły się — jeśli chodzi o skład chemiczny — od wód otwartego morza. Obecność w środkowej części platformy wschodnioeuropejskiej górnodewońskich utworów dolomitowych i siarczanowych z przejawami mineralizacji halitowej (Ivanov & Levitski, 1960) pozwala na przypuszczenie, iż okresowo dochodziło do odparowania wód i wytrącaniu gipsu oraz początku wytrącania halitu. Tym samym ewaporatowe baseny ryftogenu były zasilane wodami morskimi o wystarczająco wysokim stężeniu i przygotowanymi do osadzania gipsu i halitu.

Należy wskazać, iż zawartość jonu siarczanowego w solankach basenu prypecko-dniewprowsko-donieckiego była znacznie niższa niż we współczesnych wodach morskich na etapie wytrącania gipsu lub halitu, o czym świadczy bardzo niska zawartość anhydrytu w soli kamiennej w zapadlisku prypeckim (0,02–1,66% — Kudelskiy, 1982) i NW części zapadliska dniewprowsko-donieckiego (0,06–2,91% — Khomenko, 1977), a także w czapach kopuń solnych w SE i środkowej części zapadliska dniewprowsko-donieckiego (Dolishniy, 1990).

Innym dowodem geochemicznym obecności chlorku wapnia w wodach morskich są wyniki badań inkluzji w sedimentacyjnych formach halitu wieku dewońskiego, świadczące o znacznej zawartości jonu wapnia (tab. 7), co było związane z morskimi wodami typu Na–K–Mg–Ca–Cl (Posokhov, 1966; Kovalevich, 1990; Hardie, 1996; Kovalevich i in., 1998).

Możliwą zawartość chlorku wapnia w dewońskiej wodzie morskiej można określić na podstawie badań składu inkluzji w sedimentacyjnych formach halitu z najniższej części soli kamiennej basenu morskowskiego syneklizy moskiewskiej, który miał dobre połączenie z otwartym morzem. Sól kamienna ma tam miąższość 14,5–52,9 m, przykrywa anhydryty ilaste (1–2 m) i jest przykryta utworami gipsowo-anhydrytowymi; kompleks soli kamiennej zawiera zazwyczaj 0,5–2,0% anhydrytu (Shamakhov, 1991).



Ryc. 8. Zależność między zawartością wapnia w solankach inkluzji i zawartością bromu w halicie w utworach solnych zapadliska dniewprowsko-donieckiego

Fig. 8. Calcium content in brine inclusions versus bromine content i in halite in salt deposits of the Dniro–Donets Depression

Średnia zawartość (z 6 oznaczeń) w g/l była następująca: K^+ — 6,7; Mg^{2+} — 5,3; SO_4^{2-} — 0,5; Ca^{2+} — 2,1. Wapń jest związany z dwoma anionami (SO_4^{2-} i Cl^-); umowna zawartość $CaSO_4$ wynosi 0,7 g/l, a $CaCl_2$ — 5,3 g/l. Jeśli przyjąć, że stosunek jonu potasowego i chlorku wapnia w solankach inkluzji oraz morskiej wodzie był jednakowy (i przyjmując za wyjściową zawartość potasu równą obserwowanej we współczesnej wodzie morskiej — 0,38 g/l wg Khorn, 1972), to zawartość chlorku wapnia w dewońskich wodach morskich nie przewyższała 0,3 g/l.

Analogiczna interpretacja wyników badań inkluzji w halitach frańskich zapadliska dniewprowsko-donieckiego, podanych w tab. 6, wskazuje, że zawartość chlorku wapnia w wodzie morskiej wynosiła 0,5–0,8 g/l. Jeszcze niższą zawartość (0,1–0,2 g/l) uzyskano na podstawie wyników badań inkluzji w halicie w górnofameńskich utworów skrajnie zachodniej części zapadliska prypeckiego (tab. 6), gdzie sól powstawała w płytkowodnej części basenu ewaporatowego stosunkowo niedaleko od źródła dostawy wód morskich (ryc. 2).

Jak z powyższego wynika, niewielka część chlorku wapnia mogła dostawać się do ewaporatowych basenów ryftogenu prypecko-dniewprowsko-donieckiego razem z wodami morskimi, ale jego ilość była wielokrotnie mniejsza w porównaniu z bardzo wysoką jego koncentracją w solankach w trakcie osadzania się soli.

Procesy endogeniczne i wapń

Zważywszy na powstanie i rozwój ryftu w omawianym regionie, zaznaczyły się trzy czynniki o różnym wpływie na geochemiczny reżim powstawania soli: wylewy wulkaniczne, procesy magmatyczne i — będące ich pochodną — przejawy hydrotermalne.

Wynikiem regionalnego wulkanizmu, jaki towarzyszył powstawaniu soli w środkowym dewonie, są liczne profile, w których obserwuje się przewarstwianie i zastępowanie facjalne ewaporatów i efuzywów (Kityk & Galabuda, 1975). Tylko na obszarze zapadliska dniewprowsko-donieckiego objętość utworów wulkanogenicznych ocenia się na 6000 km³ (Lashkevich, 1987), tj. 15% objętości ewaporatów tego zapadliska. Znaczna część tego materiału wulkanicznego dostawała się bezpośrednio do basenu morskiego i dlatego wzajemne oddziaływanie solanek i materiału efuzywnego było bardzo aktywne. Biorąc pod uwagę wpływ endogenicznych procesów w grzbietach śródoceanicznych na wody morskie (Holland, 1984) można przypuścić, że w rezultacie wymiany kationowej między produktami efuzywno-piroklastycznymi (bazaltoidami) i solankami Mg^{2+} był absorbowany, a Ca^{2+} wydzieliał się w ekwiwalentnej ilości. Możliwe, że proces ten warunkował (częściowe) obniżenie zawartości Mg^{2+} w solankach w miarę powstawania soli kamiennej w ewaporatowych basenach ryftogenu (ryc. 4, 5),

Tab. 4. Zmienność zawartości (w g/l) w solankach inkluzji w sedymentacyjnych formach halitu w strefie przejścia utworów sylwinitowych w sól kamienną (zapadlisko prypeckie, złoże starobinskie, kopalnia nr 2, 3. poziom potasowy) (zawartość jonu siarczanowego poniżej czułości metody, tj. <0,5 g/l)

Miejsce opróbowania	Ca ²⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Liczba oznaczeń
Dół pokładu soli kamiennej	47,0	21,8	10,7	5
Przewarstwienie terygeniczo-anhydritowe (5 cm)	—	—	—	—
Góra poziomu sylwinitowego	149,5	10,5	34,8	4

Tab. 5. Porównanie składu solanek inkluzji (w g/l) w, kolejno, halicie sedymentacyjnym i diagenetycznym występującym w tej samej próbce soli kamiennej (zawartość jonu siarczanowego poniżej czułości metody, tj. <0,5 g/l) w zapadlisku dniewprowsko-donieckim (1–8) i prypeckim (9–11)

Lp.	Pole	Otwór nr	Głębokość (m)	Wiek	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Liczba oznaczeń	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Liczba oznaczeń
1	Kinashivka	2	2231–2240	dlń. famen	122,0	46,0	4,0	7	135,0	45,0	4,0	3
2	Ivangorod	1	2645–2654	grn fran	92,5	25,5	2,5	3	145,0	44,0	3,0	3
3	Kinashivka	2	2639–2648		47,5	57,5	3,0	4	81,5	39,0	5,0	5
4	Solonitsya	10	214–219		49,0	7,0	5,5	4	64,0	10,0	7,5	3
5	Bogdanivka	20	3162–3211	—	—	—	—	4	218,0	36,5	4,0	4
6	Kaplyntsi	181	309	—	—	—	—	5	128,0	14,0	12,0	5
7	Novi Sanzhary	3	993–998	—	—	—	—	3	154,0	20,0	8,5	6
8	Slovyansk	189	570	—	—	—	—	2	107,0	21,6	33,0	3
9	Olkhov	1	2939–2944	grn. famen	169,0	61,5	3,5	3	189,5	32,0	2,0	4
10	Rechitsa	213	516–524		35,0	6,5	19,0	6	61,5	23,0	26,5	6
11	Petrikov	269	1380–1390		32,5	19,0	13,0	3	49,0	9,0	9,5	3

Tab. 6. Skład chemiczny solanek inkluzji (w g/l) w halicie sedymentacyjnym z przykrawędziowych stref zapadlisk

Zapadlisko	Pole	Otwór nr	Głębokość (m)	Wiek	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	Liczba analiz	Charakterystyka
Prypeckie	Kopatievichi	236	1100,0–1105,0	famen	46,6–50,0	5,0–9,0	2,5–5,5	0,5–1,0	5	Seria (50–60 m) soli kamiennej między utworami potasowymi
Prypeckie	Złoże Starobin	136	450,3–456,2	famen	30,0–37,4	4,8–8,1	1,6–6,7	0–0,5	6	Seria (120–130 m) soli kamiennej przykrywająca utwory potasowe złoża
Dniewprowsko-donieckie	Monastyryshche	6	4056,0–4062,0	fran	1,5–3,5	42,0–59,5	1,5–2,0	0–0,5	5	Środkowa część 600-metrowej serii soli kamiennej

Tab. 7. Zawartość wapnia w solankach inkluzji w sedymentacyjnych formach halitu w środkowym dewonie

Superbasen	Basen ewaporatowy	Liczba próbek	Położenie próbek w profilu serii solnej	Zawartość Ca ²⁺ (g/l)	Źródło	Uwagi
Wschodnioeuropejski	Morsowski	3	dół	1,8–2,3	nasze dane	próbki z kolekcji dr L.M. Birinoy (otwór Serpukhov, gł. 1045,0–1051,0 m)
Północnosyberyjski	Norylski	5	środek	78,3–102,5	Matukhin i in., 1985	

Tab. 8. Średni skład solanek sedymentacyjnych (w g/l) utworów dewońskich zapadliska prypeckiego (Kudelski i in., 1985)

Kompleks osadowy	Mineralizacja (g/l)	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	SO ₄ ²⁻	Punkt na ryc. 4
Nad 2 m poziomem potasowym złoża starobinskiego	455,9	108,7	22,5	13,8	0,29	–
Śródsolny	334,1	51,9	8,3	2,7	0,26	–
Podsolny	336,9	73,9	10,5	5,5	0,26	–
Średnia wartość	375,6	78,2	13,8	7,3	0,27	A

ale znaczna zawartość Ca²⁺ w solankach i tylko niewielkie — względem K⁺ — obniżenie zawartości Mg²⁺ pozwala na wniosek o nieistotnej roli wymiany kationowej we wzbogaceniu solanek basenów ryftogenu w Ca²⁺.

Procesy endogeniczne w znacznym stopniu wzbogacały solanki basenów w CO₂. Według oznaczenia — w spektrometrze mas — gazów rozpuszczonych w solankach inkluzji w sedymentacyjnych formach halitu, udział CO₂ wynosi 15–70% obj. (Kityk i in., 1980), przy czym ilość gazu w solankach basenów zapadliska dniewrowsko-donieckiego (gdzie aktywność wulkaniczna była najintensywniejsza) wynosiła 10–120 ml/l, a w solankach basenów zapadliska prypeckiego — 5–40 ml/l (Petrichenko, 1989). W wyniku reakcji CO₂ z wodą tworzył się anion HCO₃⁻, który w końcowym wyniku sprzyjał powstaniu minerałów węglanowych. Udział endogenicznego CO₂ w powstawaniu minerałów został potwierdzony analizami składu izotopowego węgla minerałów autigenicznych z górnodewońskich utworów soli kamiennej w zapadliskach (Shaidetska, 1992).

W podsumowaniu można stwierdzić, że produkty działalności wulkanicznej nieco wzbogacały wody basenu w wapń, ale w wyniku dostawy CO₂ istniały sprzyjające warunki do jego osadzenia. Rola procesów hydrotermalnych w kształtowaniu składu chemicznego solanek basenów pozostaje nieznana, jako że ich przejawów wśród utworów ewaporatowych zapadlisk brak.

Kontynentalne wody powierzchniowe i wapń

W związku z dostawą wód kontynentalnych solanki basenów ewaporatowych mogły ulec wzbogaceniu w jon wapniowy, chociaż wydaje się, że proces ten miał ograniczony charakter i tylko geochemiczne znaczenie.

Solanek sedymentacyjne — główne źródło wapnia

Najbardziej sprzyjające warunki zmiany składu chemicznego i wzbogacenia solanek w chlorek wapnia powstawały w obrębie utworów terygeniczo-ewaporatowych. Prawidłowości przemian chemicznych wód sedymentacyjnych morskiego pochodzenia i solanek zostały szczegółowo opracowane na podstawie badań obiektów naturalnych, jak i eksperymentalnych (Valiashko, 1975; Vlasova, 1981). Głównym procesem jest wymiana Mg²⁺ w pogrzebanych

solankach na Ca²⁺ różnych minerałów terygenicznych i autigenicznych. W rezultacie solanki ulegają wzbogaceniu w chlorek wapnia, a w fazę stałą wypadają dolomit, magnezyt i krzemiany wapniowe (chloryt, sepiolit). W tab. 8 podano dane o składzie chemicznym sedymentacyjnych zachowanych solanek wśród utworów dewońskich zapadliska prypeckiego jako przykład stopnia przemiany wyjściowych solanek morskich w osadach. Podane wartości to średnie z kilkudziesięciu analiz. Ich skład chemiczny, ogólna mineralizacja i ilość to wynik wysokiej węglanowości utworów, istnienia w środkowym dewonie basenu ewaporatowego, którego wody osiągały etap wytrącania soli potasowych, intensywnej sedymentacji terygenicznej i niskiej zawartości jonu siarczanowego w wyjściowych wodach morskich.

Analiza danych z tab. 8 i położenie punktu A na ryc. 4 świadczą o obniżonej zawartości Mg²⁺ w sedymentacyjnych solankach dewonu zapadliska prypeckiego w porównaniu z solankami inkluzji w sedymentacyjnych formach halitu z dolnej części profilu soli kamiennej (tab. 1). Jest to uwarunkowane posedymentacyjnymi procesami typowymi dla utworów dewońskich w omawianym regionie — dolomityzacji i powstawaniu chlorytu (Makhnach, 1989). Porównanie tych dowodów geochemicznych pozwala na wniosek, że początkowo dolne warstwy solanek w późnodewońskich ewaporatowych basenach zapadliska prypeckiego i dniewrowsko-donieckiego składały się prawie całkowicie ze zdrenowanych, wcześniej pogrzebanych solanek podziemnych. Tylko w peryferycznych, płytkowodnych częściach basenów solanki pod względem stosunku składników mogły odpowiadać zasilającym morskim wodom (tab. 6). Sam fakt możliwości wpływ do basenów ewaporatowych wód morskich zmetamorfizowanych wśród starszych osadów terygenicznych nie nasuwa wśród badaczy większych wątpliwości (Valiashko, 1975; Kudelskiy, 1982; Makhnach, 1989).

Najsilniejszy wpływ solanek sedymentacyjnych na skład chemiczny solanek basenów ewaporatowych ryftogenu miał miejsce, naszym zdaniem, tylko w warunkach przydennych; w kierunku powierzchni koncentracja Ca²⁺ znacznie się obniżała, tzn. masa wodna basenów była uwarstwiona nie tylko gęstościowo, ale także pod względem składu chemicznego. Regularne obniżenie ogólnego stężenia wapnia w solankach basenów i względem zawartości

bromu, potasu i częściowo magnezu w miarę osadzania utworów solnych (tab. 1, 2; ryc. 4, 5, 7, 8) było uwarunkowane z jednej strony powstaniem wodonieprzepuszczalnego ekranu w formie miększej serii soli kamiennej na dnie basenów ewaporatowych, który chronił solanki powierzchniowe przed wcześniej pogrzebanych solanek sedymentacyjnych, a z drugiej — ze stałą dostawą nowych porcji wód morskich, które zawierały, według przytoczonych obliczeń, chlorku wapnia nie więcej niż 0,5 g/l.

Dla wyładowania podziemnych solanek do basenów ewaporatowych region miał całkiem sprzyjające warunki:

Dno basenów ryftowych dolin miało głębokie wcięcie, możliwe, że poniżej poziomu podziemnych solanek sedymentacyjnych.

W regionie w środkowym i późnym dewonie istniał niestabilny reżim z przejawami wulkanizmu i trzęsieniami ziemi, które sprzyjały aktywnemu zagęszczeniu osadów z będących tego wynikiem wyciskaniem solanek porowych.

Pogrzebanie utworów, co znacznie aktywizowało oddzielenie solanek porowych od osadów; temperatury homogenizacji inkluzji w diagenetycznym kalcycie i dolomicie osadów terygenicznych i diagenetycznym halicie osadów ewaporatowych wynoszą 50–120°C (Kityk i in., 1980; Makhnach, 1989).

Słaba przepuszczalność utworów krystalicznego fundamentu, podścielającego utwory dewońskie.

Wysoka zawartość Ca^{2+} w solankach basenów ewaporatowych ryftogenu prowadziła do powstania specyficznych warunków sedymentacji. Biorąc pod uwagę informacje o wzajemnej rozpuszczalności NaCl – MgCl_2 – CaCl_2 w roztworach w przedziale temperatur 15–20°C i ogólnym stężeniu chlorków wapnia i magnezu od 200 do 400 g/l (Kafarov, 1969), można wnioskować, że osadzanie halitu w ewaporatowych basenach ryftogenu rozpoczęło się przy zawartości chlorku sodu odpowiednio od 110 do 20 g/l. Dla przypomnienia, wytrącanie halitu ze współczesnych morskich solanek rozpoczyna się przy zawartości chlorku sodu ok. 260–270 g/l. Obecność chlorków wapnia i magnezu miała określone znaczenie i dla innych wskaźników warunków sedymentacji chemicznej w basenach. Według eksperymentalnych badań Valiashko (1976), w halicie, który wytrącał się z takich właśnie solanek zawartość bromu jest nieco niższa niż w halicie pochodzenia morskiego, tj. chlorki wapnia i magnezu ograniczają procesy izomorfizmu i tym samym sprzyjają gromadzeniu się Br^- w solankach końcowych. Jest rzeczą możliwą, że w wysoko zmineralizowanych (330 g/l) solankach sedymentacyjnych zapadliska prypeckiego zawartość Br^- jest bardzo wysoka (2,1–6,47 g/l — Kudelskiy i in., 1985) i znacznie wyższa, niż we współczesnych solankach morskich na etapie wytrącania halitu (0,56–2,69 g/l — Valiashko, 1962, 1976).

Wnioski

Anomalnie wysoka zawartość Ca^{2+} w solankach basenów ewaporatowych ryftogenu prypecko-dnieprowsko-donieckiego była uwarunkowana — w głównej mierze — wyładowaniem do dolin ryftowych wcześniej pogrzebanych wśród terygeniczo-węglanowych utworów dewońskich sedymentacyjnych morskich wód — solanek. Stała obecność chlorku wapnia w solankach basenów w przeciągu całego okresu osadzania się soli była zapewniona w wyniku dostawy wód morskich typu Na – K – Mg – Ca – Cl i regularnych procesów endogenicznych bezpośrednio w obrębie akwatoriów basenów i ich peryferii.

Literatura

- BELMONT I., HIRTZ P. & WENDER R. 1965 — The salt basin on the Gabon and Congo (Brazzaville). The Salt Basin around Africa, Inst. Petrol.: 55–74, London.
- DAS N., HORITA J. & HOLLAND H.D. 1990 — Chemistry of fluid inclusions in halite from the Salina Group of the Michigan Basin: implications for late Silurian seawater and the origin of sedimentary brines. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 319–327.
- DOLISHNIY B.V. 1990 — Geneticheskie otlichia keprokov i diapirovykh brekchiy solanokupolnykh struktur Dnieprovsko-Donetskoy vpadiny. [In:] *Geologia i geokhimiya neftegazonosnykh provintsiy*, Kiev, Naukova dumka: 65–70.
- HARDIE L.A. 1990 — The roles of rifting and hydrothermal CaCl_2 brines in the origin of potash evaporites: an hypothesis. *Amer. J. Sc.*, 290: 43–106.
- HARDIE, L.A. 1996 — Secular variation in seawater chemistry: An explanation for the coupled secular variation in the mineralogies of marine limestones and potash evaporites over the past 600 m.y. *Geology*, 24: 279–283.
- HITE R.J. & JAPAKASETZ T. 1979 — Potash deposits of the Khorat Plateau, Thailand and Laos. *Econ. Geol.*, 74: 448–458.
- HOLLAND H.D. 1984 — The Chemical Evolution of the Atmosphere and Oceans. Princeton University Press, Princeton, N.J.: 582.
- HORITA J. & HOLLAND H.D. 1998 — Brine inclusions in halite and the origin of the Middle Devonian Prairie Evaporites of western Canada — reply. *J. Sedim. Res.*, 68: 230–231.
- HORITA J., WEINBERG, A., DAS, N. & HOLLAND, H.D. 1996 — Brine inclusions in halite and the origin of the Middle Devonian Prairie Evaporites of western Canada. *J. Sedim. Res.*, 66: 956–964.
- IVANOV A.A. & LEVITSKI F.Yu. 1960 — *Geologia galogennykh otlozheniy SSSR*. Moskva, Gosgeoltekhizdat: 422.
- KAFAROV V.V. (ed.) 1969 — *Spravochnik po rastvorimosti*, Leningrad, Nauka, 3: 1170.
- KHOMENKO V.A. 1977 — *Litologia devonskikh otlozheniy Dneprovsko-Donetskoy vpadiny*, Kiev, Naukova Dumka: 146.
- KHOMENKO V.A. 1986 — *Devon Dneprovsko-Donetskoy vpadiny*, Kiev, Naukova Dumka: 112.
- KHORN R. 1972 — *Morskaya khimiya*. Moskva, Mir: 399.
- KITYK V.I. & GALABUDA N.I. 1975 — Solenosnyye formatsii devona Dneprovsko-Donetskoy vpadiny i uslovia ikh obrazovaniy. *Geologia i geokhimiya goryuchikh iskopaemykh*, 45: 14–23.
- KITYK V.I., GALABUDA, N.I., PETRICHENKO, O.I. & SHAIDETSKA V.S. 1980 — K izucheniyu pozdnedevonskogo solenakopleniya v Pripyatskom progibe i Dneprovsko-Donetskoy vpadine. [In:] *Kityk, V.I., ed., Litologia i geokhimiya solenosnykh tolshch*. Kiev, Naukova Dumka: 77–95.
- KOVALEVICH, V.M. 1990 — Galogenez i khimicheskaya evolutsiya okeana v fanerozoie. Kiev, Naukova Dumka: 154.
- KOVALEVICH V.M., PERYT T.M. & PETRICHENKO O.I. 1998 — Brine inclusions in halite and the origin of the Middle Devonian Prairie Evaporites of western Canada: discussion. *J. Sedim. Res.*, 68: 228–229.
- KUDELSKIY A.V. (ed.) 1982 — *Devonskiye solenosnyye formatsii Pripyatskogo progiba*. Minsk, Nauka i tekhnika: 208.
- KUDELSKIY A.V., SHIMANOVICH V.M. & MAKHNACH A.A. 1985 — *Gidrogeologia i rassoly Pripyatskogo neftegazonosnogo basseyna*. Minsk, Nauka i tekhnika, 222.
- LASHKEVICH Z.M. 1987 — *Magmatizm Pripyatsko-Dneprovsko-Donetskogo paleorifta*. Kiev, Naukova dumka: 174.
- MAKHNACH A.S. (ed.) 1966 — *Litologia i geokhimiya devonskikh otlozheniy Pripyatskogo progiba v sviazi s neftegazonostyu*. Minsk, 315.
- MAKHNACH A.A. 1989 — *Katagenez i podzemnyye vody*. Minsk, Nauka i tekhnika: 309.
- MAKHNACH A.S., KARZUN V.P., KRUCHEK S.A. & URYEV I.I. 1985 — *Sravnitel'naya kharakteristika devonskikh otlozheniy Pripyatskogo progiba i Dneprovsko-Donetskoy vpadiny*. [In:] *Materialy po geologii osadochnoy tolshchii Belorussii*. Minsk, Nauka i tekhnika: 5–48.
- MATUKHIN P.G., PETRICHENKO O.I. & SOKOLOV P.N. 1985 — *Gazovo-zhidkiye vklucheniya v galitie, kak pokazatel usloviy formirovaniya solenosnykh otlozheniy Sibiri*. [W:] *Litologo-fatsialnyye i geokhimiicheskiye problemy solenakopleniya*, Moskva, Nauka: 194–203.
- MCCAFFREY M.A., LAZAR B. & HOLLAND H.D. 1987 — The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br^- and K^+ with halite. *J. Sedim. Petrol.*, 57: 928–937.
- MILANOVSKIY E.E. 1983 — *Riftogenez v istorii Zemli*. Moskva, Nedra: 279.
- PEROVA A.P. 1957 — *Izotermiy rastvorimosti chetvernoy sistemy KCl – CaCl_2 – MgCl_2 – H_2O pri 25° i 55°*. *Zhurnal neorganicheskoy khimii*, 3: 2789–2793.

PETRICHENKO O.I. 1973 — Metody doslidzhennya vkluchen u mineralakh galogennykh porid. Kiev, Naukova dumka: 91.

PETRICHENKO, O.I. 1988 — Fiziko-khimicheskiye uslovia osadko-obrazovania v drevnikh solerodnykh basseynakh: Kiev, Naukova Dumka: 126.

PETRICHENKO O.I. 1989 — Epigenez evaporitov. Kiev, Naukova dumka: 64.

PETRICHENKO O.I., SLIVKO E.P. & SHAIDETSKA V.S. 1974 — Ob usloviakh formirovaniya devonskoy soli Dneprovsko-Donetskoy vpadiny. [In:] Perspektivy poiskov poleznykh iskopaemykh v Dneprovsko-Donetskoy vpadine. Kiev, Naukova Dumka: 100–123.

POSOKHOV E.V. 1966 — Formirovanie khimicheskogo sostava podzemnykh vod. Leningrad, Gidrometeoizdat: 258.

SHAIDETSKA V.S. 1976 — O geokhimicheskikh usloviakh obrazovania kamennoy soli Ramenskoy struktury. Geologia i geokhimiya goryuchikh iskopaemykh, 47: 21–27.

SHAIDETSKA V.S. 1977 — Zakonomernosti izmeneniya khimicheskogo sostava rastvorov vklucheniya v galite iz kamennoy soli Kholmiskoy struktury Dneprovsko-Donetskoy vpadiny. [In:] Kityk, V.I., ed., Geologia i geokhimiya solenosnykh formatsiy Ukrainy, Kiev, Naukova Dumka: 100–104.

SHAIDETSKA V.S. 1990a — Uslovia khemogennoy sedimentatsii v pozndevonskikh solerodnykh basseynakh Dneprovsko-Donetskoy vpadiny. [In:] Petrichenko O.I., Kovalevich V.M., Skachedub E.A. & Shaidetska V.S., eds., Geologia i geokhimiya solenosnykh otlozheniy neftegazonosnykh provintsiy, Kiev, Naukova Dumka: 101–106.

SHAIDETSKA V.S. 1990b — Brom v kamennoy soli devona Dneprovsko-Donetskoy vpadiny. Geologia i geokhimiya goryuchikh iskopaemykh, 75: 44–50.

SHAIDETSKA V.S. 1992 — Izotopyi sostav ugleroda karbonatov devonskoy kamennoy soli Dneprovsko-Donetskoy vpadiny i Prypyatskogo progiba. Geologia i geokhimiya goryuchykh kopalyn, 79: 58–63.

SHAMAKHOV V.A. 1991 — Korrelatsia razrezov i perspektivy ispolzovaniya srednedevonskoy solanoy tolshchi yugo-zapadnogo kryla Moskovskoy sineklizy. [In:] Problemy morskogo i kontinentalnogo galogeneza, Novosibirsk, Nauka: 182–186.

STRAKHOV N.M. 1962 — Osnovy teorii litogeneza, Moskva, 3: 550.

VALIASHKO M.G. 1962 — Zakonomernosti formirovaniya mestorozhdeniy soley. Moskva: 397.

VALIASHKO M.G. 1975 — Geokhimicheskiye uslovia formirovaniya otlozheniy takhhidrita. [In:] Problemy litologii i geokhimii osadochnykh porod i rud. [In:] Peyve A.V., ed., Moskva, Nauka: 297–311.

VALIASHKO M.G. 1976 — Zakonomernosti formirovaniya mestorozhdeniy soley. Moskva, Izd. Mosk. Univ.: 397.

VALIASHKO M.G. (ed.) 1976 — Brom v solanikh otlozheniyakh i rassolakh. Moskva, Izd. Mosk. Univ.: 454.

VLASOVA N.K. 1981 — Eksperimentalnoye izuchenie processa metamorfizatsii rastvorov morskogo galogeneza karbonatami i silikatami kaltsiya. [In:] Zakonomernosti formirovaniya khimicheskogo sostava prirodnnykh vod. Moskva: 65–82.

VYSOTSKIY Z.A., GARETSKIY R.G. & KISLIK V.Z. 1988 — Kalienosnyye basseyny mira. Minsk, Nauka i Tekhnika: 387.

WARDLAW N.C. 1972 — Unusual marine evaporites with salts of calcium and magnesium chloride in Cretaceous basins of Sergipe, Brazil. Econ. Geol., 67: 156–168.

ZHARKOV, M.A. 1984 — Paleozoic salt bearing formations of the world: Springer, Berlin: 1–427.