

Zawartość bromu w solach kąpieli Bochni

Krzysztof Bukowski*,**

Metoda analizy bromowej została opracowana kilkadziesiąt lat temu i doczekała się bardzo bogatej literatury (większość zamieszcza Sonnenfeld, 1984).

W Polsce badaniami zawartości bromu w solach zajmowali się m.in.: Charysz (1973), Stępniewski (1973), Garlicki & Wiewiórka (1981), Gajewska i in. (1985), Tomassi-Morawiec (1990), Czapowski i in. (1990, 1992), Czapowski (1993), Peryt & Kovalevich (1996).

Podstawową zaletą metody bromowej jest to, że może być stosowana do wszystkich chlorków, a koncentracje bromu w solach są ściśle związane ze stopniem zaawansowania cyklu ewaporatowego.

Jednocześnie obecny stan wiedzy pozwala na porównanie wyników z danymi eksperymentalnymi i licznymi analizami osadów kopalnych i współczesnych.

Przedstawione tu wyniki badań zostały zrealizowane w ramach analizy basenu trzeciorzędowego Przedkarpacia i finansowane przez Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej (poz. pl. 2.14.0100.00.0).

Zarys geologii złoża soli w Bochni

Rozpoznanie miocenu w rejonie Bochni zawdzięczamy około 150-letniej historii badań geologicznych prowadzonych na tym terenie (m.in. Hauch, 1851; Niedźwiedzki, 1883–1886; Bukowski, 1923). W latach czterdziestych badania w Bochni prowadził Poborski. Jego praca pt. *Złoże solne w Bochni na tle geologicznym okolicy* (1952) jest do dziś podstawowym opracowaniem geologii tego złoża.

Seria ewaporatów w zapadlisku przedkarpackim w przebiegającej części jest wykształcona w postaci osadów ilasto-gipsowych i ilasto-anhydrytowych. Jedynie na Górnym Śląsku i w wąskim pasie ciągnącym się od Wieliczki po okolice Przemyśla seria ta występuje w facji chlorkowej, jako sole kamienne z przewarstwieniami ilowców anhydrytowych (Ney, 1974; Garlicki, 1979).

Złoże soli kamiennych w Bochni ciągnie się w kierunku W–E pasem o szerokości ok. 200 m i długości ok. 3,5 km (ryc. 1). W kierunku wschodnim wyklinowuje się. Na zachodzie znajduje swoje przedłużenie w sfałdowanych złożach Siedlca i Łęzkowic.

Seria solonośna stanowi fragment osadów morskich, określanych dawniej jako formacja solonośna i zbudowanych z podsolnych warstw skawińskich, serii ewaporatów i nadsolnych warstw chodenickich. Samo złożo soli kamiennych skupione jest w północnym skrzydle antykliny bocheńskiej, która wraz z leżącą bliżej Karpat antykliną Uzborni tworzą główny element tektoniczny w okolicy (ryc. 2). Utwory podsolne przylegają w kopalni od południowej granicy. Składają się z ilowców marglistych, piaskowców, zwięzłego łupku marglistego oraz ze zlepieńców z materiałem fliszowym (Poborski, 1952; Wiewiórka, 1988).

Leżąca wyżej seria ewaporatów, o łącznej miąższości

ok. 70 m, to 3 podstawowe kompleksy, których nazwy pochodzą od położenia w złożu. Są to sole: południowe, środkowe i północne.

Dodatkowo w dolnej części profilu występują 2 poziomy zębów oraz 2–3 pokłady soli kryształowych. To ostatnie wydzielenie Poborski (1952) umieszcza ok. 25 m poniżej soli środkowych w najniższej części łupka ilowo-anhydrytowego. Jednak wiele odsłonięć (np. w poprzeczni Pachman II na poz. V lub w dawnej stajni na poz. August) wskazuje, że sole kryształowe osadziły się bezpośrednio poniżej soli środkowych, od których są oddzielone jedynie 0,5 metrową warstwą drobnolaminowanych anhydrytów tzw. anhydrytów księgowych. Obserwacje w pobliskiej kopalni w Siedlcu (Toboła, 1996) również wskazują na takie położenie soli kryształowych w profilu.

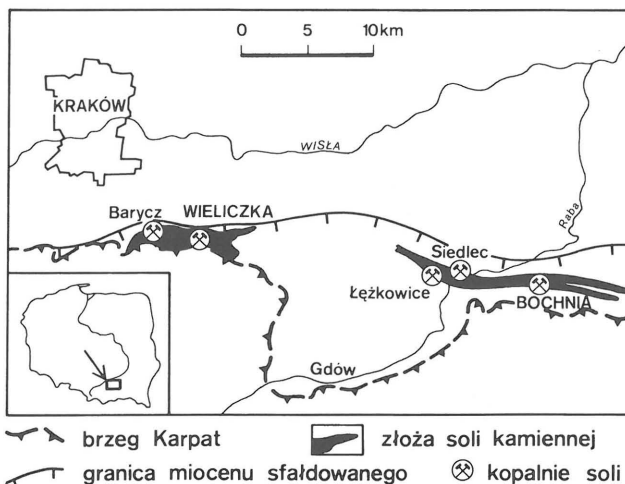
Podobnie też, zdaniem autora, miąższość serii łupków ilowo-anhydrytowych jest znacznie mniejsza niż 15–25 metrów (Poborski, 1952). Obserwacje w środkowej części złoża (rejon Campi–Sutoris) pozwalają przypuszczać, że pierwotna grubość tego poziomu nie przekraczała 7 m. Badania prowadzone w ostatnich latach wykazały ponadto obecność 2 poziomów tufitowych.

Dolny poziom występuje w spągu serii solnej (został stwierdzony w warstwach mydlarki na ociosie schodów Ołtarz — poz. VII). Poziom ten odpowiada najprawdopodobniej poziomowi amfibolowemu WT-1 z Wieliczki, na co wskazuje oprócz pozycji stratygraficznej występowanie plagioklazów zasadowych (bytownit–anortyt) i pojedynczych amfiboli (hornblendy).

Poziom górny występuje w Bochni ok. 0,5 m poniżej soli kryształowych w obrębie łupka ilowo-anhydrytowego (ryc. 3) i odpowiada zarówno pod względem petrograficznym, jak i stratygraficznym tufitowi biotyтовemu WT-3 w Wieliczce.

Miąższość tych cienkich wkładek materiału wulkanicznego nie przekracza kilku cm (średnio 2–3 cm).

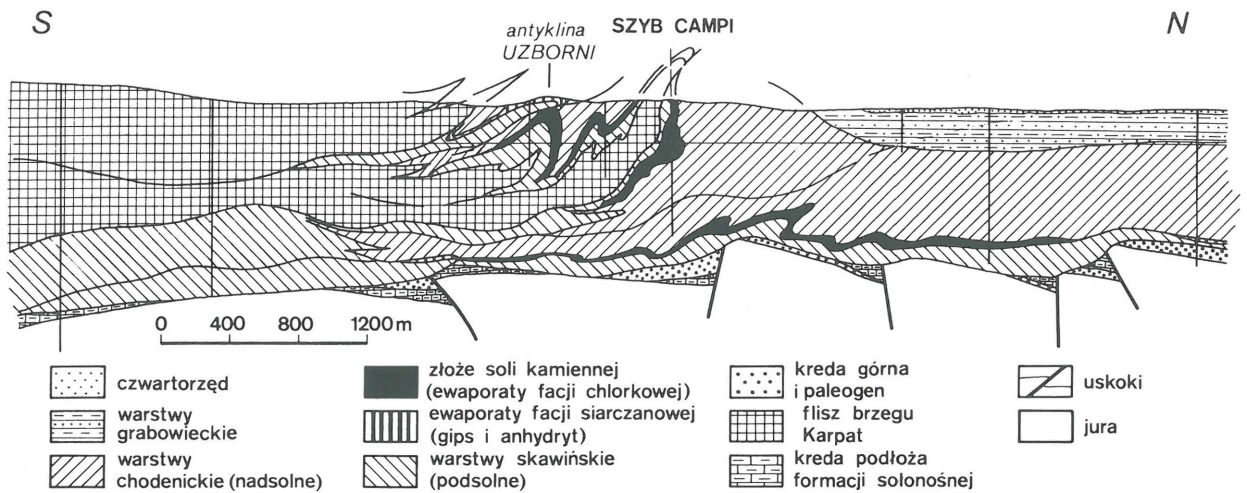
Przedstawione wyżej modyfikacje profilu serii solnej w Bochni (Poborski, 1952) zostały zaznaczone na ryc. 5.



Ryc. 1. Mapa sytuacyjna złóż soli kamiennych w rejonie Wieliczka–Bochnia

*Państwowy Instytut Geologiczny, Oddział Karpacki, ul. Skrzatów 1, 31-560 Kraków

**Akademia Górniczo-Hutnicza, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków



Ryc. 2. Przekrój geologiczny przez szyb Campi (wg Poborskiego, 1952)

Leżące powyżej serii ewaporatów — warstwy chodenickie tworzą monotony kompleks o miąższości ponad 100 metrów. Wykształcone są w postaci ciemnoszarych iłów marglistych, łupkowych z wkładkami piasku i pyłem kwarcowym na płaszczyznach oddzielności.

Metody badań, wyniki i interpretacja

W badanym profilu złoża w Bochni starano się tak dobrać próbki, aby były one reprezentatywne dla całej serii solnej. Łącznie pobrano 77 punktowych próbek soli, z których po rozkruszeniu, makroskopowo wybrano fragmenty pozbawione domieszek innych minerałów.

Analizy zawartości bromu wykonano metodą rentgenospektralną przy pomocy spektrometru fluoroscencyjnego w Centralnym Laboratorium Chemicznym PIG w Warszawie. Średni błąd pomiaru wynosi ok. 10%.

Zmienną zawartość bromu w solach w Bochni przedstawiono na ryc. 5. W zależności od typu litologicznego i

położenia w profilu występują tu wahania w zakresie 15–45 ppm. Jest to względnie niska zawartość, której genezę można tłumaczyć warunkami podczas sedimentacji jak i na etapie posedymentacyjnym.

W początkowej fazie czyli w wodzie morskiej, zawartość bromu wynosi 65–67 ppm (Holser, 1979). W miarę postępującej ewaporacji koncentracja bromu w roztworze wzrasta i w momencie pełnego nasycenia NaCl, czyli na początku krystalizacji halitu, wynosi już około 510 ppm (Holser, 1979). Zaznaczyć trzeba, że tylko część jonów Br przechodzi do fazy stałej, a ilość tę określa charakterystyczny dla każdego chlorku współczynnik rozdziału:

$$b = \% \text{ wag. Br w kryształach} / \% \text{ wag. Br w roztworze,}$$

który dla halitu wytracającego się z wody morskiej przy temp. 25°C jest stały i wynosi $0,14 \pm 0,01$ (Holser, 1979).

Zatem w pierwotnych halitach powinno się wytrącić $510 \cdot (0,14 \pm 0,01) = 66\text{--}77$ ppm Br.

Oczywiście w dalszych generacjach chlorków zawartość bromu będzie wzrastać i np. w momencie pojawienia się pierwszych minerałów potasowych, hality zawierają już 270 ppm Br (Walaszko, 1956).

Niską zawartość bromu w solach bocheńskich można tłumaczyć w następujący sposób:

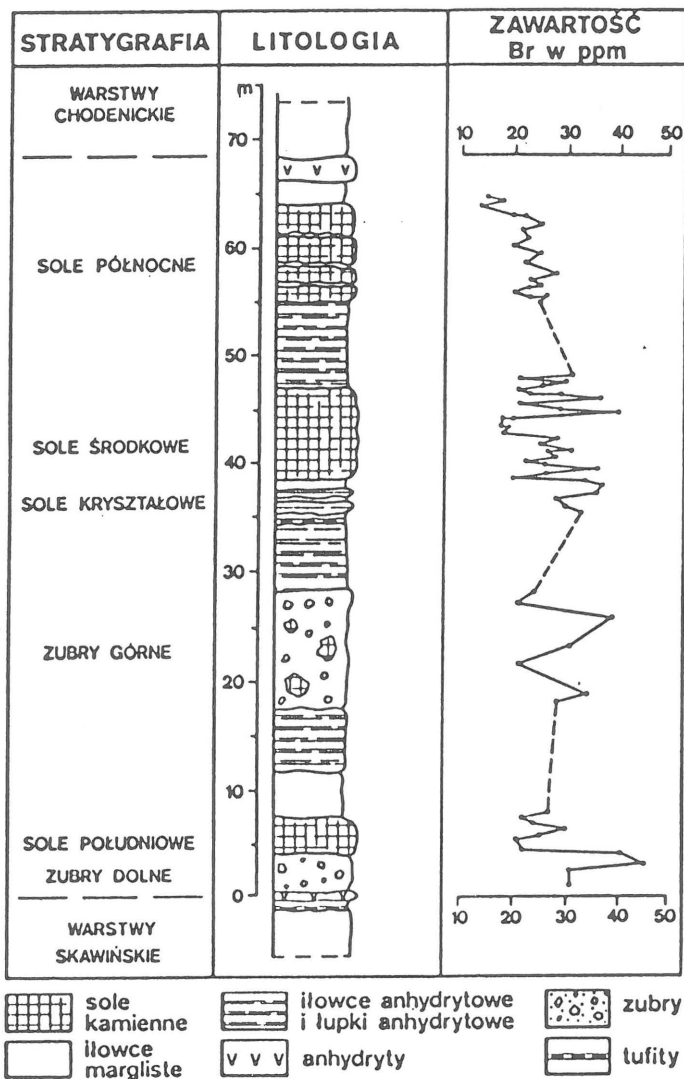
Po pierwsze mogło dochodzić do rozpuszczania pier-



Ryc. 3. Poziom tufitu biotytowego występujący w obrębie iłowców z przewarstwieniami anhydrytu i żyłami soli włóknistej. Poziom IV August, kopalnia Bochnia



Ryc. 4. Fragment tzw. soli oczkowej. W obrębie soli drobno- i średniokrystalicznych występują duże (do kilkunastu cm średnicy), pojedyncze kryształy halitu. Powyżej występuje sfałdowany poziom soli pasiowych. Podszycie Campi. Poz. IV, kopalnia Bochnia



Ryc. 5. Zawartość bromu w solach złoża w Bochni

wotnych soli przez wody niedosycone NaCl, a następnie ponownego wytrącenia się wtórnego halitu. W takim przypadku koncentracja Br w solance będzie pochodzić głównie z rozpuszczonych soli (a nie jak przy solach pierwotnych z ewaporujących do stanu nasycenia wód morskich).

Obecnie za sole całkowicie wtórne uważa się sole o zawartościach 1–20 ppm (Holser & Wielgus, 1981), przy czym za sole wtórne pochodzenia niemorskiego 10 ppm Br (Holser, 1979). Występowanie regresywnej tendencji w zawartości Br w górnej części profilu (ryc. 5), jak również występowanie soli redeponowanych (ryc. 4), może wskazywać na taki mechanizm tworzenia się serii solnej w Bochni.

Rekrystalizacja soli i jej późniejsze deformacje plastyczne dodatkowo wywoływały migracje Br na zewnątrz osadów solnych. Takim przykładem rekrystalizacji wydaje się być poziom soli pasiastych w obrębie soli środkowych, w których zawartość Br wynosi 18–19 ppm.

Podsumowując, seria solna w Bochni tworzyła się w basenie, do którego było znoszone dużo materiału terygeni-

cznego. Cykl ewaporacyjny był zakłócany dopływem świeżych wód, lub też co także wydają się prawdopodobne — wcześniej osadzone sole były znoszone z płytszej (szelfowej) strefy w kierunku otwartego morza, gdzie w niedosyconych wodach dochodziło do częściowego rozpuszczania i ponownej krystalizacji na dnie.

W tych warunkach niemożliwe było takie skoncentrowanie solanki, aby mogło dojść do utworzenia się soli potasowo-magnezowych.

Zaznaczyć trzeba, że badania przeprowadzone w innych profilach soli miocenićskich: w Wieliczce (Garlicki & Wiewiórka, 1981) i na Górnym Śląsku — otwór wiertniczy Woszczyce IG 1 (Garcia-Veigas i in., 1997) wykazały podobnie niską zawartość bromu.

Autor serdecznie dziękuje Panom: mgr inż. Ryszardowi Gorczyca, prof. dr hab. Tadeuszowi Wieserowi i prof. dr hab. Tadeuszowi M. Perytowi za pomoc w przygotowaniu niniejszego artykułu.

Literatura

- BUKOWSKI G. 1923 — Spraw. Państw. Inst. Geol., t. II, z. 3–4: 375–385.
- CHARYSZ W. 1973 — Pr. Geol. Komis. Nauk Geol. PAN Oddz. w Krakowie, 75: 1–68.
- CZAPOWSKI G. 1993 — Bull. Polish Acad. Earth Sc., 41: 229–237.
- CZAPOWSKI G. ANTONOWICZ L. & PERYT T. M. 1990 — Ibidem., 38: 46–55.
- CZAPOWSKI G., PERYT T. M. & RAUP O. B. 1992 — Ibidem, 40: 161–164.
- GAJEWSKA I., PERYT T. M. & TOMASSI-MORAWIEC H. 1995 H. 1985 — N. Jb. Geol. Paläont. Mh., 6: 349–356.
- GARCIA-VEIGAS J., ROSELL L. & GARLICKI A. 1997 — Slovak Geol. Mag. (w druku).
- GARLICKI A. 1979 — Pr. Geol. Komis. Nauk Geol. PAN Oddz. w Krakowie, 119: 67.
- GARLICKI A. & WIEWIÓRKA J. 1981 — Contr. Mineral. Petrol., 37: 249–252.
- HAUCH A. 1851 — Jahrb. der Kaiserlich-Königlichen Geol. Reichsanstalt. t. III: 30–41.
- HOLSER W.T. 1979 — [In:] Marine Minerals, R.G. Burns, (ed.). Mineral. Soc. of Am., Short Course Notes, 6, Washington D.C.
- HOLSER W.T. & WIELGUS C.K. 1981 — N. Jb. Mineral., 6: 267–276.
- NEY R. 1974 — Pr. Geol. Komis. Nauk Geol. PAN Oddz. w Krakowie, 82: 1–65.
- NIEDŹWIEDZKI J. 1883–1886 — Kosmos, t. V. Lwów.
- PERYT T.M. & KOVALEVICZ V. M. 1996 — Zbl. Geol. Paläont., Teil I: 337–356.
- POBORSKI J. 1952 — Biul. Inst. Geol., 78: 1–160.
- STĘPNIEWSKI 1973 — Ibidem, 272: 7–68.
- SONNENFELD P. 1984 — Brines and Evaporites. Academic Press, Inc.
- TOBOŁA T. 1996 — Prz. Geol., 44: 1138–1141.
- TOMASSI-MORAWIEC H. 1990 — Biul. Państw. Inst. Geol., 364: 31–60.
- WALIASZKO M.G. 1956 — Geochemia, 6: 33–48.
- WIEWIÓRKA J. 1988 — [W:] Dzieje Żup Krakowskich. Wieliczka: 37–70.