

Ewolucja składu chemicznego solanek basenu solikamskiego (dolny perm, zapadlisko przeduralskie)

Daria V. Sidor*

Evolution of chemical composition of brines in the Solikamsk Basin (Lower Permian, Uralian Foredeep)

Summary. Study of chemical composition of brine inclusions in 49 samples of chevron halite coming from the Solikamsk Basin showed that the brines were initially of Na–K–Mg–Cl–SO₄ type and were slightly depleted in sulfate ion (to 5 g/l) when compared to modern concentrated marine water. Subsequent concentration of brines led to their complete loss of sulfate and to increase of potassium content (to 33 g/l in sylvinite complex) and magnesium content (to 96 g/l in sylvinite-carnallite complex). The sulfate composition of brines in the Solikamsk Basin is typical for other Permian evaporite basins as well.

Specyfiką geochemiczną permskich, morskich basenów ewaporatowych jest to, iż krystalizacja soli zachodziła z solanek typu Na–K–Mg–Cl–SO₄, zbliżonych — biorąc pod uwagę relacje między głównymi jonami — do współczesnej wodzie morskiej. Solonośne twory basenu solikamskiego charakteryzują się obecnością soli potasowych typu chlorkowego — sylwinitowych i karnalitowych, a sam profil utworów cechuje się rozwojem pełnego cyklu solnego — od anhydrytów i podścielającej soli kamiennej do sylwinitów, karnalitów i przykrywającej soli kamiennej. Ponadto w halicie zachowały się liczne relikty sedymentacyjnych form halitu — szewronów i hopperów, zawierających jednofazowe inkluzje fluidalne. Badania składu solanek w tych inkluzjach umożliwiły odtworzenie ewolucji składu chemicznego solanek w basenie solikamskim.

Sytuacja geologiczna

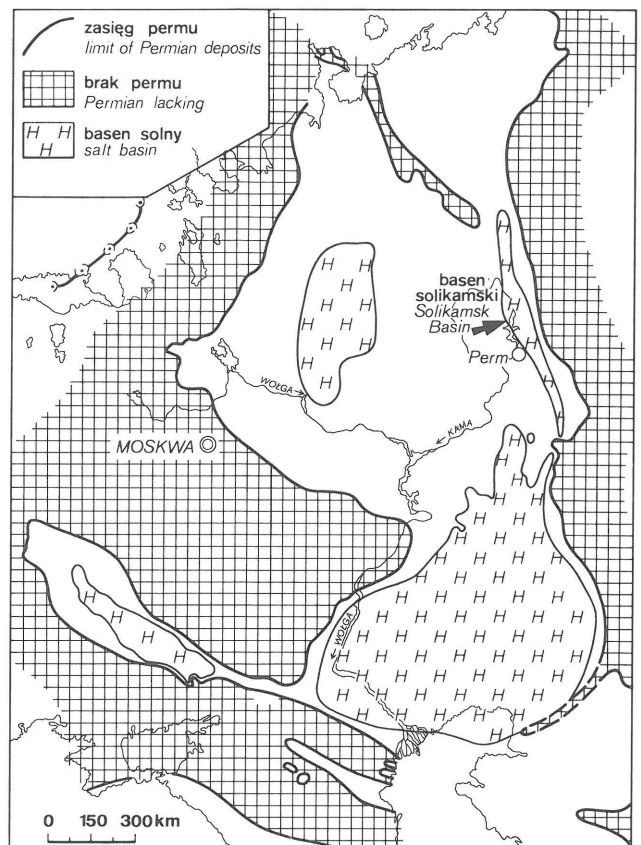
Basen wschodnioeuropejski jest jednym z największych, w którym w permie tworzyły się chlorkowe i chlorkowo-siarczanowe sole potasowe (Zharkov, 1984; Korieniewski, 1993). Częścią permskiego basenu wschodnioeuropejskiego jest basen solikamski (ryc. 1), w którym występuje złożo górnokamskie, cechujące się obecnością wyłącznie chlorkowych soli potasowych (Dubinina, 1954; Fibeg, 1959; Ivanov & Voronova, 1975). Ewaporaty basenu solikamskiego są wieku kungurskiego i wchodzą w skład suity bierzniakowskiej, zbudowanej z następujących serii (od dołu): ilasto-węglanowej siarczanowo-solnej, podścielającej soli kamiennej, soli potasowych i przykrywającej soli kamiennej (Zharkov, 1984).

Podścielająca sól kamienna (o miąższości ok. 300 m) dzieli się na trzy części (poziomy). Poziom dolny (35–130 m) cechuje się przewarstwianiem się soli kamiennej (30 m) i margli (5–20 m). Poziom środkowy (80–130 m) składa się głównie z soli kamiennej. W górnej części poziomu — 25–30 m poniżej kontaktu z kompleksem sylwinitowym występuje warstwa (1,5–2 m) marglu solnego z gruzkami anhydrytu i kryształami pirytu (o wielkości kryształów do 1,5 cm) — jest to poziom przewodni. Górny poziom (8–66 m) składa się z soli kamiennej, w górnej części niekiedy zawierającej przewarstwienia sylwinitu (ryc. 2).

Seria potasowa (80 m) składa się z serii produktywnych przewarstwiających się z solą kamienną. Zazwyczaj miąższość warstw wynosi 1–6 m. Dolna część złoża soli potasowych — kompleks sylwinitowy (21 m) — składa się z czterech warstw sylwinitu, natomiast górna część — kompleks sylwinitowo-karnalitowy (70 m) — składa się z dziesięciu warstw utworzonych bądź z utworów karnalitowych, bądź smugowanych sylwinitów, bądź mieszanymi warstwami (Zharkov, 1984). Nad utworami potasowymi występuje sól kamienna przykrywająca (do 20 m), a następnie — strefa przejściowa (do 100 m).

Metodyka badań

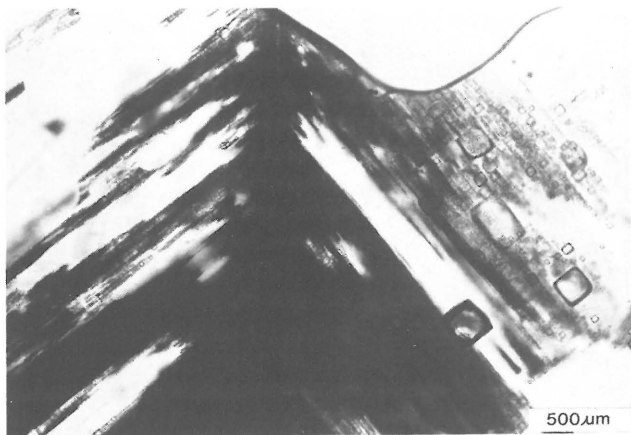
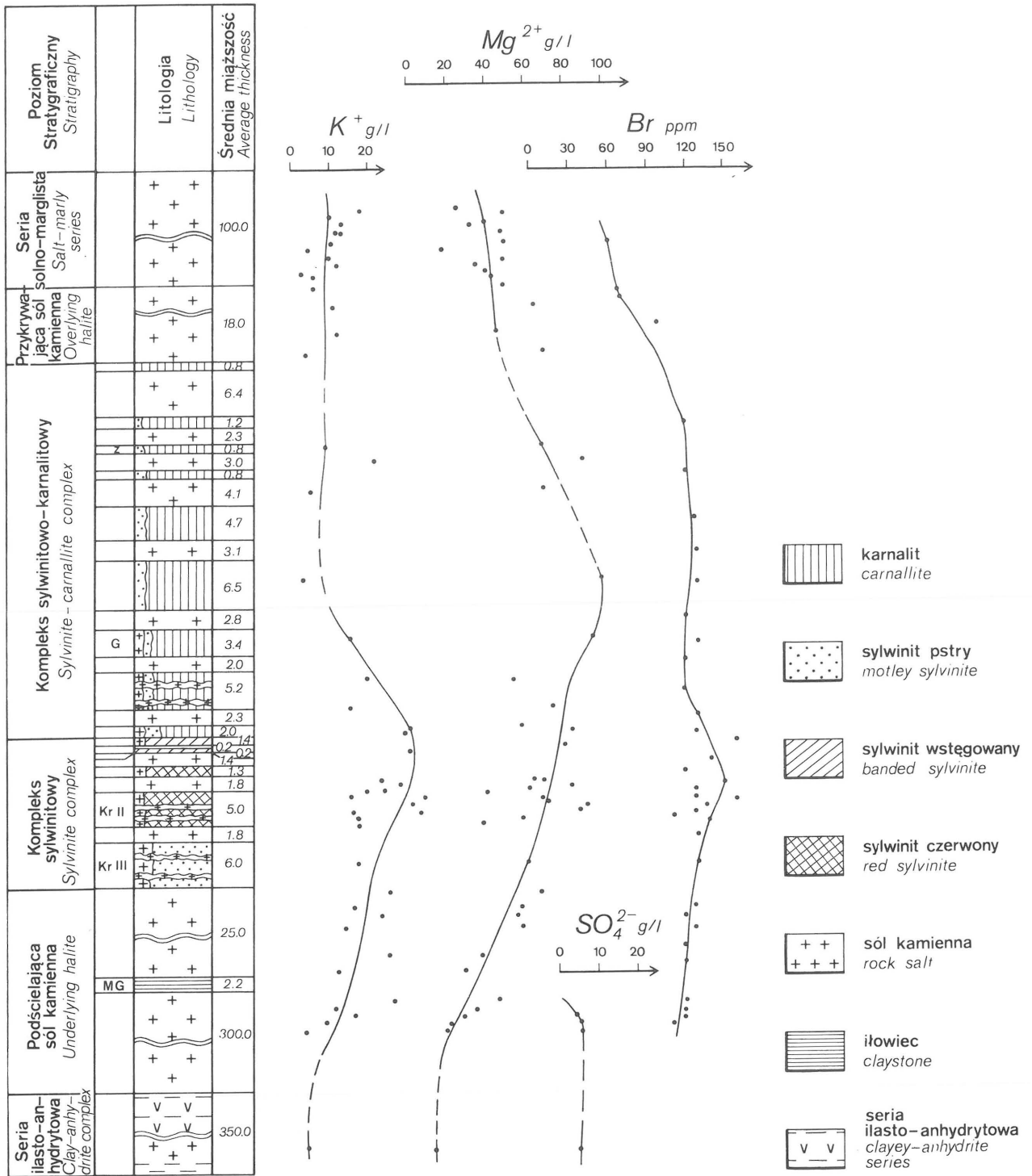
Skład chemiczny solanek w poszczególnych inkluzjach był określany za pomocą analizy ultramikrochemicznej (Petrichenko, 1973). Metodyka ta jest oparta na optycznym pomiarze objętości badanego roztworu, wciągniętego w szklany stożkowaty kapilar z inkluzji oraz osadu, wytrąconego po wprowadzeniu do tego kapilaru odpowiedniego reagenta i następnie odwirowanego. Minimalna wielkość inkluzji, jakie mogą być badane tą metodą wynosi 40 m. Metoda umożliwia określić zawartość K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻ i



Ryc. 1. Permskie baseny solne w Europie Wschodniej (wg Zharkova, 1984)

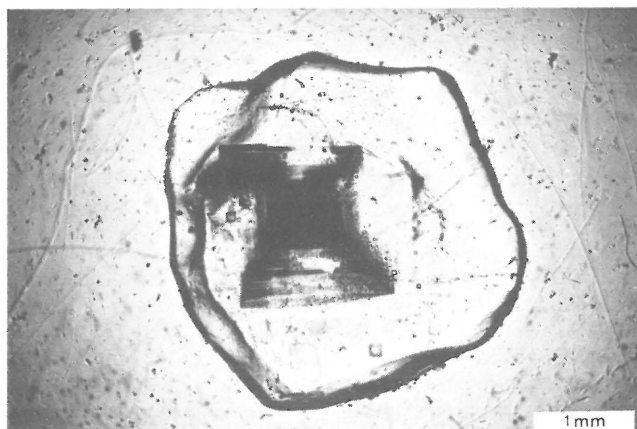
Fig. 1. Permian salt basins in Eastern Europe (after Zharkov, 1984)

*Instytut Geologii i Geochemii Narodowej Akademii Nauk Ukrainy, ul. Naukowa 3A, 290053 Lviv, Ukraina



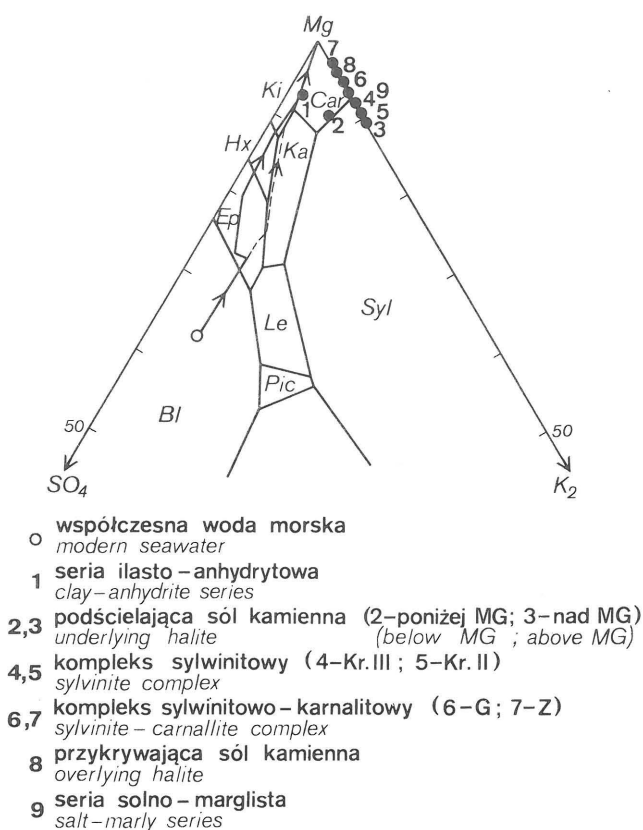
Ryc. 2. Zmiany zawartości bromu w halicie (w ppm) oraz głównych badanych składników w solankach inkluzji w halicie (w g/l) w profilu złoża górnokamskiego
Fig. 2. Changes of content of bromine in halite (in ppm) and of main studied components in brine inclusions in halite (g/l) in the Upper Kama deposit profile

Ryc. 3. Budowa kryształu szewronowego z podścielającej soli kamiennej
Fig. 3. Structure of chevron halite from the Underlying Halite



Ryc. 4. Budowa strefowego zarodka sześciennego w ziarnie halitu z wysalania (okaz z warstwy 3)

Fig. 4. Structure of zonal cubic nucleus in mixing-halite grain (sample from bed 3)



Ryc. 5. Uśredniony skład solanek w halicie basenu solikamskiego na diagramie Jänecke w systemie Na-K-Mg-Cl-SO₄-H₂O dla temperatury 25°C (Eugster i in., 1980). BI — bloedyt, Car — kamalit, Ep — epsomit, Hx — heksahydryt, Ka — kainit, Ki — kizeryt, Le — leonit, Pic — pikrometryt, Syl — sylwinit. Linia ciągła — ścieżka równowagi, linia przerywana — ścieżka frakcjonacji

Fig. 5. Average composition of brines in the Solikamsk Basin halite on Jänecke diagram in system Na-K-Mg-Cl-SO₄-H₂O for temperature 25°C (Eugster et al., 1980). BI - bloedite, Car - carnallite, Ep - epsomite, Hx - hexahydrate, Ka - kainite, Ki - kieserite, Le - leonite, Pic - picrometrite, Syl - sylvinite. Solid line - equilibrium path, dashed line - fractionation path

SO₄²⁻. Błąd określenia zawartości każdego jonu przy wykonaniu 3 analiz nie przewyższa 17%. Badanie zawartości Br w halicie wykonano za pomocą objętościowej metody jodometrycznej; błąd analizy wynosi ± 0,002%.

Inkluzje fluidalne

W złożu górnokamskim struktury sedimentacyjne halitu zachowały się w warstwach rocznych i sezonowych soli kamiennej w całym profilu utworów solnych. Najczęściej występują kryształy szewronowe o wielkości do 1,5 cm. Inkluzje w tych kryształach są zazwyczaj jednofazowe, ciekłe (ryc. 3). Mają one prawie idealną formę negatywnych kryształów sześciątów, a ich wielkość waha się od ułamka μm do 200 μm. Do analiz chemicznych wybierano inkluzje znajdujące się wewnątrz stref wzrostu szewronowych kryształów halitu.

Należy dodać, że cechą charakterystyczną potasonośnej części profilu złoża jest szeroki rozwój halitu z wysalania, mającego formę szkieletowych sześciennych zarodków, zarysowanych bardzo małymi, ciekłymi, jednofazowymi inkluzjami (ryc. 4).

Rezultaty analiz i ich interpretacja

Wyniki analiz podano na ryc. 2. Na podstawie tych danych określono położenie punktów charakteryzujących skład solanek na diagramie Jänecke dla temperatury 25°C (ryc. 5).

Skład chemiczny solanek w inkluzjach w halicie szewronowym jest traktowany jako odpowiadający składowi chemicznemu solanek w momencie krystalizacji z nich badanego halitu (Petrichenko, 1973). Wyniki analiz świadczą o tym, że sól kamienna w basenie solikamskim powstawała z solanek typu Na-K-Mg-Cl-SO₄, przy czym w porównaniu ze współczesną wodą morską skoncentrowaną do stadium krystalizacji halitu zawartość jonu siarczanowego była obniżona (do 5 g/l). Następnie, osadzanie się soli i stopniowa koncentracja solanek doprowadziła do zwiększenia zawartości potasu do 33 g/l (kompleks sylwinitowy) i magnezu do 96 g/l (kompleks sylwinitowo-karnalitowy) i praktycznie do całkowitej utraty jonu siarczanowego (ryc. 2).

Cechy składu chemicznego solanek i ich różnice w porównaniu ze współczesną skoncentrowaną wodą morską wyraźnie są widoczne, kiedy wyniki analiz są naniesione na diagram (ryc. 5). Położenie punktów charakteryzujących skład solanek na tym diagramie świadczy o znacznie mniejszej zawartości siarczanów w solankach w porównaniu z wodą morską (punkt Ok).

Wyjściowy skład solanek charakteryzują punkty 1 i 2, gdy solanki miały skład siarczanowy (zawartość jonu siarczanowego — do 5 g/l). W górnej części serii podścielającej solanki miały już skład chlorkowy (punkt 3). Główne zmiany składu solanek wyrażają się w gwałtownym wzroście zawartości potasu i magnezu. Punkty charakteryzujące skład solanek podczas osadzania kompleksu sylwinitowego są położone w polu krystalizacji sylwinu (punkty 4, 5). Z początkiem krystalizacji soli kompleksu sylwinitowo-karnalitowego w solance rozpoczęło się wyraźne zmniejszenie zawartości potasu i zwiększanie — magnezu. Na diagramie punkty charakteryzujące skład solanek przemieściły się w pole krystalizacji karnalitu (punkty 6, 7). Podczas osadzania przykrywającej oraz przejściowej soli kamiennej obniżała się zawartość potasu i magnezu w solance, natomiast jon siarczanowy nie odbudował się (punkty 8, 9).

Biorąc pod uwagę powyższe, można mówić o nieodwracalnej i kierunkowej zmianie składu chemicznego solanek podczas powstawania utworów solonośnych w basenie solikamskim. Ważną cechą ewolucji solanek w tym basenie jest to, iż ich skład wyjściowy początkowo różnił się obni-

zoną zawartością jonu siarczanowego i w trakcie akumulacji osadów zachodziło dalsze jego obniżenie, najwidoczniej pod wpływem spływu kontynentalnego (por. Kovalevich i in., 1985; Petrichenko, 1988).

Zawartość bromu w halicie (60–160 ppm) koreluje się z zawartością potasu i magnezu w solankach inkluzji i świadczy o morskim źródle solanek (ryc. 2).

Wnioski

Sedymentacja soli w basenie solikamskim zachodziła przy dominującej roli wód morskich o składzie zbliżonym do składu współczesnej wody morskiej, jednakże o obniżonej zawartości jonu siarczanowego. Siarczanowy skład solanek w basenie w początkowych etapach jego rozwoju — podczas powstawania podścielającej soli kamiennej — był bliski składowi solanek w innych permskich basenach ewaporatowych (np. Petrichenko & Slivko, 1973; Moskovski, 1983; Kowalewicz, 1985, 1990, 1992; Petrichenko, 1988; Stein & Krumhansl, 1988; Horita i in., 1991; Peryt & Kovalevich, 1996). Świadczy to o Na–K–Mg–Cl–SO₄ typie wody morskiej w permie i warunkuje specyfikę geochemiczną morskich basenów ewaporatowych.

Literatura

DUBININA V.M. 1954 — Trudy VNII Galurgii, 29: 3–129.

EUGSTER H.P., HARVIE C.E. & WEARE I.H. 1980 — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44: 1335–1347.
FIBEG M.P. 1959 — *Trudy VNII Galurgii*, 35: 244–250.
HORITA J., FRIEDMAN T., LAZAR B. & HOLLAND H. 1991 — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 417–432.
IVANOV A.A. & VORONOVA M.L. 1975 — *Wierchniekamskoje miestorożdenie kalijnych solaj. Niedra, Leningrad*.
KORIENTEWSKI S.M. 1993 — *Prz. Geol.*, 41: 763–767.
KOVALEVICH V.M. 1985 — [In:] *Ewapority Ukrainy. Naukowa Dumka, Kijew*: 33–44.
KOVALEVICH V.M. 1990 — *Gałogenez i chemiczeskaja ewolucia okieana w fanerozoje. Kijew*.
KOWALEWICZ W.M. 1992 — *Prz. Geol.*, 40: 721–726.
MOSKOVSKI G.A. 1983 — *Issledowania fiziko-chimiczeskich usłowij sedymentacii kungurskich gałogiennych otłozienij zapadnoj czasti Prikaspijskoj siniekliny po wkluczeniam w minieralach (awtoreferat). Moskwa*.
PERYT T.M. & KOVALEVICH V.M. 1996 — *Zbl. Geol. Paläont., Teil I*, 1995: 337–356.
PETRICHENKO O.I. 1973 — *Metody doslidzennja wkluczeń u mineralach gałogennych poprid. Naukowa Dumka, Kijew*.
PETRICHENKO O.I. 1988 — *Fiziko-chimiczeskije usłowia osadkoobrazowania w driewnich solerodnych basejnach. Naukowa Dumka, Kijew*.
PETRICHENKO O.I. & SLIVKO E.P. 1973 — *Miner. Sb. Lvov. Geol. Obshch.*, 3: 263–274.
STEIN C.L. & KRUMHANSL J.L. 1988 — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 1037–1046.
ZHARKOV M.A. 1984 — *Paleozoic Salt Bearing Formations of the World. Springer, Berlin*