O pochodzeniu mioceńskich soli potasowo-magnezowych Przedkarpacia

Pietro M. Biłoniżka*

Złoża mioceńskich soli potasowo-magnezowych Przedkarpacia cechują się dużą różnorodnością mineralów solnych i asocjacji mineralnych, wyjątkowo dużą zawartością terygenicznego materiału ilastego, szerokim rozwojem siarczanów potasu i magnezu, złożoną morfologią ciał rudnych i ostrymi zmianami przestrzennymi składu mineralnego tych ciał (np. Koriń, 1994; Kowalewicz, 1994; Griniw, 1994).

Wiele ważnych problemów związanych z powstaniem tych złóż jest poznanych w stopniu nie wystarczającym. Dotyczy to zwłaszcza zagadnienia źródła roztworów, z których one powstawały.

Niektórzy badacze uważają, że złoża soli potasowo-magnezowych Przedkarpacia tworzyły się głównie z wytrącania soli zawartej w morskiej wodzie (np. Iwanow & Lewicki, 1960; Strachow, 1962; Walaszko, 1962; Sliwko & Petriczenko, 1967; Petriczenko, 1968; Korieniewski, 1973; Kowalewicz, 1978; Chruszczow, 1980), inni — że z wód kontynentalnych rzecznych lub podziemnych (Chod'kow & Chod'kowa, 1968; Azizow, 1975). Istnieje także pogląd o endogenicznym, juwenilnym pochodzeniu złóż (Gawura, 1961; Sozanski, 1973), niedawno natomiast Liszkowski (1989) zaprezentował koncepcję orogeniczno-descensyjnego powstawania mioceńskich formacji salinarnych regionu karpackiego. W celu wyjaśnienia tych kontrowersji został przeanalizowany obszerny materiał wielu autorów, uzyskany w wyniku badań geologicznych, litologicznych, mineralogicznych, geochemicznych i eksperymentalnych. Na podstawie analizy diagramów chemicznych położenia punktów charakteryzujących skład chemiczny soli potasowo-magnezowych złóż: stebnickiego i kałuższko-hołyńskiego Walaszko (1962) stwierdził, że solanka przedkarpackich basenów solnych pod względem składu chemicznego była zbliżona składem do zagęszczonej, współczesnej wody oceanicznej.

Dużą zasługę dla poznania geochemicznych prawidłowości powstawania złóż soli potasowych morskiego pochodzenia miał Walaszko (1962). Jego zdaniem na przygotowawczym etapie halogenezy woda morska pod wpływem dwuwęglanu wapnia i terygenicznego materiału ilastego, które były dostarczane do basenów solnych przez wody rzeczne, ulegała głębokim zmianom — metamorfizacji.

W rezultacie wzajemnego oddziaływania dwuwęglanu wapnia z wód rzecznych i siarczanu magnezu z wody morskiej tworzyły się: gips i podstawowe siarczany magnezu. Z ilastego materiału terygenicznego jony wapnia, znajdujące się w kompleksie wymiennym, zostały wyparte przez jony sodu z morskiej wody i przeszły do roztworu. Przy ich wzajemnym oddziaływaniu z jonami siarczanowymi także tworzył się gips. Zostało to potwierdzone badaniami eksperymentalnymi (Walaszko, 1962). W rezultacie tych procesów woda morska w basenach solnych traciła jony siarczanowe i z typu siarczanowego przechodziła w chlorkowy. Oznacza to, że metamorfizacją wody morskiej w pierwszym względzie tłumaczy się przeważające nagromadzenie soli potasowych typu chlorkowego (ok. 90% znanych w świecie zasobów), a nie siarczanowego. Tymczasem inny obraz wynika z przykładu złóż soli potasowych Przedkarpacia. Pomijając dostawę dużej ilości wód rzecznych i materiału ilastego do mioceńskich basenów solnych, solanki tych basenów nie uległy zubożeniu, ale przeciwnie — wzbogaceniu w jony siarczanowe. Na ten dawno znany fakt większość badaczy nie zwracała należnej uwagi. Nawet jeśli sole potasowe powstawały z wody morskiej, to bez wątpienia musiało istnieć inne ważne źródło wód wzbogaconych w jony siarczanowe. Strachow (1962) badając pochodzenie kontynentalnych jezior słonych typu siarczanowego stwierdził, że są one związane z rejonami występowania wyłącznie skał osadowych o zwykłym składzie. Jego zdaniem jeziora solne typu siarczanowego powstają kosztem soli, które są wymywane przez wody powierzchniowe z utworów piaszczysto-ilastych w obszarze drenażowym basenu. Dla wyjaśnienia problemu źródła jonów siarczanowych basenów solnych ważnych informacji dostarcza analiza składu soli w oceanie, Morzu Kaspijskim i Aralskim (tab. 1).

Tab. 1. Skład soli oceanu, Morza Kaspijskiego i Arabskiego (według Strachowa, 1962)

	Zawartość soli, %						Zasolenie	$\frac{MgSO_4}{MgCl_2}$
	$CaCO_3$	$CaSO_4$	$MgSO_4$	KCl	NaCl	$MgCl_2$	%	
Ocean	0,21	3,94	6,40	1,69	78,32	9,44	34,30	0,67
Morze Kaspijskie	1,24	6,92	23,58	1,21	62,15	4,54	12,86	5,20
Morze Aralskie	0,93	12,91	25,80	1,87	56,72	1,36	11,28	19,00

Porównując ich skład widać, że wody Mórz: Kaspijskiego i Aralskiego w odróżnieniu od wody oceanicznej są silnie wzbogacone w siarczany wapnia i magnezu i zubożone w chlorek magnzu. Jeśli stosunek $MgSO_4$ do $MgCl_2$ w wodzie oceanicznej wynosi 0,67, to w Morzu Kaspijskim i Aralskim osiąga on odpowiednio 5,2 i 19,0. W takim kontekście zostanie rozpatrzony problem, z jakich wód powstały wspomniane jeziora. Morze Kaspijskie do późnego miocenu było połączone z Morzem Czarnym. Po pewnej przerwie to połączenie zostało odnowione w późnym pliocenie. Obecnie Morze Kaspijskie jest basenem zamkniętym, zasilanym przez wody rzeczne. Wpadają do niego rzeki Wołga, Emba, Terek, Kura i in. Skład chemiczny wody Wołgi koło Astrachania jest następujący (według Pachomowej & Zatuchnej, 1966; w %): Na^+ — 6,67; Ca^{2+} — 23,34; Mg^{2+} — 4,47; Cl^- — 5,46; SO_4^{2-} — 25,63; CO_3^{2-} — 34,43. Są to wody typu siarczanowego, podtypu siarczanowo-sodowego.

Ich skład soli przedstawia się następująco (w %): $CaCO_3$ — 57,4; $CaSO_4$ — 1,2; $MgSO_4$ — 22,1; Na_2SO_4 — 10,6; NaCl — 8,7. Oznacza to, iż oprócz węglanu wapnia w znacznej ilości występują siarczany magnezu i sodu. Morze Aralskie — bezodpływowe jezioro solne powstało w wyniku zapadnięcia się skorupy ziemskiej w późnym pliocenie i

*Fakultet Geołogii, Lwowski Gosudarstwienny Uniwersytet im. I. Franko, Gruszewskiego 4, 290005 Lwów (Ukraina)

jest zasilane wodami rzecznymi. Wpadają do niego rzeki Amu–daria i Syr–daria. Tym samym — o ile woda Morza Kaspijskiego powstała z wód oceanicznych i rzecznych, to woda Morza Aralskiego ma wyłącznie rzeczne pochodzenie. Nie ma wątpliwości, iż głównym źródłem siarczanów obu mórz są wody rzeczne. Obecność w nich jonów siarczanowych tłumaczy się utlenieniem pirytu i markasytu, rozsianych w utworach piaszczysto-ilastych, przez wody atmosferyczne. W wyniku parowania wód Morza Kaspijskiego w zatoce Kara-Bogaz-Goł powstały różne siarczany, w szczególności gips, glauberyt, mirabilit, epsomit oraz halit (Strachow, 1962). Nasuwa się pytanie: jakie sole powstają przy parowaniu wód wyłącznie kontynentalnych? Jako przykład można przytoczyć halogeniczne utwory międzygórskich zapadlisk Tian-Szania (Szczerbina, 1956), gdzie są one reprezentowane głównie przez siarczany (gips, anhydryt, glauberyt, tenardyt, astrachanit), a także halit. Skład terygenicznego materiału ilastego w utworach solnych jest znaczny (14–35%, a niekiedy więcej). Pod względem wielkości warstw soli, bogactwa siarczanów i dużą ilością terygenicznego materiału ilastego halogeniczne utwory międzygórskich zapadlisk Tian-Szania mają wiele wspólnych cech z halogenicznymi utworami zapadliska przedkarpackiego (Iwanow & Lewicki, 1960; Strachow, 1962). Biorąc pod uwagę wysoką zawartość materiału terygenicznego w tym ostatnim wypadku, Strachow (1962) uważa je za formacją terygeniczno-halogeniczną. Zdaniem Głuszko (1956) baseny solne zapadliska przedkarpackiego łączyły się najprawdopodobniej w SE części wąskim przesmykiem z morzem położonym na obszarze Rumunii. Jak sądzi Strachow (1962), były to wąskie, wydłużone laguny, podobne do opisanych przez Morrisa & Dickeya (1957) z północnego Peru i stopniowe zwiększanie zasolenia następowało w miejscach oddalonych od przesmyku.

W takim wypadku powinno być obserwowane zróżnicowanie składu utworów solnych: blisko przesmyku występowanie utworów węglanowych i gipsowych, dalej — sól kamienna, a w końcu utwory potasowo-magnezowe. W rzeczywistości takiej zmiany utworów halogenicznych w zapadlisku przedkarpackim nie obserwuje się. Nie ma wątpliwości, iż do basenów solnych wąskiego i silnie wyciągniętego zapadliska przedkarpackiego dopływało wiele wód rzecznych i gruntowych z obszarów górskich Karpat i płyty wołyńsko-podolskiej platformy wschodnioeuropejskiej. Wody te przynosiły ze sobą dużą ilość terygenicznego materiału piaszczysto-ilastego, a także rozpuszczone sole, w tym siarczanowe. Te ostatnie powstawały w procesie chemicznego wietrzenia fliszu Karpat, zwłaszcza utworów bitumicznych serii menilitowej, które są silnie wzbogacone w piryt. Jego zawartość w tych utworach wynosi zazwyczaj 2,0–4,5%, a rzadko dochodzi do 10–40% (Łazarenko i in., 1962). Obecnie w strefie wietrzenia utworów serii menilitowej spotyka się — w formie cienkich przewarstwień, żyłek, pokryw, sferulitów i drobnych igiełkowych kryształów — gips, melanteryt, epsomit, keramohalit, halotrychit, fibroferyt, jarosyt, tj. siarczany wapnia, żelaza, magnezu, wapnia, sodu i glinu.

Na wzbogacenie soli potasowych Przedkarpacia w siarczany kosztem wód rzecznych wskazywali Windakiewicz (1927), Chod'kow & Chod'kowa (1968), Azizow (1975) i Grochowski (1977). Badając skład chemiczny wód kontynentalnych Żerebcowa (1977) stwierdziła, że pole rozmieszczenia punktów charakteryzujących skład wód jezior w obszarach wilgotnych przypada na połączonym diagramie trzech głównych typów wód z obszarem, wydzielonym przez Walaszkę (1962) dla wód rzecznych. Punkty te są położone w górnej i dolnej części diagramu kwadratowego, a w dolnej — punkty charakteryzujące wody jezior i solanek morskiego pochodzenia. Z kolei punkty cechujące wody jezior obszarów suchych są położone na diagramie kwadratowym także w dolnej jego części.

Należy zauważyć, że skład soli jezior obszarów wilgotnych, które są zasilane wodami rzecznymi, dotyczą typu siarczanowego podtypu siarczanowo-sodowego. Większość wód jezior w obszarach suchych jest związana z typem siarczanowym podtypu siarczanowo-magnezowego, który także jest charakterystyczny dla solanek pochodzenia morskiego (Żerebcowa, 1977). W rezultacie badań krystalizacji soli w jeziorach typu siarczanowego Żerebcowa (1977, s. 128) doszła do wniosku, że „w końcowych fazach rozwoju dużych basenów kontynentalnych można obserwować takie same asocjacje paragenetyczne soli, jakie są charakterystyczne dla solanek pochodzenia morskiego". Oznacza to, że zanika ostra granica pomiędzy paragenetycznymi asocjacjami minerałów solnych o genezie morskiej i kontynentalnej. Jednocześnie Żerebcowa (1977) zauważyła, że sole i solanki o kontynentalnej halogenezie są znacznie zubożone w pierwiastki śladowe, głównie brom, w porównaniu z ich odpowiednikami o morskim pochodzeniu. Stwierdzono też (Walaszko, 1962; Biłoniżka, 1975, 1978; Kowalewicz, 1978), że zawartość bromu w halicie, sylwinie, kainicie i karnalicie, a także wartości współczynnika bromowo-chlorowego w utworach solnych Przedkarpacia odpowiadają w zasadzie ich normalnym wartościom w chlorkach morskiego pochodzenia. Obniżona zawartość bromu w niektórych próbkach soli potasowych tłumaczy się procesami rekrystalizacji. Zdaniem Krasincewej (1968), stosunek chlorowo-bromowy w wodzie oceanicznej wynosi 300, a w morzach izolowanych od oceanu światowego, jest znacznie wyższy i wynosi 700. Zwiększenie stosunku chlorowo-bromowego w morzach wewnątrzkontynentalnych tłumaczy się wpływem wód rzecznych, które są znacznie uboższe w brom. Należy zaznaczyć, że w wysoko zmineralizowanych chlorkowo-sodowych wodach podziemnych Przedkaukazia, występujących na głęb. 1500–3000 m i więcej, stosunek chlorowo-bromowy wynosi 305–337, tzn. jest bliski do stwierdzonego w wodzie oceanicznej (Krasincewa, 1968).

Według Gorbowa (1979), wysoko zmineralizowane (50–330 g/l, niekiedy do 430 g/l) wody podziemne mają globalne rozprzestrzenienie i względnie jednorodny skład chemiczny, co stwierdzono nie tylko w rejonach rozwoju utworów halogenicznych, ale i tam, gdzie tych utworów brak. Gorbow (1979) uważa, że to nie podziemne wody powstają w procesie halogenezy, ale odwrotnie: formacje halogeniczne są pochodnymi podziemnych solanek. Ponieważ zapadlisko przedkarpackie jest podzielone systemem głębokich podłużnych i poprzecznych rozłamów, nie można wykluczyć, iż w powstawaniu utworów solnych ważną rolę odegrały podziemne wysoko zmineralizowane wody.

Należy przy tym zaznaczyć, że istniejący materiał faktyczny tego nie potwierdza. Dla hydrotermalnych wód pochodzenia juwenilnego jest charakterystyczna podwyższona zawartość litu, rubidu, cezu, boru, cynku, ołowiu, miedzi, molibdenu, srebra i wielu innych pierwiastków (Sozanski, 1973). W złożach soli potasowych Przedkarpacia zawartość pierwiastków rzadkich i rozproszonych jest niewysoka i w zasadzie bliska wartościom klarkowym (Sliwko & Petriczenko, 1967; Chruszczow, 1980). Brakuje w nich także utworów intruzywnych i wulkanicznych (Iwanow, 1988), montmorylonit i inne autigeniczne glinokrzemiany, tworzą-

ce się w trakcie podmorskiego wietrzenia tufów (Sokołowa, 1982; Biłoniżka, 1992). Nieznaczne okruszczowanie ołowiowo-cynkowe, stwierdzone w utworach solonośnych w rejonie Truskawca, według Łazarenki (1953) nie jest związane z działalnością hydrotermalną, lecz jest wynikiem redepozycji ołowiu i cynku z płyty wołyńsko-podolskiej. Oznacza to, że na powstawanie soli w mioceńskim zapadlisku przedkarpackim procesy endogeniczne i wody juwenilne nie wpływały. Do takiego wniosku doszli także Petriczenko (1968) i Kowalewicz (1978).

Powstaje pytanie — jakiego pochodzenia są sole potasowo-magnezowe Przedkarpacia? Nie ma wątpliwości, że w ich powstawaniu ważną rolę odgrywały powierzchniowe wody kontynentalne wzbogacone w siarczany (Chod'kow & Chod'kowa, 1968; Biłoniżka, 1976), jednakże wiadomo, iż wody rzeczne są przeważnie zubożone w potas (Strachow, 1962; Walaszko, 1962). Wynika to z tego, że potas jest pochłaniany przez materiał ilasty i żywe organizmy.

Walaszko (1962) sądzi, że nagromadzenie słonych wód stosunkowo bogatych w potas można obserwować w basenach zasilanych wodą morską lub wodami rzecznymi, które ługują utwory krystaliczne i produkty działalności wulkanicznej. Według Mukanowa (1962) w strefie utlenienia rud siarczkowych pod wpływem kwasu siarkowego następuje ługowanie potasu z otaczających utworów i jego migrację poza strefę hypergenezy, najprawdopodobniej w formie siarczanu potasu.

Jest całkiem możliwe, iż przy utlenieniu pirytu, rozsianego we fliszu Karpat, i powstaniu kwasu siarkowego potas, magnez, wapń, sód i żelazo były wymywane z hydromik i chlorytów serii fliszowej i głównie w postaci siarczanów były dostarczane przez wody rzeczne do zapadliska przedkarpackiego.

Ponieważ potas był przenoszony na stosunkowo niewielkie odległości, to prawie nie zanikał na drodze migracji (Chod'kow & Chod'kowa, 1968).

Niewielka część tych pierwiastków zostawała w strefie wietrzenia, o czym świadczy jarosyt, gips, epsomit, melanteryt i inne wtórne minerały, spotykane na powierzchni utworów fliszowych. Tym samym pochodzenie złóż soli potasowo-magnezowych Przedkarpacia nie zostało definitywnie wyjaśnione. Nie ma wątpliwości, że ważną rolę w ich powstawaniu odegrały wody rzeczne. Hipoteza juwenilnego pochodzenia tych soli materiałem faktycznym nie została potwierdzona. Kwestia możliwości ich powstania z wody morskiej i podziemnych wód kontynentalnych wymaga jeszcze wszechstronnych badań.

Literatura

AZIZOW A.I. 1975 — Sow. gieoł., 1: 124–129.

BIŁONIŻKA P.M. 1975 — Gieoł. gieoch. gor. iskop., 45: 55–62.

BIŁONIŻKA P.M. 1976 — [W:] Gieoch. osad. porod i prognoz pol. iskop., 28–29. Kijew.

BIŁONIŻKA P.M. 1978 — Gieoł. gieoch. gor. iskop., 50: 42–46.

BIŁONIŻKA P.M. 1992 — Gieoł. gieoch. gor. kop., 78: 96–102.

CHOD'KOW A.E. & CHOD'KOWA S.W. 1968 — Wiestnik Len. Uniw., Gieoł. i pietrogr., 18: 18–22.

CHRUSZCZOW D.P. 1980 — Litołogia i giechimia gałogennych formacij Priedkarpatskogo progiba. Kijew, Naukowa dumka: 314.

GAWURA S.P. 1961 — Gieoł. sb., 7–8: 100–104.

GŁUSZKO W.W. 1956 — Trudy WNII Gałurgii: 32.

GORBOW A.F. 1979 — [W:] Woprosy gieoł. giech. gałogiennych otłożenij, 5–35.

GRINIW S.P. 1994 — Prz. Geol., 42: 748–750.

GROCHOWSKI L.M. 1977 — [W:] Problemy solenakoplenia, 1: 102–105.

IWANOW A.A. 1988 — Trudy VSEGEI, 161: 117–131.

IWANOW A.A. & LEWICKI J.F. 1960 — Gieołogia gałogennych otłożenij (formacij) SSSR. Moskwa, Gosgeołtechizdat: 424.

KORIENIEWSKI S.M. 1973 — Kompleks poleznych iskopajemych gałogennych formacij. Moskwa, Niedra: 299.

KORIŃ S.S. 1994 — Prz. Geol., 42: 744–747.

KOWALEWICZ W.M. 1978 — Fiziko-chimiczeskije usłowia formirowania solej Stebnikskogo kalijnogo miestorożdenia. Kijew, Naukowa dumka: 99.

KOWALEWICZ W.M. 1994 — Prz. Geol., 42: 738–743.

KRASINCEWA W.W. 1968 — Gidrogieochimia chłora i broma. Moskwa, Nauka: 196.

LISZKOWSKI J. 1989 — Pr. nauk. Uniw. Śl., 1019: 1–96.

ŁAZARENKO E.K. 1953 — Minerałog. sb., 7: 85–96.

ŁAZARENKO E.K.,GABINIET M.P. & SLIWKO O.P. 1962 — Minerałogia osadocznych utworeń Prykarpattja. Lwiw:481.

MORRIS R.C. & DICKEY P.A. 1957 — AAPG Bull., 41: 2467–2474.

MUKANOW K.M. 1962 — Gieochimia, 11: 1014–1017.

PACHOMOWA A.S. & ZATUCZNAJA B.M. 1966 — Gidrochimia Kaspijskogo morja. Leningrad: 343.

PETRICZENKO O.I. 1968 — Fiziko-chimiczeskije usłowija osadkoobrazowania w driewnich solerodnych bassejnach. Kijew, Naukowa dumka: 126 .

SLIWKO E.P. & PETRICZENKO O.I. 1967 — Akcessornyje litij, rubidij i cezij w solenosnych otłożeniach Ukrainy. Kijew, Naukowa dumka: 152.

SOKOŁOWA T.N. 1982 — Autigennoje silikatnoje minerałoobrazowanie raznych stadij osołonienia. Moskwa, Nauka: 164

SOZANSKI W.I. 1973 — Gieołogia i gienezis solerodnych obrazowanij. Kijew, Naukowa dumka: 199.

STRACHOW N.M. 1962 — Osnowy tieorii litogieneza. Moskwa,: 3: 550.

SZCZERBINA W.M. 1956 — Minerałogo-petrograficzeskoje i gieneticzeskoje osobiennosti trieticznych kontinentalnych solenosnych i gipsonosnych otłożenij mieżgornych wpadin Tian-Szania. Izd. Kir. SSR: 184.

WALASZKO M.G. 1962 — Gieochimiczeskije zakonomernosti formirowania miestorożdienij kalijnych solej. Izd. MGU: 397.

WINDAKIEWICZ E. 1927 — Solnictwo, cz. III. Kraków.

ŻERIEBCOWA I.K. 1977 — [W:] Problemy solenakoplenia, 1: 124–128.