

GEOCHEMIA I WYKSZTAŁCENIE SKAŁ ZUBROWYCH GÓRNEGO PERMU (CECHSZTYN) Z OBSZARU POLSKI

COMPARATIVE GEOCHEMISTRY AND DEVELOPMENT OF THE UPPER PERMIAN (ZECHSTEIN) ZUBER ROCKS FROM POLAND

HANNA TOMASSI-MORAWIEC¹ JACEK WACHOWIAK², GRZEGORZ CZAPOWSKI¹

Abstrakt. Praca prezentuje wyniki szczegółowych badań składu chemicznego skał zubrowych dwu głównych wydzieleni litostratigraficznych w cyklotemowej sukcesji osadów polskiego cechsztynu: zubra brunatnego (Na3t; cyklotem PZ3) i zubra czerwonego (Na4t; cyklotem PZ4) oraz innych cechsztyńskich ogniw i formacji zubrowych wyróżnionych na obszarze Polski. Skały te opróbowano w 2 wysadach solnych (Kłodawa i Mogilno) oraz w profilach 7 otworów wiertniczych.

Utwory Na3t w wysadzie Kłodawa cechuje wyższy udział halitu w porównaniu ze skałami Na4t, które zawierają więcej materiału terygenicznego (materiał detrytyczny i substancja ilasta) co wyraża się większą średnią zawartością SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ i K₂O oraz wzbogaceniem w Mn, Rb, Zn i Zr w porównaniu z osadami Na3t.

Skały Na3t w obu wysadach (Kłodawa i Mogilno) charakteryzują się wyższą średnią zawartością CaO, MgO i Sr w porównaniu z wydzieleniem Na4t, przede wszystkim dzięki wyższemu udziałowi węglanów Ca i Mg (głównie magnezytu) i podrzędnie kalcytu i dolomitu. Zawartość bromu w profilach Na3t w obu wysadach jest wyższa niż w osadach Na4t i jest charakterystyczna dla pierwotnych chlorków wytrąconych z morskiej solanki. Podobną zawartość bromu stwierdzono tylko w niektórych partiach sukcesji Na4t. W niektórych skałach profilu Na4t zarejestrowany udział bromu <40 ppm sugeruje, że są one mieszaniną pierwotnych i wtórnych chlorków, powstałych wskutek recyklingu (rozpuszczanie i ponowne wytrącanie) wcześniej osadzonych morskich soli. Zmiany zawartości bromu w profilach opisanego wyżej wydzielenia Na4t oraz w profilach skał zubrowych subcyklotemów cyklotemu PZ4, opróbowanych w wybranych otworach wiertniczych z obszaru Niżu Polskiego wskazują, że środowisko depozycji zubrów ewoluowało od basenu morskiego (dolna część profilu Na4t i osady subcyklotemów PZ4a do PZ4b) do kontynentalnego jeziora solnego (górną część sukcesji Na4t i osady subcyklotemów PZ4c do PZ4e), w którym następowała kumulacja materiału terygenicznego i chlorków wytrąconych głównie z wtórnych, recyklingowych solanek.

Udział takich składników jak: SiO₂, Al₂O₃, MgO, K₂O i Fe₂O₃, Rb, Zn i Zr, związanych głównie z obecnością substancji ilastej i materiału detrytycznego jest wyższy w przypadku skał typu zubra bezteksturalnego i warstwowanego w porównaniu z solami kamiennymi i zailonym, warstwowanymi i bezteksturalnymi. Obecność Sr i CaO, związanych z węglanami i siarczanami, jest częściej wyższa w solach kamiennych warstwowanych, gdzie pojawiają się laminy ilasto-anhydrytowe.

Słowa kluczowe: skały zubrowe, geochemia, cechsztyń, Polska.

Abstract. The paper presents results of detailed studies of chemical composition of zuber-like rocks of main two zuber lithostratigraphic units of the Polish Zechstein succession: the Brown Zuber (Na3t; PZ3 cyclothem) and the Red Zuber (Na4t; PZ4 cyclothem), as well as of other Zechstein zuber members and formations distinguished in Poland. These rocks were sampled from two salt domes (Kłodawa and Mogilno) and profiles of seven wells.

Deposits of the Na3t unit in the Kłodawa dome have a higher content of halite compared with the Na4t unit. Deposits of the latter contain more terrigenous material (detrital and clay matter). They are characterized by higher average contents of SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ and K₂O and are enriched with Mn, Rb, Zn and Zr, compared with the Na3t succession.

Rocks of the Na3t unit in both the Kłodawa and Mogilno domes are characterized by higher average contents of CaO, MgO and Sr than the deposits of the Na4t unit mainly due to their higher contents of Ca and Mg carbonates (with dominant magnesite) and, subordinately, of calcite and dolomite.

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; e-mail: grzegorz.czapowski@pgi.gov.pl.

² Polskie Stowarzyszenie Górnictwa Solnego, al. Mickiewicza 30, A-0/p. 128, 30-59 Kraków; e-mail: psgs@agh.edu.pl.

Bromine content in the Na3t profiles of both domes is higher than in the Na4t deposits and it is characteristic for primary chlorides precipitated from marine brine. Such bromine concentration was found only in some parts of the Na4t succession. The bromine content <40 ppm, observed in some rocks of the Na4t profile, suggests that they are mixtures of primary and secondary chlorides, produced by recycling (dissolution and precipitation) of formerly accumulated marine salts.

The bromine content changes, observed in the above-described Na4t unit profiles, as well as in the zuber profiles of the PZ4 subcyclothem, show that depositional environment of the zuber deposits evolved from a marine basin (in the lower part of the Na4t profile and in deposits of the PZ4a and PZ4b subcyclothem) to continental saline lakes (in the upper part of the Na4t succession and in deposits of the PZ4c to PZ4e subcyclothem), which trapped a terrigenous material and chlorides precipitated mainly from secondary (recycled) brines.

The contents of such components as SiO₂, Al₂O₃, MgO, K₂O, Fe₂O₃, Rb, Zn and Zr, highly influenced by the content of clay matter and detrital material, are significantly higher in the structureless and layered zuber types, compared with the textural equivalents of clayey and rock salts.

The contents of Sr and CaO, connected with carbonate and sulphate admixture, are commonly higher in the layered rock salts with frequent clay-anhydrite laminae.

Key words: zuber rocks, geochemistry, Zechstein, Poland.

WSTĘP

Utwory zubrowe, występujące w profilu młodszego cechsztynu z basenu permskiego w Polsce, były dotychczas stosunkowo słabo badane (np. Czapowski, 1988, 1990; Wagner, 1994; Wagner, Peryt, 1997; Wachowiak, 1998; Ślizowski i in., 2000, 2001; Czapowski i in., 2001, 2002, 2003, 2006, 2007; Czapowski, Bukowski, 2002; Ślizowski, 2005; Tomassi-Morawiec, Czapowski, 2006; Natkaniec-Nowak i in., 2014; Wachowiak i in., 2014), gdyż nie stanowiły użytecznej kopaliny. Ze względu na współwystępowanie w sukcesjach skalnych z solą kamienną i potasowo-magnezową to właśnie te dwie cenne kopaliny były obiektem intensywnych badań, zuby zaś były traktowane marginalnie, zwykle jako skała częściowo uszczelniająca, sprawiająca jednak wiele problemów w działalności górniczej.

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie pełnej charakterystyki geochemicznej zbadanych utworów zubrowych na podstawie wyników kompleksowych badań chemicznych, wykonanych w ramach kilku różnych projektów badawczych. Badania te były pomocne w przedstawieniu genezy tych skał oraz określeniu charakteru ich późniejszych przemian.

ZARYS WARUNKÓW WYSTĘPOWANIA I STRATYGRAFII UTWORÓW ZUBROWYCH CECHSZTYNU W POLSCE

Według kryterium petrologicznego (Łaszkiewicz, 1967) „zubrem” nazywamy skały przejściowe między halitytem (sól kamienna) a skałami ilastymi (iły solne), zawierające od 15 do 85% NaCl. Utwory chlorkowe zawierające do 15% substancji ilastej określane są jako „sole zailone” natomiast zawierające jej >85% – jako iły solne. Pozostałość stanowi nierozpuszczalne w wodzie reziduum, złożone głównie z minerałów ilastych i w mniejszym stopniu materiału detrytycznego: okruchów skalnych, kwarcu i łuszczaków. Zuby zawierają też zazwyczaj domieszkę siarczanów (głównie anhydrytu) i węglanów (głównie magnezytu oraz w mniejszej ilości kalcytu lub/i dolomitu). Makroskopowe określenie procentowego udziału wspomnianego reziduum w badanej

próbce skały jest niemożliwe stąd w pracach polowych bardziej poprawne jest operowanie terminem „skały zubrowe”, dopuszczającym większą swobodę w ocenie zawartości części nierozpuszczalnych.

Przedmiotem badań były utwory zubrowe, będące głównym komponentem dwu zarejestrowanych wydzieleni litostatygraficznych w obrębie młodszego cechsztynu: tzw. zuba brunatnego (Na3t) cyklotemu PZ3 oraz zuba czerwonego (Na4t) cyklotemu PZ4 (tab. 1). Wydzielenia te zostały najlepiej zdefiniowane na obszarze wysadów solnych eksploatowanych górniczo np. wysady Mogilno, Góra, Inowrocław czy Kłodawa (np. Werner i in., 1960; Burliga i in., 1995; Misiek, 1997; Wachowiak, 1998, 2010; Natkaniec-Nowak i in., 2014) i stanowią tam najmłodszy element profili obu cyklotemów. Utwory zuba brunatnego (Na3t), które w wysadzie Kłodawa osiągają miąższość 100–110 m zaś w wysadzie Mogilno 30–35 m, występują ponad młodszą solą kamienną górną (Na3g) a poniżej czerwonego ily solnego dolnego (T4a) lub nierozdzielonego anhydrytu pegmatytowego (A4), należących do młodszego cyklotemu PZ4. Wydzielenie zuba brunatnego odpowiada wiekowo wydzieleniom w randze ogniwi (ogniwo Tuczna) i formacji (formacja Gwdy) oraz młodszej soli kamiennej ilastej, wyróżnionych poza terenem wysadów solnych (tab. 1). W dalszej części pracy dla uproszczenia posłużono się jedynie nazwami własnymi wielu wydzieleni litostatygraficznych cechsztynu (por. tab. 1), którym w większości jak dotychczas nie przypisano formalnej rangi jednostki litostatygraficznej (np. Wagner, 1987, 1994).

Z kolei wydzielenie zuba czerwonego (Na4t) o miąższości 90–100 m w wysadzie Kłodawa i 30–35 m w wysadzie Mogilno, odpowiada wiekowo wyższej części subcyklotemu PZ4a cyklotemu PZ4 – występuje ponad najmłodszą solą kamienną górną (Na4a2) – oraz pozostałym subcyklotemom PZ4b do PZ4e. Jego odpowiednikiem poza wysadami solnymi są liczne ogniwa i formacje zubrowe (tab. 1).

Na obszarze Niżu Polskiego poza terenem wysadów solnych utwory zubrowe wyróżniono w randze formacji (tab. 1) głównie w nielicznych profilach otworów wiertniczych, zlokalizowanych przede wszystkim na obszarze północno-zachodniej Polski (np. Wagner, 1994; Wagner, Peryt, 1997, 1998). Podstawowym źródłem informacji o występowaniu

Tabela 1

**Ewaporatowe wydzielenia litostratygraficzne górnej części profilu cechsztynu (perm górny) w Polsce
(wg Wagnera, Peryta, 1997; zmienione)**

Evaporitic lithostratigraphic units of the top Zechstein (Upper Permian) succession in Poland (after Wagner, Peryt, 1997; modified)

Piętra globalne Global stages		Regionalna europejska stratygrafia Regional european stratigraphy										
		Niemcy Germany		Polska Poland (Wagner, Peryt, 1997)								
		Piętro/Grupa Stage/Group	Cyklotem Cyclothem	Grupa Group	Cyklotem Cyclothem	Subcyklotem Subcyclotheme	Ewaporatowe wydzielenia litostratygraficzne Evaporite lithostratigraphic units	Wdzielenia zębrowe Zuber units				
Górny perm Upper permian	Chiangsingian	Turyng/Cechsztyn	Thuringian/Zechstein	Z4-Z8	Cechsztyn	Zechstein	PZ4	PZ4e	Nakło ogniwo/ Member	Pilawa formacja/Formation	zuber czerwony / Red Zuber (Na4t) *	
								PZ4d	Wałcz ogniwo/ Member			
PZ4c	Jastrowie ogniwo/ Member											
PZ4b	Piła ogniwo/ Member											
								najmłodsza sól kamienna stropowa Top Youngest Halite (Na4b2)	Ina formacja/Formation			
								czerwony il solny górny-górna część Upper Red Pelite – upper part (T4b2) (non evaporitic)	Miroslawiec ogniwo/ Member	Korytnica formacja/ Formation		
								sól rozdzielająca Intrastatal Halite (Na4b1)				
								najmłodsza sól kamienna górna ilasta Upper Youngest Clay Halite (Na4a2t)	Kluczewo ogniwo/ Member			
								najmłodsza sól kamienna górna Upper Youngest Halite (Na4a2)	Parsęta formacja/Formation			
								anhydryt pegmatytowy górny Upper Pegmatitic Anhydrite (A4a2)				
								najmłodsza sól kamienna dolna Lower Youngest Halite (Na4a1)				
								anhydryt pegmatytowy dolny Lower Pegmatitic Anhydrite (A4a1)				
								sól podścielająca Underlying Halite (Na4a0)				
								czerwony il solny dolny Lower Red Pelite (T4a) (non evaporitic)	Drawno ogniwo/ Member	Gwda formacja/ Formation		
								młodsza sól kamienna ilasta Younger Clay Halite (Na3t)	Tuczno ogniwo/ Member		zuber brunatny *Brown Zuber (Na3t)	
								młodsza sól kamienna Younger Halite (Na3)	młodsza sól kamienna górna Upper Younger Halite (Na3g)	brak zębrow lack of zubers		
									młodsza sól potasowa Younger Potash (K3)			
									młodsza sól kamienna dolna Lower Younger Halite (Na3d)			
								anhydryt główny Main Anhydrite (A3)				

* wydzielenia zębrowe zdefiniowane w obrębie wysadów solnych / zuber units distinguished in the salt domes

tych utworów była zweryfikowana w 2008 r. Centralna Baza Danych Geologicznych (CBDG).

Skały zubrowe cyklotemu PZ3 cechsztynu poza strefą wysadów solnych wyróżniono w 2 otworach jako ogniwo Tucznia zaś w jednym zakwalifikowano je jako formacja Gwdy (tab. 2; fig. 1). Ich minimalna miąższość to 24 m, maksymalna – 73 m, średnia – 44,7 m.

Odpowiednikiem tych utworów jest wydzielenie młodszej soli kamiennej ilastej (Na3t) stwierdzone w 20 otworach wiertniczych (tab. 2). Jego minimalna miąższość to 1 m, maksymalna – 80,5 m, średnia – 13,2 m.

Skały zubrowe cyklotemu PZ4 cechsztynu poza strefą wysadów solnych opisano w randze formacji i ogniwi w ramach poszczególnych subcyklotemów, od PZ4a po PZ4e.

Tabela 2

Zestawienie otworów wiertniczych z utworami zubrowymi (wydzielenie młodszej soli kamiennej ilastej Na3t) cyklotemu PZ3 cechsztynu na obszarze Polski (dane z CBDG)

List of boreholes with zuber rocks (Younger Clay Halite Na3t unit) of the Zechstein PZ3 cyclothem in Poland

Lp. No.	Nazwa otworu Borehole	Wydzielenie Unit	Miąższość Thickness [m]
1	Bródki-1	Na3t	80,5
2	Bródki-3	Na3t	9,0
3	Brzoza-1	Na3t	9,5
4	Budziszewice IG-1	Na3t	34,0
5	Buk-3	Na3t	3,0
6	Buk-9	Na3t	4,0
7	Buk-11	Na3t	3,0
8	Bukowiec-3	Na3t	6,0
9	Ceradz Dolny-1	Na3t	5,0
10	Ceradz Dolny-2	Na3t	4,5
11	Cicha Góra-3	Na3t	1,0
12	Cicha Góra-6	Na3t	1,5
13	Grodzisk-8	Na3t	3,5
14	Moracz IG-1	Na3t	5,5
15	Paproc-9	Na3t	5,0
16	Piła IG-1	Na3t	44,5
17	Porążyn-3	Na3t	7,0
18	Sędziny-1	Na3t	11,0
19	Strzelce Krajeńskie IG-1	Na3t	4,5
20	Szczecinek IG-1	Na3t	22,0
Miąższość minimalna		minimum	1,0
Miąższość maksymalna		maximum	80,5
Miąższość średnia		average	13,2
1	Bydgoszcz IG-1	Ogniwo/ Member Tucznia	37,0
2	Wyrzysk IG-1	Ogniwo/ Member Tucznia	73,0
3	Brześć Kujawski IG-1	Fm. Gwdy	24,0
Miąższość minimalna		minimum	24,0
Miąższość maksymalna		maximum	73,0
Miąższość średnia		average	44,7

Zubry subcyklotemu PZ4a jako ogniwa Kluczewa i Drawna i jako formacja Parsęty opisano w 3 otworach wiertniczych (tab. 3; fig. 2). Ich minimalna miąższość wynosi 14 m, maksymalna – 89 m, średnia – 39,3 m.

Odpowiednikiem tych utworów jest wydzielenie najmłodszej soli kamiennej górnej ilastej (Na4a2t) stwierdzone w 29 otworach wiertniczych (tab. 3). Jego minimalna miąższość to 1 m, maksymalna – 770 m, średnia – 35,1 m.

Zubry subcyklotemu PZ4b opisano jako ogniwo Mirosławca i formacje Korytnicy i Iny w 3 otworach wiertniczych (tab. 4; fig. 2). Ich minimalna miąższość wynosi 7,0 m, maksymalna – 78 m, średnia – 41,1 m.

Zubry subcyklotemu PZ4c opisano jako ogniwo Złotowa w 2 otworach wiertniczych (tab. 5; fig. 3). Ich minimalna miąższość wynosi 12,5 m, maksymalna – 13,5 m, średnia – 13 m. Z kolei utwory tego subcyklotemu stwierdzono łącznie w 9 otworach, zaś ich grubość zmienia się od 3,5 do 57 m.

Zubry subcyklotemu PZ4d opisano jako ogniwa Wałcza i Jastrowia w 3 otworach wiertniczych (tab. 6; fig. 3). Ich łączna minimalna miąższość wynosi 7,5 m, maksymalna – 84 m, średnia – 37,7 m. Z kolei utwory tego subcyklotemu stwierdzono łącznie w 10 otworach, ich grubość zaś zmienia się od 20,5 do 84 m.

Zubry subcyklotemu PZ4e opisano jako ogniwo Nakła w 5 otworach wiertniczych oraz jako formację Piławy w 3 otworach (tab. 7; fig. 3). Minimalna miąższość ogniwa Nakła wynosi 3 m, maksymalna – 19 m, średnia – 13,1 m zaś formacji Piławy odpowiednio: 79, 128,5 i 96,2 m.

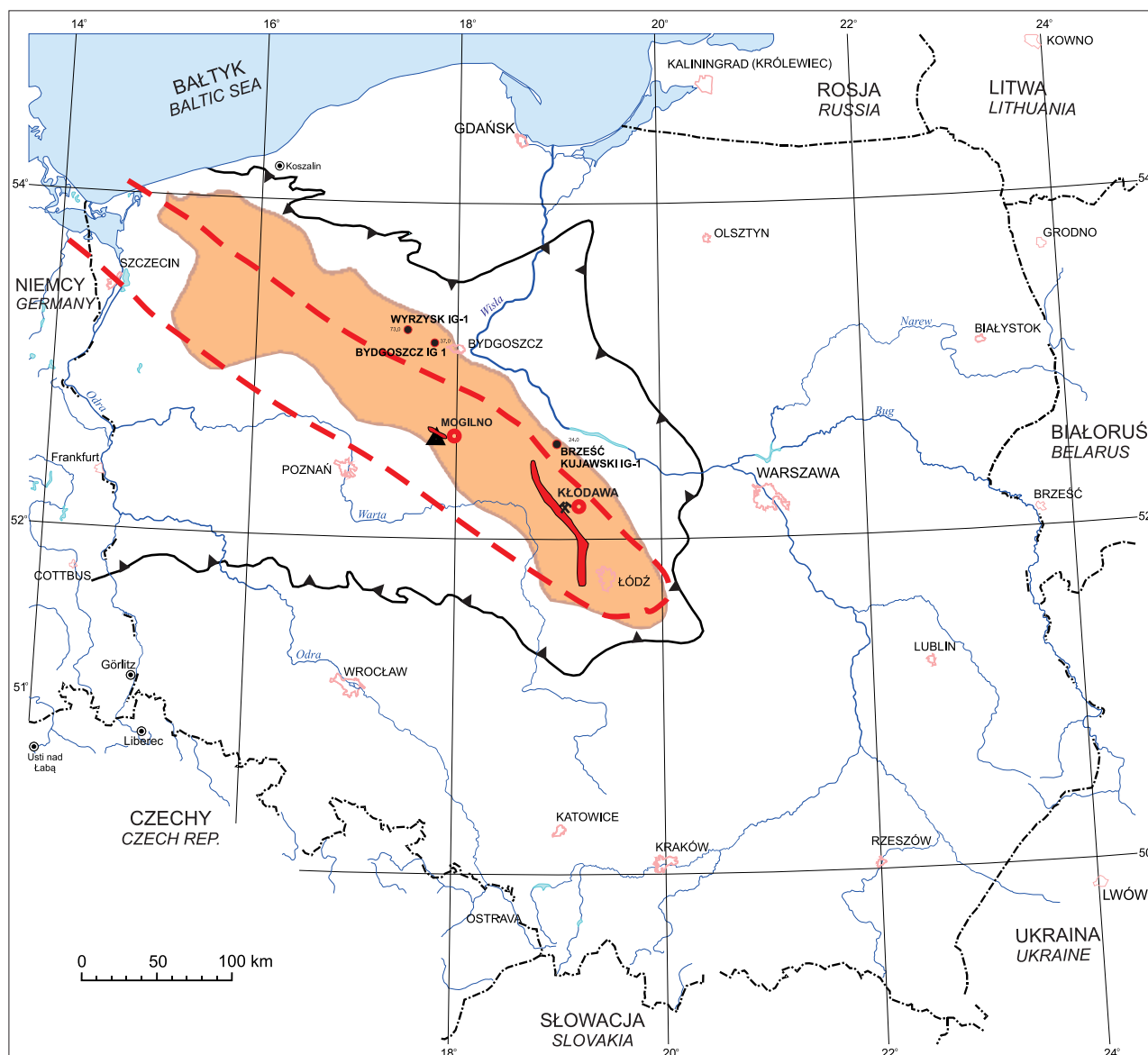
Przebadany materiał skalny, pobrany z utworów zubrowych, pochodził głównie z dwóch wysadów solnych: Kłodawa i Mogilno (fig. 1–3), gdzie osady te są dostępne obserwacjom w wyrobiskach podziemnej kopalni soli (Kłodawa) i w licznych pełnordzeniowanych otworach wiertniczych (Mogilno). Ponadto badaniom podano wycinki rdzeni 7 otworów wiertniczych, zlokalizowanych poza wysadami solnymi na obszarze Niżu Polskiego.

METODY BADAŃ

MATERIAŁ BADAWCZY

Badania geochemiczne, których sposób wykonania i zakres przedstawia tabela 8, przeprowadzono na:

- próbkach pobranych w wyrobiskach Kopalni Soli Kłodawa S.A. w wysadzie solnym Kłodawa (tab. 9–15)
- próbkach materiału rdzeniowego, pobranych z rdzeni otworów wiertniczych odwierconych na terenie wysadu solnego Mogilno (magazyn rdzeni IKS Solino SA) (tab. 16–21);
- próbkach materiału rdzeniowego, pobranych z rdzeni otworów wiertniczych, znajdujących się w zasobach archiwów: Narodowego Archiwum Geologicznego Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego, Polskiego Górnictwa Naftowego i Gazownictwa S.A. (magazyny rdzeni w Pile i Chmielniku) oraz Kopalni Soli Mogilno (magazyn rdzeni IKS Solino SA) (tab. 22–24).











-  przypuszczalny zasięg utworów młodszej soli kamiennej (Na3) *
*supposed extent of Younger Halite **
 -  obszar intensywnej halotektoniki
area of intensive halotectonics
 -  przypuszczalny zasięg występowania utworów zubrowych cyklotemu PZ3 *
*supposed area of zuber deposits of PZ3 cyclothem **
 -  wysad solny
salt diapir
 -  WYRZYSK IG-1 73.0 otwór z zarejestrowanymi utworami zubrowymi miąższość [m]
borehole with registered zuber deposits thickness [m]
 -  MOGILNO ługownicza kopalnia soli
leaching salt mine
 -  utwory opróbowane geochemicznie
deposits with geochemical data
 -  KŁODAWA podziemna kopalnia soli
underground salt mine
- * według Dadleza i in., 1998
after Dadleza et al., 1998

Fig. 1. Występowanie zubrów cyklotemu PZ3 cechsztynu na obszarze Polski

Occurrence of zuber deposits of the PZ3 Zechstein cyclothem in Poland

Tabela 3

Zestawienie otworów wiertniczych z zubami subcyklotemu PZ4a cechsztynu na obszarze Polski (dane z CBDG)

List of boreholes with zuber rocks of the echstein PZ4a subcyclothem in Poland

Lp. No.	Nazwa otworu Borehole	Wydzielenie Unit	Miąższość Thickness [m]
1	Benice-1	Na4a2t	18,0
2	Benice-3	Na4a2t	33,5
3	Bydgoszcz IG-1	Na4a2t	14,0
4	Chlebów-1	Na4a2t	5,0
5	Czarna Wieś-1	Na4a2t	1,5
6	Czarne-5	Na4a2t	25,0
7	Człopa-3	Na4a2t	15,5
8	Grodzisk-1	Na4a2t	4,0
9	Grodzisk-3	Na4a2t	2,5
10	Grodzisk-8	Na4a2t	3,5
11	Grodzisk-10	Na4a2t	1,5
12	Grodzisk-13	Na4a2t	3,0
13	Kobylniki-1	Na4a2t	1,0
14	Łagwy-1	Na4a2t	1,5
15	Moracz IG-1	Na4a2t	10,5
16	Nowy Tomyśl-1	Na4a2t	1,5
17	Paproć-6	Na4a2t	2,0
18	Paproć-7	Na4a2t	1,0
19	Paproć-14	Na4a2t	1,5
20	Piaski PIG-2	Na4a2t	14,5
21	Sędziny-1	Na4a2t	4,0
22	Szczecinek IG-1	Na4a2t	12,0
23	Szubin IG-1 (wysad)	Na4a2t	770,0
24	Świerzo-2	Na4a2t	4,0
25	Tychowo PIG-1	Na4a2t	32,5
26	Wysoka Kamińska-2	Na4a2t	2,0
27	Załęcze-47	Na4a2t	17,5
28	Żółwino-1	Na4a2t	8,0
29	Żółwino-2	Na4a2t	7,0
Miąższość minimalna		minimum	1,0
Miąższość maksymalna		maximum	770,0
Miąższość średnia		average	35,1
1	Brześć Kujawski IG-1	Ogniwo/Member Kluczewa	30,0
	Brześć Kujawski IG-1	Fm. Parsęty	89,0
2	Bydgoszcz IG-1	Ogniwo/Member Kluczewa	14,0
	Bydgoszcz IG-1	Fm. Parsęty	54,5
	Bydgoszcz IG-1	Og. Drawna	23,0
3	Wyrzysk IG-1	Ogniwo/Member Kluczewa	25,0
Miąższość minimalna / minimum			14,0
Miąższość maksymalna / maximum			89,0
Miąższość średnia / average			39,3

Tabela 4

Zestawienie otworów wiertniczych z zubami subcyklotemu PZ4b cechsztynu na obszarze Polski (dane z CBDG)

List of boreholes with zuber rocks of the Zechstein PZ4b subcyclothem in Poland

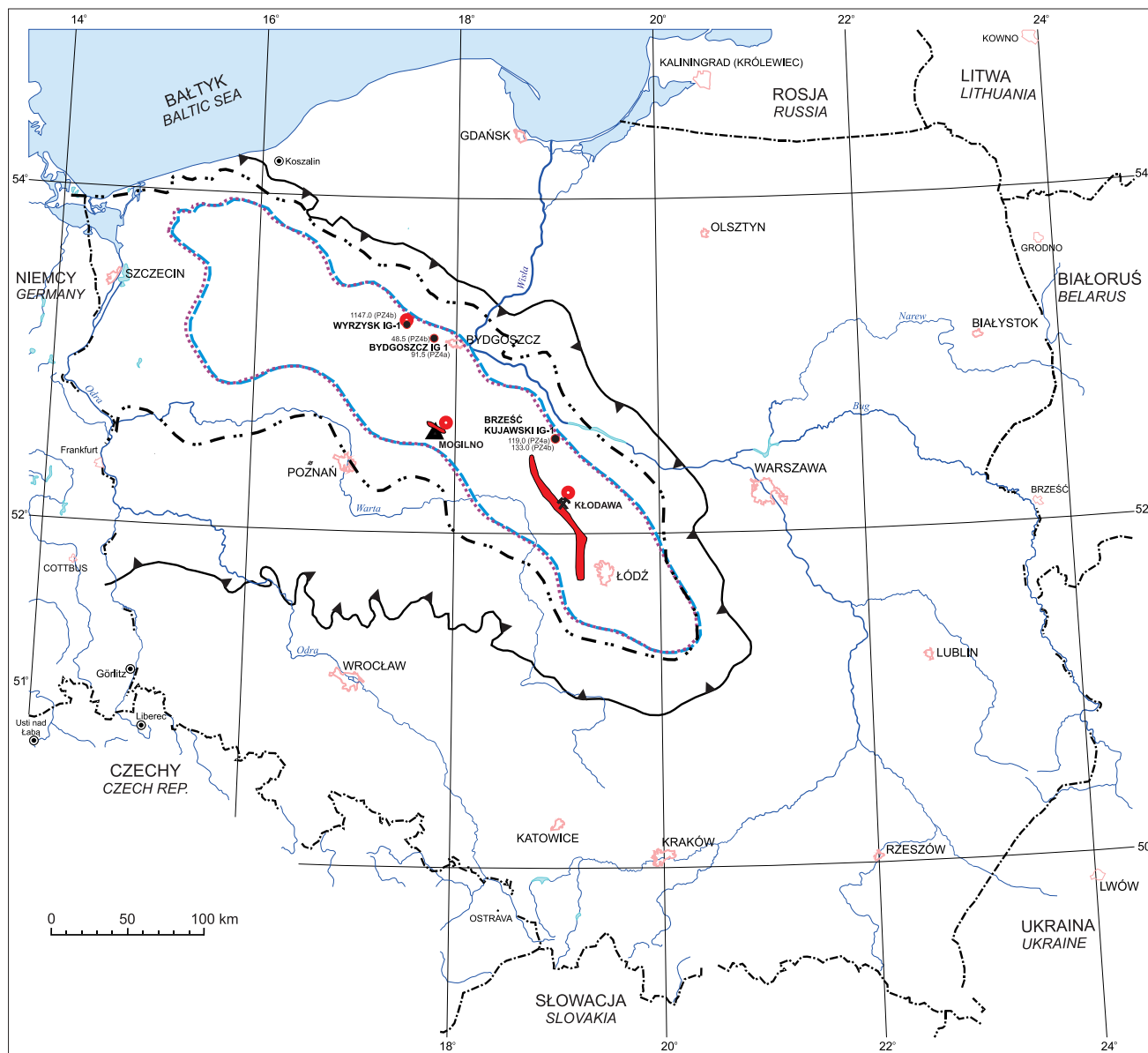
Lp. No.	Nazwa otworu Borehole	Wydzielenie Unit	Miąższość Thickness [m]
1	Bydgoszcz IG-1	Fm. Iny	12,0
	Bydgoszcz IG-1	Ogniwo/Member Mirosławca	36,5
2	Brześć Kujawski IG-1	Fm. Iny	7,0
	Brześć kujawski IG-1	Fm. Korytnicy	78,0
3	Wyrzysk IG-1	Fm. Iny	18,0
	Wyrzysk IG-1	Fm. Korytnicy	77,0
Miąższość minimalna / minimum			7,0
Miąższość maksymalna / maximum			78,0
Miąższość średnia / average			41,1










Tabela 5

Zestawienie otworów wiertniczych z zubami subcyklotemu PZ4c cechsztynu na obszarze Polski (dane z CBDG)

List of boreholes with zuber rocks of the Zechstein PZ4c subcyclothem in Poland

Lp. No.	Nazwa otworu Borehole	Wydzielenie Unit	Miąższość Thickness [m]
1	Brześć Kujawski IG-1	PZ4c	57,00
2	Budziszewice IG-1	PZ4c	35,00
3	Buków-2	PZ4c	3,50
4	Bydgoszcz IG-1	PZ4c	26,50
	Bydgoszcz IG-1	Ogniwo/Member Złotowa	12,50
5	Czaplinek IG-1	PZ4c	30,50
6	Piła IG-1	PZ4c	18,50
7	Wyrzysk IG-1	PZ4c	31,00
	Wyrzysk IG-1	Ogniwo/Member Złotowa	13,50
8	Zabartowo-1	PZ4c	35,00
9	Złotów-2	PZ4c	21,50
Ogniwo / Member Złotowa	Miąższość minimalna / minimum		12,50
	Miąższość maksymalna / maximum		13,50
	Miąższość średnia / average		13,00

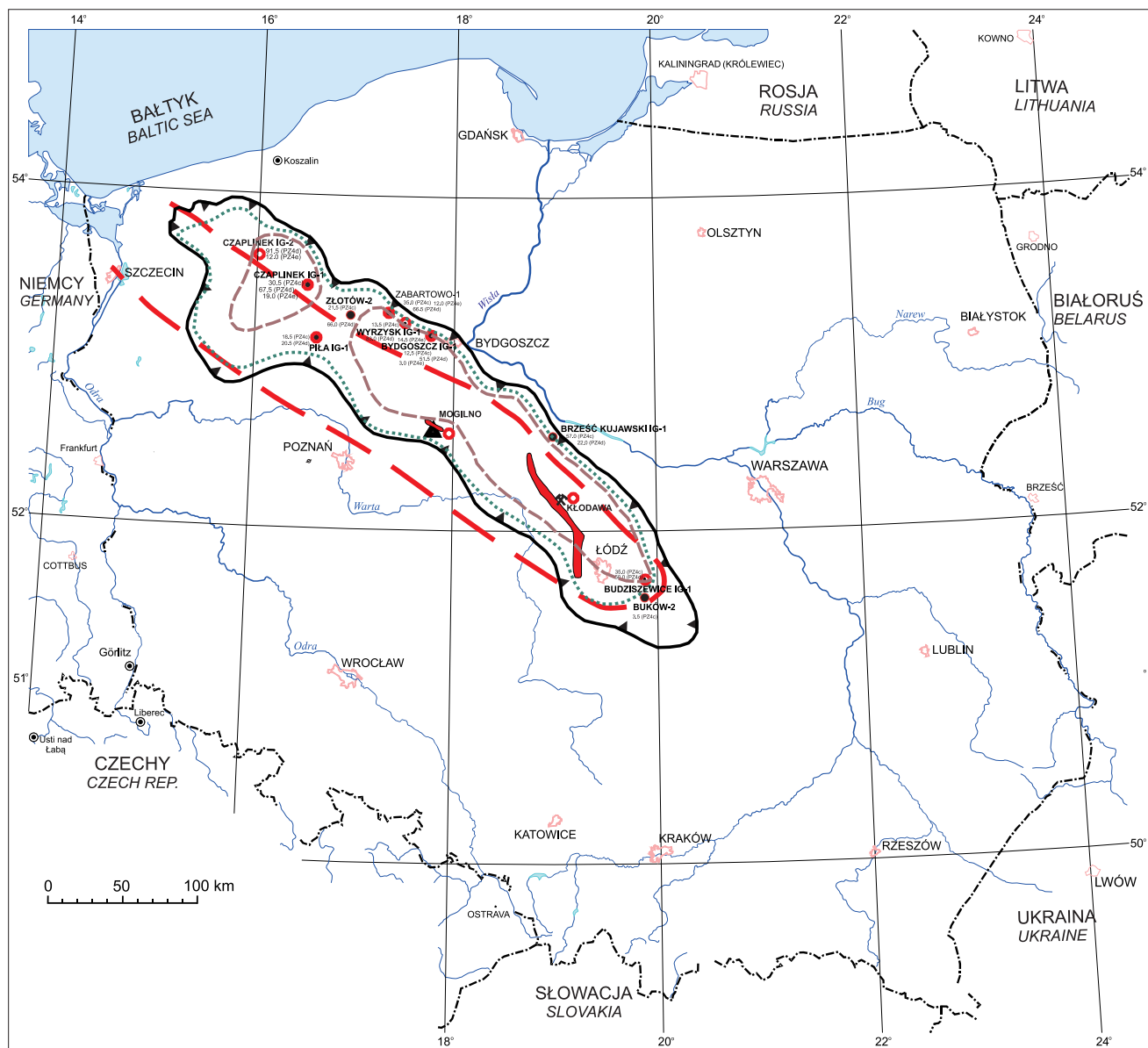


-  przypuszczalny zasięg ewaporatów subcyklotemu PZ4a*
supposed extent of PZ4a evaporites*
-  przypuszczalny zasięg zuberów subcyklotemu PZ4a*
supposed extent of zuber deposits of PZ4a subcycle theme*
-  przypuszczalny zasięg ewaporatów subcyklotemu PZ4b*
supposed extent of PZ4b evaporites*
-  przypuszczalny zasięg zuberów subcyklotemu PZ4b*
supposed extent of zuber deposits of Pz4b subcycle theme*
-  wysad solny
salt diapir
-  WYRZYSK IG-1
25.0 (PZ4a)
otwór z zarejestrowanymi utworami zubrowymi miąższość w [m]
borehole with registered zuber deposits thickness [m]
-  MOGILNO
ługownicza kopalnia soli
leaching salt mine
-  utwory opróbowane geochemicznie
deposits with geochemical data
-  KŁODAWA
podziemna kopalnia soli
underground salt mine

* według Dadleza i in., 1998
after Dadleza et al., 1998

Fig. 2. Występowanie zuberów subcyklotemów PZ4a i PZ4b cechsztynu na obszarze Polski

Occurrence of zuber deposits of the PZ4a and PZ4b Zechstein subcycles in Poland



* według Dadleza i in., 1998
after Dadleza et al., 1998

Fig. 3. Występowanie zubrów subcyklotemów PZ4c, PZ4d i PZ4e cechsztynu na obszarze Polski

Occurrence of zuber deposits of the PZ4c, PZ4d and PZ4e Zechstein subcycles in Poland

Tabela 6

Zestawienie otworów wiertniczych z zubrami subcyklotemu PZ4d cechsztynu na obszarze Polski (dane z CBDG)

List of boreholes with zuber rocks of the Zechstein PZ4d subcyclothem in Poland

Lp. No.	Nazwa otworu Borehole	Wydzielenie Unit	Miąższość Thickness [m]
1	Brześć Kujawski IG-1	PZ4d	22,0
2	Budziszewice IG-1	PZ4d	50,0
3	Bydgoszcz IG-1	PZ4d	51,5
	Bydgoszcz IG-1	Ogniwo/Member Wałcza	44,0
	Bydgoszcz IG-1	Ogniwo/Member Jastrowia	7,5
4	Czaplinek IG-1	PZ4d	67,5
5	Czaplinek IG-2	Ogniwo/Membe Wałcza	82,0
	Czaplinek IG-2	Ogniwo/Member Jastrowia	9,5
6	Piła IG-1	PZ4d	20,5
7	Wyrzysk IG-1	PZ4d	83,0
8	Wyrzysk IG-1	Ogniwo/Member Wałcza	74,0
	Wyrzysk IG-1	Ogniwo/Member Jastrowia	9,0
9	Zabartowo-1	PZ4d	66,5
10	Złotów-2	PZ4d	66,0
Ogniwo/ Members Wałcza + Jastrowia	Miąższość minimalna / minimum		7,5
	Miąższość maksymalna / maximum		84,0
	Miąższość średnia / average		37,7

Tabela 7

Zestawienie otworów wiertniczych z zubrami nierozdzielonych subcyklotemów PZ4c-PZ4e cechsztynu na obszarze Polski (dane z CBDG)

List of boreholes with zuber rocks of the undivided Zechstein PZ4c-PZ4e subcyclothem in Poland

Lp. No.	Nazwa otworu Borehole	Wydzielenie Unit	Miąższość Thickness [m]
1	Brześć Kujawski IG-1	PZ4c	57,0
	Brześć Kujawski IG-1	Fm. Piławy	79,0
2	Budziszewice IG-1	PZ4c	35,0
3	Buków-2	PZ4c	3,5
4	Bydgoszcz IG-1	PZ4c	26,5
	Bydgoszcz IG-1	PZ4e – Ogniwo/ Member Nakła	3,0
	Bydgoszcz IG-1	Fm. Piławy	81,0
5	Czaplinek IG-1	PZ4c	30,5
	Czaplinek IG-1	PZ4e – Ogniwo/ Member Nakła	19,0
6	Czaplinek IG-2	PZ4e – Ogniwo/ Member Nakła	12,0
7	Piła IG-1	PZ4c	18,5
8	Wyrzysk IG-1	PZ4c	31,0
	Wyrzysk IG-1	Fm. Piławy	128,5
	Wyrzysk IG-1	PZ4e – Ogniwo/ Member Nakła	14,5
9	Zabartowo-1	PZ4c	35,0
	Zabartowo-1	PZ4e – Ogniwo/ Member Nakła	17,0
10	Złotów-2	PZ4c	21,5
Fm. Piławy	Miąższość minimalna / minimum		79,0
	Miąższość maksymalna / maximum		128,5
	Miąższość średnia / average		96,2
PZ4e - Ogniwo/ Member Nakła	Miąższość minimalna / minimum		3,0
	Miąższość maksymalna / maximum		19,0
	Miąższość średnia / average		13,1

ZAKRES BADAŃ

Złożony i urozmaicony skład mineralny skał zubrowych wymaga znacznie szerszego zakresu badań chemicznych niż w przypadku pozostałych skał solnych. W tej sytuacji w celu ustalenia ich składu mineralnego i genezy podstawowe znaczenie mają analizy zawartości wybranych pierwiastków głównych i śladowych.

Pierwiastki główne

- sód (Na) – podstawowy składnik skał zubrowych, występuje głównie w formie chlorkowej (halitu), źródłem jest sedymentacja chemiczna z roztworów nasyconych w stosunku do NaCl;
- potas (K) – występuje w pierwotnych lub wtórnych minerałach chlorkowych (sylwin, karnalit) lub siarczanowych (polihalit, kainit, langbeinit) oraz w ma-

teriale terygenicznym (np. minerały ilaste, miki). Śladowe ilości potasu występują w halicie wskutek zastępowania jonów sodu przez potas w strukturze;

- magnez (Mg) – większość magnezu w skałach zubrowych wchodzi w skład węglanów, głównie epigenetycznego magnezytu, rzadziej dolomitu. Występuje też jako składnik ewaporatowych minerałów siarczanowych (kizeryt, polihalit) bądź chlorkowych (karnalit) oraz materiału terygenicznego (głównie Mg-chloryty);
- wapń (Ca) – występuje jako składnik minerałów siarczanowych (anhydryt i gips) i węglanowych (kalcyt i dolomit), ponadto w niewielkich ilościach w minerałach ilastych jako podstawienia kationowe;
- glin (Al) – występuje jako podstawowy składnik minerałów ilastych, zarówno pierwotnych (np. muskowit), jak i wtórnych, w różnym stopniu przeobrażonych (np. illit, chloryt);

- krzem (Si) – jest związany z materiałem terygenicznym głównie w postaci minerałów ilastych, mikrokwarcu detrytycznego bądź śladowo w turmalinie czy cyrkonie. Część krzemionki uległa podczas diagenety osadów solnych rozpuszczeniu i rekryształizacji w postaci kwarcu autigenicznego;
- żelazo (Fe) – w utworach zubrowych występuje ono w następujących formach:
 - a. tlenków i wodorotlenków (hematyt lub getyt), tworzących mikrokryształiczne wrostki w kryształach chlorków, bądź występujących w postaci idiomorficznie wykształconych kryształów;
 - b. siarczków (głównie piryt);
 - c. domieszek/podstawień w minerałach ilastych i węglanach.
- żelazo zostało dostarczone w formie tlenkowej do zbiornika sedimentacyjnego utworów zubrowych wraz z materiałem terygenicznym i następnie w wyniku diagenetycznych lub/i metamorficznych procesów zachodzących w tych osadach żelazo weszło w skład wielu nowo powstałych minerałów epigenetycznych. Największy udział żelaza rejestruje się w skałach zuba czerwonego (Na4t), których barwa i alternatywna nazwa (zuber hematytowy) są związane z obecnością w nich tlenków i wodorotlenków żelaza.

Pierwiastki śladowe

Większość z występujących w skałach zubrowych pierwiastków śladowych została dostarczona do zbiornika ewaporacyjnego wraz z materiałem terygenicznym, nieliczne zaś np. Br, Rb, Cs, Sr i Ba, są związane z sedimentacją chemiczną w zbiorniku salinarnym. Najważniejsze z nich to:

- brom (Br) – w minerałach chlorkowych (halicie, sylwinie, karnalicie), zastępuje diadochowo chlor w sieci krystalicznej. Jest ważnym wskaźnikiem genetycznym, gdyż na podstawie zawartości tego pierwiastka można wnioskować o stężeniu macierzystych solanek i tym samym o genezie powstałych minerałów chlorkowych (Valyashko, 1956; Holser, 1966). Pierwsze kryształy halitu, wytrącające się z morskiej wody w wyniku ewaporacji, zawierają ok. 68–75 mg/kg bromu i jego zawartość stopniowo rośnie do ok. 270 mg/kg w momencie pojawienia się pierwszych minerałów potasowych. Wtórny halit, powstały z solanek pochodzących z rozpuszczenia wcześniej osadzonych soli pierwotnych, charakteryzuje się zazwyczaj niższą zawartością bromu (<40 mg/kg). Duży wpływ na oznaczaną zawartość bromu ma zarówno znaczny udział w skale solnej minerałów, w skład których brom nie wchodzi (siarczanów, kwarcu, skaleni, minerałów ciężkich), jak i minerałów ilastych o własnościach adsorpcyjnych (Tomassi-Morawiec, Czapowski, 2006). Przy badaniu skał zubrowych istotne jest zatem, aby badaniom na zawartość bromu poddawać wyseparo-

wane minerały chlorkowe, z minimalnym udziałem innych domieszek mineralnych;

- stront (Sr) i bar (Ba) – pierwiastki te podstawiają wapń w ewaporatowych minerałach siarczanowych (gips, anhydryt).

W tabeli 8 przedstawiono zakres i metody dotychczasowych badań geochemicznych skał zubrowych w ramach odrębnych projektów badawczych, różniących się w zakresie skali oznaczeń i użytej aparatury.

Badania skał zubrowych z wysadu solnego Kłodawa

W 2001 r. w ramach realizacji projektu badawczego (Czapowski i in., 2002) opróbowano szczegółowo cechstyńskie skały zubrowe w 5 profilach, zlokalizowanych w podziemnych wyrobiskach Kopalni Soli Kłodawa (fig. 4–11, tab. 9–15).

Zakres wykonanych wówczas oznaczeń w pobranych próbkach utworów zubrowych (zuba brunatnego i czerwonego) zestawiono w tabeli 8. Próbkę do analiz rentgenospektralnych (XRF) były przygotowane w formie pastylek proszkowych.

Celem sprawdzenia, na ile współwystępujące z halitami fazy mineralne (głównie minerały ilaste) wpływają na zawartość bromu w próbce skały zubrowej, z 29 przebadanych próbek wydzielono fragmenty soli kamiennej pozbawione domieszek i oznaczono w nich ponownie koncentrację bromu.

Ograniczone badania składu chemicznego utworów zubrowych z wyrobisk Kopalni Soli Kłodawa S. A. prowadzono także wcześniej (Wachowiak, 1998; Ślizowski i in., 2000, 2001) (tab. 8).

Badania skał zubrowych z wysadu solnego Mogilno

Próbki skał zubrowych z wysadu solnego Mogilno pobrano w latach 2014–2015 w ramach współpracy z IKS Solino S.A. z materiału rdzeniowego, pochodzącego z 6 otworów badawczo-eksploatacyjnych: M-25, M-29, M-31, M-32, M-34 i M-35, usytuowanych w południowej części tego wysadu (fig. 12). Zakres wykonanych wówczas oznaczeń zestawiono w tabeli 8.

Do oznaczeń chloru i bromu ręcznie wyselekcjonowano fragmenty kryształów halitu występujące w zubarach z najmniejszą zawartością zanieczyszczeń (zawartość NaCl wynosi około 95–97%).

Chlorki i bromki oznaczano z wyciągu wodnego (ok. 5 g próbki na 100 ml H₂O destylowanej). Wybrane próbki do oznaczeń pozostałych pierwiastków (tab. 8) rozkładało metodą mineralizacji mikrofalowej; naważkę ok. 0,3 g rozpuszczano w mieszaninie kwasów: azotowego i solnego w proporcji 1:3, w temperaturze 230°C i ciśnieniu 35 atm. Jon SiO₂ oznaczono wagowo, jako nierozpuszczalną w kwasach pozostałość, jon CO₂ zaś oznaczono metodą pośrednią (rozpuszczanie węglanu Ca i Mg w 10% roztworze HCl).

Tabela 8

Badania chemiczne utworów zębrowych cechsztyń w Polsce

Geochemical investigations of the Upper Permian (Zechsten) zuber rock units from Poland

Kłodawa wysad / diapir						Mogilno wysad / diapir					
Czapowski i in., 2002			Wachowiak, 1998			Ślizowski i in., 2000, 2001			Wachowiak, 2014–2015		
Liczba próbek Number of samples	Analizy chemiczne Chemical analyses	Metoda analityczna (sprzęt) Analytical method (analytical equipment)	Liczba próbek Number of samples	Analizy chemiczne Chemical analyses	Metoda analityczna (sprzęt) Analytical method (analytical equipment)	Liczba próbek Number of samples	Analizy chemiczne Chemical analyses	Metoda analityczna (sprzęt) Analytical method (analytical equipment)	Liczba próbek Number of samples	Analizy chemiczne Chemical analyses	Metoda analityczna (sprzęt) Analytical method (analytical equipment)
91	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgO, CaO, Na ₂ O, K ₂ O, MnO, P ₂ O ₅ , TiO ₂	XRF (Philips PW 2400)	14	Fe, K, Mg	ASA (Philips PU 9100x)	8	Fe, K, Mg, Ca	ASA (PYE Unicam SP 90)	12	Na, Al, Ca, Fe, Mg, S, K	ICP OES (Perkin-Elmer Optima 7300 DV)
75	As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, Hf, La, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, Ta, Th, U, V, W, Y, Zn, Zr			As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Se, Zn			As, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Se, Zn			Ag, As, Ba, Be, Bi, Br, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Hg, I, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Te, Ti, Tl, U, V, W, Y, Zn, Zr	ICP MS (Perkin-Elmer Elan 6100)
35	S	ICP-OES		Br, J	colorometria colorimetry		Al, Si	ASA (Philips PU 9100x)	242	Br	ICP MS (Perkin-Elmer Elan 6100)
	Cl	argentometria po procedurze Mohra argentometric after Mohr procedure					Br, J	colorometria colorimetry		Cl	argentometria po procedurze Mohra argentometric after Mohr procedure
	nirozpuszczalne reziduun insolubles in water	metoda wagowa weight procedure					SO ₃	ICP			
							Cl	argentometria po procedurze Mohra argentometric after Mohr procedure			
							Na	SAAS			
							CO ₂	Scheibler procedure			

Tabela 8 cd.

Otwory wiertnicze z Niżu Polskiego / Boreholes in Polish Lowland								
Czapowski i in., 2002			Tomassi-Morawiec i in., 2004			R. Wagner (dane archiwalne/archive data)		
Liczba próbek Number of samples	Analizy chemiczne Chemical analyses	Metoda analityczna (sprzęt) Analytical method (analytical equipment)	Liczba próbek Number of samples	Analizy chemiczne Chemical analyses	Metoda analityczna (sprzęt) Analytical method (analytical equipment)	Liczba próbek Number of samples	Analizy chemiczne Chemical analyses	Metoda analityczna (sprzęt) Analytical method (analytical equipment)
5	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , MgO, CaO, Na ₂ O, K ₂ O, MnO, P ₂ O ₅ , TiO ₂ , Br	XRF (Philips PW 2400)	15	Br	XRF (Philips PW 2400)	80	Br	XRF (Rigaku Denki Co., Ltd.)
4	As, Ba, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, Hf, La, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, Ta, Th, U, V, W, Y, Zn, Zr							
1	S	ICP-OES						
	Cl	argentometria po procedurze Mohra argentometric after Mohr procedure						
	nierozpuszczalne reziduun insolubles in water	metoda wagowa weight procedure						

Badania skał zubrowych z rdzeni wiertniczych

W celu scharakteryzowania składu chemicznego skał, reprezentujących osady zubrowe występujące w obrębie cyklotemu PZ4 cechsztynu na obszarze Niżu Polskiego poza wysadami solnymi, wykorzystano wyniki analiz 15 próbek punktowych, pobranych z materiału rdzeniowego z 4 otworów wiertniczych (fig. 2–3) w ramach realizacji dwóch projektów badawczych (Czapowski i in., 2002; Tomassi-Morawiec i in., 2004). Posłużono się także archiwalnymi wynikami analiz skał solnych z obszaru Niżu Polskiego (80 próbek z rdzeni z 4 otworów wiertniczych), udostępnionymi przez prof. dr hab. R. Wagnera z Państwowego Instytutu Geologicznego (tab. 8).

ZRÓŻNICOWANIE LITOLOGICZNO-STRUKTURALNE SKAŁ ZUBROWYCH

Ocena zróżnicowania litologiczno-strukturalnego skał, budujących wydzielenia zubrowe cechsztynu w Polsce, jest praktycznie możliwa jedynie w wyrobiskach kopalni podziemnych, gdzie można na ociosie obserwować pionowe i oboczne zmiany wykształcenia sukcesji tych utworów.

Fragmentaryczne rdzenie wiertnicze, zwykle o różnym stanie zachowania i z ograniczoną możliwością obserwacji powierzchni przekroju poprzecznego, pozwalają zazwyczaj jedynie zarejestrować obecność utworów zubrowych jako typu skały, różnej od sąsiednich w profilu. Opisane poniżej typy litologiczno-strukturalne skał zubrowych wyróżniono podczas obserwacji prowadzonych w wyrobiskach Kopalni Soli Kłodawa S.A. (Czapowski i in., 2002) i stanowią jak dotąd jedyną próbę określenia ich zróżnicowania.

Przebadane skały, tworzące cechsztyńskie wydzielenia zubrowe, reprezentują trzy opisane wcześniej typy litologiczne: sól zailoną, zuber *s.s.* i ił solny. Skały te cechują zmienne barwy, od szarej po brunatną i ciemno-czerwoną oraz różną przezroczystość, zależna od rodzaju i ilości domieszek. Nawet niewielkie (znacznie <1%) ilości hematytu mogą zabarwić skałę na brunatno, wyższe, bliskie udziałowi 1% – nadają jej barwę czerwoną (Einsele, 1992). Obserwowane często zmienne zabarwienie – od czerwonego po brunatne i zielonkawe – w pewnych partiach odsłoniętej w wyrobiskach kopalni skały wynika z redukcji tlenków żelaza (hematytu do getytu i wodorotlenków Fe).

Stopień krystaliczności halitu w poszczególnych typach skał jest różny, od równo- do różnokrystalicznego, w więk-

szości przypadków jest on zmienny w różnych partiach skały. Wielkość kryształów też jest silnie zróżnicowana, od 1 mm do ponad 1 cm, choć zwykle odmiany równokrystaliczne są nieco drobniejsze, sole wtórne różnokrystaliczne zaś zawierają większe kryształy halitu.

Tekstury omawianych skał są bezładne (skała bezteksturalna) bądź uporządkowane, wyrażone zwykle strefowym rozmieszczeniem składników skały – halitu i materiału terygenicznego czy ilasto-siarczanowego, prowadząc niekiedy do powstania tzw. rytmitów solno-ilastych, znamienych dla typu soli kamiennej warstwowanej. Uporządkowanie w formie laminacji widoczne jest także w iłowcach solnych.

Materiał terygeniczny oraz siarczany, odróżniające się białą barwą na zwietrzalej powierzchni skały, występują w formie rozproszonej bądź skupień i mogą – w zależności od ich udziału w skale – tkwić rozproszone w masie kryształów halitu lub tworzyć swoiste lepiszcze wraz z przezroczystym wtórnym halitem. W lepiszczu tym tkwią czasem „porfiroblasty” mniej lub bardziej zmienionych pierwotnych kryształów halitu.

Przebadane skały zubrowe podzielono na 2 grupy (Czapowski i in., 2002):

- a. grupa pierwotnych skał zubrowych, w największym stopniu zachowujących pierwotne cechy strukturalno-teksturalne;
- b. grupa skał zubrowych wtórnych/przebudowanych, które swoją obecną postać zawdzięczają przebudowie tektonicznej zespołów pierwotnych skał solno-ilastych.

Na pierwotne skały zubrowe składają się wspomniane typy litologiczne: sól kamienna zailona, zuber i il/iłowiec solny.

Wśród soli zailonej wyróżniono:

- odmianę soli warstwowanej, charakteryzującą się mniej lub bardziej rytmicznym, przemianowym występowaniem warstw (grubości od 1 mm dla ładu do kilkunastu centymetrów w przypadku soli) i lamin halitytu i substancji ilastej, często wzbogaconej rozproszonym siarczanem wapnia;
- odmianę soli bezteksturalnej zailonej, o chaotycznie rozmieszczonych skupieniach materiału ilastego i siarczaniu. Skały typu zuba podzielono na:
 - zuber bezteksturalny, w którym materiał terygeniczny stanowi część lepiszcza wraz z wtórnym halitem i brak jest uporządkowania składników;
 - zuber warstwowany, w którym wśród zuba bezteksturalnego występują linijnie rozmieszczone okruchy iłowca;
 - zuber z blokami iłowca, w którym wśród zuba bezteksturalnego występują chaotycznie rozmieszczone różnej wielkości bloki iłowca. Ten typ skały może reprezentować zarówno osad pierwotny, jak i może być przebudowaną przez procesy tektoniczne skałą wtórną.

Wspomniany il/iłowiec solny może być bezteksturalny bądź poziomo laminowany, często z koncentracjami siarczany wapnia w formie smug, ławic i warstw. Występujące w nim automorficzne kryształy halitu typu *displacive* (Hardie i in., 1983; Handford, 1990) średnicy do 1 cm, są rozmieszczone chaotycznie bądź strefowo, deformując laminację iłowca podczas wzrostu z solanek wewnątrzsolnych.

W przypadku tektonicznego strzaskania skały szczeliny w iłowcu są wypełnione zwykle solą wtórną, a illit w strefie przylegającej ulega chlorytyzacji.

Wśród skał zubrowych wtórnych/przebudowanych wyróżniono:

- wtórną sól bezteksturalną, niekiedy smugową materiałem terygenicznym i siarczanem wapnia, kryształy halitu wykazują czasem wyraźne kierunkowe wydłużenie. Skała ta powstaje zwykle z przebudowy soli kamiennej bezteksturalnej pozbawionej substancji ilastej (tzw. „czyste”) i zailonej;
- sól wtórną warstwowaną z blokami iłowca, o podobnych cechach do odmiany opisanej wcześniej, lecz z linijnie rozmieszczonymi smugami i fragmentami iłowców. Sól ta powstała z przebudowy soli zailonej warstwowanej z grubszymi wkładkami iłowca;
- sól wtórną zailoną z nieregularnie rozmieszczonymi blokami iłowca), będącą wynikiem przebudowy sekwencji iłowca i soli zailonej bezteksturalnej;
- brekcję iłowcową, powstałą z fragmentacji tektonicznej warstw iłowca.

CHARAKTERYSTYKA GEOCHEMICZNA CECHSZTYŃSKICH UTWORÓW ZUBROWYCH W POLSCE

Charakterystykę geochemiczną skał budujących przebadane wydzielania zubrowe cechsztynu przedstawiono oddzielnie w przypadku wysadów solnych Kłodawa i Mogilno oraz opróbowanych otworów wiertniczych na Niżu Polskim spoza wysadów.

WYSAD SOLNY KŁODAWA

W wyrobiskach Kopalni Soli Kłodawa S.A. udokumentowano 5 profili (Czapowski i in., 2002), przedstawiających dwa wydzielania zubrowe w obrębie cechsztynu:

- 3 profile zuba brunatnego (Na3t);
- 2 profile zuba czerwonego/hematytowego (Na4t).

Oznaczenia pierwiastków głównych i śladowych wykonano dla obu profili zuba czerwonego (profile III i IV) i dla jednego profilu (profil I) zuba brunatnego (fig. 4). Dla drugiego profilu zuba brunatnego (profil II) wykonano oznaczenia zawartości pierwiastków głównych oraz bromu.

Profile utworów zubrowych cyklotemu PZ3 – wydzielenie zuba brunatnego (Na3t)

Dwa opróbowane geochemicznie profile utworów zuba brunatnego (Na3t) są zlokalizowane na poziomie wydobywczym 600 (głęb. 600 m p.p.t.), w obrębie południowego skrzydła północno-wschodniej antykliny brzeżnej (Burliga, 1997; Misiek, 1997). Profilowania wykonano w 3 kolejnych równoległych wyrobiskach rozmieszczonych poprzecznie do rozciągłości skrzydła tej struktury (fig. 4). Profil I o długości ponad 130 m opracowano wzdłuż ociosów przekopu SW

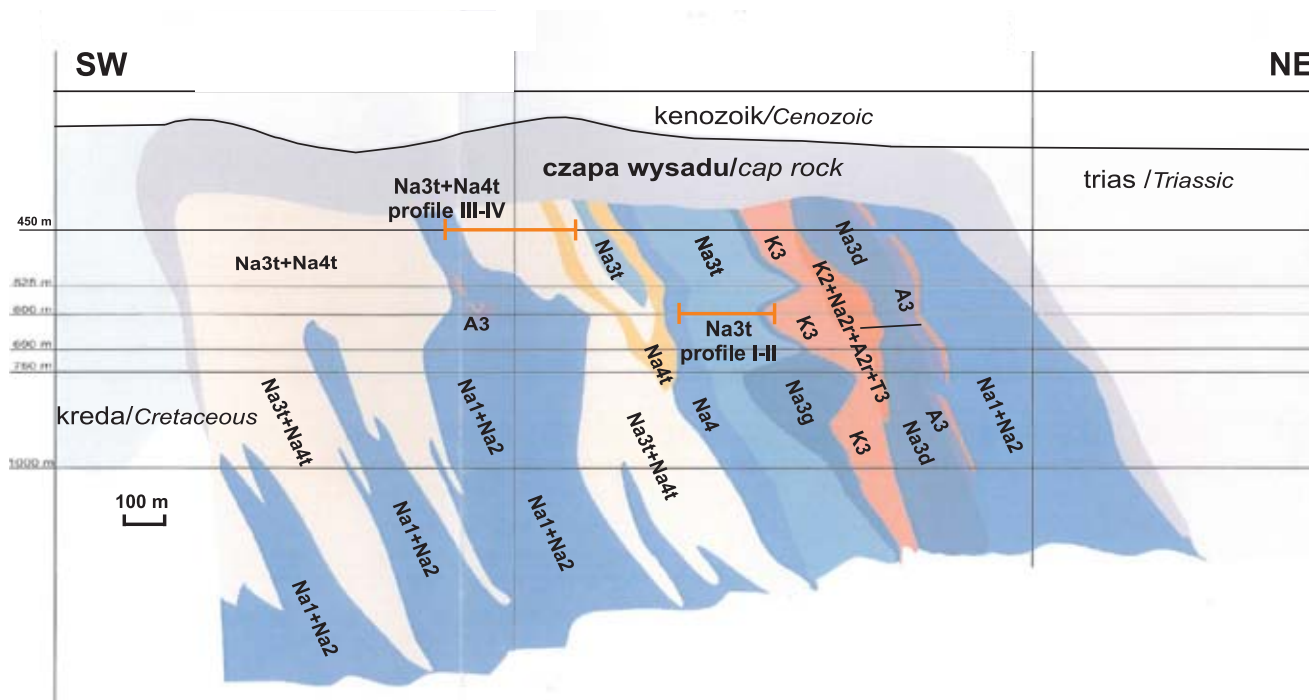


Fig. 4. Przekrój geologiczny przez wysad solny Kłodawa (Mazurek i in., 2016) z lokalizacją przebadanych profili utworów zubrowych cechsztynu

Wydzielenia cechsztynu: Na1 – najstarsza sól kamienna; T2 – łupek cuchnący; Ca2 – dolomit główny; A2 – anhydryt podstawowy; Na2 – starsza sól kamienna; K2 – starsza sól potasowa; A2r – anhydryt kryjący; Na2r – starsza sól kamienna kryjąca; T3+Ca3 – szary ilt solny + dolomit płytowy; A3 – anhydryt główny; Na3d – młodsza sól kamienna dolna; K3 – młodsza sól potasowa; Na3g – młodsza sól kamienna dolna; Na4 – najmłodsza sól kamienna; Na3t – zuber brunatny; Na4t – zuber czerwony; 450 m – poziom kopalniany

Location of studied profiles of Zechstein zuber deposits on the geological cross-section of the Kłodawa salt dome (after Mazurek *et al.*, 2016)

Zechstein lithostratigraphic units: Na1 – Oldest Halite; T2 – Stinking Shale; Ca2 – Main Dolomite; A2 – Basal Anhydrite; Na2 – Older Halite; K2 – Older Potash; A2r – Screening Anhydrite; Na2r – Screening Older Halite; T3 + Ca3 – Grey Shale + Platy Dolomite; A3 – Main Anhydrite; Na3d – lower Younger Halite; K3 – Younger Potash; Na3g – upper Younger Halite; Na4 – Youngest Halite; Na3t – Brown Zuber; Na4t – Red Zuber; 450 m – mining level

III(32) i przekopu SE III(24), z kolei profil II o długości ponad 50 m – wzdłuż ociosów przekopu SW I(12).

Stratygrafia i wykształcenie

Utwory zuba brunatnego zalegają w omawianych 2 profilach (profil I i II; fig. 4–7) w normalnym następstwie stratygraficznym. W profilach poniżej zuba występuje młodsza sól kamienna górna (Na3g) o rzeczywistej miąższości 8–10 m oraz kompleks młodszej soli potasowej (K3, określanej też jako seria potasonośna) o grubości ok. 100 m (Wachowiak 2010; Wachowiak, Pieczka 2016). Bezpośrednio ponad utworami zuba brunatnego widoczne są najstarsze osady cyklotemu PZ4, na które składają się hality soli kamiennej podścielającej (Na4a0) o miąższości pozornej ok. 8 m oraz 0,5 m grubości warstwa anhydrytu, reprezentująca anhydryt pegmatytowy (A4a – fig. 7).

Miąższość opróbowanych utworów zuba brunatnego w obu profilach zmienia się od ok. 53 do ponad 120 m.

Dolną część sukcesji zuba brunatnego buduje głównie sól kamienna warstwowana równolegle ilt z domieszką anhydrytu (profil II – fig. 7) i podrzędnyimi cienkimi warstwami soli kamiennej bezteksturalnej oraz przewarstwieniami zuba bezteksturalnego grubości od kilku decymetrów do 4 m i iltowca do 2 m (profil I – fig. 5 i 6). Górną część tworzy zuber bezteksturalny z przewarstwieniami iltowca miąższości do kilku metrów.

Podobne wykształcenie zuba brunatnego widoczne jest w profilu III (fig. 8 i 9), gdzie utwory te są przefalldowane z utworami zuba czerwonego, stąd redukcja ich opisanej powyżej sukcesji i miąższości. Opróbowany dolny pakiet zuba brunatnego o grubości ponad 20 m to w górnej części głównie zuber bezteksturalny, niżej zaś to zuber równolegle warstwowany z wkładkami soli kamiennej warstwowanej równolegle i bezteksturalnej oraz iltowca. Widoczną część górnego pakietu zuba brunatnego buduje sól kamienna warstwowana równolegle z kilkumetrowej grubości wkładką brekcji iltowcowej.

Charakterystyka geochemiczna

Wyniki analiz próbek skał pobranych z pierwszego (I) profilu utworów zuba brunatnego (Na3t) zawiera [tabela 9](#), w [tabeli 10](#) umieszczono zaś parametry statystyczne oznaczonych składników chemicznych. Wyniki oznaczeń składu próbek z drugiego (II) profilu zamieszczono w [tabeli 11](#).

Rozkłady zawartości wybranych składników w profilu I ilustrują [figury 5 i 6](#), w profilu II – [figura 7](#).

Dolna część profilu I zuba brunatnego ([fig. 5 i 6](#)), obejmująca przede wszystkim kompleksy soli warstwowej i przewarstwienia soli kamiennej czystej z utworami zubrowymi, jest uboższa w materiał ilasty i detrytyczny od części górnej, zbudowanej z bezteksturalnego zuba z licznymi przewarstwieniami iłowców. Wskazują na to wyraźnie niższe średnie (średnie arytmetyczne – [tab. 10](#)) zawartości SiO_2 (2,06%), Al_2O_3 (0,87%), MgO (0,89%), K_2O (0,06%) i Fe_2O_3 (0,07%) w dolnej części profilu, w porównaniu ze średnią zawartością tych składników w jego górnym odcinku – odpowiednio: 6,44; 2,27; 2,07; 0,18 i 0,24% ([fig. 5, tab. 10](#)). Koncentracja CaO sięga w osadach zuba brunatnego z profilu I – 3,42% i jest wskaźnikiem obecności siarczanu wapnia w skałach solnych. W dolnej części omawianego profilu widoczne są znaczne fluktuacje zawartości wymienionych związków, związane ze zmiennym udziałem substancji ilastej i węglanów w przewarstwień soli kamiennej warstwowej i soli bezteksturalnej z wkładkami zuba bezteksturalnego i iłowca ([fig. 5](#)). Natomiast w wyższej części tego profilu, zbudowanej z zuba bezteksturalnego, zaznacza się stopniowy wzrost ich zawartości w górę profilu, z istotnym spadkiem przy kontakcie z młodszymi utworami soli kamiennej podścielającej (Na4a0).

Podobnie jak w profilu I, górna część profilu II (zbudowana z przewarstwień zuba bezteksturalnego i iłowców) wykazuje wzbogacenie w składniki związane z materiałem terygenicznym (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , K_2O i Fe_2O_3) w stosunku do dolnej, zbudowanej z soli laminowanej ([fig. 7](#)). Średnie stężenia tych składników w profilu II ([tab. 11](#)) są około dwukrotnie wyższe niż w profilu I ([tab. 10](#)) i wynoszą odpowiednio: SiO_2 – 8,15% (profil II) i 3,13% (profil I); Al_2O_3 – 2,59% i 1,21%; MgO – 2,67% i 1,18%; K_2O – 0,18% i 0,09%; Fe_2O_3 – 0,29% i 0,11%. Zawartość CaO w próbkach z profilu II dochodzi do 8,01%, a średnia koncentracja tego składnika (2,09%) jest także wyższa niż w profilu I (1,03%). Bogatsza w anhydryt jest górna, zubrowa część tej sukcesji.

Zawartość takich składników jak: SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , K_2O i Fe_2O_3 w obu badanych profilach jest wyraźnie powiązana z materiałem ilastym i detrytycznym. Niejednokrotnie wysoką ilość MgO (>5,0%) należy wiązać z powszechnie występującym w utworach zubrowych magnezytem.

Większość oznaczonych pierwiastków śladowych związana jest z materiałem ilastym. Zawartość takich pierwiastków jak: Co, Cr, Cu, Ga, Hf, Mo, Nb, Pb, Ta, U, V i W w badanych próbkach z profilu I utworów zuba brunatnego ([tab. 9](#)) jest zazwyczaj poniżej granicy oznaczalności tych pierwiastków. Z kolei koncentracje Ce, Cd, La, Ni, Rb, Th, Y, Zn i Zr są niskie i mało zróżnicowane w profilu. Utwory zubrowe wy-

stępujące w górnej części profilu I są nieco bogatsze w takie pierwiastki jak Zn (jego zawartość zmienia się tu od 11 do 28 mg/kg), Zr (8–76 mg/kg) i Rb (9–42 mg/kg) w stosunku do dolnej części profilu, gdzie przedziały zawartości tych pierwiastków wynoszą odpowiednio: 11–17; 6–37 i 9–26 mg/kg ([fig. 6](#)). Zmiany ich zawartości przebiegają podobnie jak w przypadku wcześniej omawianych związków ([fig. 5](#)). Dolna część omawianego profilu, gdzie występują przewarstwienia soli kamiennej warstwowej i soli bezteksturalnej z wkładkami zuba bezteksturalnego i iłowca, jest bogatsza w stront, którego zawartość dochodzi do 447 mg/kg, podczas gdy w górnej części udział strontu nie przekracza 199 mg/kg ([fig. 6](#)). Zawartość strontu jest ściśle związana z zawartością CaO – koncentracje Sr i CaO zmieniają się w profilu w identyczny sposób ([fig. 5 i 6](#)).

Zawartość bromu w próbkach reprezentujących ogniwo zuba brunatnego w profilu I waha się od 118 do 308 mg/kg ([tab. 9, fig. 6](#)), a w próbkach pobranych z profilu II – od 108 do 289 mg/kg ([tab. 11, fig. 7](#)). Są to wartości charakterystyczne dla pierwotnych halitów, powstałych w wyniku ewaporacji wody morskiej. W przypadku kilku próbek, złożonych z wyseparowanych kryształów halitu bez domieszek mineralnych, koncentracja bromu jest niejednokrotnie niższa od zawartości tego pierwiastka oznaczonej dla całej próbki. Wskazywałoby to na częściowe wiązanie bromu przez materiał ilasty (Tomassi-Morawiec, Czapowski, 2006). Zawartość bromu w tych próbkach wynosi od 104 do 155 mg/kg i jest także charakterystyczna dla soli pierwotnych o morskiej genezie. Zmienność zawartości bromu w profilu I utworów zuba brunatnego jest bardzo niewielka ([fig. 6](#)) – dla zdecydowanej większości próbek, reprezentujących pokruszoną skałę zubrową, zawartość tego pierwiastka mieści się w granicach: 120–180 mg/kg, co wskazuje na niewielkie wahania stężeń macierzystych roztworów, wynikające prawdopodobnie z istniejącej równowagi pomiędzy dopływami świeżych wód morskich a odpływami gęstszych solanek. W górnej części profilu obserwuje się początkowo tendencję rosnącą w zawartości bromu, a następnie spadek ku stropowi zuba brunatnego. Najwyższa koncentracja bromu (308 mg/kg) została stwierdzona w próbce soli laminowanej pobranej z 48,95 m profilu I ([fig. 6, tab. 9](#)). Próbka ta charakteryzuje się jednocześnie podwyższoną zawartością SiO_2 (9,32%), Al_2O_3 (3,71%), MgO (5,70%), K_2O (0,25%) i Fe_2O_3 (0,26%), co wskazuje na znaczny udział w niej materiału detrytycznego. Wysoka koncentracja bromu w tej próbce może być wynikiem: (1) podwyższonego stężenia macierzystej solanki, (2) znacznej domieszki materiału ilastego silnie adsorbującego brom i (3) obecności niewielkich ilości karnalitu w próbce.

W profilu II koncentracje bromu w zasadzie rosną w górę profilu ([fig. 7](#)), co świadczy o stopniowym wzroście stężeń macierzystych solanek. Równocześnie jednak podobieństwo rozkładu koncentracji bromu do rozkładów udziału składników związanych z materiałem terygenicznym np. Al_2O_3 , SiO_2 , wskazuje na przynajmniej częściowe wiązanie bromu przez materiał ilasty.

Skład chemiczny próbek skal z zubra
Chemical composition of samples from the Brown

Lp. No.	Próbka / Sample	Pozycja próbki w profilu – odległość od spągu Location in profile – distance from the profile bottom	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	As	Ba	Br	Br (w halicie/in halite)	Ce	Cd
			[%]											[mg/kg]				
1	I/18	35,99	<0,10	0,12	0,03	<0,01	0,16	42,85	0,03	0,01	0,004	0,010	<3	<10	125	137	10	7,0
2	I/19	37,45	1,07	0,61	0,05	0,41	0,06	43,36	0,05	0,02	0,005	0,012	<3	<10	140	120	9	6,0
3	I/20	38,97	2,25	0,95	0,07	0,95	1,17	40,08	0,06	0,02	0,006	0,015	<3	<10	146		9	9,0
4	I/21	39,10	2,27	0,88	0,07	0,88	1,41	39,84	0,06	0,02	0,006	0,014	<3	<10	153		13	11,0
5	I/22	39,24	<0,10	0,18	0,03	<0,01	0,32	42,48	0,03	0,01	0,004	0,011	<3	<10	127	129	14	8,0
6	I/23	39,64	4,30	1,61	0,12	2,31	2,19	34,40	0,10	0,04	0,008	0,017	<3	<10	170		12	5,0
7	I/25	39,91	6,41	2,43	0,17	3,30	2,92	29,64	0,16	0,05	0,010	0,020	<3	<10	182	133	14	9,0
8	I/26	41,13	0,90	0,51	0,04	0,12	0,64	42,70	0,04	0,02	0,004	0,012	<3	<10	146	138	11	7,0
9	I/27	41,57	2,80	1,27	0,08	1,33	0,69	40,25	0,07	0,03	0,007	0,014	<3	<10	162		10	11,0
10	I/28	42,24	3,44	1,50	0,09	1,69	1,03	39,76	0,09	0,03	0,007	0,015	<3	<10	176		12	9,0
11	I/29	43,95	<0,10	0,32	0,03	<0,01	0,34	43,06	0,03	0,01	0,004	0,011	<3	<10	156		8	8,0
12	I/30	44,60	1,80	0,84	0,06	0,84	1,49	40,36	0,05	0,02	0,006	0,016	<3	<10	157		13	7,0
13	I/31	45,00	1,24	0,57	0,05	0,38	1,46	40,57	0,04	0,02	0,005	0,014	6	<10	142		12	9,0
14	I/32a	45,40	2,39	0,59	0,07	0,71	2,49	35,72	0,04	0,03	0,005	0,017	<3	<10	127		11	8,0
15	I/32	46,21	0,31	0,32	0,03	<0,01	0,56	43,99	0,03	0,01	0,004	0,014	<3	<10	147		13	9,0
16	I/33	46,65	4,01	1,19	0,10	1,55	2,73	35,04	0,08	0,03	0,007	0,020	<3	<10	153		13	7,0
17	I/34	47,11	3,97	1,41	0,10	1,96	1,18	36,80	0,09	0,03	0,007	0,019	<3	<10	177		12	7,0
18	I/35	47,78	0,67	0,42	0,04	0,14	0,62	40,26	0,04	0,01	0,005	0,014	<3	<10	150	155	11	9,0
19	I/36	48,95	9,32	3,71	0,26	5,70	0,60	32,60	0,25	0,07	0,014	0,047	<3	<10	308		15	6,0
20	I/37	50,32	2,60	1,00	0,08	1,14	0,76	40,95	0,07	0,02	0,006	0,019	<3	<10	170		11	6,0
21	I/39	50,99	0,61	0,53	0,05	0,36	0,51	44,30	0,04	0,02	0,005	0,015	<3	<10	150	146	12	8,0
22	I/40	52,05	1,52	0,75	0,05	0,62	0,60	44,08	0,05	0,02	0,005	0,015	<3	<10	154		12	8,0
23	I/41	52,98	1,54	0,60	0,06	0,59	1,95	39,96	0,05	0,02	0,005	0,016	<3	<10	135		11	10,0
24	I/42	54,68	0,69	0,43	0,04	<0,01	0,73	45,81	0,04	0,02	0,004	0,014	<3	<10	163	150	13	7,0
25	I/43	55,24	<0,10	<0,05	0,02	<0,01	0,37	43,43	0,01	0,01	0,003	0,011	<3	<10	149		9	5,0
26	I/44	57,30	1,34	0,56	0,05	0,12	0,48	44,30	0,04	0,02	0,005	0,016	<3	<10	134		11	10,0
27	I/46	59,39	1,00	0,53	0,04	<0,01	0,28	47,93	0,04	0,02	0,004	0,014	<3	<10	136	142	11	8,0
28	I/47	59,67														144		
29	I/48	60,26	2,01	0,94	0,08	1,01	1,50	39,51	0,06	0,02	0,005	0,017	<3	<10	157		10	10,0
30	I/49	61,07	2,19	0,81	0,08	0,66	1,59	42,34	0,05	0,02	0,005	0,016	<3	<10	143		12	8,0
31	I/50	63,90	1,29	0,70	0,06	0,40	0,38	41,73	0,05	0,02	0,004	0,014	<3	<10	143		9	7,0
32	I/51	64,59														104		
33	I/52	65,71	1,62	0,77	0,07	0,29	0,20	46,59	0,05	0,02	0,005	0,015	<3	<10	151	113	11	10,0
34	I/54	68,45	0,47	0,37	0,04	<0,01	0,23	42,99	0,03	0,01	0,004	0,012	<3	<10	123		14	8,0
35	I/55	75,55	2,64	1,00	0,11	1,01	1,62	40,14	0,06	0,03	0,006	0,018	<3	<10	130		14	7,0
36	I/56	83,96	3,06	1,23	0,11	1,04	1,09	42,64	0,08	0,03	0,005	0,020	<3	<10	128		10	8,0
37	I/57	101,16	8,32	3,06	0,27	2,87	0,61	36,98	0,22	0,05	0,009	0,028	<3	<10	159		16	2,5
38	I/59	108,79	8,21	2,90	0,25	2,49	1,14	35,60	0,21	0,05	0,008	0,027	<3	<10	171		15	8,0
39	I/61	117,42	5,24	1,88	0,19	1,16	0,49	43,17	0,13	0,03	0,007	0,020	<3	<10	118		12	9,0
40	I/63	127,07	13,14	4,25	0,42	4,00	1,32	30,66	0,35	0,09	0,011	0,039	<3	14	181		18	9,0
41	I/64	135,48	15,45	4,86	0,69	5,61	3,42	21,49	0,47	0,13	0,016	0,050	4	21	199		17	2,5
42	I/65	153,55	7,82	2,84	0,30	2,52	0,72	39,63	0,19	0,05	0,009	0,026	<3	<10	140		14	7,0
43	I/66	156,69	<0,10	0,32	0,03	<0,01	0,24	43,31	0,03	0,01	0,004	0,011	<3	<10	125		12	6,0

Tabela 9

brunatnego (Na3t) z kopalni soli Kłodawa (profil I)

Zuber (Na3t) unit in the Kłodawa salt mine (profile I)

Co	Cr	Cu	Ga	Hf	La	Mo	Nb	Ni	Pb	Rb	Sr	Ta	Th	U	V	W	Y	Zn	Zr
[mg/kg]																			
2,5	<5	2,5	1,5	3,0	8,0	<2	1	4	<3	9	34	<3	4	<2	2,5	<5	1,5	10	7
2,5	<5	2,5	1,5	1,5	7,0	<2	1	6	<3	11	29	<3	6	<2	2,5	<5	3,0	12	10
2,5	<5	2,5	1,5	1,5	6,0	<2	1	6	<3	13	257	<3	5	<2	2,5	<5	4,0	14	21
2,5	<5	2,5	1,5	1,5	5,0	<2	1	5	<3	13	253	<3	4	<2	2,5	<5	3,0	14	20
2,5	<5	2,5	1,5	1,5	2,5	<2	1	5	<3	9	69	<3	4	<2	2,5	<5	3,0	11	8
2,5	<5	7,0	1,5	1,5	7,0	<2	1	6	<3	15	394	<3	4	<2	2,5	<5	6,0	13	27
2,5	<5	2,5	1,5	1,5	7,0	<2	1	7	<3	18	447	<3	5	<2	5,0	<5	5,0	17	35
2,5	<5	2,5	1,5	1,5	2,5	<2	1	5	<3	10	111	<3	5	<2	2,5	<5	3,0	11	11
2,5	<5	2,5	1,5	1,5	5,0	<2	1	6	<3	13	165	<3	5	<2	2,5	<5	4,0	13	20
2,5	<5	5,0	1,5	1,5	8,0	<2	1	6	<3	14	208	<3	4	<2	2,5	<5	5,0	14	23
2,5	<5	2,5	1,5	4,0	5,0	<2	1	5	<3	9	65	<3	4	<2	2,5	<5	3,0	11	8
2,5	<5	5,0	1,5	1,5	8,0	<2	1	5	<3	11	259	<3	5	<2	2,5	<5	4,0	12	18
2,5	<5	2,5	1,5	4,0	7,0	<2	1	5	<3	10	215	<3	5	<2	2,5	<5	4,0	11	16
2,5	<5	5,0	1,5	3,0	7,0	<2	1	5	<3	10	368	<3	4	<2	2,5	<5	5,0	12	28
2,5	<5	9,0	1,5	1,5	5,0	<2	1	5	<3	10	89	<3	5	<2	2,5	<5	3,0	11	8
2,5	<5	2,5	1,5	1,5	7,0	<2	1	6	<3	13	358	<3	5	<2	2,5	<5	5,0	15	25
2,5	<5	6,0	1,5	1,5	6,0	<2	1	6	<3	14	177	<3	5	<2	2,5	<5	5,0	14	24
2,5	<5	2,5	1,5	1,5	6,0	<2	1	6	<3	10	91	<3	4	<2	2,5	<5	4,0	11	10
2,5	<5	8,0	4,0	5,0	8,0	<2	3	9	<3	26	163	<3	5	<2	7,0	<5	8,0	21	37
2,5	<5	6,0	1,5	3,0	6,0	<2	1	5	<3	13	125	<3	6	<2	2,5	<5	3,0	15	16
2,5	<5	6,0	1,5	6,0	7,0	<2	1	5	<3	11	91	<3	5	<2	2,5	<5	4,0	12	10
2,5	<5	2,5	1,5	1,5	6,0	<2	1	5	<3	12	96	<3	5	<2	2,5	<5	1,5	13	12
2,5	<5	2,5	1,5	3,0	2,5	<2	1	5	<3	11	256	<3	4	<2	2,5	<5	4,0	13	18
2,5	<5	2,5	1,5	1,5	7,0	<2	1	5	<3	11	117	<3	5	<2	2,5	<5	3,0	12	11
2,5	<5	2,5	1,5	4,0	7,0	<2	1	5	<3	9	50	<3	5	<2	2,5	<5	4,0	12	6
2,5	<5	2,5	1,5	1,5	2,5	<2	1	5	<3	11	62	<3	5	<2	2,5	<5	4,0	11	13
2,5	<5	2,5	1,5	1,5	8,0	<2	1	5	<3	11	44	<3	4	<2	2,5	<5	4,0	12	11
2,5	<5	5,0	1,5	5,0	2,5	<2	1	6	<3	12	153	<3	4	<2	2,5	<5	4,0	13	15
2,5	<5	5,0	1,5	5,0	2,5	<2	1	6	<3	12	171	<3	5	<2	2,5	<5	4,0	14	16
20,0	<5	2,5	1,5	5,0	5,0	<2	1	5	<3	12	48	<3	5	<2	2,5	<5	3,0	12	10
2,5	<5	5,0	1,5	3,0	10,0	<2	1	6	<3	12	33	<3	4	<2	2,5	<5	4,0	12	12
6,0	<5	2,5	1,5	1,5	2,5	<2	1	5	<3	10	27	<3	5	<2	2,5	<5	4,0	11	8
2,5	<5	2,5	1,5	5,0	8,0	<2	1	5	<3	14	141	<3	5	<2	2,5	<5	5,0	14	20
6,0	<5	2,5	1,5	4,0	7,0	<2	1	6	<3	15	96	<3	4	<2	2,5	<5	5,0	12	20
2,5	<5	2,5	1,5	1,5	9,0	<2	1	7	<3	25	57	<3	7	<2	6,0	<5	5,0	19	29
5,0	<5	5,0	1,5	4,0	8,0	<2	2	8	<3	25	91	<3	6	<2	6,0	<5	7,0	19	32
2,5	<5	2,5	1,5	4,0	7,0	<2	1	7	<3	21	50	<3	7	<2	2,5	<5	5,0	15	23
2,5	<5	2,5	5,0	5,0	10,0	<2	4	10	<3	34	96	<3	6	<2	10,0	<5	10,0	23	43
2,5	8	2,5	6,0	3,0	12,0	<2	6	13	<3	42	199	<3	7	<2	14,0	<5	12,0	28	76
2,5	<5	2,5	1,5	1,5	6,0	<2	3	8	<3	23	60	<3	4	<2	2,5	<5	6,0	18	29
2,5	<5	2,5	1,5	1,5	2,5	<2	1	5	<3	9	18	<3	4	<2	2,5	<5	4,0	11	8

Tabela 10

Zestawienie parametrów statystycznych zawartości wybranych składników chemicznych w dolnej i górnej części zubra brunatnego (Na3t) w kopalni soli Kłodawa (profil I)

Statistical parameters of selected chemical constituents from the lower and upper parts of the Brown Zuber (Na3t) unit in profile I from the Kłodawa salt mine

Zuber brunatny Brown Zuber (Na3t)	Parametry Parameters	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	Br
		[%]						
Górna część profilu I Upper part of profile I próbki/samples: I/54-I/66	liczba próbek number of samples	10	10	10	10	10	10	10
	minimum	<0,10	0,32	0,03	<0,01	0,23	0,03	118
	maximum	15,45	4,86	0,69	5,61	3,42	0,47	199
	średnia arytm. arithmetic mean	6,44	2,27	0,24	2,07	1,09	0,18	147
	średnia geometryczna geometric mean	3,19	1,64	0,17	0,64	0,80	0,12	145
	mediana median	6,53	2,36	0,22	1,83	0,91	0,16	135
Dolna część profilu I Lower part of profile I próbki/samples: I/18-I/52	liczba próbek number of samples	31	31	31	31	31	31	33
	minimum	<0,10	<0,05	0,02	<0,01	0,06	0,01	104
	maximum	9,32	3,71	0,26	5,70	2,92	0,25	308
	średnia arytm. arithmetic mean	2,06	0,87	0,07	0,89	1,01	0,06	154
	średnia geometryczna geometric mean	1,13	0,64	0,06	0,24	0,73	0,05	151
	mediana median	1,54	0,70	0,06	0,59	0,69	0,05	150

W tabeli 15 zestawiono uzyskane wyniki z rezultatami wcześniejszych badań J. Wachowiaka (1998) i zespołu K. Ślizowskiego (2000) utworów zubra brunatnego (Na3t) z wysadu kłodawskiego. Różnią się one częściowo od omówionych powyżej ze względu na znacznie mniejszą liczbę przebadanych wówczas próbek oraz zastosowanie innych metod analitycznych. Obserwuje się znacznie węższe przedziały zawartości takich składników jak: SiO₂, Al₂O₃, CaO, (Ślizowski i in., 2000) oraz MgO (Wachowiak, 1998; Ślizowski i in., 2000) w porównaniu z uzyskanymi w omówionych profilach. Zakresy stężeń żelaza, potasu i manganu są podobne w obu cytowanych pracach (Wachowiak, 1998; Ślizowski i in., 2000) i zbliżone do zawartości tych pierwiastków w skałach z omawianych profili zubra brunatnego.

Koncentracje niklu (Ni) w badanych przez ww. autorów próbkach reprezentują generalnie podobny zakres zawartości do stwierdzonych w analizowanych profilach, natomiast przedziały zawartości: As, Cd, Co, Cr, Cu i Zn są węższe (tab. 15). Zawartość jodu (J) w badanych skałach wynosi od 0,7 do 2,9 ppm (Wachowiak, 1998; Ślizowski i in., 2000).

Oznaczone koncentracje bromu przytoczone w obu cytowanych pracach reprezentują nieco węższy przedział stężeń: 140–210 mg/kg (Wachowiak, 1998) i 120–175 mg/kg (Ślizowski i in., 2000) w porównaniu z analizowanymi próbkami omówionych dwu profili zubra brunatnego (108–308 mg/kg), ale także są to wartości charakterystyczne dla halitytów pierwotnych, powstałych wskutek ewaporacji wody morskiej.

Badania składu chemicznego próbek zubrów, wykonane przez zespół K. Ślizowskiego (*op.cit.*), wykazały, że próbki zawierające większą domieszkę materiału nierozpuszczalnego w wodzie odznaczają się też wyższymi koncentracjami: SiO₂, Al₂O₃, CaO, SO₃, CO₂, Fe, Mg, Ni, J, Zn, i Cu, natomiast są uboższe w brom w porównaniu z próbkami bogatszymi w halit.

**Profile utworów zubrowych cyklotemu PZ4 –
wydzielenie zubra czerwonego (Na4t)**

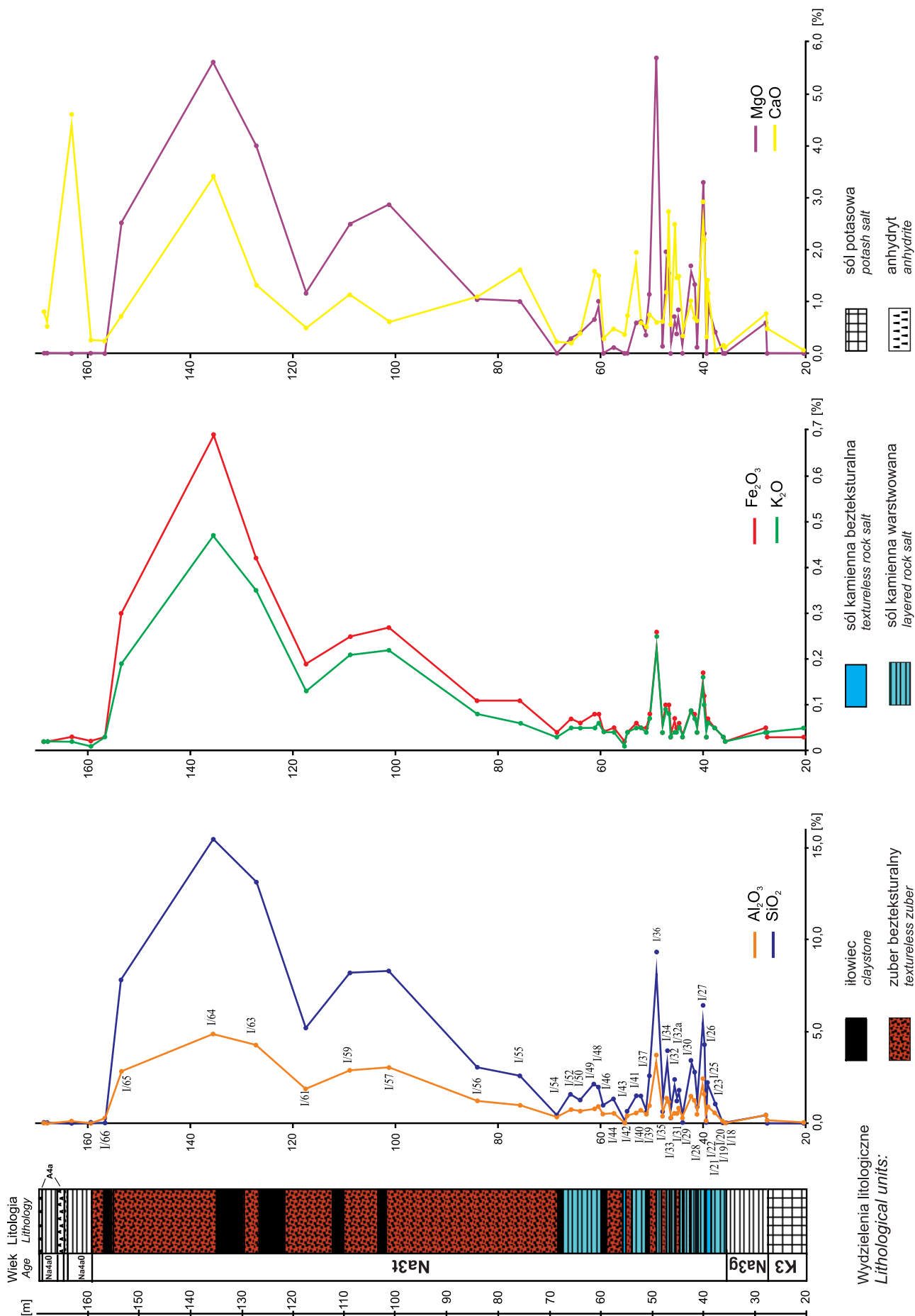
Dwa opróbowane geochemicznie profile utworów zubra czerwonego (Na4t) są zlokalizowane na poziomie wydobywczym 450 (głęb. 450 m p.p.t.), w obrębie synklinorium środkowego/centralnego (fig. 4). Profilowania wykonano w 2

Fig. 5. Rozkład zawartości Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃, K₂O, MgO i CaO w profilu utworów zubra brunatnego (Na3t) w kopalni soli Kłodawa (profil I)

Wydzielenia litostratigraficzne górnego permu (cechsztyzn): Na4a0 – sól kamienna podścielająca; Na3t – zuber brunatny; Na3g – młodsza sól kamienna górna; K3 – młodsza sól potasowa; A4a – anhydryt pegmatytowy; I/23 – numer próbki

Distribution of Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃, K₂O, MgO and CaO in the Brown Zuber (Na3t) unit in the Kłodawa salt mine (profile I)

Upper Permian (Zechstein) lithostratigraphic units: Na4a0 – Underlying Halite; Na3t – Brownish Zuber; Na3g – upper Younger Halite; K3 – Younger Potash; A4a – Pegmatite Anhydrite; I/23 – sample number



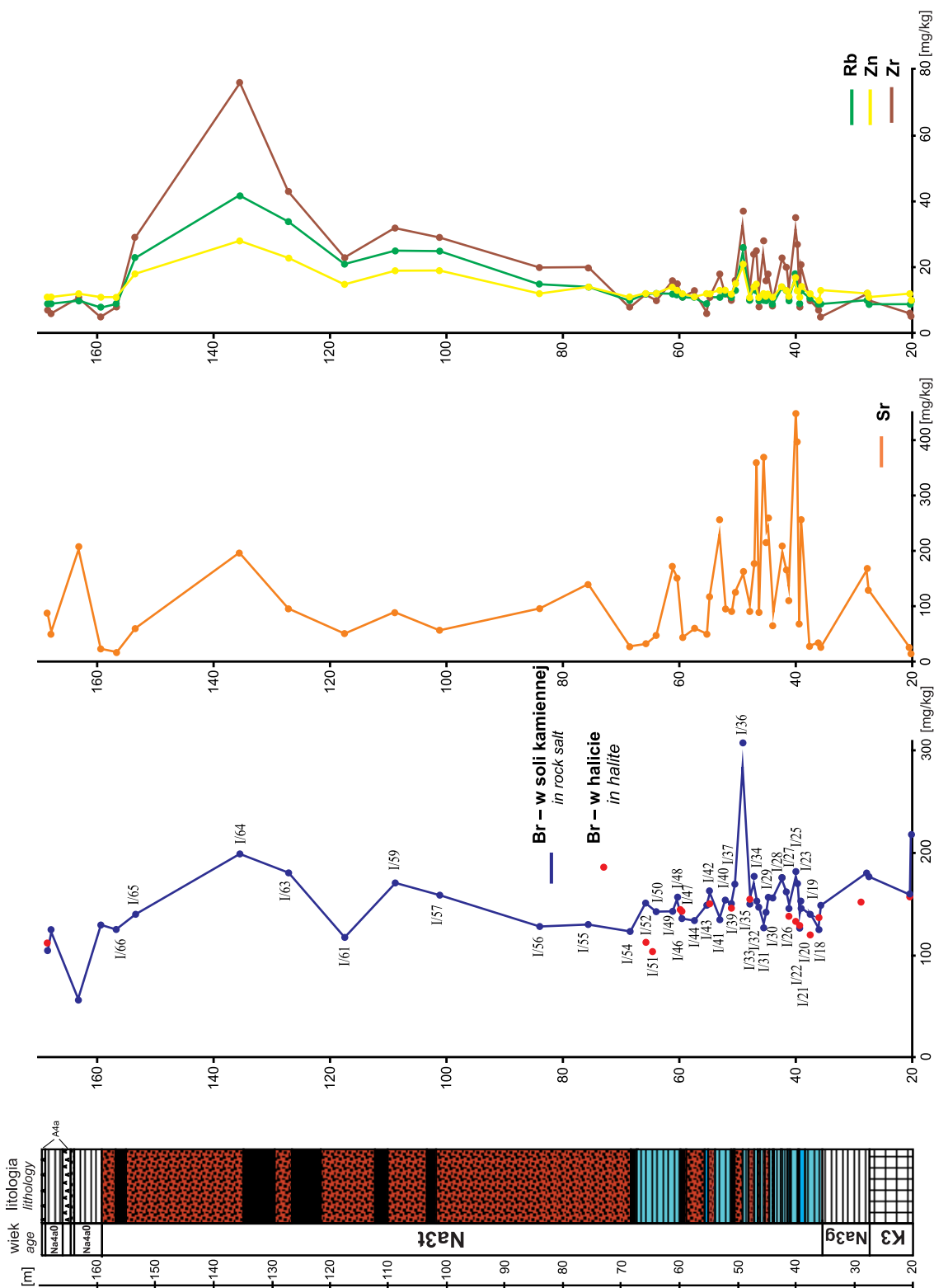


Fig. 6. Rozkład zawartości bromu, strontu, rubidu, cynku i cyrkonu w profilu utworów zabra brunatnego (Na3t) w kopalni soli Kłodawa (profil I). Objaśnienia jak na figurze 5

Distribution of bromine, strontium, rubidium, rubidium, zinc and zirconium in the Brown Zuber (Na3t) unit in the Kłodawa salt mine (profile I). For explanations see Figure 5

Tabela 11

Skład chemiczny i zawartość bromu w próbkach skał z zuba brunatnego (Na3t) z kopalni soli Kłodawa (profil II)

Chemical composition and bromine content in the Brown Zuber (Na3t) samples from the Kłodawa salt mine (profile II)

Lp. No.	Próbka Sample	Pozycja próbki w profilu – odległość od spągu Location in profile – distance from the profile bottom	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	S	Br
		[m]	[%]											[mg/kg]
1	II/6	19,05	3,33	0,90	0,13	0,99	0,53	38,45	0,07	0,02	0,005	0,010	0,491	156,00
2	II/8	24,58	2,79	1,00	0,12	1,17	0,55	38,42	0,05	0,02	0,005	0,009	0,527	186,00
3	II/10	29,02	0,64	<0,05	0,01	<0,01	0,49	32,05	0,01	<0,01	0,004	0,006	0,400	122,00
4	II/11	29,15	2,17	0,52	0,04	0,09	0,55	39,78	0,02	0,01	0,004	0,009	0,553	149,00
5	II/15	33,16	1,73	0,41	0,04	0,07	0,50	42,34	0,02	0,01	0,004	0,009	0,499	149,00
6	II/17	35,08	6,17	2,03	0,12	2,41	1,37	39,14	0,09	0,03	0,005	0,018	1,328	170,00
7	II/18	36,45	4,86	1,60	0,09	1,32	0,70	40,96	0,07	0,03	0,005	0,011	0,673	165,00
8	II/20	37,39	10,85	4,17	0,41	5,21	6,48	25,78	0,25	0,10	0,008	0,04	4,564	212,00
9	II/23	42,98	6,68	2,29	0,14	2,11	1,03	41,58	0,12	0,03	0,005	0,015	0,964	160,00
10	II/25a	44,64	21,12	7,49	1,05	6,92	7,83	17,43	0,69	0,22	0,01	0,051	4,751	159,00
11	II/27	47,40	4,13	1,26	0,11	0,86	2,07	42,19	0,06	0,02	0,005	0,011	1,916	108,00
12	II/30	51,28	16,59	6,05	0,56	4,87	1,53	32,65	0,47	0,10	0,007	0,033	1,164	229,00
13	II/32	54,41	8,35	2,85	0,23	2,68	0,81	41,18	0,15	0,04	0,006	0,019	0,692	156,00
14	II/33	57,10	8,58	3,00	0,24	2,15	0,69	43,70	0,18	0,04	0,005	0,018	0,594	161,00
15	II/34	57,81	30,80	4,88	1,31	6,53	8,01	8,02	0,60	0,18	0,012	0,037	4,620	289,00
16	II/35	62,01	1,60	0,38	0,03	<0,01	0,23	44,98	0,02	<0,01	0,004	0,007	0,225	117,00
średnia/average			8,15	2,59	0,29	2,67	2,09	35,54	0,18	0,18	0,010	0,020	1,500	168,00

równoległych wyrobiskach rozmieszczonych poprzecznie do rozciągłości synklinorium. Profil III (fig. 8 i 9) o długości ok. 215 m, opracowano na podstawie obserwacji ociosów przekopu SW (21) i przekopu południowego (12). Profil IV (fig. 10 i 11) długości ok. 130 m, jest ulokowany na południe od poprzedniego w równoległym przekopie SW (16) i wkracza w północne skrzydło antyklinorium południowo-zachodniego.

Stratygrafia i wykształcenie

W obu profilach kontakt zuba czerwonego z sąsiednimi, starszymi skałami, ma charakter tektoniczny i brak gwarancji czy analizowane profile ukazują jego kompletną pierwotną sukcesję. Szacowana miąższość utworów zuba czerwonego wynosi od 191 m w profilu III (fig. 8 i 9) do 130 m w profilu IV (fig. 10 i 11). Możliwe są tektoniczne redukcje i powtórzenia tworzących go warstw, na co wskazuje obecność kilku warstw zbrekcjowanych iłowców i bezpośredni kontakt od południa serii zubrowych z bezteksturalnymi utworami starszej soli kamiennej (Na2) w profilu III (fig. 8 i 9). W profilu IV (fig. 10 i 11) seria zuba czerwonego jest tektonicznie „wprasowana” w warstwiane sole kamienne młodszej soli kamiennej (Na3).

Utwory zuba czerwonego w obu omawianych profilach budują rytmicznie laminowane sole kamienne warstwiane

i bezteksturalne, czasem z fragmentami iłowców oraz zuby warstwiane i bezteksturalne często z różnej wielkości fragmentami iłowców. Skały te przedzielone są warstwami iłowców i brekcji iłowcowej o grubości od kilkunastu centymetrów do kilkudziesięciu metrów (fig. 8–11).

Silne zaangażowanie tektoniczne omawianego zuba czerwonego jest najlepiej widoczne w profilu III, w którym utwory starszego zuba brunatnego (Na3t) otaczają go i wciśkają się w jego obręb (fig. 8 i 9).

Charakterystyka geochemiczna

Wyniki analiz próbek skał zuba czerwonego pobranych z profili III i IV zestawiono w tabelach 13 i 14, natomiast parametry statystyczne oznaczonych składników chemicznych – w tabeli 15. Rozkład zawartości wybranych składników chemicznych w profilu III ilustrują figury 8 i 9, w profilu IV odpowiednio figury 10 i 11. Ponadto w tabeli 12 zawarto wyniki analiz składu chemicznego próbek skał pobranych z utworów zuba brunatnego (Na3t), zaklinowanych tektonicznie w obrębie serii zuba czerwonego (Na4t) w profilu III (fig. 8 i 9).

W obrębie III profilu w skałach zubrowych obu wydziałów wiekowych zawartość głównych składników związanych z materiałem detrytycznym i ilastym wykazuje podobny przedział wielkości (tab. 12 i 13, fig. 8 i 9). W próbkach repre-

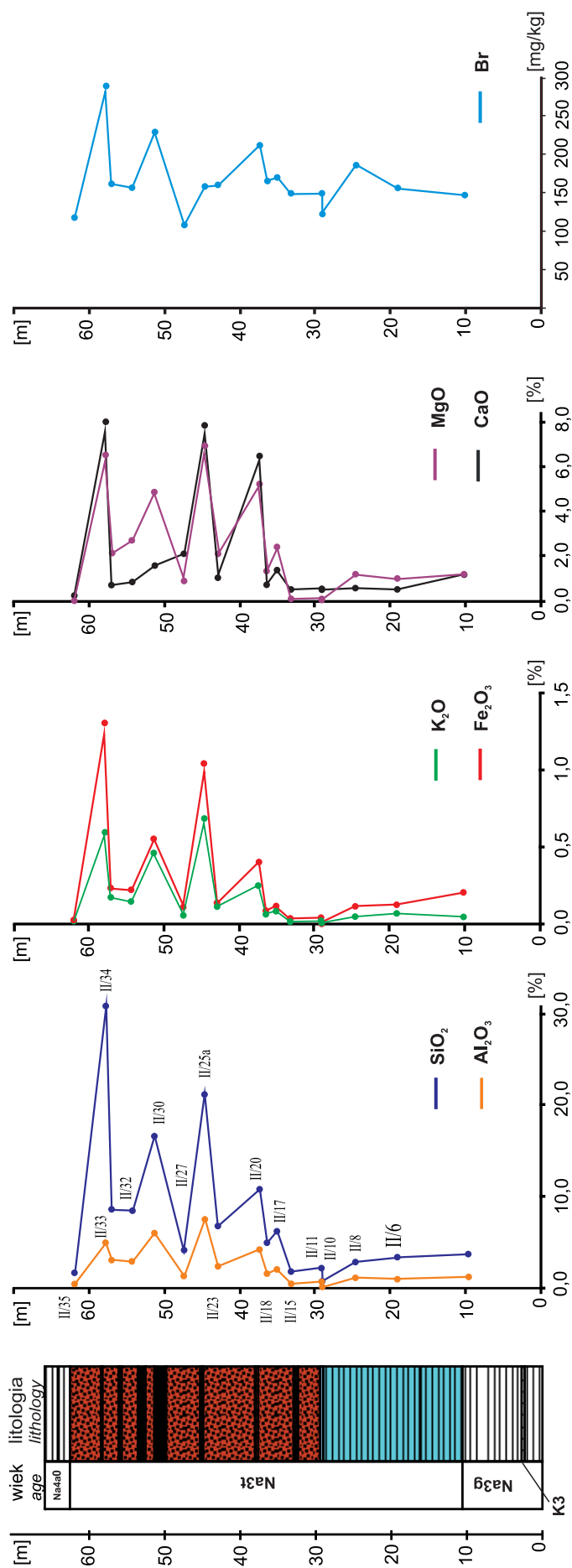


Fig. 7. Rozkład zawartości Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , CaO i bromu w profilu utworów zuba brunatnego (Na_3t) w kopalni soli Kłodawa (profil II)

Wydzielenia litostratigraficzne górnego permu (cechsztyln): Na4a0 – sól kamienna podścielająca; Na3t – zuba brunatny; Na3g – młodsza sól kamienna górną; K3 – młodsza sól potasowa; II/6 – numer próbki, litologia jak na figurze 5

Distribution of Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , K_2O , MgO , CaO and bromine in the Brown Zuber (Na_3t) unit in the Kłodawa salt mine (profile II)

Upper Permian (Zechstein) lithostratigraphic units: Na4a0 – Underlying Halite; Na3t – Brown Zuber; Na3g – upper Younger Halite; K3 – Younger Potash; II/6 – sample number, lithology as in Figure 5

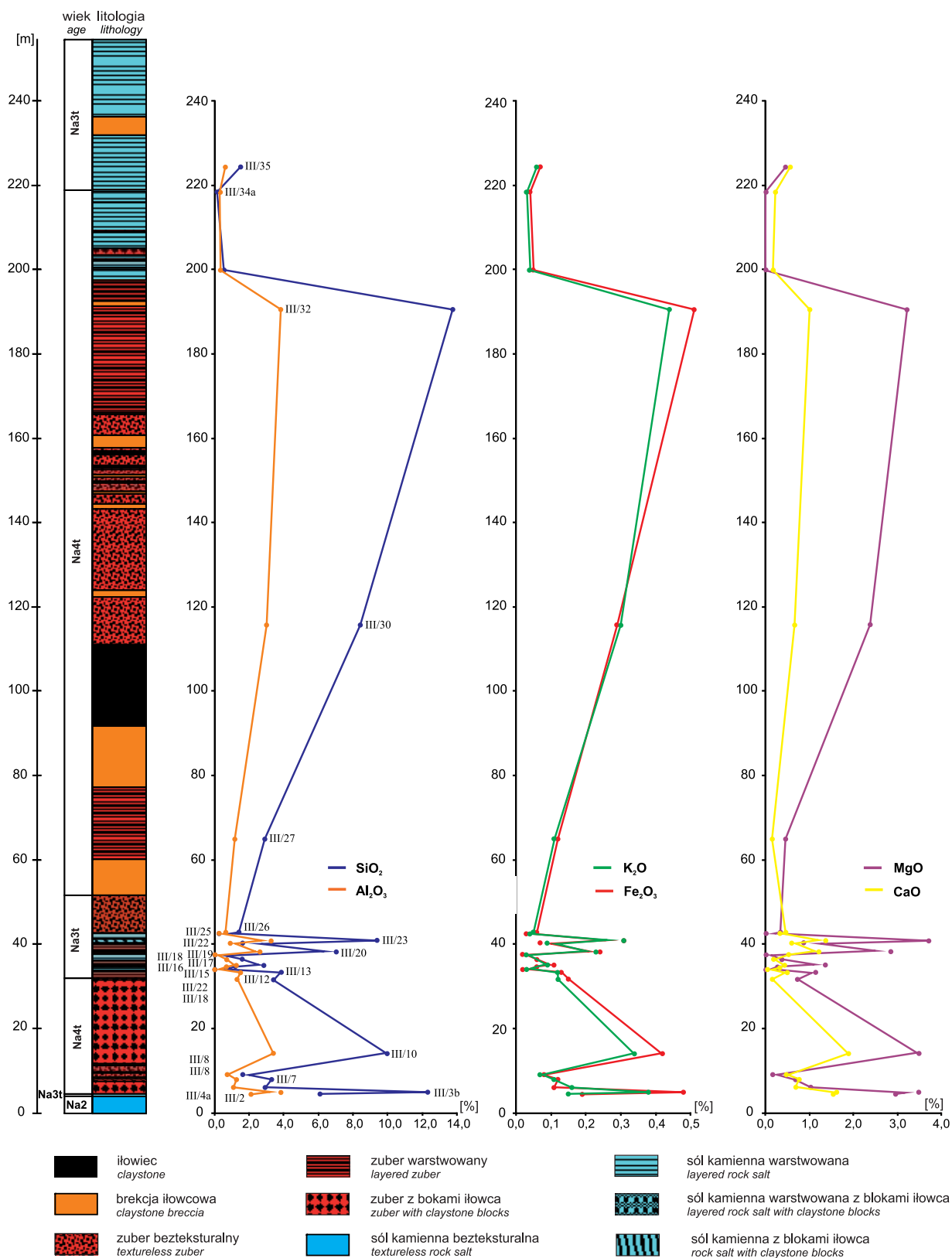


Fig. 8. Rozkład zawartości Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , K_2O , MgO i CaO w profilu utworów zuba brunatnego (Na3t) i zuba czerwonego (Na4t) w kopalni soli Kłodawa (profil III)

Wydzielenia litostratygraficzne górnego permu (cechsztyn): Na2 – starsza sól kamienna; Na3t – zuber brunatny; Na4t – zuber czerwony; III/2 – numer próbek

Distribution of Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , K_2O , MgO and CaO in the Brown Zuber (Na3t) and the Red Zuber (Na4t) units in the Kłodawa salt mine (profile III)

Upper Permian (Zechstein) lithostratigraphic units: Na2 – Older Halite; Na3t – Brown Zuber; Na4t – Red Zuber; III/2 – sample number

Fig. 9. Rozkład zawartości bromu, strontu, rubidu, cynku i cyrkonu w profilu utworów zuba brunatnego (Na3t) i zuba czerwonego (Na4t) w kopalni soli Kłodawa (profil III)

Objaśnienia jak na figurze 8

Distribution of bromine, strontium, rubidium, zinc and zirconium in the Brown Zuber (Na3t) and Red Zuber (Na4t) units in the Kłodawa salt mine (profile III)

For explanations see Figure 8

←

zentujących utwory zuba czerwonego (Na4t) średnie udziały tych składników (średnie arytmetyczne – tab. 15) wynoszą odpowiednio: SiO_2 – 5,4%, Al_2O_3 – 1,86%, MgO – 1,42%, K_2O – 0,19% i Fe_2O_3 – 0,22%. Udział tych związków rośnie w wyższej części profilu (fig. 8), zbudowanej z zuba bezteksturalnego, by dość raptownie się zmniejszyć w utworach soli kamiennej warstwowanej. W dolnym odcinku omawianego profilu, gdzie występuje zuber bezteksturalny z blokami iłowca (fig. 8), widoczne są znaczne fluktuacje zawartości tych składników, podobnie jak udziału Sr, Rb, Zn i Zr (fig. 9).

W przypadku IV profilu (fig. 10 i 11, tab. 14) analizom poddano materiał tylko z dolnej części utworów zuba czerwonego (Na4t), zbudowanej głównie z zuba warstwowanego.

Zawartość składników związanych z materiałem ilastym i detrytycznym stopniowo wzrasta w górę omawianego profilu. Nieco większym udziałem tych składników odznacza się też próbka IV/38, pobrana z kompleksu soli kamiennej warstwowanej z blokami iłowca, występującej przy kontakcie zuba z wydzieleniem młodszej soli kamiennej górnej (Na3g) (fig. 10). Średnie koncentracje (średnie arytmetyczne) SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , K_2O i Fe_2O_3 w utworach zuba czerwonego w profilu IV wynoszą odpowiednio: 4,69; 1,61; 1,30; 0,16 i 0,21% (tab. 15).

Zawartość CaO w materiale z obu omawianych profili generalnie wykazuje podobną zmienność jak wymienione wyżej składniki (tab. 13 i 14), co sugeruje, że wapń może być częściowo związany z materiałem terygenicznym (np. z chlorydami) lub że zawartość anhydrytu w próbkach zmienia się podobnie jak zawartość materiału ilastego i detrytycznego. W dolnej części profilu III zawartość obu tych domieszek w skałach solnych jest zmienna (fig. 8), powyżej wspomnianej wkładki utworów zuba brunatnego udział ich stopniowo rośnie. W części profilu w pobliżu kontaktu z utworami zuba brunatnego (Na3t; fig. 8 i 9), zbudowanej głównie z soli kamiennej warstwowanej, zawartość zarówno materiału pochodzenia terygenicznego, jak i siarczanu wapnia gwałtownie spada co jest pośrednim dowodem na przypuszczalne tektoniczne powtórzenie dolnej części pierwotnej sekwencji utworów zuba czerwonego. Zmienność koncentracji strontu w utworach zuba czerwonego jest identyczna jak zmienność koncentracji CaO , wskazując na ścisły związek pomiędzy wapniem i strontem (tab. 6 i 7, fig. 7–10). W próbkach reprezentujących profil III średnia zawartość CaO wynosi 0,71%, a strontu – 70 mg/kg, w próbkach zaś z profilu IV wartości te wynoszą odpowiednio – 1,03% i 91 mg/kg (tab. 8).

Koncentracje Rb, Zn i Zr wykazują podobną zmienność w badanych profilach utworów zuba czerwonego (fig. 9 i 11, tab. 13 i 14), zbliżoną także do zmian udziału składników materiału terygenicznego. Oznacza to, że są one związane przede wszystkim z materiałem ilastym. Średnie koncentracje tych składników w próbkach utworów zuba czerwonego z obu profili są prawie identyczne i wynoszą odpowiednio: Rb – 23 i 22 mg/kg, Zn – 17 i 21 mg/kg, Zr – 29 i 26 mg/kg (tab. 15).

Koncentracje bromu w próbkach z zuba czerwonego w III profilu mieszczą się w przedziale 27–79 mg/kg (tab. 13), a w próbkach z profilu IV wahają się od 21 do 66 mg/kg (tab. 14). Średnie zawartości tego pierwiastka wynoszą odpowiednio: 48 i 35 mg/kg (tab. 15). Badane skały solne wytrącały się zatem z solanek o niskich i dość wyrównanych stężeniach, co mogło być spowodowane stałymi dopływami świeżych wód, które rozcieńczały macierzyste solanki, a także powodowały rozpuszczanie utworów chlorkowych wcześniej utworzonych. Skały zubrowe o koncentracjach bromu 21–33 mg/kg powstały prawdopodobnie częściowo w wyniku ewaporacji solanek wtórnych.

Próbki z osadów zuba brunatnego (Na3t), pobrane zarówno z wkładki z występującej w obrębie zuba czerwonego (Na4t), jak i z utworów otaczających (profil III; fig. 9), charakteryzują się znacznie wyższymi koncentracjami bromu: 69–193 mg/kg (tab. 12), właściwymi dla pierwotnych chlorków o morskiej genezie. W obrębie wspomnianej wkładki zuba brunatnego można zaobserwować dość szybki wzrost zawartości bromu (fig. 9), świadczący o okresie izolacji zbiornika, w którym utworzyły się naprzemiennie sole kamienne warstwowane, zubry warstwowane i sole zawierające bloki iłowca. Gwałtowny spadek zawartości bromu w wyżej leżących zubarach bezteksturalnych wskazuje na połączenie zbiornika po okresie izolacji ze źródłem świeżych wód morskich, których dopływy rozcieńczyły macierzyste solanki. Jednocześnie stale był dostarczany do zbiornika ilasty materiał terygeniczny.

Nieco niższe koncentracje bromu w kryształach halitu pozbawionych domieszek mineralnych, wyseparowanych ze skał reprezentujących obie jednostki zubrów, mogą wskazywać na częściowe wiązanie bromu przez współwystępujące minerały ilaste.

Spośród pozostałych pierwiastków śladowych na uwagę zasługuje mangan, którego obecność w mieszanych skałach solno-ilastych jest przede wszystkim wynikiem adsorpcji tego pierwiastka przez minerały ilaste. Jego zawartość w skałach z profilu IV (obliczona z koncentracji tlenkowej) mieści się w dość szerokim zakresie 0,004–0,046% (tab. 14). Udział takich pierwiastków śladowych jak: Co, Cr, Cu, Ga, Hf, Mo, Nb, Pb, Ta, U, V i W w próbkach skał z obu przebadanych profili utworów zuba czerwonego jest zazwyczaj niższy od granicy oznaczalności (tab. 13 i 14). Z kolei koncentracje Ce, Cd, La, Ni, Th i Y są niskie i mało zróżnicowane.

Wcześniejsze badania zuba czerwonego (Wachowiak 1998; Ślizowski i in., 2000) dotyczyły jedynie kilku (4–8) próbek skał (tab. 15).

Skład chemiczny próbek skał z zubra
Chemical composition of the Brown Zuber (Na3t)

Lp. No.	Próbka Sample	Pozycja próbki w profilu – odległość od spągu Location in profile – distance from the profile bottom	SiO ₂	Al ₂ O ₃ [%]	Fe ₂ O ₃ [%]	MgO [%]	CaO [%]	Na ₂ O [%]	K ₂ O [%]	TiO ₂ [%]	MnO [%]	P ₂ O ₅ [%]	As	Ba	Br	Br w/in NaCl	Ce	Cd
1	III/2	4,53	6,11	2,12	0,19	2,95	1,53	33,43	0,15	0,04	0,008	0,024	<3	<10	114	95	14	<5
2	III/13	33,32	3,87	1,51	0,13	1,14	0,49	38,25	0,12	0,03	0,007	0,018	13	<10	86		12	6
3	III/15	34,05	<0,10	<0,05	0,02	<0,01	0,04	38,49	0,03	0,01	0,003	0,010	<3	<10	69		12	8
4	III/16	34,64	1,19	0,73	0,06	0,27	0,33	40,31	0,06	0,02	0,005	0,014	<3	<10	113		15	<5
5	III/17	35,04	2,86	1,27	0,11	1,35	0,43	37,36	0,09	0,03	0,006	0,018	<3	<10	113		10	6
6	III/18	36,45	1,61	0,70	0,06	0,36	0,17	43,50	0,06	0,02	0,005	0,014	<3	<10	122	112	11	6
7	III/19	37,54	<0,10	<0,05	0,02	<0,01	0,52	38,65	0,03	0,01	0,003	0,010	<3	<10	158	159	13	9
8	III/20	38,23	7,35	2,65	0,24	2,84	1,20	32,01	0,23	0,05	0,008	0,280	<3	<10	168		14	8
9	III/22	40,31	1,63	0,90	0,07	0,86	0,59	39,71	0,09	0,02	0,005	0,014	<3	<10	180		12	8
10	III/23	40,84	9,40	3,28	0,31	3,70	1,37	30,60	0,31	0,07	0,031	0,029	4	<10	193		17	7
11	III/24	41,59														174		
12	III/25	42,48	0,27	0,28	0,03	<0,01	0,32	48,96	0,04	0,01	0,004	0,011	<3	<10	104		13	11
13	III/26	42,81	1,43	0,66	0,06	0,33	0,46	45,85	0,05	0,02	0,005	0,014	<3	<10	97		11	6
14	III/35	224,31	1,52	0,64	0,07	0,45	0,56	43,70	0,06	0,02	0,005	0,015	<3	<10	99		10	6

Skład chemiczny próbek skał z zubra
Chemical composition of the Red Zuber (Na4t)

Lp. No.	Próbka Sample	Pozycja próbki w profilu – odległość od spągu Location in profile – distance from the profile bottom	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	As	Ba	Br [mg/kg]	Br (w halicie/ in halite)	Ce	Cd
1	III/3b	4,98	12,31	3,85	0,48	3,47	1,61	26,96	0,38	0,09	0,018	0,034	<3	13	52		18	6
2	III/4a	6,08	2,93	1,12	0,11	1,02	0,69	36,48	0,16	0,03	0,012	0,017	<3	12	28		10	6
3	III/7	7,93	3,30	1,29	0,12	0,68	0,76	39,89	0,11	0,03	0,011	0,018	<3	<10	28		12	9
4	III/8	9,07	1,61	0,74	0,08	0,16	0,48	39,92	0,07	0,02	0,008	0,015	<3	<10	27		10	9
5	III/10	14,04	9,98	3,42	0,42	3,48	1,88	27,11	0,34	0,07	0,021	0,034	<3	<10	57		15	8
6	III/12	31,68	3,42	1,31	0,15	0,72	0,15	39,88	0,12	0,03	0,008	0,017	<3	<10	51		14	7
7	III/27	64,96	2,91	1,19	0,12	0,46	0,15	44,52	0,11	0,03	0,006	0,016	<3	<10	44	35	12	7
8	III/30	147,50	8,42	3,02	0,29	2,38	0,66	37,55	0,30	0,05	0,015	0,029	3	<10	52		14	7
9	III/32	190,51	13,77	3,84	0,51	3,21	1,01	33,13	0,44	0,09	0,020	0,034	6	14	56		16	7
10	III/33	199,90	0,56	0,36	0,05	<0,01	0,17	48,62	0,04	0,01	0,005	0,012	<3	<10	52		11	<5
11	III/34a	215,34	0,18	0,32	0,04	<0,01	0,23	45,73	0,03	0,01	0,004	0,011	<3	<10	79		12	<5

Tabela 12

brunatnego (Na3t) z kopalni soli Kłodawa (profil III)

samples from the Kłodawa salt mine (profile III)

Co	Cr	Cu	Ga	Hf	La	Mo	Nb	Ni	Pb	Rb	Sr	Ta	Th	U	V	W	Y	Zn	Zr
[mg/kg]																			
<5	<5	<5	<3	<3	6	<2	<2	7	<3	19	117	<3	8	<2	<5	<5	6	19	32
<5	<5	<5	<3	<3	<5	<2	<2	6	<3	17	51	<3	6	2	<5	<5	5	15	20
<5	<5	<5	<3	<3	6	<2	<2	4	<3	9	10	<3	4	<2	<5	<5	3	11	6
<5	<5	<5	<3	<3	7	<2	<2	5	<3	13	37	<3	4	<2	<5	<5	4	14	12
<5	<5	<5	<3	4	8	<2	<2	6	<3	16	54	<3	6	<2	<5	<5	5	17	18
<5	<5	<5	<3	4	7	<2	<2	5	<3	13	25	<3	5	<2	<5	<5	4	16	14
<5	<5	<5	<3	<3	5	<2	<2	4	<3	8	77	<3	5	<2	<5	<5	<3	12	6
<5	<5	<5	<3	3	9	<2	<2	8	<3	23	105	<3	4	<2	5	<5	7	17	29
<5	<5	5	<3	<3	8	<2	<2	6	<3	12	69	<3	4	<2	<5	<5	4	11	13
<5	<5	<5	4	5	8	<2	3	9	<3	27	116	<3	5	<2	6	<5	8	19	39
<5	<5	<5	<3	4	7	<2	<2	5	<3	10	34	<3	5	<2	<5	<5	4	13	9
<5	<5	<5	<3	<3	7	<2	<2	6	<3	12	44	<3	4	<2	<5	<5	5	11	12
<5	<5	<5	<3	<3	6	<2	<2	6	<3	12	55	<3	6	<2	<5	<5	4	20	12

Tabela 13

czerwonego (Na4t) z kopalni soli Kłodawa (profil III)

samples from the Kłodawa salt mine (profile III)

Co	Cr	Cu	Ga	Hf	La	Mo	Nb	Ni	Pb	Rb	Sr	Ta	Th	U	V	W	Y	Zn	Zr
[mg/kg]																			
<5	<5	5	3	<3	12	<2	4	10	<3	39	134	<3	6	<2	9	<5	9	23	76
<5	<5	<5	<3	<3	6	<2	<2	7	<3	19	73	<3	4	<2	<5	<5	6	14	20
<5	<5	<5	<3	3	8	<2	<2	6	<3	19	82	<3	3	<2	<5	<5	5	15	21
<5	<5	<5	<3	<3	7	<2	<2	6	<3	15	56	<3	4	<2	<5	<5	5	13	16
<5	<5	<5	4	7	8	<2	3	10	<3	33	148	<3	3	<2	8	<5	9	24	37
<5	<5	<5	<3	<3	8	<2	<2	6	<3	18	31	<3	5	<2	<5	<5	5	17	19
<5	<5	5	<3	5	7	<2	<2	6	<3	17	28	<3	5	<2	<5	<5	5	15	21
<5	<5	<5	<3	4	7	<2	<2	9	<3	33	77	<3	6	<2	<5	<5	7	22	27
<5	<5	8	4	<3	10	<2	4	10	<3	40	104	<3	6	<2	9	<5	11	24	71
<5	<5	<5	<3	<3	7	<2	<2	5	<3	12	20	<3	4	<2	<5	<5	4	11	9
<5	<5	<5	<3	4	5	<2	<2	5	<3	10	18	<3	4	<2	<5	<5	3	12	7

Skład chemiczny próbek skał z zubra
Chemical composition of the Red Zuber (Na4t)

Lp. No.	Próbka Sample	Pozycja próbki w profilu – odległość od spągu Location in profile – distance from the profile bottom	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	K ₂ O	P ₂ O ₅	As	Ba	Br	Br (w/in NaCl)	Ce
			[m]	[%]											[mg/kg]		
1	IV/38	6,70	3,47	1,20	0,11	0,570	0,700	45,24	0,03	0,007	0,10	0,017	<3	<10	47	43	9
2	IV/39	8,50	2,52	1,00	0,11	0,300	0,790	45,77	0,02	0,010	0,09	0,017	<3	<10	23		13
3	IV/40	8,50	1,39	0,64	0,07	0,005	0,540	46,30	0,02	0,007	0,06	0,015	<3	<10	21		12
4	IV/42	11,90	0,45	0,34	0,05	0,005	0,360	46,06	0,01	0,005	0,04	0,012	<3	<10	24		11
5	IV/43	41,30	2,02	0,81	0,09	0,140	0,860	42,81	0,02	0,008	0,09	0,016	<3	<10	26		10
6	IV/44	51,30	0,79	0,45	0,05	0,005	0,280	47,92	0,02	0,060	0,06	0,012	<3	<10	27		9
7	IV/45	61,30	3,51	1,35	0,13	0,970	0,810	41,16	0,03	0,009	0,11	0,019	<3	<10	30		11
8	IV/46	71,30	5,92	1,68	0,21	1,660	1,020	40,81	0,04	0,014	0,14	0,022	<3	<10	33		13
9	IV/47	79,30	14,28	4,59	0,77	6,150	3,450	16,57	0,12	0,038	0,48	0,045	<3	22	66		17
10	IV/48	82,55	12,55	4,02	0,50	3,240	1,440	31,72	0,09	0,021	0,47	0,034	4	10	56	35	16

Koncentracje MnO, Fe₂O₃ i K₂O stwierdzone przez J. Wachowiaka (*op.cit.*) są podobne do wielkości oznaczonych w przebadanych profilach, natomiast zawartość MgO w tychże profilach, jest bardziej zróżnicowana w porównaniu z wynikami oznaczeń ww. autora.

W 4 próbkach z zubra czerwonego, zbadanych przez zespół K. Ślizowskiego (2000) zawartość sodu zmienia się od ok. 30 do ok. 35%, Cl zaś – od ok. 45% do ok. 52% (tab. 15). Stężenia SiO₂, CaO, MgO, K₂O i MnO mieszczą się w węższych zakresach niż w badanych profilach, a stężenia Al₂O₃ oraz Fe₂O₃ są wyższe od obecnie uzyskanych (tab. 15). Warto zaznaczyć, że w próbkach badanych przez wymieniony zespół przedziały zawartości głównych składników, a także MnO, są podobne w obu jednostkach zubowych.

Stwierdzone przez ww. autorów zawartości Zn i Ni mieszczą się w podobnych zakresach. Stężenia niklu reprezentują podobny poziom zawartości co próbki pobrane z opisanych profili, natomiast zawartość cynku jest niższa (tab. 15). Przedziały zawartości jodu są identyczne w obu cytowanych pracach (0,4–2,2 mg/kg).

Zawartość innych pierwiastków śladowych w próbkach analizowanych przez zespół K. Ślizowskiego (2000) jest na poziomie 1 ppm (Cd, Co) lub poniżej 1 ppm (Cr, Cu, Pb, Ar, Se) (tab. 15).

Zarówno zbadane przez Wachowiaka osady zubra czerwonego (Na4t), jak i próbki analizowane przez zespół Ślizowskiego charakteryzują się podobnymi zakresami zawartości Br (odpowiednio: 60–190 i 80–150 mg/kg – tab. 15), właściwymi dla halitów pierwotnych, powstałych w wyniku ewaporacji wody morskiej. Z kolei koncentracje bromu w utworach opisanych profili zubra czerwonego są niższe (21–79 mg/kg) (tab. 15).

Analizy składu chemicznego próbek z wydzielenia zubra czerwonego, wykonane przez zespół K. Ślizowskiego, wykazały, że próbki zawierające większą domieszkę materiału nierozpuszczalnego w wodzie odznaczają się też wyższymi koncentracjami: SiO₂, Al₂O₃, CaO, SO₃, CO₂, Fe, Mg, Mn, Ni, J, Zn, Co, Cd, As, Se i Pb, natomiast są uboższe w Br w porównaniu z próbkami bogatszymi w halit (tab. 15).

Składniki takie jak SiO₂, Al₂O₃, MgO, K₂O i Fe₂O₃, Rb, Zn i Zr, związane głównie z obecnością substancji ilastej i materiału detrytycznego, występują w utworach obu wydzieleni zubowych w większej ilości w obrębie skał typu zubra bezteksturalnego i warstwowanego niż w solach kamiennych warstwowanych i bezteksturalnych. Pominięto w badaniach wkładki iłowców, w których z natury rzeczy udział tych składników jest najwyższy. Z kolei obecność Sr i CaO, związanych z węglanami i siarczanami, jest zmienna w badanych skałach, częściej wyższa w solach kamiennych warstwowanych, gdzie pojawiają się laminy ilasto-anhydrytowe.

Porównanie składu chemicznego skał zubowych cyklotemów PZ3 i PZ4 w wysadzie solnym Kłodawa

Przedziały zawartości większości głównych składników chemicznych przebadanych próbek skał z opisanych profili obu wydzieleni zubowych są w zasadzie podobne do siebie (tab. 15). Najwyższe maksymalne koncentracje SiO₂, Al₂O₃, MgO, CaO, Fe₂O₃ i K₂O oraz najwyższe średnie koncentracje (średnie arytmetyczne i średnie geometryczne) SiO₂, Al₂O₃, MgO i CaO zarejestrowano w próbkach reprezentujących profil II utworów zubra brunatnego (Na3t). Wartości te wskazują na największy udział w skałach tego profilu domieszki materiału detrytycznego (np. kwarcu, skaleni, minerałów ilastych) oraz magnezytu i anhydrytu. Średnie

Tabela 14

czerwonego (Na4t) z kopalni soli Kłodawa (profil IV)

samples from the Kłodawa salt mine (profile IV)

Cd	Co	Cr	Cu	Ga	Hf	La	Mo	Nb	Ni	Pb	Rb	Sr	Ta	Th	U	V	W	Y	Zn	Zr
[mg/kg]																				
10	<5	<5	<5	<3	3	7	<2	<2	6	<3	18	63	<3	5	<2	<5	<5	5	15	22
8	<5	<5	5	<3	3	7	<2	<2	6	<3	17	83	<3	4	<2	<5	<5	5	16	18
9	<5	<5	5	<3	4	7	<2	<2	6	<3	14	63	<3	5	<2	<5	<5	5	14	13
<5	6	<5	<5	<3	<3	5	<2	<2	5	<3	12	43	<3	3	<2	<5	<5	4	10	9
7	<5	<5	<5	<3	<3	<5	<2	<2	6	<3	16	86	<3	4	<2	<5	<5	5	13	19
8	<5	<5	<5	<3	<3	<5	<2	<2	6	<3	13	31	<3	5	<2	<5	<5	5	14	10
7	<5	<5	<5	<3	3	<5	<2	<2	6	<3	18	80	<3	4	2	<5	<5	5	26	23
6	<5	<5	<5	<3	5	<5	<2	<2	7	<3	21	91	<3	4	<2	<5	<5	7	41	30
6	<5	13	7	7	5	14	<2	5	13	<3	46	232	<3	6	<2	14	<5	12	30	62
7	<5	<5	5	5	5	11	<2	4	11	<3	41	140	<3	4	<2	9	<5	10	28	57

stężenie Fe_2O_3 w próbkach z tego profilu jest zbliżone do odpowiednich średnich dla obu profili zuba czerwonego (Na4t), z kolei skały z I profilu utworów zuba brunatnego zawierają najmniej żelaza.

Przedziały zawartości i wartości średnie większości oznaczonych pierwiastków śladowych są bardzo podobne (tab. 15). Skały I profilu utworów zuba brunatnego (Na3t) wyróżniają się największymi średnimi koncentracjami strontu i najmniejszymi średnimi koncentracjami rubidu w porównaniu z przebadanymi profilami zuba czerwonego (Na4t). Utwory z II profilu zuba brunatnego cechują się najwyższą średnią zawartością bromu (średnia arytmetyczna: 168 mg/kg), skały zaś z drugiego (profil IV) profilu zuba czerwonego są najbogatsze w mangan (średnia arytmetyczna: 0,018%).

Wysad Solny Mogilno

W wysadzie solnym Mogilno udokumentowano skały zubrowe cyklotemów PZ3 i PZ4 w części wysadu, w 6 otworach wiertniczych: M-25, M-29, M-31, M-32, M-34 i M-35 (fig. 12), w różnych interwałach głęb. 60–1750 m (Natkaniec i in., 2014; Wachowiak i in., 2014; Wachowiak, 2015, 2016).

Stratygrafia i wykształcenie

Warstwy solne w południowo-wschodniej części wysadu Mogilno są silnie sfałdowane, tworząc stromo zalegające struktury antyklinalno-synklinalne. Kąty nachylenia warstw są zmienne, od niewielkich, ok. 10–30° w przegubach fałdów aż do 70–85° na skrzydłach struktur. Wynikiem skomplikowanej tektoniki wysadu są kilkakrotne powtórzenia w profilach otworów wiertniczych poszczególnych wydzieleni litostra-

tygraficznych cechsztynu, w tym również utworów zubrowych, często w odwróconym następstwie stratygraficznym. W wymienionych 6 otworach badawczo-eksploatacyjnych stwierdzono duże podobieństwo w wykształceniu, składzie mineralnym i geochemicznym skał zubrowych należących do cyklotemów PZ3 i PZ4 cechsztynu (*op.cit.*).

Szczegółowe badania geochemiczne wykonano na próbkach pobranych z dwu profili zubrów:

- zuba brunatnego (Na3t) w otworze M-35 (fig. 13), w którym warstwy zuba o małym nachyleniu występują w normalnym następstwie stratygraficznym, oraz,
- zuba czerwonego/tzw. hematytowego (Na4t) w otworze M-29 (fig. 14), w którym poszczególne słabo (20–30°) nachylone warstwy występują w odwróconym następstwie stratygraficznym.

Utwory zuba brunatnego (Na3t) są wykształcone jako skały ilowo-solne o zmiennym udziale halitu w stosunku do pozostałych minerałów, głównie ilastych (chlorytu i illitu) oraz węglanów (głównie magnezytu), siarczanów (głównie anhydrytu) i kwarcu. W spągu utwory te graniczą z wydzieleniem młodszej soli potasowej (K3) w stropie zaś z ok. 0,5 m warstwą soli podścielającej (Na4a0) i kilkunastocentymetrową warstwą anhydrytu pegmatytowego (A4a), ponad którym zalega kilkudziesięciometrowej miąższości pokład najmłodszej soli kamiennej (Na4), tzw. soli różowej (fig. 13). Stropowa granica zuba brunatnego jest jednocześnie granicą cyklotemów PZ3 i PZ4.

W badanym profilu otworu M-35 (fig. 13) warstwy zuba brunatnego powtarzają się trzykrotnie, występując na głęb.: 1285–1314; 1419–1469 i 1679–1692 m (Wachowiak, 2016). W miarę kompletna i reprezentatywna dla tej części wysadu Mogilno wydaje się być sukcesja zuba brunatnego z głęboko-

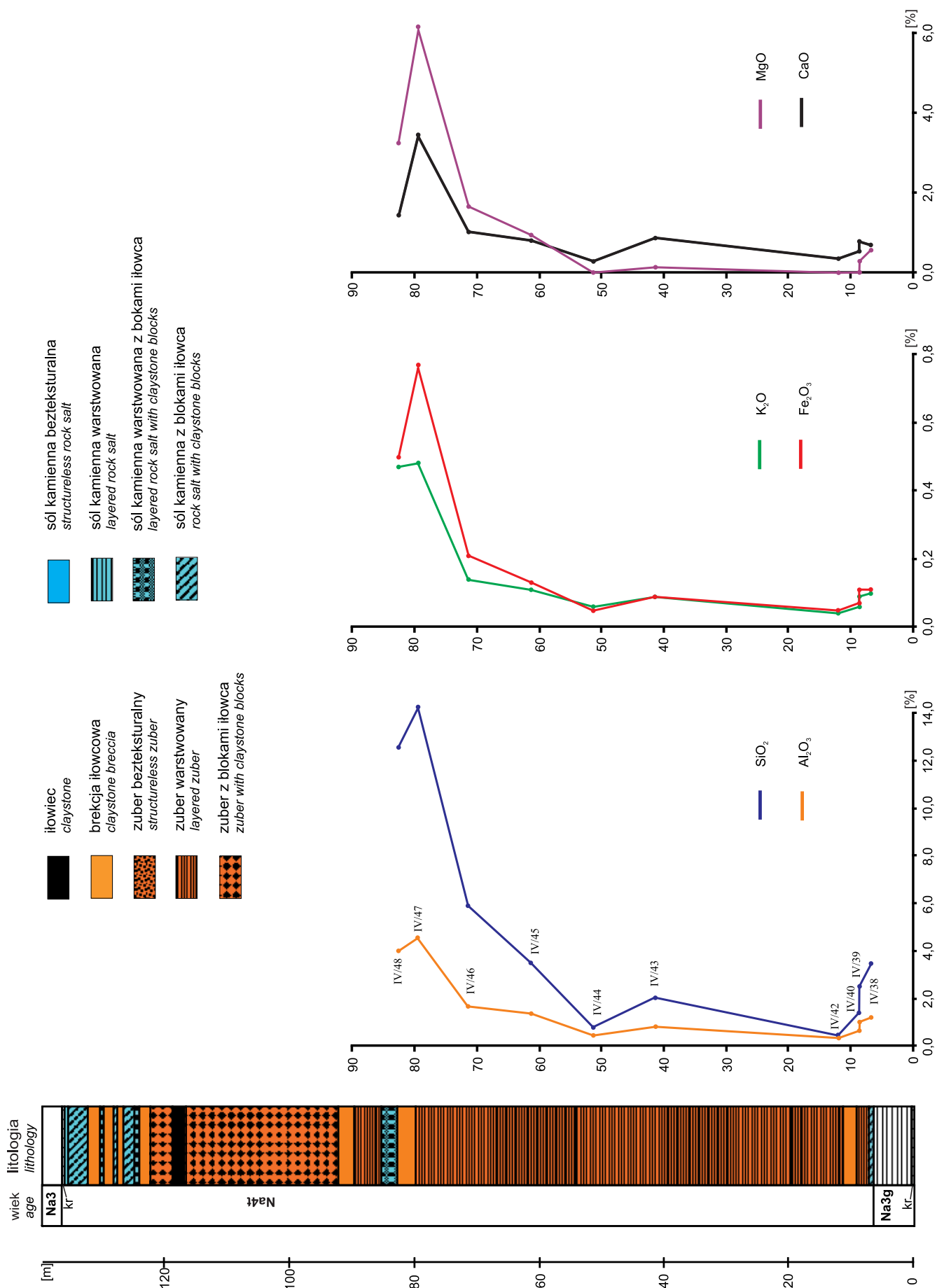


Fig. 10. Rozkład zawartości Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , K_2O , MgO i CaO w profilu utworów zuba czerwonego (Na4t) w kopalni soli Kłodawa (profil IV)

Wydzielenia litostratigraficzne górnego permu (cechsztyn): Na3 – młodsza sól kamienna, Na3g – młodsza sól kamienna górna, Na4t – zuber czerwony, kr – karnalit, IV/38 – numer próbki

Distribution of Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , K_2O , MgO and CaO in the Red Zuber (Na4t) unit in the Kłodawa salt mine (profile IV)

Upper Permian (Zechstein) lithostratigraphic units: Na3 – Younger Halite, Na3g – upper Younger Halite, Na4t – Red Zuber, kr – carnallite, IV/38 – sample number

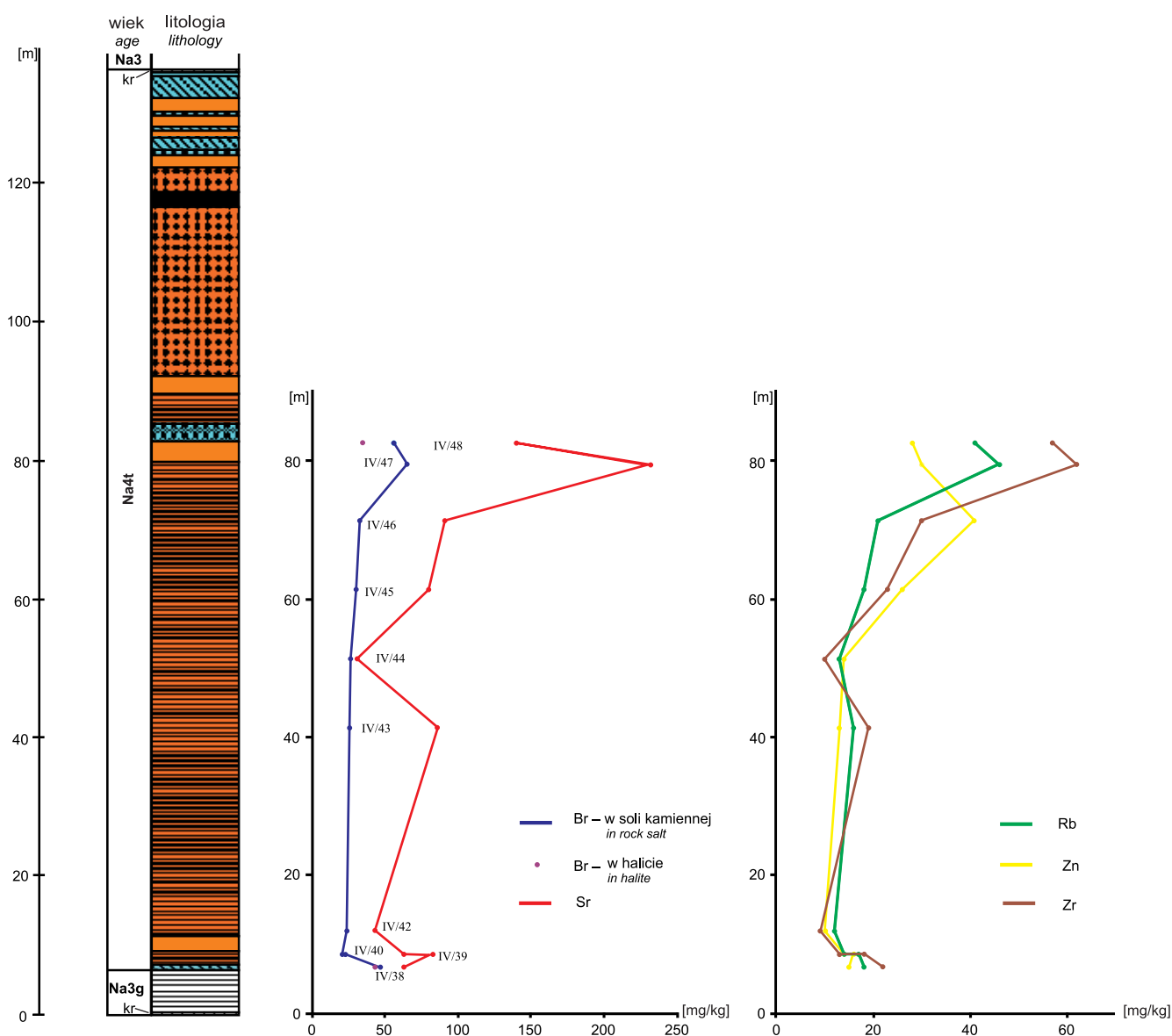


Fig. 11. Rozkład zawartości bromu, strontu, rubidu, cynku i cyrkonu w profilu utworów zuba czerwonego (Na4t) w kopalni soli Kłodawa (profil IV)

Objaśnienia jak na figurze 10

Distribution of bromine, strontium, rubidium, zinc and zirconium the Red Zuber (Na4t) units in the Kłodawa salt mine (profile IV)

For explanations see Figure 10

Zestawienie parametrów statystycznych zawartości składników chemicznych

Statistical parameters of chemical constituents in the Zechstein

Zubry cechsztynu Zechstein zubers	Parametry Parameters	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	As	Ba	Br	Br (w/in NaCl)	Ce	Cd
		[%]											[mg/kg]				
Zuber brunatny (Na3t) Brown Zuber profil/profile I	n	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	41	12	41	41
	a	<0,10	<0,05	0,02	<0,01	0,06	21,49	0,01	0,01	0,003	0,010	<3	<10	118	104	8	<5
	b	15,45	4,86	0,69	5,70	3,42	47,93	0,47	0,13	0,016	0,050	6	21	308	155	18	11
	c	3,13	1,21	0,11	1,18	1,03	40,03	0,09	0,03	0,006	0,018	<3	<10	154	134	12	8
	d	1,45	0,81	0,08	0,30	0,75	39,66	0,06	0,02	0,006	0,017	<3	<10	151	133	12	7
e	2,01	0,81	0,07	0,71	0,72	40,57	0,05	0,02	0,005	0,015	<3	<10	150	138	12	8	
Zuber brunatny (Na3t) Brown Zuber profil/profile II	n	16	16	16	16	16	16	16	16	16	16			16			
	a	0,64	<0,05	0,01	<0,01	0,23	8,02	0,01	<0,01	0,004	0,006			108			
	b	30,80	7,49	1,31	6,92	8,01	44,98	0,69	0,22	0,012	0,051			289			
	c	8,15	2,43	0,29	2,34	2,09	35,54	0,18	0,05	0,006	0,019			168			
	d	5,15	1,36	0,14	0,73	1,12	33,16	0,09	0,03	0,006	0,015			163			
e	5,52	1,82	0,13	1,72	0,76	39,46	0,08	0,03	0,005	0,013			160				
Zuber brunatny (Na3t) Brown Zuber profil/profile III	n	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	4	13	13
	a	<0,10	<0,05	0,02	<0,01	0,04	30,60	0,03	0,01	0,003	0,010	<3	<10	69	95	10	<5
	b	9,40	3,28	0,31	3,70	1,53	48,96	0,31	0,07	0,031	0,280	13	<10	193	174	17	11
	c	2,87	1,14	0,11	1,10	0,62	39,29	0,10	0,03	0,007	0,036	<3	<10	124	135	13	7
	d	1,27	0,60	0,08	0,28	0,45	38,95	0,08	0,02	0,006	0,019	<3	<10	119		12	6
e	1,61	0,73	0,07	0,45	0,49	38,65	0,06	0,02	0,005	0,014	<3	<10	113		12	6	
Zuber czerwony (Na4t) Red Zuber profil/profile III	n	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11	1	11	11
	a	0,18	0,32	0,04	<0,01	0,15	26,96	0,03	0,01	0,004	0,011	<3	<10	27	35	10	<5
	b	13,77	3,85	0,51	3,48	1,88	48,62	0,44	0,09	0,021	0,034	6	14	79		18	9
	c	5,40	1,86	0,22	1,42	0,71	38,16	0,19	0,04	0,012	0,022	<3	<10	48		13	6
	d	3,06	1,36	0,15	0,43	0,50	37,54	0,14	0,03	0,010	0,020	<3	<10	45		13	6
e	3,30	1,29	0,12	0,72	0,66	39,88	0,12	0,03	0,011	0,017	<3	<10	52		12	7	
Zuber czerwony- (Na4t) Red Zuber profil/profile IV	n	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	2	10	10
	a	0,45	0,34	0,05	<0,01	0,28	16,57	0,04	0,01	0,005	0,012	<3	<10	21	35	9	<5
	b	14,28	4,59	0,77	6,15	3,45	47,92	0,48	0,12	0,060	0,045	4	22	66	43	17	10
	c	4,69	1,61	0,21	1,30	1,03	40,44	0,16	0,04	0,018	0,021	<3	<10	35		12	7
	d	2,83	1,15	0,13	0,20	0,80	38,93	0,12	0,03	0,013	0,019	<3	<10	33		12	7
e	3,00	1,10	0,11	0,44	0,80	44,03	0,10	0,03	0,010	0,017	<3	<10	29		12	7	
Zuber brunatny Brown Zuber (Wachowiak, 1998)*	n			6	6			6		6				6			6
	a			0,51	0,61			0,07		0,002				140			0,44
	b			1,54	0,93			0,39		0,010				210			1,05
Zuber czerwony Red Zuber (Wachowiak, 1998)*	n			8	8			8		8		8		8			8
	a			0,04	0,04			0,02		0,001		0,01		60			0,45
	b			1,17	0,82			0,34		0,059		0,06		190			1,10
Zuber brunatny Brown Zuber (Ślizowski i in., 2000)*	n	4	4	4	4	4	4	4		4		4		4			4
	a	5,20	4,12	0,57	0,33	1,25	49,18	0,08		0,005		<1		120			1
	b	12,20	8,55	1,72	0,81	2,50	59,36	0,13		0,010		<1		175			1
Zuber czerwony Red Zuber (Ślizowski i in., 2000)*	n	4	4	4	4	4	4	4		4		4		4			4
	a	5,59	3,40	0,86	0,61	1,37	50,88	0,09		0,005		<1		80			1
	b	11,50	7,35	1,72	0,98	2,70	59,36	0,16		0,009		<1		150			1

* SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, Na₂O, K₂O, MnO – wartości obliczone w oparciu o zawartość / calculated from Si, Al, Fe, Mg, Na, K and Mn content

n – liczba próbek / number of samples; a – minimum; b – maximum; c – średnia arytmetyczna/arithmetical mean; d – średnia geometryczna / geometric mean; e – mediana / median

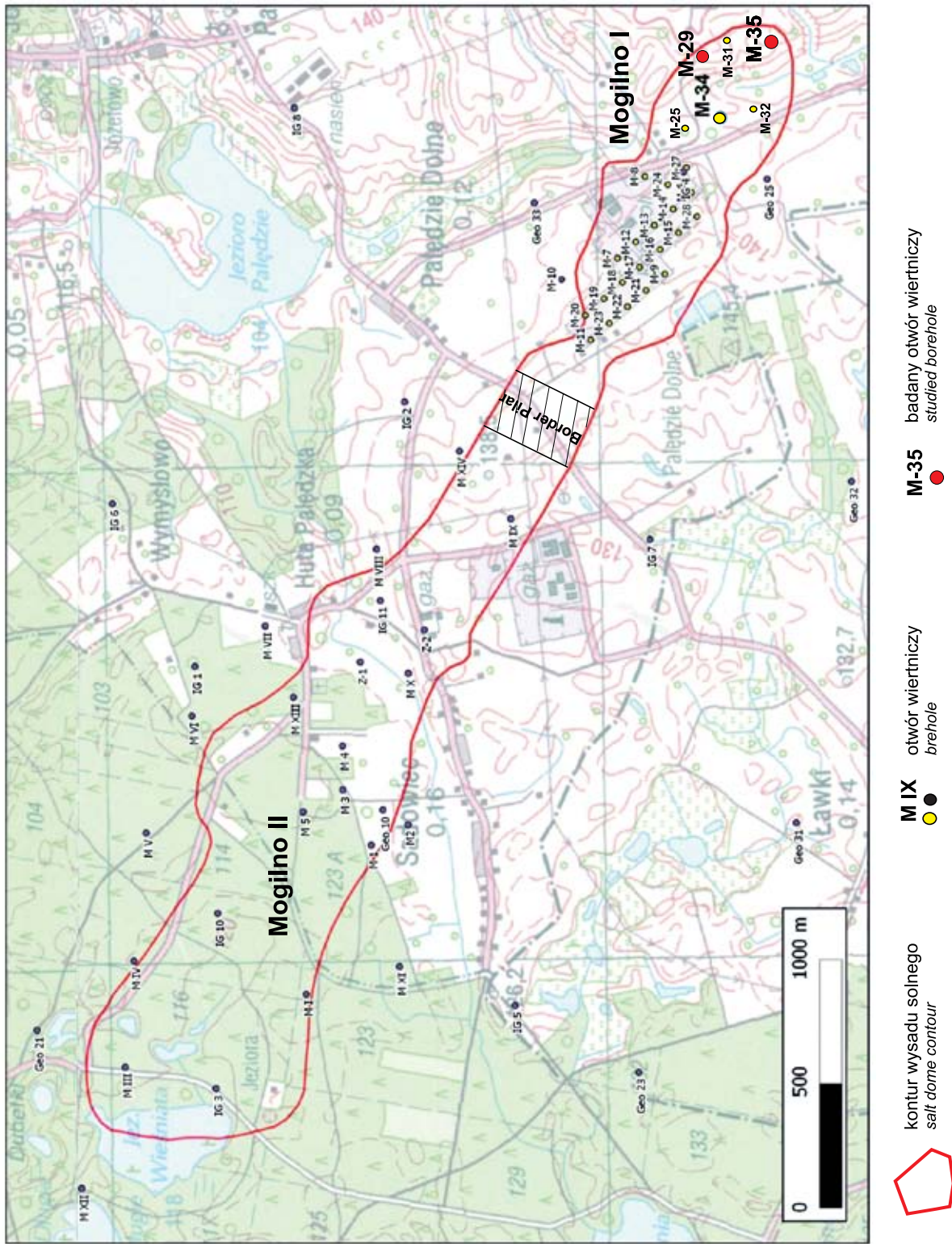


Fig. 12. Lokalizacja przebadanych otworów wiertniczych M-29 i M-35 na terenie wysadu solnego Mogilno (kontur wysadu wg Biernat i in., 2007; Wichowskiej, 2013)

Location of the M-29 and M-35 boreholes in the area of the Mogilno salt dome (salt dome contour after Biernat *et al.*, 2007; Wichowska, 2013)

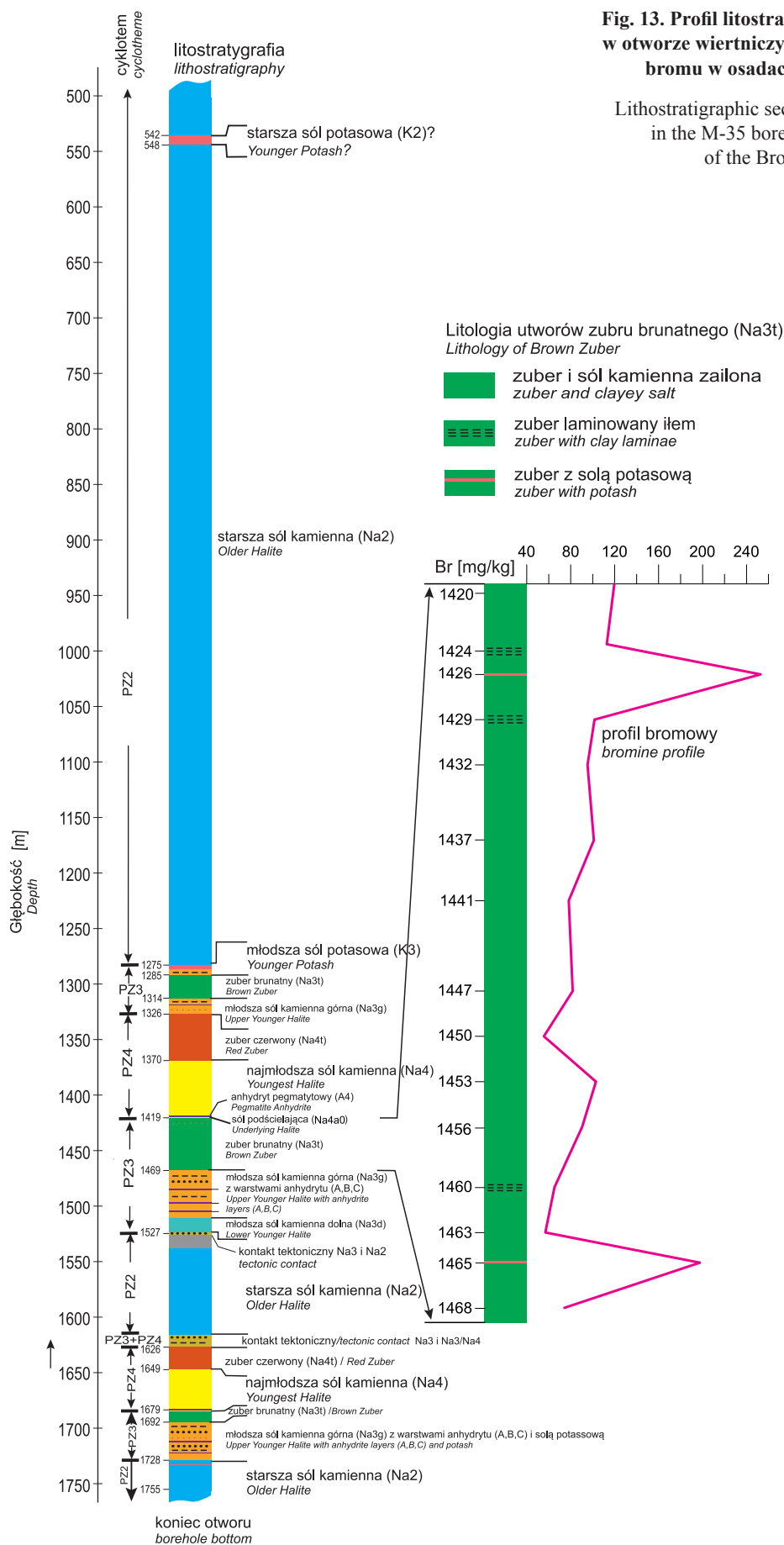
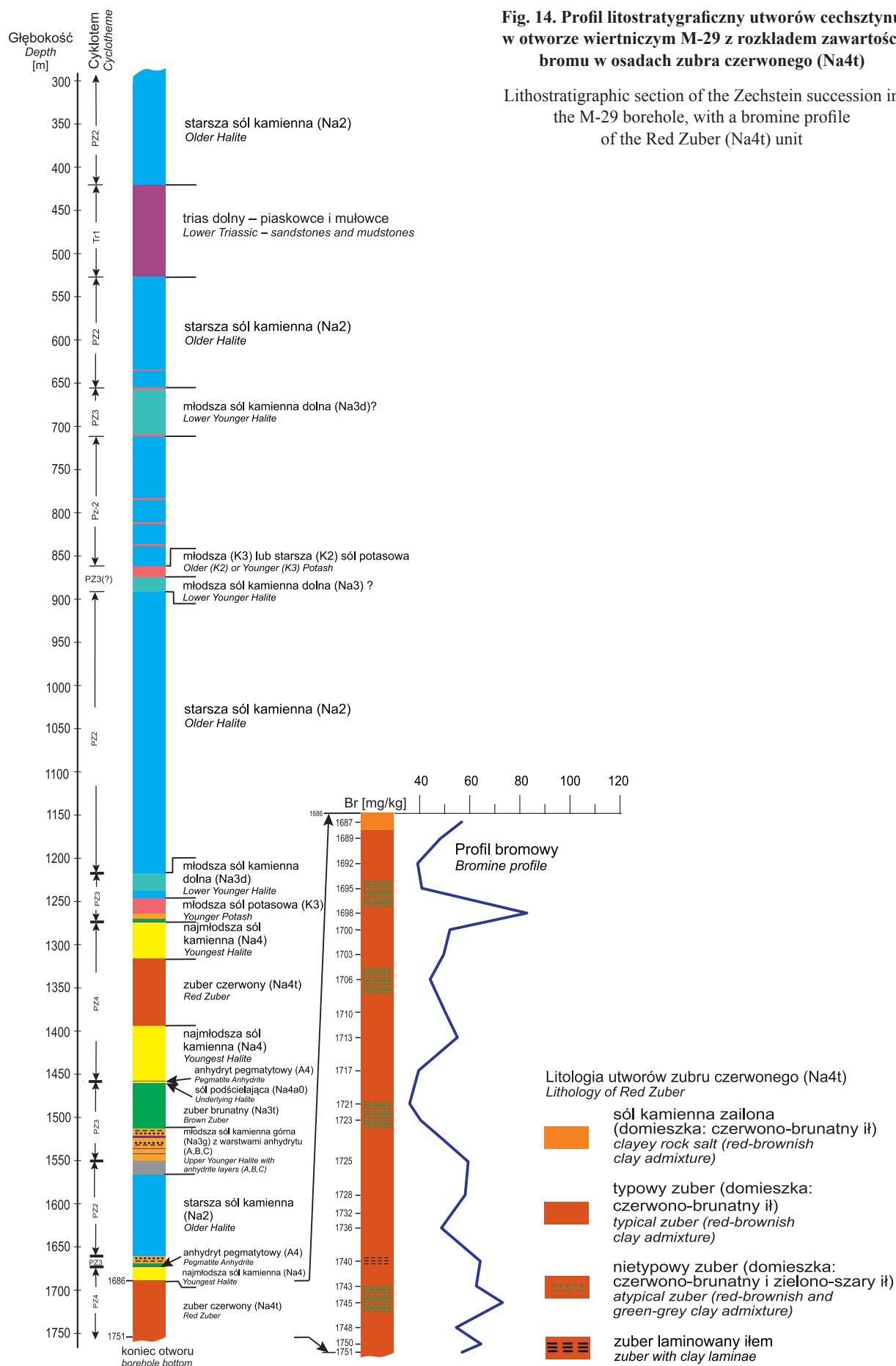


Fig. 13. Profil litostratygraficzny utworów cechsztyń w otworze wiertniczym M-35 z rozkładem zawartości bromu w osadach zubra brunatnego (Na3t)

Lithostratigraphic section of the Zechstein succession in the M-35 borehole, with a bromine profile of the Brown Zuber (Na3t) unit



ści 1419–1469 m. Charakterystyczne jest szarozielone zabarwienie substancji ilastej, odróżniające je od skał zuba czerwonego (hematytowego) o czerwono-brunatnym zabarwieniu iłu. Długość opróbowanego odcinka zuba brunatnego (Na3t) w rdzeniu wiertniczym wynosiła 50 m (miąższość pozorna), natomiast wyliczona miąższość rzeczywista to ok. 38,5 m. Utwory te są wykształcone jako zuber *s.s.*, miejscami laminowany iłem oraz jako sól kamienna zailona (fig. 13), z cienką kilkucentymetrową wkładką/żyłą wtórnej soli potasowej.

Na utwory zuba czerwonego (Na4t) w profilu otworu M-29 (fig. 14), podobnie jak zuba brunatnego, składa się zespół skał ilowo-solnych, zbudowanych głównie z halitu, minerałów detrytycznych (głównie illit, chloryt, kwarc), w różnym stopniu przeobrażonych oraz minerałów (głównie anhydryt, węglany, kwarc) pierwotnych bądź wtórnych. Generalnie charakterystyczną cechą tego wydzielenia jest czerwono-brunatne zabarwienie iłów, natomiast w wyższych (młodszych) partiach cyklotemu PZ4 występują nietypowe osady, w których ił szarozielony współwystępuje z iłem czerwono-brunatnym a niejednokrotnie nawet w całości go zastępuje. Wydzielenie zuba czerwonego graniczy w sągu z utworami najmłodszej soli kamiennej (Na4), o miąższości kilkudziesięciu metrów (fig. 14). Granica pomiędzy tymi wydzieleniami jest nieostra, tworzy ją kilkumetrowa warstwa soli ilastej o zawartości NaCl ok. 93–96%. Granica górna zuba czerwonego w wysadzie Mogilno nie została dotychczas rozpoznana z powodu tektonicznej redukcji stropowej części tej jednostki.

W profilu otworu M-29 (fig. 14) utwory zuba czerwonego występują na głęb. 1315–1395 oraz 1687–1751 m (Wachowiak, 2015). Bardziej kompletny profil utworów w pozycji odwróconej reprezentuje interwał 1687–1751 m, zaś wyższy interwał rejestruje przekrój struktury fałdowej (łuski) z przegubem w obrębie osadów zubrowych. Długość opróbowanego odcinka zuba czerwonego wyniosła 64 m, zaś miąższość rzeczywista, uwzględniająca upad warstw (ok. 40°), wynosi w tym interwale około 49 m. Brak stropu (koniec otworu) powoduje, że badana sukcesja jest niekompletna (fig. 14). Opróbowane utwory reprezentują miejscami zuber laminowany iłem określony jako nietypowy (fig. 14), gdyż zawiera domieszkę czerwono-brunatnego i zielonoszarego iłu.

Geochemiczna charakterystyka utworów zuba brunatnego i czerwonego w profilach otworów M-29 i M-35

Wyniki analiz chemicznych różnych typów skał zubrowych, występujących w profilach otworów M-29 i M-35 zestawiono w tabelach 16–19. Ze względu na bezpośrednią zależność składu chemicznego skał zubrowych od udziału w nich minerałów trudno rozpuszczalnych w wodzie, w każdej próbce podano zawartość reziduum pozostałego po odprowadzeniu minerałów rozpuszczalnych w wodzie (głównie halitu).

Zawartość pierwiastków głównych w procentach wagowych w obu jednostkach zubrowych w formie elementarnej i tlenkowej podano w tabelach 16 i 18. Oznaczoną ilość sodu przeliczono na zawartość halitu. Zawartość pierwiastków śladowych w mg/kg przestawiono w tabelach 17 i 19. Dla

obu reprezentatywnych profili zubrów: brunatnego (Na3t) i czerwonego (Na4t) sporządzono profile zmian zawartości bromu (fig. 13 i 14, tab. 20).

Zawartość sodu w badanych skałach waha się od ok. 14 do 38% (tab. 16 i 18), przy czym w skałach zaliczanych do zuba czerwonego (Na4t) udział sodu wykazuje mniejszą rozbieżność (23,2–37,7%) ze względu na mniejszą obecność skał silnie zailonych. Z niezrównoważonego bilansu jonowego (Na^+/Cl^-) wynika, że nieznaczna część sodu może być związana w innych minerałach. Na podstawie obliczonej zawartości chlorku sodu poszczególne próbki zostały określone jako sole zailone/ilaste bądź zubry *s.s.* (tabele 16–18).

Zawartość glinu w formie tlenkowej (Al_2O_3) w skałach zuba brunatnego waha się od 1,47 do 13,03% (tab. 16), a w zubrze czerwonym – od 1,30 do 10,71% (tab. 18), natomiast zawartość krzemu zmienia się odpowiednio od 1,62 do 39,8% i od 2,08 do 20,78%. Najwyższą zawartość obu pierwiastków stwierdzono w utworach o największym udziale nierozpuszczalnego reziduum, gdyż wchodzi one w skład przytransportowanego z ładunku materiału terygenicznego, zbudowanego głównie z glinokrzemianów i krzemianów (minerałów ilastych, mik, plagioklazów) oraz kwarcu.

Zawartość magnezu i wapnia jest także proporcjonalna do udziału nierozpuszczalnego reziduum i waha się – w przypadku magnezu – od 2,11 do 11,79% MgO w skałach zuba brunatnego (tab. 16) i od 1,41 do 7,10% w skałach zuba czerwonego (tab. 18), a w przypadku wapnia – odpowiednio od 0,95 do 2,50% i od 0,88 do 1,72% CaO. Magnez jest związany częściowo z węglanami (magnezytem i dolomitom), na co wskazuje podwyższona zawartość CO_2 oraz żelaza w próbkach wzbogaconych w magnez, a częściowo z minerałami ilastymi (Mg-chlorytem). Wapń jest głównie składnikiem siarczanów.

Zawartość żelaza w formie tlenkowej (Fe_2O_3) w utworach zuba brunatnego zawiera się w przedziale 0,27–2,66%, natomiast w skałach zuba czerwonego – od 0,97 do 3,34% (tab. 16 i 18). Największą zawartość stwierdzono w próbkach silnie ilastych (próbki M-35/1429 i M-29/1740). W badanych skałach pierwiastek ten występuje w kilku formach:

- tlenki i wodorotlenki żelaza w formie hematytu lub/i getytu, tworzących mikrokrystaliczne wrostki w czerwono-brązowych kryształach halitu oraz sylwinu i karnalitu. Kryształy te występują sporadycznie w epigenetycznych gniazdach i żyłkach w spągowej części zuba brunatnego (próbka M-35/1469);
- hematyt w postaci dużych (do 2 mm) idiomorficznie wykształconych kryształów o zabarwieniu fioletowo-czarnym, pojawiający się głównie w zubrze czerwonym;
- siarczki żelaza w postaci pirytu, rzadziej markasytu, występujące w formie idiomorficznie wykształconych kryształów głównie w zubrze brunatnym;
- węglany żelaza w postaci magnezytu żelazowego (breunneryt, metizyt), występującego w formie idiomorficznie wykształconych kryształów;
- domieszki/podstawienia w minerałach ilastych.

Skład chemiczny próbek skał z zubra
Chemical composition of rock samples from the Brown

Próbka: otwór wiertniczy/głębokość Sample: borehole/depth [m]	Litologia Lithology	Al	K	Ca	Fe	Mg	Na	SO ₄
M-35/1420	sól zailona clayey salt	0,95	0,41	0,87	0,28	1,48	35,06	1,86
M-35/1424	zuber	2,75	0,31	1,25	0,19	1,91	31,12	2,68
M-35/1429	zuber	6,90	0,76	1,79	1,86	7,11	13,67	3,95
M-35/1447	zuber	1,37	0,33	1,18	0,47	2,09	33,61	2,59
M-35/1453	zuber	4,31	0,97	1,35	1,75	6,42	18,21	2,96
M-35/1465	sól zailona clayey salt+K-Mg salts	1,01	4,98	1,22	0,42	2,98	30,87	2,28
M-35/1469	sól zailona clayey salt	0,78	0,26	0,68	0,23	1,27	36,85	1,41
Parametry statystyczne Statistical parameters	minimum	0,78	0,26	0,68	0,19	1,27	13,67	1,41
	maximum	6,90	4,98	1,79	1,86	7,11	36,85	3,95
	średnia arytmetyczna arithmetic mean	2,58	1,15	1,19	0,74	3,32	28,48	2,53
	średnia geometryczna geometric mean	1,88	0,63	1,14	0,50	2,69	26,97	2,42
	mediana median	1,37	0,41	1,22	0,42	2,09	31,12	2,59

Zawartość pierwiastków śladowych w próbkach skał
Trace elements in the Brown Zuber (Na3t)

Próbka: otwór wiertniczy/ głębokość Sample: borehole/ depth [m]	Litologia Lithology	As	Ba	Cr	Cs	Cu	Li	Mn	Ni	Rb	Sr	Ti	V	Zn	Ag	Be
		[mg/kg]														
M-35/1420	sól zailona clayey salt	1,2	19,5	17,3	9,2	1,5	24,4	83,2	11,2	17,3	100,8	32,6	33,2	17,1	1,4	0,10
M-35/1424	zuber	3,1	7,7	9,0	0,4	0,8	65,9	37,3	3,9	10,1	75,8	12,3	17,1	5,4	0,5	0,06
M-35/1429	zuber	1,3	45,0	53,5	3,4	0,7	146,6	103,0	23,9	31,7	96,6	56,2	65,6	23,5	1,7	0,53
M-35/1447	zuber	0,5	16,1	10,2	0,6	2,3	40,1	33,7	6,0	6,0	98,5	22,8	5,7	5,9	0,9	0,05
M-35/1453	zuber	1,1	69,9	55,7	3,1	1,0	193,1	116,4	24,3	31,4	115,8	64,8	29,2	29,4	2,2	0,34
M-35/1465	sól zailona clayey salt+K-Mg salts	0,9	16,3	6,2	8,1	4,9	28,6	19,3	4,2	15,7	140,5	12,3	13,2	5,4	2,3	0,09
M-35/1469	sól zailona clayey salt	2,5	14,1	4,8	0,9	1,3	35,6	23,6	7,9	16,9	111,9	15,6	8,7	9,1	0,7	0,09
Parametry statystyczne Statistical parameters	minimum	0,5	7,7	4,8	0,4	0,7	24,4	19,3	3,9	6,0	75,8	12,3	5,7	5,4	0,5	0,05
	maximum	3,1	69,9	55,7	9,2	4,9	193,1	116,4	24,3	31,7	140,5	64,8	65,6	29,4	2,3	0,53
	średnia arytmetyczna arithmetic mean	1,5	26,9	22,4	3,7	1,8	76,3	59,5	11,6	18,5	105,7	30,9	24,7	13,7	1,4	0,18
	średnia geometryczna geometric mean	1,3	20,9	14,6	2,1	1,4	56,6	47,8	9,1	16,1	104,1	25,2	18,4	10,9	1,2	0,12
	mediana median	1,2	16,3	10,2	3,1	1,3	40,1	37,3	7,9	16,9	100,8	22,8	17,1	9,1	1,4	0,09

* w obliczeniach statystycznych przyjęto wartość połowy granicy oznaczalności / for statistical calculations the content equal to the half of detection limit were assumed

Tabela 16

brunatnego (Na3t) z wysadu solnego Mogilno

Zuber (Na3t) unit in the Mogilno salt dome

Cl	CO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	SO ₃	NaCl*	Nierozpuszczalne reziduum Water insoluble residue
[%]											
54,82	1,23	3,05	1,79	0,49	1,22	0,40	2,45	47,26	1,55	89,10	8,9
46,87	2,41	9,54	5,19	0,37	1,75	0,27	3,17	41,95	2,23	79,00	23,8
20,14	5,70	39,80	13,03	0,92	2,50	2,66	11,79	18,43	3,29	34,70	67,3
51,78	2,45	4,20	2,59	0,40	1,65	0,67	3,47	45,31	2,16	85,40	15,5
27,98	5,78	29,30	8,14	1,17	1,89	2,50	10,64	24,55	2,47	46,30	54,3
55,15	1,18	1,87	1,91	5,76	1,71	0,60	6,60	37,57	2,07	89,91**	9,5
56,45	1,36	1,62	1,47	0,31	0,95	0,33	2,11	49,67	1,17	95,50	6,3
20,14	1,18	1,62	1,47	0,31	0,95	0,27	2,11	18,43	1,17	34,70	6,3
56,45	5,78	39,80	13,03	5,76	2,50	2,66	11,79	49,67	3,29	95,50	67,3
44,74	2,87	12,77	4,88	1,35	1,67	1,06	5,75	37,82	2,13	71,67	26,5
42,07	2,34	6,38	3,56	0,76	1,60	0,72	4,65	35,83	2,04	67,22	18,4
51,78	2,41	4,20	2,59	0,49	1,71	0,60	3,47	41,95	2,16	82,20	15,5

Tabela 17

z zuba brunatnego (Na3t) z wysadu solnego Mogilno

samples from the Mogilno salt dome

Bi	Br	Cd	Co	Ga	Hg*	I	Mo	Pb	Sb	Se	Sn	Te*	Tl	U	W	Y	Zr	Nierozpuszczalne reziduum Water insoluble residue
[mg/kg]																		[%]
0,9	119,7	0,003	1,15	4,23	<0,01	10,10	0,60	0,87	0,01	1,60	0,40	0,2	0,011	0,200	1,25	1,76	1,10	8,9
3,3	112,8	0,005	0,35	0,94	0,05	1,41	0,23	0,45	0,01	1,41	0,29	<0,1	0,036	0,050	0,45	1,27	0,65	23,8
1,8	101,7	0,025	4,66	8,13	0,06	7,89	0,62	1,41	0,06	0,79	0,90	0,3	0,105	0,189	2,76	2,08	1,42	67,3
0,7	81,8	0,005	1,76	0,94	<0,01	6,30	0,54	0,18	0,03	0,63	0,20	<0,1	0,033	0,208	0,71	0,67	0,67	15,5
0,4	103,0	0,025	2,12	6,60	<0,01	8,48	0,25	1,15	0,02	0,61	0,56	0,4	0,100	0,512	0,77	2,23	2,05	54,3
0,2	197,5	0,022	0,45	0,21	0,02	9,60	0,50	0,98	0,04	0,90	0,15	<0,1	0,039	0,430	0,85	0,33	0,95	9,5
0,8	74,2	0,008	2,24	1,76	0,04	5,04	0,15	0,38	0,01	1,26	0,28	<0,1	0,032	0,201	0,38	1,36	0,82	6,3
0,2	74,2	0,003	0,35	0,21	<0,01	1,41	0,15	0,18	0,01	0,61	0,15	<0,1	0,011	0,050	0,38	0,33	0,65	6,3
3,3	197,5	0,025	4,66	8,13	0,06	10,10	0,62	1,41	0,06	1,60	0,90	0,4	0,105	0,512	2,76	2,23	2,05	67,3
1,1	113,0	0,014	1,82	3,26	0,03	6,97	0,41	0,77	0,02	1,03	0,40	0,1	0,051	0,256	1,02	1,39	1,10	26,5
0,8	107,8	0,010	1,32	1,85	0,02	6,03	0,36	0,64	0,02	0,96	0,34	0,1	0,040	0,209	0,83	1,18	1,01	18,4
0,8	103,0	0,008	1,76	1,76	0,02	7,89	0,50	0,87	0,02	0,90	0,29	<0,1	0,036	0,201	0,77	1,36	0,95	15,5

Skład chemiczny próbek skał z zubra
Chemical composition of rock samples from

Próbka: otwór wiertniczy/głębokość Sample: borehole/depth [m]	Litologia Lithology	Al [%]	K [%]	Ca [%]	Fe [%]	Mg [%]	Na [%]	SO ₄ [%]	Cl [%]
M-29/1687	sól zailona clayey salt	0,69	0,19	0,63	0,75	0,85	37,68	1,12	57,91
M-29/1689	sól zailona clayey salt	2,35	0,41	0,82	1,37	1,48	34,10	1,38	51,87
M-29/1721	sól zailona clayey salt	1,14	0,29	0,79	0,68	1,55	35,25	1,51	54,03
M-29/1740	zuber	5,67	0,62	1,23	2,34	4,28	23,21	2,34	34,83
M-29/1751	sól zailona clayey salt	1,08	0,38	0,93	1,19	1,23	36,32	1,79	55,21
Parametry statystyczne Statistical parameters	minimum	0,69	0,19	0,63	0,68	0,85	23,21	1,12	34,83
	maximum	5,67	0,62	1,23	2,34	4,28	37,68	2,34	57,91
	średnia arytm. arithmetic mean	2,19	0,38	0,88	1,27	1,88	33,31	1,63	50,77
	średnia geometryczna geometric mean	1,62	0,35	0,86	1,14	1,59	32,84	1,58	49,99
	mediana median	1,14	0,38	0,82	1,19	1,48	35,25	1,51	54,03

Obecność potasu w badanych próbkach jest stosunkowo niewielka. Podobnie jak w przypadku glinu, krzemu, wapnia i magnezu wyższymi zawartościami tego pierwiastka charakteryzują się próbki bogate w reziduum: np. 0,97% (próbka M-35/1453) i 0,76% (próbka M-35/1429; [tab. 16](#)). W spągowych partiach utworów zubra brunatnego trafiają się domieszki epigenetycznych soli potasowych (karnalitu lub/ i sylwinu). W próbkach pobranych z takich partii zawartość potasu wzrasta do kilku a nawet kilkunastu procent np. 4,78% (próbka M-35/1465; [tab. 16](#)).

Pozostałe pierwiastki, oznaczone w opisywanych skałach zubrowych, podzielono na 4 grupy pod względem zawartości:

1. udział <3 ppm, pierwiastki: As, Ag, Be, Bi, Cd, Hg, Mo, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Tl, U, W, Y, Zr;
2. udział 3–10 ppm, pierwiastki: Cs, Cu, Ga, J;
3. udział 10–100 ppm, pierwiastki: Ba, Cr, Ni, Rb, Ti, V, Zn;
4. udział > 100 ppm, pierwiastki: Li, Mn, Sr, Br.

Powyższe zestawienie wskazuje, że udział większości tych pierwiastków jest śladowy i dla większości z nich proporcjonalny do zawartości minerałów trudno rozpuszczalnych w wodzie, reprezentujących głównie materiał terygeniczny. Nieliczne pierwiastki np. Br, Rb, Cs, Sr, Ba występują też w minerałach ewaporatowych.

Spośród oznaczonych pierwiastków śladowych tylko cztery: Li, Mn, Sr i Br cechuje większy udział (>100 ppm) w badanych utworach. Zawartość pozostałych pierwiastków jest minimalna i dlatego pominięto je w dalszych rozważaniach.

Zawartość litu waha się od 24,4 do 193,1 ppm w skałach zubra brunatnego ([tab. 18](#)) oraz od 31,4 do 105,1 ppm w utworach zubra czerwonego ([tab. 20](#)). Najmniej litu stwierdzono w skałach o niewielkiej zawartości części nierozpuszczalnych (tzw. sole zailone/ilaste), występujących

w spągowej części profili zubra brunatnego i czerwonego. Największe koncentracje litu oznaczono w przeławiczeniach skał zubrowych o dużej zawartości ilu, np. 193,1 ppm w próbce M-35/1453 zawierającej 54,3% oraz 146,6 ppm litu w próbce M-35/1429 z 67,3% reziduum ([tab. 17](#)). Zestawienia udziału litu i reziduum ([tab. 18](#) i [20](#)) wskazują, że w skałach zubrowych pierwiastek ten koncentruje się głównie w materiale nierozpuszczalnym w wodzie, przede wszystkim w minerałach ilastych, posiadających własności adsorpcyjne. Lit jest tu głównie pierwiastkiem związanym z materiałem terygenicznym i tylko jego nieznaczna ilość może pochodzić z ewaporacji wody morskiej.

Rozkład zawartości manganu wykazuje podobne tendencje do litu. W osadach zubra brunatnego jego udział waha się od 23,6 w soli ilastej do 116,4 mg/kg w zubrze *s.s.* ([tab. 18](#)). Najmniej manganu stwierdzono w próbce M-35/1465 zawierającej sole potasowe. W utworach zubra czerwonego rozkład zawartości manganu jest podobny, odpowiednio od 25,9 do 112,3 mg/kg ([tab. 20](#)). Nie ma zatem znaczących rozbieżności w koncentracji tego pierwiastka w obu jednostkach zubrowych. Mangan, podobnie jak inne metale, został dostarczony do zbiornika sedymentacyjnego jako składnik materiału terygenicznego.

Zawartość strontu w badanych skałach zubrowych waha się od 75,8 do 140,5 mg/kg w utworach reprezentujących zuber brunatny ([tab. 18](#)) i od 44,2 do 102,7 mg/kg w utworach zubra czerwonego ([tab. 20](#)). Jego obecność w osadach zubrowych jest związana głównie z sedymentacją chemiczną minerałów wapnia, występuje wyraźne podobieństwo rozkładu stężeń Sr i Ba do zmian zawartości CaO. Ze względu na słabą rozpuszczalność w wodzie siarczanów wapnia zawartość strontu, podobnie jak wapnia i baru, w niektórych próbkach jest proporcjonalna do ilości reziduum. Nie jest natomiast ona proporcjonalna do zawartości Al₂O₃, będącego składnikiem terygenicznym minerałów ilastych.

Tabela 18

czerwonego (Na4t) z wysadu solnego Mogilno

the Red Zuber (Na4t) unit in the Mogilno salt dome

CO ₂ [%]	SiO ₂ [%]	Al ₂ O ₃ [%]	K ₂ O [%]	CaO [%]	Fe ₂ O ₃ [%]	MgO [%]	Na ₂ O [%]	SO ₃ [%]	NaCl* [%]	Nierozpuszczalne reziduum Water insoluble residue
0,88	2,08	1,30	0,23	0,88	1,07	1,41	50,79	0,93	95,70	5,2
1,79	6,05	4,44	0,49	1,15	1,96	2,45	45,97	1,15	86,60	15,7
1,89	3,54	2,15	0,35	1,11	0,97	2,58	47,52	1,26	89,50	10,6
6,12	20,78	10,71	0,75	1,72	3,34	7,10	31,29	1,95	58,90	42,7
1,28	2,89	2,04	0,46	1,30	1,70	2,04	48,96	1,49	92,30	7,8
0,88	2,08	1,30	0,23	0,88	0,97	1,41	31,29	0,93	58,90	5,2
6,12	20,78	10,71	0,75	1,72	3,34	7,10	50,79	1,95	95,70	42,7
2,39	7,07	4,13	0,46	1,23	1,81	3,12	44,90	1,36	84,60	16,4
1,88	4,85	3,07	0,42	1,20	1,63	2,64	44,26	1,32	83,39	12,4
1,79	3,54	2,15	0,46	1,15	1,70	2,45	47,52	1,26	89,50	10,6

Zawartość bromu w skałach zuba brunatnego w otworze M-35 zawiera się w granicach od 48,8 do 252,8 mg/kg (tab. 20, fig. 13), przy czym największe koncentracje: 252,8 mg/kg w próbce M-35/1426 i 197,5 mg/kg w próbce M-35/1465, są związane z epigenetycznymi wkładkami chlorkowych minerałów potasowych (karnalitu lub/i sylwini). Wartości te nie mogą być zatem traktowane jako wskaźniki koncentracji bromu w pierwotnych solankach podczas sedimentacji osadów zubrowych i zostały pominięte przy obliczaniu wartości statystycznych (tab. 21).

Średnia arytmetyczna zawartości bromu wynosi 82,4 mg/kg, mediana zaś – 81,8 mg/kg. W profilu zuba brunatnego (fig. 13) widoczny jest wzrost koncentracji bromu w kierunku stropu. Średnia zawartość bromu w 10 próbkach z dolnej części profilu wynosi 68,8 mg/kg, natomiast w 9 próbkach z części górnej – 97,5 mg/kg.

Podobną zmienność koncentracji zaobserwowano w skałach zuba brunatnego w pozostałych zbadanych otworach wysadu Mogilno (Wachowiak, Pitera, 2013; Biernat i in., 2014a, b, 2015; Wichowska i in., 2014, 2015). W 124 próbkach pobranych z 6 otworów (M-25, M-29, M-31, M-32, M-34 i M-35) średnia zawartość bromu wyniosła 86,5 mg/kg, mediana zaś – 80,7 mg/kg.

Zawartość bromu w skałach zuba czerwonego w otworze M-29 oscyluje w granicach od 36,0 do 82,8 mg/kg (tab. 20, fig. 14). Średnia arytmetyczna dla 23 próbek wynosi 53,3 mg/kg, mediana – 52,1 mg/kg (tab. 21). W tym wydzieleniu brak wyraźnej zależności zmian zawartości bromu od wieku osadów. W młodszej części profilu, (na głęb. 1725–1751 m) średnia zawartość bromu wyniosła 59 mg/kg, natomiast w części starszej (interwał 1687–1713 m) średni udział bromu to 51,9 mg/kg.

Zawartość bromu w wydzieleniu zuba czerwonego, zarejestrowana w 118 próbkach z 6 wcześniej wymienionych otwo-

rów (*op.cit.*) zmienia się od 28 do 89,5 mg/kg, średnia wartość to 52,6 mg/kg. Wartości te są zbliżone do danych uzyskanych dla wytypowanego profilu otworu wiertniczego M-29.

Utwory zubrowe w otworach wiertniczych

Analizie składu chemicznego poddano próbki skał z wydzieleni zuba brunatnego, przewierconych w 7 otworach wiertniczych z obszaru Niżu Polskiego, wykonanych poza wysadami solnymi

Stratygrafia i wykształcenie

Opróbowaniu geochemicznemu poddano zachowane wycinki rdzeni wiertniczych, których litologia pozwalała je zaklasyfikować jako sole zailone względnie zuby. Skały te były przypisane określonym wydzieleniom litostratygraficznym np. formacja Piławy, ogniwa Wałcza czy Nakła (tab. 23) bądź stanowiły wystąpienia skał zubrowych w obrębie utworów solnych poszczególnych subcyklotemów cyklu PZ4 cechsztynu (tab. 22 i 23).

Charakterystyka geochemiczna

W 5 próbkach z dwu otworów: Budziszewice IG-1 i Zartowo-1 oznaczono koncentracje pierwiastków głównych i niektórych pierwiastków śladowych (tab. 22). W próbkach reprezentujących uznane za zuby utwory subcyklotemów PZ4c–PZ4d w otworze Budziszewice IG-1 zawartość składników związanych z materiałem detrytycznym: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO i K₂O jest bardzo niska, wskazując na jego niewielką domieszkę w próbkach. Analiza składu mineralnego reziduum w próbce Bu-1/19 wykazała obecność anhidrytu, kwarcu, magnezytu, dolomitu, a we frakcji ilastej

Zawartość pierwiastków śladowych w próbkach skal

Trace elements in the Red Zuber (Na4t)

Próbka: otwór wiertniczy/głębokość Sample: borehole/depth [m]	Litologia Lithology	As	Ba	Cr	Cs	Cu	Li	Mn	Ni	Rb	Sr	Ti	V	Zn	Ag	Be
		[mg/kg]														
M-29/1687	sól zailona clayey salt	0,3	12,6	8,4	0,3	0,6	53,8	25,9	4,3	13,4	72,6	25,3	9,9	5,9	0,1	0,05
M-29/1689	sól zailona clayey salt	0,9	18,3	25,8	1,3	2,4	97,2	93,3	20,3	15,3	66,3	34,1	18,2	10,3	0,6	0,03
M-29/1721	sól zailona clayey salt	0,2	13,4	14,4	0,7	1,4	29,0	76,2	8,3	19,0	44,2	30,1	11,3	9,3	0,4	0,05
M-29/1740	zuber	1,9	52,1	32,1	2,1	5,2	105,1	112,3	22,1	25,9	88,3	49,8	22,3	12,8	1,2	0,30
M-29/1751	sól zailona clayey salt	0,6	18,3	7,4	3,4	2,9	31,4	27,2	6,3	18,3	102,7	13,5	11,9	7,3	0,9	0,09
Parametry statystyczne Statistical parameters	minimum	0,2	12,6	7,4	0,3	0,6	29,0	25,9	4,3	13,4	44,2	13,5	9,9	5,9	0,1	0,03
	maximum	1,9	52,1	32,1	3,4	5,2	105,1	112,3	22,1	25,9	102,7	49,8	22,3	12,8	1,2	0,30
	średnia artymentyczna arithmetic mean	0,8	22,9	17,6	1,6	2,5	63,3	67,0	12,3	18,4	74,8	30,6	14,7	9,1	0,6	0,10
	średnia geometryczna geometric mean	0,6	19,7	14,9	1,2	2,0	54,9	56,2	10,0	17,9	72,0	28,1	14,0	8,8	0,5	0,07
	mediana median	0,6	18,3	14,4	1,3	2,4	53,8	76,2	8,3	18,3	72,6	30,1	11,9	9,3	0,6	0,05

– chlorytu i illitu (Czapowski i in., 2002). W próbce reprezentującej materiał rdzeniowy z otworu Zabartowo-1 (subcyklotem PZ4e) obserwuje się wyższą zawartość składników związanych prawdopodobnie z materiałem terygenicznym, węglanami i siarczanami oraz nieduży udział halitu (niska zawartość Na_2O – tab. 22).

Zawartość pierwiastków śladowych w materiale rdzeniowym z otworu Budziszewice jest generalnie niska (często poniżej granicy oznaczalności) i zazwyczaj mało zróżnicowana, co także świadczy o niewielkiej domieszce materiału terygenicznego w badanych utworach.

Wyniki oznaczeń zawartości bromu w próbkach skal zubrowych, pobranych z 7 otworów wiertniczych, zamieszczono w tabeli 23, parametry statystyczne tych wartości zaś – w tabeli 24.

Koncentracje bromu w badanych próbkach mieszczą się w szerokim przedziale wartości 0–107 mg/kg (tab. 22 i 23). W zestawieniu parametrów statystycznych uwidacznia się zależność pomiędzy zawartością bromu w solach a ich wiekiem (tab. 24). Średnie koncentracje bromu stopniowo maleją w coraz młodszych utworach. Średnia arytmetyczna zawartość bromu w próbkach reprezentujących subcyklotem PZ4b wynosi 58 mg/kg, a w utworach subcyklotemów PZ4c i PZ4d odpowiednio 36 mg/kg i 12 mg/kg. W utworach najmłodszych subcyklotemów PZ4e oraz w nierozdzielonych utworach subcyklotemów PZ4d-e i PZ4c-e zawartość bromu jest najniższa i waha się od 1 do 23 mg/kg, średnia zaś koncentracja bromu w osadach subcyklotemów PZ4d-e i PZ4c-e to 5 mg/kg.

Wśród próbek skal zubrowych subcyklotemu PZ4c tylko część soli cechuje zawartość bromu typowa dla chlorków pierwotnych powstałych w wyniku ewaporacji wody morskiej np. w materiale rdzeniowym z otworu Budziszewice IG-1 zmienia się ona od 94 ppm do 107 ppm (tab. 23). Dla większości próbek tego cyklotemu udział bromu jest niewielki (20–40 mg/kg, tab. 23), co sugeruje występowanie tu soli wtórnych. Takie koncentracje bromu są dość często spotykane w spągu chlorkowych serii solnych (Holser, 1966; Kühn, 1968; Tomassi-Morawiec i in., 2009). Powodem takiego zjawiska jest mechanizm osadzania chlorków. Na początku sedimentacji halitu, gdy stężenie oscyluje jeszcze wokół punktu nasycenia dla chlorku sodu, sole już wytrącone mogą ulec częściowemu rozpuszczeniu. Jeśli roztwór ulegnie nasyceniu częściowo wskutek rozpuszczenia soli pierwotnych, wytrącone z niego sole wtórne będą już miały znacznie mniej bromu (Wardlaw, Schwerdtner, 1966). Podobny efekt daje rozpuszczanie pierwotnych morskich chlorków przez wody słodkie (opadowe) i strącenie z utworzonych solanek nowych, wtórnych soli (Holser, 1979; Hardie, 1984). Takie procesy często odnotowywano na obszarach dawnych brzegowych panwi solnych (Eugster, Hardie, 1978; Hardie i in., 1978; Handford, 1982, 1990), zamienionych w okresowe śródlądowe jeziora solne typu playa wskutek wycofania się morza. Próbki o zawartości bromu 20–40 mg/kg mogą reprezentować sole będące mieszaniną soli pierwotnych o normalnych koncentracjach bromu i soli wtórnych,

Tabela 19

z zuba czerwonego (Na4t) z wysadu solnego Mogilno

samples from the Mogilno salt dome

Bi	Br	Cd*	Co	Ga	Hg*	I	Mo	Pb	Sb	Se	Sn	Te*	Tl*	U*	W	Y	Zr	Nierozpuszczalne reziduum Water insoluble residue
[mg/kg]																		[%]
0,1	56,8	<0,003	1,80	0,50	<0,01	3,90	0,10	0,20	0,01	1,10	0,09	<0,1	<0,002	<0,003	0,70	0,30	0,10	5,2
0,2	48,3	0,010	3,20	3,10	<0,01	6,00	0,90	0,40	0,01	0,70	0,50	0,1	<0,002	<0,003	2,20	1,60	1,30	15,7
0,1	36,0	0,012	2,11	1,59	<0,01	2,42	0,69	0,30	0,02	0,35	0,18	<0,1	0,044	0,118	1,11	0,67	0,34	10,6
1,1	64,2	<0,003	4,20	3,10	0,10	5,30	0,90	0,90	0,10	1,50	0,80	0,2	0,100	0,300	2,90	1,40	0,90	42,7
0,2	56,9	0,022	0,45	0,40	0,02	8,40	0,50	0,60	0,04	1,10	0,30	<0,1	0,039	<0,003	1,70	0,90	0,70	7,8
0,1	36,0	<0,003	0,45	0,40	<0,01	2,42	0,10	0,20	0,01	0,35	0,09	<0,1	<0,002	<0,003	0,70	0,30	0,10	5,2
1,1	64,2	0,022	4,20	3,10	0,10	8,40	0,90	0,90	0,10	1,50	0,80	0,2	0,100	0,300	2,90	1,60	1,30	42,7
0,3	52,4	0,010	2,35	1,74	0,03	5,20	0,62	0,48	0,03	0,95	0,37	<0,1	0,037	0,084	1,72	0,97	0,67	16,4
0,2	51,5	0,006	1,87	1,25	0,01	4,79	0,49	0,42	0,02	0,85	0,29	<0,1	0,011	0,010	1,53	0,84	0,49	12,4
0,2	56,8	0,010	2,11	1,59	<0,01	5,30	0,69	0,40	0,02	1,10	0,30	<0,1	0,039	<0,003	1,70	0,90	0,70	10,6

Tabela 20

Zawartość bromu u skałach zubrowych cechsztyń z wysadu solnego Mogilno (otwory wiertnicze M-35 i M-29)

Bromine content in the Zechstein zuber rocks from the Mogilno dome (M-35 and M-29 boreholes)

Zuber brunatny (Na3t) Brown Zuber		Zuber czerwony (Na4t) Red Zuber	
Symbol próbki/głębokość Sample No/Depth [m]	Br [mg/kg]	Symbol próbki/głębokość Sample No/Depth [m]	Br [mg/kg]
M-35/1420	119,7	M-29/1687	56,8
M-35/1422	100,5	M-29/1689	48,3
M-35/1424	112,8	M-29/1692	39,2
M-35/1426	252,8	M-29/1695	40,9
M-35/1429	101,7	M-29/1698	82,8
M-35/1432	95,3	M-29/1700	52,1
M-35/1435	87,1	M-29/1703	49,6
M-35/1437	101,1	M-29/1706	44,2
M-35/1439	81,3	M-29/1710	50,3
M-35/1441	78,2	M-29/1713	55,1
M-35/1444	60,2	M-29/1717	39,6
M-35/1447	81,8	M-29/1721	36,0
M-35/1450	55,6	M-29/1723	40,4
M-35/1453	103,0	M-29/1725	48,1
M-35/1456	90,4	M-29/1728	59,4
M-35/1458	48,8	M-29/1732	58,2
M-35/1460	65,3	M-29/1736	48,7
M-35/1463	56,9	M-29/1740	64,2
M-35/1465	197,5	M-29/1743	62,6
M-35/1467	52,2	M-29/1745	73,1
M-35/1469	74,2	M-29/1748	54,6
		M-29/1750	64,5
		M-29/1751	56,9

Tabela 21

Zestawienie parametrów statystycznych zawartości bromu u skałach zubrowych cechsztynu z wysadu solnego Mogilno

Statistical parameters of bromine content in zuber rocks from the Mogilno salt dome

Statistical Parameters	Zuber brunatny (Na3t) Brown Zuber (Otwór/Borehole M-35) Br [mg/kg]	Zuber czerwony (Na4t) Red Zuber (Otwór/Borehole M-29) Br [mg/kg]
liczba próbek number of samples	19	23
minimum	48,8	36,0
maximum	119,7	82,8
średnia artytmetyczna arithmetic mean	82,4	53,3
średnia geometryczna geometric mean	79,3	52,2
mediana median	81,8	52,1

powstałych w wyniku rozpuszczenia soli pierwotnych wodami morskimi i odparowania tak powstałych roztworów.

Skały solne należące do subcyklotemów PZ4d i PZ4e odznaczają się najniższymi koncentracjami bromu, zwykle nie przekraczającymi 40 mg/kg (tab. 22 i 23). Musiały zatem wytrącać się z solanek o bardzo niskich stężeniach, prawdopodobnie wtórnych, powstałych z rozpuszczenia soli pierwotnych. W przypadku zawartości bromu 0–10 mg/kg przypuszczalnie czynnikiem rozpuszczającym pierwotne sole chlorkowe były wody meteoryczne. Podsumowując, obserwacje zmian zawartości bromu wskazują, że w czasie depozycji utworów cyklotemu PZ4 macierzyste solanki badanych utworów chlorkowych stopniowo ewoluowały od pierwotnych solanek typowo morskich do solanek, w których coraz większy udział miały solanki wtórne. Pod koniec sedymentacji utworów chlorkowych tego cyklu czynnikiem ługującym były w znacznym stopniu wody meteoryczne. Podobnie interpretują wybrane profile solne utworów cyklotemu PZ4 Czapowski (1988, 1990) i Wagner (1987, 1994).

PORÓWNANIE SKŁADU CHEMICZNEGO CECHSZTYŃSKICH SKAŁ ZUBROWYCH WYDZIELEŃ ZUBRA BRUNATNEGO (NA3T) I ZUBRA CZERWONEGO (NA4T)

Wyniki oznaczeń zawartości trzech podstawowych składników skał zubrowych – chlorku sodu, siarczanu wapnia i części nierozpuszczalnych w wodzie – w 35 próbkach z utworów zuba brunatnego (Na3t) i zuba czerwonego (Na4t) w kopalni soli Kłodawa oraz w próbce z osadów zubrowych subcyklotemu PZ4d z otworu Budziszewice IG-1 zestawiono w tabeli 25, parametry statystyczne tych składników w tabeli 26. Odpowiednie dane dla skał z wysadu Mogilno znajdują się w tabelach 16 i 18. Znacznie większą liczbą oznaczeń dysponowano w przypadku osadów zubrowych cyklotemu PZ3.

Uzyskane wyniki oznaczeń wymienionych składników (tab. 25) wskazują, że 58% zbadanych próbek z wysadu kłodawskiego można zaliczyć do tzw. zubrów *s.s.*, zgodnie z przyjętą w petrologii klasyfikacją. Spośród 31 próbek reprezentujących cyklotem PZ3 14 próbek odpowiada składem nie zubrom *s.s.*, a soli zailonej lub tzw. soli kamiennej „czyste” (halityt), gdyż zawartość chlorku sodu jest w nich większa od 85%. Wśród 5 próbek utworów cyklotemu PZ4 cztery próbki odpowiadają składem zubrom *s.s.*

Z kolei spośród próbek pochodzących z wysadu solnego Mogilno zuby *s.s.* reprezentują cztery próbki na siedem w przypadku zuba brunatnego (Na3t) oraz jedna próbka z pięciu w przypadku skał zuba czerwonego (tab. 16 i 18). Pozostałe próbki reprezentują sole zailone.

W materiale skalnym, pochodzącym z wymienionych wydzieleń zubrowych cyklotemów PZ3 i PZ4 w wysadzie solnym Kłodawa oraz z otworów wiertniczych na Niżu Polskim, przedziały zawartości chlorku sodu oraz siarczanu wapnia w skałach są bardzo zbliżone (tab. 26): chlorek sodu – 29,94–95,25% (cyklotem PZ3) i 27,54–92,15% (cyklotem PZ4); siarczan wapnia – 0,82–3,82% (cyklotem PZ3) i 0,71–3,06% (cyklotem PZ4). Natomiast średnie koncentracje NaCl (79,33%) oraz siarczanu wapnia (2,65%) w skałach zubrowych *s.l.* cyklotemu PZ3 są wyższe w porównaniu ze skałami zubrowymi cyklotemu PZ4 (odpowiednio: 71,79 i 2,12%).

Skład chemiczny soli zailonych i zubrów subcyklotemów cyklotemu PZ4

Chemical composition of clayey salts and zuber of the PZ4

Otwór wiertniczy Borehole	Próbka Sample	Głęb. Depth [m]	Wiek Age	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	As	Ba	Br
				[%]											[mg/kg]	
Budziszewice IG-1	Bu-1/19	3676,50	PZ4d	1,42	0,02	0,62	0,08	0,007	<0,01	0,90	46,19	0,05	0,015	<3	<10	41
	Bu-1/16	3714,75	PZ4d													
	Bu-1/15	3745,50	PZ4c	<0,10	0,01	<0,05	0,02	0,004	<0,01	0,25	46,84	0,02	0,010	10	<10	98
	Bu-1/14	3746,90	PZ4c	1,35	0,02	0,48	0,07	0,006	<0,01	0,42	48,16	0,04	0,014	<3	<10	107
	Bu-1/13	3747,50	PZ4c	0,96	0,02	0,44	0,07	0,006	<0,01	0,56	45,77	0,04	0,013	<3	<10	106
Zabartowo-1	Zab-1/3	2514,30	PZ4e	14,21	0,15	3,29	1,06	0,022	2,03	17,67	21,40	0,63	0,031			23

Tabela 23

Zawartość bromu w solach zailonych i zubrach subcyklotemów cyklotemu PZ4 z przebadanych otworów wiertniczych na obszarze Niżu Polskiego

Bromine content in clayey salts and zuber of the PZ4 subcyklotems from boreholes studied in the Polish Lowland

Otwór wiertniczy Borehole	Sole zailone (i) z zubry (z) w wydzieleniu litostratygraficznym; inerwał głębokości rdzenia [m]; miąższość [m] Clayey salts (i) and zuber (z) within lithostratigraphic unit; core depth interval [m]; thickness (m)	Symbol próbki Sample	Głębokość Depth [m]	Br [mg/kg]
1	2	3	4	5
Budziszewice IG-1	PZ4d; 3676,0–3677,0 (z) 1,0 (?)	Bu-1/19	3676,50	41
	PZ4d; 3707,6–3708,0 (i) 0,4			
	PZ4c; 3714,7–3715,1 (i) 0,4	Bu-1/16	3714,75	94
	PZ4c; 3745,3–3748,0 (i) 2,7 (?)	Bu-1/15	3745,50	98
		Bu-1/14	3746,90	107
		Bu-1/13	3747,50	106
Bydgoszcz IG-1	PZ4d; 3609,75–3613,0 (z) 3,25	Byd-1/15	3609,86	9
		Byd-1/14	3611,50	6
	PZ4d; 3613,5–3614,3 (z) 0,8	Byd-1/12	3614,10	11
	PZ4d; 3615,0–3618,1 (i) 3,1 (?)	Byd-1/11	3615,10	5
		Byd-1/10	3616,10	5
		Byd-1/9	3616,90	10
Byd-1/8		3617,70	30	
Czaplinek IG-1	PZ4e; 2642,5–2642,9 (i) 0,4 (?)	(RW)Cz-1/1	2642,50	19
	PZ4c-e;FPi; 2653,8–2656,0 2,2 (?)	(RW)Cz-1/3	2655,50	4
	PZ4d; 2662,0–2667,4 (i) 5,4 (?)	(RW)Cz-1/4	2663,50	4
		(RW)Cz-1/7	2666,00	2
(RW)Cz-1/8		2667,00	3	
Czaplinek IG-2	PZ4c; 2193,2–2198,2 (i) 5,0 (?)	(RW)Cz-2/1	2194,10	14
		(RW)Cz-2/2	2195,10	40
		(RW)Cz-2/3	2196,10	12
		(RW)Cz-2/4	2196,50	9
		(RW)Cz-2/5	2197,00	8
		(RW)Cz-2/6	2197,50	9
		(RW)Cz-2/7	2198,00	11
	PZ4c; 2199,4–2202,1 (i) 2,7 (?)	(RW)Cz-2/8	2199,50	9
		(RW)Cz-2/9	2200,00	10
		(RW)Cz-2/10	2200,50	20
		(RW)Cz-2/11	2201,00	6
		(RW)Cz-2/12	2201,50	8
		(RW)Cz-2/13	2257,50	32
	PZ4c; 2257,0–2266,0 (i) 9,0 (?)	(RW)Cz-2/14	2258,00	22
		(RW)Cz-2/15	2258,50	30
		(RW)Cz-2/16	2259,00	36
		(RW)Cz-2/17	2259,50	28
		(RW)Cz-2/18	2260,00	21
		(RW)Cz-2/19	2260,30	31
		(RW)Cz-2/20	2260,60	27
		(RW)Cz-2/21	2261,00	35
		(RW)Cz-2/22	2261,50	36
		(RW)Cz-2/23	2262,00	27
		(RW)Cz-2/24	2262,50	30
		(RW)Cz-2/25	2263,00	42
		(RW)Cz-2/26	2263,50	37
		(RW)Cz-2/27	2264,00	33
		(RW)Cz-2/28	2265,00	84
		(RW)Cz-2/29	2266,00	84

Tabela 23 cd.

1	2	3	4	5
Piła IG-1	PZ4d; 3145,0 - 3149,0 (z) 4,0 (?)	(RW)Piła-1/1	3145,10	20
		Piła-1/27	3145,20	0
		(RW)Piła-1/2	3145,50	12
		(RW)Piła-1/3	3146,00	8
		(RW)Piła-1/4	3146,60	8
		(RW)Piła-1/5	3146,90	9
		Piła-1/26	3147,50	6
		(RW)Piła-1/6	3147,20	10
		(RW)Piła-1/7	3147,85	14
		(RW)Piła-1/8	3148,20	14
(RW)Piła-1/9	3148,95	12		
Wyrzysk IG-1	PZ4d-e; OW; 2320,4 - 2338,5 (z+i) 16,6 (?)	(RW)Wy-1/1	2320,40	5
		(RW)Wy-1/2	2321,00	4
		(RW)Wy-1/3	2322,00	1
		(RW)Wy-1/4	2323,00	4
		(RW)Wy-1/5	2324,00	4
		(RW)Wy-1/6	2325,00	<1
		(RW)Wy-1/7	2326,00	4
		(RW)Wy-1/8	2327,00	8
		(RW)Wy-1/9	2328,00	8
		(RW)Wy-1/10	2329,00	9
		(RW)Wy-1/11	2330,00	11
		(RW)Wy-1/12	2331,00	2
		(RW)Wy-1/13	2332,00	1
		(RW)Wy-1/14	2333,00	2
		(RW)Wy-1/15	2334,00	2
		(RW)Wy-1/16	2335,00	11
		(RW)Wy-1/17	2336,00	3
		(RW)Wy-1/18	2337,00	4
		(RW)Wy-1/19	2338,00	3
	PZ4b; OM; 2438,2 - 2456,0 (z+i) 17,8 (?)	(RW)Wy-1/20	2439,00	53
		(RW)Wy-1/21	2440,00	61
		(RW)Wy-1/22	2441,00	53
		(RW)Wy-1/23	2442,00	63
		(RW)Wy-1/24	2443,00	46
		(RW)Wy-1/25	2444,00	42
		(RW)Wy-1/26	2445,00	55
		(RW)Wy-1/27	2446,00	72
		(RW)Wy-1/28	2447,00	56
		(RW)Wy-1/29	2448,00	58
		(RW)Wy-1/30	2449,00	60
		(RW)Wy-1/31	2450,00	56
		(RW)Wy-1/32	2451,00	55
		(RW)Wy-1/33	2452,00	74
		(RW)Wy-1/34	2453,00	64
		(RW)Wy-1/35	2454,00	60
		(RW)Wy-1/36	2455,00	58
		(RW)Wy-1/37	2456,00	62
Zabartowo-1	PZ4e; ON; 2510,9 - 2511,9 (i) 1,0 (?)			
	PZ4e; ON; 2513,4 - 2515,0 (i) 1,6	Zab-1/3	2514,30	23
	PZ4e; ON; 2516,5 - 2517,0 (i) 0,5 (?)			

(?) fragmentaryczny rdzeń (>30%) i brak jego stropu lub spągu / core loss (>30%) and lack of top or bottom boundary; Wydzielenia litostratygraficzne / lithostratigraphic units (Wagner, Peryt, 1997): PZ4 – cyklotem cechsztynu / Zechstein cyclothem, PZ4e,d,e – sybcyklotemy cyklotemu PZ4 / subcyclothem of PZ4 cyclothem; Fpi – formacja Piławy / Piława Formation, ON – Nakło ogniwo / Member; OW – Walcz ogniwo / Member; RW – dane / data of R. Wagner

Tabela 24

Zestawienie parametrów statystycznych zawartości bromu w solach zailonych i zubrach (subcyklotemy cyklotemu PZ4) z przebadanych otworów wiertniczych na obszarze Niziu Polskiego

Statistical parameters of bromine content in clayey salts and zubers (PZ4 subcyclothem) from boreholes studied in the Polish Lowland

Cyklotem Cyclothem	Parametry statystyczne Statistical parameters	Br [mg/kg]
PZ4d-e + PZ4c-e	liczba próbek number of samples	20
	minimum	1
	maksimum	11
	średnia arytmetyczna arithmetic mean	5
	średnia geometryczna geometric mean	
	median mediane	4
PZ4e	liczba próbek number of samples	2
	minimum	19
	maksimum	23
PZ4d	liczba próbek number of samples	24
	minimum	0
	maksimum	41
	średnia arytmetyczna arithmetic mean	12
	średnia geometryczna geometric mean	
	median mediane	10
PZ4c	liczba próbek number of samples	33
	minimum	6
	maksimum	107
	średnia arytmetyczna arithmetic mean	36
	średnia geometryczna geometric mean	26
	median	30
PZ4b	liczba próbek number of samples	18
	minimum	42
	maksimum	74
	średnia arytmetyczna arithmetic mean	58
	średnia geometryczna geometric mean	58
	median mediane	58

się w znacznie węższym przedziale (Kłodawa: 21–79 mg/kg; Mogilno: 36–83 mg/kg) i wskazuje na niskie stężenia macierzystych solanek. Tylko połowa zbadanych próbek zuba czerwonego z wysadu kłodawskiego charakteryzuje się koncentracjami bromu właściwymi dla pierwotnych halitytów o morskiej genezie. Próbki o zawartości bromu <40 ppm (mg/kg) stanowią prawdopodobnie mieszaninę soli pierwotnych i soli wtórnych, tzn. powstałych z solanek pochodzących z rozpuszczenia wcześniej osadzonych chlorków o morskiej genezie. Oznacza to, że w okresie tworzenia się osadów zuba czerwonego do basenu sedimentacyjnego często docierały świeże dopływy wód, rozcieńczające macierzyste solanki i rozpuszczające wcześniej powstałe chlorki.

W przypadku wysadu Kłodawa częściowo przyczyną wyraźnie mniejszej zawartości bromu w skałach zuba czerwonego w porównaniu z utworami zuba brunatnego może być wzbogacenie skał zuba czerwonego w minerały nie zawierające w swym składzie tego pierwiastka (np. siarczany, kwarc, skalenie, minerały ciężkie). Podwyższona zawartość minerałów niechlorkowych powoduje, że oznaczona zawartość bromu w całej próbce jest zaniżona w stosunku do właściwej dla występujących w niej chlorków. Z kolei jedną z przyczyn wyraźnie podwyższonej zawartości bromu w niektórych próbkach zuba brunatnego (Na3t) jest obecność epigenetycznych minerałów chlorkowych soli potasowych (karnalitu lub sylwini). Są one produktem ługów solnych, uwalnianych z utworów młodszej soli potasowej (K3) podczas tektonicznych deformacji skał wysadu i infiltrujących wzdłuż dyslokacji i szczelin w sąsiadujące skały zuba brunatnego.

WNIOSKI

Przebadane skały zubrowe są reprezentowane przez dwa typy osadów: sole kamienne zailone i zubry *s.s.* (według klasyfikacji petrologicznej). Występują one zasadniczo w obrębie dwu najmłodszych cyklotemów cechsztynu w Polsce, gdzie wyróżniane są jako lokalne jednostki litostratygraficzne w randze formacji i ogniów. Do najlepiej zbadanych należą występujące w wysadach solnych Kłodawa i Mogilno skały zuba brunatnego (Na3t), związane z cyklotemem PZ3 i zuba czerwonego (Na4t) wyróżnione w cyklotemie PZ4. Uzupełniających informacji o ich wykształceniu i geochemii dostarczyły fragmentaryczne rdzenie z 7 otworów wiertniczych z obszaru Niziu Polskiego.

Ogólne wnioski płynące z przebadania składu chemicznego opisanych skał zubrowych są następujące:

1. W wysadzie solnym Kłodawa utwory zuba brunatnego (Na3t) charakteryzują się wyższym udziałem soli kamiennej oraz mniejszą domieszką materiału terygenicznego (detrytycznego i ilastego) w porównaniu ze osadami zuba czerwonego (Na4t). Odwrotne relacje, zaobserwowane w wysadzie solnym Mogilno, wynikają z faktu, że w wysadzie tym przebadano dotychczas tylko spągowe i środkowe warstwy zuba czerwonego, uboższe w materiał terygeniczny.

Tabela 25

Zawartość składników głównych w próbkach skał zębrowych cechsztyń z wysadu solnego Kłodawa i w otworze wiertniczym Budziszewice IG-1 na obszarze Niziny Polskiej

Content of main constituents in Zechstein zuber rock samples from the Kłodawa salt dome and the Budziszewice IG-1 borehole in the Polish Lowland

Lp. No.	Próbka Sample	Wiek Age	Litologia Lithology	NaCl [%]	CaSO ₄ [%]	Nierozpuszczalne reziduum Insoluble residuum [%]	Suma Sum [%]
1	I/20	Na3t	sól zailona clayey salt	87,51	2,97	7,38	97,86
2	I/21	Na3t	zuber	84,29	2,87	6,75	93,91
3	I/24	Na3t	zuber	50,99	3,46	43,28	97,72
4	I/27	Na3t	sól zailona clayey salt	86,54	2,67	8,14	97,35
5	I/28	Na3t	zuber	65,64	3,28	28,01	96,93
6	I/50	Na3t	zuber	83,24	2,82	11,89	97,95
7	I/57	Na3t	zuber	83,21	1,59	14,11	98,90
8	I/61	Na3t	sól zailona clayey salt	92,77	0,82	5,60	99,19
9	I/64	Na3t	zuber	37,92	3,05	56,68	97,65
10	I/66	Na3t	zuber	55,14	3,82	38,49	97,45
11	II/5	Na3t	zuber	82,10	2,28	13,47	97,85
12	II/6	Na3t	sól zailona clayey salt	95,25	2,02	0,78	98,06
13	II/8	Na3t	zuber	29,94	2,88	65,74	98,56
14	II/9	Na3t	sól zailona clayey salt	88,30	2,40	6,70	97,39
15	II/11	Na3t	sól zailona clayey salt	88,94	2,42	6,16	97,52
16	II/17	Na3t	sól zailona clayey salt	88,35	2,80	5,87	97,03
17	II/18	Na3t	sól zailona clayey salt	88,79	2,12	6,85	97,76
18	II/21	Na3t	zuber	80,11	3,30	13,54	96,95
19	II/23	Na3t	zuber	82,68	3,46	11,27	97,41
20	II/24	Na3t	zuber	81,04	2,76	13,35	97,15
21	II/26	Na3t	sól zailona clayey salt	87,62	3,08	7,61	98,31
22	II/27	Na3t	zuber	79,96	3,60	12,87	96,44
23	II/30	Na3t	zuber	75,61	2,36	20,37	98,34
24	II/33	Na3t	zuber	81,89	1,98	14,31	98,18
25	II/35	Na3t	sól zailona clayey salt	93,06	1,58	4,07	98,71
26	III/4a	Na4t	sól zailona clayey salt	92,15	1,40	5,48	99,04
27	III/30	Na4t	zuber	82,01	0,71	16,31	99,03
28	IV/39	Na4t	zuber	72,97	3,06	20,93	96,97
29	IV/47	Na4t	zuber	27,54	2,45	67,68	97,67
30	Bu-1/19	PZ4d	zuber	84,26	2,98	10,49	97,73

Wysad solny / salt diapir Kłodawa

Tabela 26

Zestawienie parametrów statystycznych zawartości dwu składników głównych w próbkach skal zuberowych cechsztynu z wysadu solnego Kłodawa i z przebadanych otworów wiertniczych na obszarze Nizżu Polskiego

Statistical parameters of two main constituents in Zechstein zuber rock samples from the Kłodawa salt dome and from boreholes studied in the Polish Lowland

Zubry cechsztynu Zechstein zubers	Parametry Parameters	NaCl [%]	CaSO ₄ [%]	Nierozpuszczalne reziduum Insoluble residuum [%]
wszystkie próbki all samples	liczba próbek number of samples	36	36	36
	minimum	27,54	0,71	0,78
	maximum	95,25	3,82	67,68
	średnia arytmetyczna arithmetic mean	78,28	2,58	16,88
	średnia geometryczna geometric mean	75,56	2,44	11,41
	mediana median	83,23	2,74	11,86
zuber brunatny Brown Zuber (Na3t)	liczba próbek number of samples	31	31	31
	minimum	29,94	0,82	0,78
	maximum	95,25	3,82	65,74
	średnia arytmetyczna arithmetic mean	79,33	2,65	15,70
	średnia geometryczna geometric mean	77,17	2,55	10,73
	mediana median	83,24	2,76	11,82
zuber czerwony Red Zuber (Na4t)	liczba próbek number of samples	5	5	5
	minimum	27,54	0,71	5,48
	maximum	92,15	3,06	67,68
	średnia arytmetyczna arithmetic mean	71,79	2,12	24,18
	średnia geometryczna geometric mean	66,29	1,86	16,77
	mediana median	82,01	2,45	16,31

Zestawienie parametrów statystycznych zawartości składników głównych i śladowych w próbkach skal zuberowych

Statistical parameters of main and trace constituents in Zechstein zuber rock samples from

Zubry cechsztynu Zechstein zubers	Parametry Parameters	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	As	Ba	Br	Br w / in NaC)	Ce	Cd
		[%]											[mg/kg]				
Zuber brunatny Brown Zuber (Na3t)	n	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70	54	54	70	16	54	54
	a	<0,10	<0,05	0,01	<0,01	0,04	8,02	0,01	0,01	0,003	0,006	<3	<10	69	95	8	<5
	b	30,80	7,49	1,31	6,92	8,01	48,96	0,69	0,22	0,031	0,280	13,0	21	308	174	18	11
	c	4,23	1,48	0,15	1,43	1,20	38,87	0,11	0,03	0,006	0,022	<3	<10	152	134	12	7
	d	1,89	0,86	0,09	0,37	0,75	37,94	0,07	0,02	0,006	0,017	<3	<10	147	133	12	7
	e	2,26	0,90	0,08	0,87	0,67	40,26	0,06	0,02	0,005	0,015	<3	<10	150	138	12	8
Zuber czerwony Red Zuber (Na4t)	n	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	3	21	21
	a	<0,10	<0,05	0,04	<0,01	0,15	16,57	0,03	0,01	0,004	0,011	<3	<10	21	35	9	<5
	b	14,28	4,59	0,77	6,15	3,45	48,62	0,48	0,12	0,060	0,045	13	22	79	43	18	10
	c	5,06	1,74	0,21	1,36	0,86	39,25	0,18	0,04	0,015	0,021	<3	<10	42		13	7
	d	2,95	1,25	0,14	0,30	0,62	38,19	0,13	0,03	0,011	0,019	<3	<10	39		12	6
	e	3,30	1,20	0,12	0,68	0,70	40,81	0,11	0,03	0,010	0,017	<3	<10	44		12	7

2. Utwory zuba czerwonego w wysadzie Kłodawa charakteryzują się nieco większymi średnimi stężeniami (średnie arytmetyczne i średnie geometryczne) SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 i K_2O , co wynika z większego w nich udziału materiału detrytycznego i ilastego w porównaniu z osadami zuba brunatnego. Większą zawartością żelaza cechują się też utwory zuba czerwonego w porównaniu z osadami zuba brunatnego w wysadzie solnym Mogilno. W obydwu wysadach solnych utwory zuba brunatnego odznaczają się większymi średnimi zawartościami CaO i MgO , co jest związane z powszechniejszą obecnością w nich węglanów wapnia i magnezu, głównie magnezytu, a w mniejszym stopniu dolomitu i kalcytu w porównaniu z utworami zuba czerwonego.
3. Zawartość większości pierwiastków śladowych jest na podobnym poziomie w utworach obu wydzieleń zubrowych zarówno w wysadzie Kłodawa jak i w wysadzie Mogilno. Wyższe średnie stężenie strontu w utworach zuba brunatnego jest spowodowane większą domieszką minerałów wapnia w tych skałach w porównaniu z utworami zuba czerwonego. Skały zuba czerwonego w wysadzie solnym Kłodawa są wzbogacone w Mn, Rb, Zn, Zr w stosunku do utworów zuba brunatnego co potwierdza wniosek o większym w nich udziale materiału ilastego.
4. W utworach zuba brunatnego koncentruje się zdecydowanie więcej bromu niż w osadach zuba czerwonego. Zawartości bromu w skałach zuba brunatnego są charakterystyczne dla pierwotnych osadów halitowych, powstałych w wyniku ewaporacji solanek pochodzenia morskiego. W przypadku utworów zuba czerwonego tylko w niektórych jego partiach koncentracja bromu jest właściwa dla pierwotnych ewaporatów morskich. Skały zubrowe o zawartości bromu <40 ppm stanowią prawdopodobnie mieszaninę soli pierwotnych i wtórnych, tzn. powstałych z solanek pochodzących z rozpuszczenia wcześniej osadzonych chlorków o morskiej genezie.
5. Na oznaczone zawartości bromu w skałach zubrowych mają wpływ minerały towarzyszące halitowi, które mogą zaniżyć (siarczany, węglany, kwarc, skalenie, minerały ciężkie) lub zawyżać (chlorki potasu i magnezu, minerały ilaste) koncentracje właściwe dla halitytów pozabawionych tych domieszek.
6. Charakterystyczną cechą dla skał zubrowych z obu wysadów solnych jest ogólna tendencja wzrostu koncentracji bromu w skałach zuba brunatnego w kierunku stropu profilu. Świadczy to generalnie, o stopniowym wzroście stężenia wody morskiej w zbiorniku ewaporacyjnym, lokalne zaś fluktuacje zawartości bromu w niektórych etapach sugerują okresowe niewielkie dopływy wód mniej zasolonych. Sporadyczne gwałtowne spadki zawartości bromu mogą świadczyć o incydentalnym dopływie do zbiornika również wody atmosferycznej.
7. W skałach zuba czerwonego nie stwierdzono wyraźnej tendencji wzrostu zawartości bromu. Sugeruje to stosunkowo częste dopływy świeżych, w tym atmosferycznych, wód do basenu sedimentacji zubrów, które rozcieńczały macierzyste solanki i rozpuszczały wcześniej powstałe osady solne.
8. Skały zubrowe opróbowane w otworach wiertniczych charakteryzują zawartość bromu zbliżoną do stwierdzonych w wysadach solnych. W osadach zubrowych odpowiadających wiekowo zubrowi brunatnemu udział bromu jest typowy dla halitytów pochodzenia morskiego Natomiast w czasie trwania cyklu PZ4 macierzyste solanki badanych utworów chlorkowych stopniowo ewoluowały od pierwotnych solanek typowo morskich do solanek, w których coraz większy udział miały solanki wtórne. Pod koniec sedimentacji utworów chlorkowych tego cyklu czynnikiem ługującym były w znacznym stopniu wody meteoryczne.
9. W przebadanych profilach obu wydzieleń zubrowych, w których możliwe było określenie zróżnicowania strukturalno-teksturalnego badanych skał, udział takich skład-

Tabela 27

cechsztyn z wysadu solnego Kłodawa i z przebadanych otworów wiertniczych na obszarze Niżu Polskiego

the Kłodawa salt dome and from boreholes studied in the Polish Lowland

Co	Cr	Cu	Ga	Hf	La	Mo	Nb	Ni	Pb	Rb	Sr	Ta	Th	U	V	W	Y	Zn	Zr
[mg/kg]																			
54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54	54
<5	<5	<5	<3	<3	<5	<2	<2	4	<3	8	10	<3	4	<2	<5	<5	<3	10	6
20	<5	9	6	6	12	<2	6	13	<3	42	447	<3	8	2	14	<5	12	28	76
<5	<5	<5	<3	<3	6	<2	<2	6	<3	15	123	<3	5	<2	<5	<5	5	14	19
<5	<5	<5	<3	<3	6	<2	<2	6	<3	13	89	<3	5	<2	<5	<5	4	14	16
<5	<5	<5	<3	<3	7	<2	<2	6	<3	12	91	<3	5	<2	<5	<5	4	13	16
21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21	21
<5	<5	<5	<3	<3	<5	<2	<2	5	<3	10	18	<3	3	<2	<5	<5	<3	10	7
6	13	8	7	7	14	<2	5	13	<3	46	232	<3	6	<2	14	<5	12	41	76
<5	<5	<5	<3	<3	7	<2	<2	7	<3	22	80	<3	4	<2	<5	<5	6	19	28
<5	<5	<5	<3	<3	6	<2	<2	7	<3	20	66	<3	4	<2	<5	<5	6	18	22
<5	<5	<5	<3	3	7	<2	<2	6	<3	18	77	<3	4	<2	<5	<5	5	15	21

ników jak: SiO₂, Al₂O₃, MgO, K₂O i Fe₂O₃, Rb, Zn i Zr, związanych głównie z obecnością substancji ilastej i materiału detrytycznego, jest odmienny. W przypadku skał typu zebra bezteksturalnego i warstwowanego jest on wyraźnie wyższy, gdyż zawierają one więcej materiału ilastego i detrytycznego w porównaniu z solami kamiennymi i zailonym warstwowanymi i bezteksturalnymi. Z kolei obecność Sr i CaO, związanych z węglanami i siarczanami, jest zmienna w badanych skałach, częściej wyższa w solach kamiennych warstwowanych, gdzie pojawiają się laminy ilasto-anhydrytowe.

Podziękowania. Autorzy składają wyrazy podziękowania Recenzentom: prof. dr hab. inż. Aleksandrowi Galickiemu (Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie) i prof. dr hab. Tadeuszowi Markowi Perytowi (Państwowy Instytut Geologiczny-Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa) za bardzo wnikliwą ocenę pracy oraz cenne uwagi i sugestie.

LITERATURA

- BIERNAT H., POSYNIĄK A., GRYSZKIEWICZ I., WICHOWSKA A., 2007 – Dodatek nr 1 do dokumentacji geologicznej złoża soli kamiennej „Mogilno II”, kat. rozpoznania C2+C1. Narod. Arch. Geol. PIG-PIB, Warszawa [nr. inwent. 1695/2007].
- BIERNAT H., WICHOWSKA A., NOGA B., MAZUR M., 2014a – Dokumentacja z wykonanych badań mineralogiczno-petrograficznych rdzeni z 5 otworów eksploatacyjnych w rejonie złoża soli kamiennej Mogilno I - otwór M-32. 1–113. Archiwum IKS SOLINO S.A., Inowrocław.
- BIERNAT H., WICHOWSKA A., NOGA B., MAZUR M., 2014b – Dokumentacja z wykonanych badań mineralogiczno-petrograficznych rdzeni z 5 otworów eksploatacyjnych w rejonie złoża soli kamiennej Mogilno I – otwór M-35. 1–127. Archiwum IKS SOLINO S.A., Inowrocław.
- BIERNAT H., WICHOWSKA A., NOGA B., MAZUR M., 2015 – Dokumentacja z wykonanych badań mineralogiczno-petrograficznych rdzeni z 5 otworów eksploatacyjnych w rejonie złoża soli kamiennej Mogilno I - otwór M-31. 1–134. Archiwum IKS SOLINO S.A., Inowrocław.
- BURLIGA S., 1997 – Ewolucja wysadu solnego Kłodawy. *W: Materiały konferencyjne pt. Tektonika solna regionu kujawskiego, Uniejów 23–25.10.1997: 1–14.* WIND, Wrocław.
- BURLIGA S., KOLONKO P., MISIEK G., CZAPOWSKI G., 1995 – Kłodawa Salt Mine. Upper Permian (Zechstein) profile from basin center, salt tectonics, mineral transformations, salt mining problems. *W: XIII International Congress on Carboniferous-Permian Guide to Excursion A3: 45–54.* Wydaw. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- Centralna Baza Danych Geologicznych (CBDG). Internet: <http://geoportal.pgi.gov.pl/portal/page/portal/PIGMainExtranet/systemy> (dostęp grudzień 2019).
- CZAPOWSKI G., 1988 – Charakterystyka zębów cyklu PZ4 w okolicach Piły. *Prz. Geol.*, **36**, 4: 241–243.
- CZAPOWSKI G., 1990 – Kontynentalne osady chlorkowe w górnym cechszynie Polski. *Prz. Geol.*, **38**, 9: 370–374.
- CZAPOWSKI G., BUKOWSKI K., 2002 – Genesis of clayey salt (zuber) facies (Upper Permian and Middle Miocene case studies from Poland). *W: 16th International Sedimentological Congress Abstract Volume (2002) Johannesburg 8–13 July: 71–72.*
- CZAPOWSKI G., LANGER-KUŹNIAROWA A., TOMASSI-MORAWIEC H., 2001 – Characteristics and genesis of mixed salt-clay facies from the Upper Permian of Poland. *W: Abstracts of 21st IAS Meeting of Sedimentology, 3–5.09.2001, Davos: 161.*
- CZAPOWSKI G., LANGER-KUŹNIAR A., PERYT T. M., TOMASSI-MORAWIEC H., STARNAWSKA E., FIJAŁKOWSKA-MADER A., SKOWROŃSKI L., DOBROSZYCKA T., MISIEK G., KOLONKO P., 2002 – Geneza zębów cechszynu (górnym perm) z obszaru Polski. Projekt nr 9T12B 00219: 1–138. [mat. niepubl.].
- CZAPOWSKI G., BUKOWSKI K., TOMASSI-MORAWIEC H., LANGER-KUŹNIAR A., PERYT T. M., 2003 – Generation of Mixed Salt-Siliciclastic Rocks. *W: Abstracts Book of 22nd Meeting of Sedimentology, Opatija, 17–19 Septemeber 2003: 38.*
- CZAPOWSKI G., BUKOWSKI K., TOMASSI-MORAWIEC H., 2006 – The clayey salts of epicontinental and foredeep basins (examples of the Upper Permian and the Middle Miocene from Poland). *W: Abstracts of RCMNS Interim Colloquium, 7–9 September, Parma, Italy. Acta Naturalia de “L”Ateneo Parmense”, 42, 2: A.16.2. Parma.*
- CZAPOWSKI G., TOMASSI-MORAWIEC H., MISIEK G., 2007 – Podział i występowanie górnopermskich skał zębrowych w Polsce. *W: Abstrakty XII Międzynarodowego Sympozjum Solnego pt. Przemysł solny w gospodarce. Kłodawa, 11–12 października 2007 r.: 31–33.*
- DADLEZ R., MAREK, S., POKORSKI J., 1988 – Atlas paleogeograficzny epikontynentalnego permu i mezozoiku w Polsce, Skala 1:2 500 000. Wydaw. PIG, Warszawa.
- EINSELE G., 1992 – Sedimentary Basins: Evolution, Facies and Sediment Budget. Springer-Verlag.
- EUGSTER H.P., HARDIE L.A., 1978 – Saline Lakes. *W: Lakes: chemistry, geology and physics (red. A. Lerman): 237–293.* Springer-Verlag.
- HANDFORD C.R., 1982 – Sedimentology and evaporite genesis in a Holocene continental sabkha playa basin – Bristol Dry Lake, California. *Sedimentology*, **29**: 239–253.
- HANDFORD C.R., 1990 – Marginal marine halite. *W: Evaporites, Petroleum and Mineral Resources (red. J.L. Melvin). Developments in Sedimentology*, **50**: 1–68.
- HARDIE L.A., 1984 – Evaporites: Marine or Non-Marine? *Am. J. Sci.*, **284**: 193–240.
- HARDIE L.A., SMOOT J.P., EUGSTER H.P., 1978 – Saline lakes and their deposits: a sedimentological approach. *IAS Special Publications*, **2**: 7–41.
- HARDIE L.A., LOWENSTEIN T.K., SPENCER R.J., 1983 – The Problem of Distinguishing Between Primary and Secondary Features in Evaporites. *W: 6th Inter. Symp. on Salt, 1: 11–39.* Alexandria, Virginia.
- HOLSER W.T., 1966 – Bromide geochemistry of salt rocks. *W: Second Symposium on Salt, 1: 248–275.* The Northern Ohio Geological Society.
- HOLSER W.T., 1979 – Rotliegend Evaporites, Lower Permian of Northwestern Europe. Geochemical confirmation of the Non-Marine Origin. *Erdöl, Kohle, Erdgas. Petrochemie*, **32**: 159–162.
- KÜHN R., 1968 – Geochemistry of German potash deposits. *GSA Spec.Pap.*, **88**: 427–504.
- ŁASZKIEWICZ A., 1967 – Minerality i skały solne. *Pr. Muz. Ziemi*, **11**: 101–188.
- MAZUREK S., BURLIGA S., WIŚNIEWSKI A., STASZCZAK W., MISIEK L., KURDEK D., BARTŁOMIEJCZAK G., 2016

- Dodatek nr 2 do Dokumentacji geologicznej złoża soli kamiennej „Kłodawa 1”. S. 1–52, Kłodawa. Narod. Arch. Geol. PIG-PIB, Warszawa [nr.inwent. 3420/2017].
- MISIEK G., 1997 – Stratygrafia i wykształcenie utworów cechsztynu w wysadzie solnym Kłodawy. *W: Mat. konf. pt. Tektonika solna regionu kujawskiego, Uniejów 23–25.10.1997: 20–23.* WIND, Wrocław.
- NATKANIEC-NOWAK L., WACHOWIAK J., STACH P., 2014 – Mineralogical and petrologic characteristic of Red Zuber (Na4t) deposits from the borehole M-34 of the Mogilno Salt Dome. *Prz. Solny*, **10**: 13–24.
- ŚLIZOWSKI K. (red.), 2005 – Badania laboratoryjne zębów (iłowców solnych) dla oceny możliwości składowania odpadów promieniotwórczych w polskich wysadach solnych. Wydaw. IGSMiE PAN, Kraków.
- ŚLIZOWSKI K., GILEWICZ W. J., KASPRZYK W., LANKOF L., NEY R., PAWLIKOWSKI M., PRZEWŁOCKI K., ŚLIZOWSKI J., 2000 – Badania laboratoryjne kompleksów zębów młodszych Z3 (brunatnych) i najmłodszych Z4 (hematytowych) cechsztynskiej formacji solonośnej dla wstępnej oceny ich przydatności do budowy podziemnego składowiska odpadów promieniotwórczych. Temat nr 31 (C-2): 1–270. Archiwum IGSMiE PAN, Kraków.
- ŚLIZOWSKI K., GILEWICZ W. J., KASPRZYK W., LANKOF L., NEY R., PAWLIKOWSKI M., PRZEWŁOCKI K., ŚLIZOWSKI J., 2001 – Interpretacja wyników badań laboratoryjnych właściwości zębów brunatnych i hematytowych dla oceny ich przydatności do składowania odpadów promieniotwórczych. Temat nr 46 (C-2): 1–185. Archiwum IGSMiE PAN, Kraków.
- TOMASSI-MORAWIEC H., CZAPOWSKI G., 2006 – Brom w skałach ilasto-solnych cechsztynu Polski. *Prz. Geol.*, **54**, 6: 488–495.
- TOMASSI-MORAWIEC H., CZAPOWSKI G., SKOWROŃSKI L., 2004 – Ewolucja zasolenia wód cechsztynskich zbiorników ewaporacyjnych na obszarze Polski w świetle danych geochemicznych. Narod. Arch. Geol. PIG, Warszawa [nr. inwent. 602/2004].
- TOMASSI-MORAWIEC H., CZAPOWSKI G., BORNEMANN O., SCHRAMM M., MISIEK G., 2009 – Wzorcowe profile bromowe dla solnych utworów cechsztynu w Polsce. *Gosp. Sur. Miner.*, **25**, 2: 75–143.
- WACHOWIAK J., 1998 – Studium mineralogiczne skał chemicznych i silikoklastycznych wysadu solnego Kłodawy [pr. doktor.], AGH Kraków.
- WACHOWIAK J., 2010 – Mineral levels in Upper Permian (Zechstein) salts of the Kłodawa salt diapir as a tool for lithostratigraphic correlation. *Geologia*, **36**: 367–393.
- WACHOWIAK J., 2015 – Lithostratigraphic and bromine profile of the Zechstein salt series in the area of borehole M-29 of the Mogilno Salt Dome. *Prz. Solny*, **11**: 91–97.
- WACHOWIAK J., 2016 – Lithostratigraphic and bromine profile of the Zechstein salt series in the area of borehole M-35 of the Mogilno Salt Dome. *Prz. Solny*, **12**: 114–126.
- WACHOWIAK J., PIECZKA A., 2016 – Motukoreaite from the Kłodawa Salt Dome, Central Poland. *Mineral. Mag.*, **80**: 277–289.
- WACHOWIAK J., PITERA H., 2013 – Analiza mineralogiczno-petrograficzna skał solnych otworu M-34 w złożu “Mogilno” pod kątem optymalnej eksploatacji soli kamiennej oraz przydatności kawerny poeksploatacyjnej do magazynowania i składowania substancji. 1–132. Archiwum IKS SOLINO S.A., Inowrocław.
- WACHOWIAK J., NATKANIEC-NOWAK L., SMOLIŃSKI W., 2014 – Mineralogical and petrologic characteristic of Brown Zuber (Na3t) deposits from the borehole M-34 of the Mogilno Salt Dome. *Prz. Solny*, **10**: 25–38.
- WAGNER R., 1987 – Stratigraphy of the Uppermost Zechstein in North Western Poland. *Bull. Pol. Acad. Sci., Earth Sci.*, **35**: 265–273.
- WAGNER R., 1994 – Stratygrafia i rozwój basenu cechsztynskiego na Nizu Polskim. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, **146**: 1–71.
- WAGNER R., PERYT T. M., 1997 – Possibility of sequence stratigraphy subdivision of the Zechstein in the Polish Basin. *Geol. Quart.*, **41**, 4: 457–474.
- WAGNER R., PERYT T.M., 1998 – O możliwościach podziału cechsztynu w sekwencji stratygraficznej w basenie polskim. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, **165**: 129–146.
- VALYASHKO 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**, 6: 570–589.
- WARDLAW N.C., SCHWERDTNER W.M., 1966 – Halite-anhydrite seasonal layers in the Middle Devonian Prairie Evaporite Formation, Saskatchewan. *Canada. Geol. Soc. Am. Bull.*, **77**: 331–342.
- WERNER Zb., POBORSKI J., ORSKA J., BĄKOWSKI J., 1960 – Złoże solne w Kłodawie w zarysie geologiczno-górnicyzm. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, **30**: 467–512.
- WICHOWSKA A., 2013 – Dodatek nr 3 do dokumentacji geologicznej złoża soli kamiennej „Mogilno I”, kat. rozpoznania C2+C1+B. Narod. Arch. Geol. PIG-PIB, Warszawa [nr.inwent. 3569/2014].
- WICHOWSKA A., NOGA B., MAZUR M., 2014 – Dokumentacja z wykonanych badań mineralogiczno-petrograficznych rdzeni z 5 otworów eksploatacyjnych w rejonie złoża soli kamiennej Mogilno I – otwór M-25. 1–130. Archiwum IKS SOLINO S.A., Inowrocław.
- WICHOWSKA A., NOGA B., MAZUR M., 2015 – Dokumentacja z wykonanych badań mineralogiczno-petrograficznych rdzeni z 5 otworów eksploatacyjnych w rejonie złoża soli kamiennej Mogilno I – otwór M-29. 1–134. Archiwum IKS SOLINO S.A., Inowrocław.

SUMMARY

The paper presents results of detailed studies of chemical composition of Upper Permian (Zechstein) zuber-like rocks, being the “mixture” of two main components: halite and insoluble clay matter. These rocks are classified into three categories: clayey halite also referred to as clayey salt (clay matter content up to 15%), salty clay (clay matter content >85%), and zuber (clay content between 15 and 85%).

Several Zechstein zuber members and formations within the succession of PZ3 and PZ4 Zechstein cyclothem have been distinguished in Poland (Figs 1 to 3; Tab. 1). Their extents and thicknesses (Tabs 2 to 7) are different, but the best known are two main zuber lithostratigraphic units: the Brown Zuber (Na3t; PZ3 cyclothem) and the Red Zuber (Na4t; PZ4 cyclothem) defined in the salt domes of central

Poland and accessible for sampling at the Kłodawa and Mogilno salt domes. Several samples of other Zechstein zuber members and formations were taken from drill cores of seven wells (Figs 1 to 3).

Methods used to detect the content of main (Na, K, Mg, Ca, Fe, Si, Al) and trace (Ti, Mn, P, As, Ba, Br, Ce, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, Hf, La, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, Ta, Th, U, V, W, Y, Zn, Zr) elements during historical and recent analyses are presented in Table 8.

Two profiles of the Brown Zuber (Na3t; Figs 5 to 9) and two of the Red Zuber (Na4t; Figs 8 to 11) units were documented and geochemically sampled (Tables 9 to 14) in mine tunnels of the underground Kłodawa salt mine S. A., located in the Kłodawa salt dome (Fig. 4).

The Na3t unit deposits in the Kłodawa dome have a higher content of halite compared with the Na4t deposits. The latter contain more terrigenous material (detrital and clay matter), are characterized by higher average contents of SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 and K_2O and are enriched with Mn, Rb, Zn and Zr, compared with the Na3t successions (Tab. 15).

Both zuber lithostratigraphic units under study were also lithologically logged and geochemically sampled in two boreholes from the Mogilno salt dome (Fig. 12): the Brown Zuber unit in the M-35 borehole (Fig. 13; Tabs 16 and 17) and the Red Zuber unit in the M-29 borehole (Fig. 14; Tabs 16, 17, 20 and 21).

Several zuber units of the PZ4 cyclothem, being the equivalent of the Red Zuber (Na4t) unit defined in the salt domes (Tab. 1), were sampled in seven boreholes from the Polish Lowland area, located away from the salt domes zone (Figs 2 and 3). In some of them, both the main and trace elements were detected (Tab. 22, 25, 26 and 27), while in others, only the bromine content was found (Tab. 23 and 24).

Concluding, the rocks of the Na3t unit in both the Kłodawa and Mogilno domes are characterized by the higher average content of CaO, MgO and Sr than the deposits of the Na4t unit mainly due to their higher contents of Ca and Mg carbonates (with dominant magnesite) and, subordinately, of calcite and dolomite.

Bromine content in the Na3t profiles of these domes is higher than in the Na4t deposits and it is characteristic for primary chlorides precipitated from marine brine. Such bromine concentration was found only in some parts of the Na4t succession. The bromine content <40 ppm, observed in some rocks of the Na4t profile, suggests that they are mixtures of primary and secondary chlorides, produced by recycling (dissolution and precipitation) of formerly accumulated marine salts.

The bromine content changes, observed in the above-described Na4t unit profiles, as well as in the zuber profiles of the PZ4 subcyclothem, show that depositional environment of the zuber deposits evolved from a marine basin (in the lower part of the Na4t profile and in deposits of the PZ4a and PZ4b subcyclothem) to the continental saline lakes (in the upper part of the Na4t succession and in deposits of the PZ4c to PZ4e subcyclothem – Tabs 13, 14, 20, 21, 23 and 24), which trapped a terrigenous material and chlorides precipitated mainly from secondary (recycled) brines.

The geochemical characteristics of the zuber rocks, reflected by such components as SiO_2 , Al_2O_3 , MgO, K_2O , Fe_2O_3 , Rb, Zn and Zr, are highly influenced by the content of clay matter and detrital material. Their content is significantly higher in the structureless and layered zuber types, compared with the textural equivalents of clayey and rock salts. The contents of Sr and CaO, connected with carbonate and sulphate admixture, are varied but commonly higher in the layered rock salts with frequent clay-anhydrite laminae.