

# **Wzorcowe profile bromowe cechszyńskich soli kamiennych w Polsce i w Niemczech na przykładzie kopalni soli w Kłodawie i w Görleben**

## **Standard bromine profiles of the Polish and German Zechstein salts (a case study from the Kłodawa and Görleben salt mines)**

OTTO BORNEMANN<sup>1</sup>, MICHAEL SCHRAMM<sup>1</sup>, HANNA TOMASSI-MORAWIEC<sup>2</sup>,  
GRZEGORZ CZAPOWSKI<sup>2</sup>, GRZEGORZ MISIEK<sup>3</sup>, PIOTR KOLONKO<sup>3</sup>, SYLWESTER JANIÓW<sup>3</sup>,  
JOANNA TADYCH<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Federalny Instytut Nauk o Ziemi i Surowców Naturalnych (BGR), Hanower, Niemcy;  
e-mail: Otto.Bornemann@bgr.de; Michael.Schramm@bgr.de

<sup>2</sup>Państwowy Instytut Geologiczny, Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa;

e-mail: hanna.tomassi-morawiec@pgi.gov.pl, grzegorz.czapowski@pgi.gov.pl

<sup>3</sup>Kopalnia Soli Kłodawa S.A., al. 100-lecia, 62–650 Kłodawa; e-mail: kolonko@wp.pl

<sup>4</sup>Inowrocławskie Kopalnie Soli SOLINO S.A.; e-mail: asia.tadych@solino.pl

---

### **Streszczenie**

Skonstruowano wzorcowy profil bromowy dla ogniwa solnego cyklotemu PZ2 (odpowiednik standardowego profilu bromowego utworów cyklu Z2 w Niemczech) oraz przedstawiono wstępne wyniki prac nad wzorcowym profilem bromowym dla ogniwa solnego cyklotemu PZ3. Porównanie profilu bromowego danego odcinka serii solnej z profilem wzorcowym całej serii solnej umożliwia określenie jego pozycji stratygraficznej w obrębie tego ogniwa wiekowego, a także pozwala na identyfikację struktur fałdowych w utworach solnych, co jest niezwykle przydatne w górnictwie, szczególnie podczas ługowania kawern. Przeprowadzono szczegółowe opróbowanie pięciu profili starszych soli kamiennych w kopalni soli Kłodawa (trzech na poziomie 600 m i dwóch na poziomie 750 m) oraz jednego profilu młodszych soli kamiennych (poziom 600 m). Opróbowanie utworów cyklu PZ2 objęło także tzw. „warstwy przejściowe” (Na<sub>2</sub>+K<sub>2</sub>) oraz starszą sól potasową. Badania były prowadzone równoległe przez dwa zespoły: zespół z Federalnego Instytutu Nauk o Ziemi i Surowców Naturalnych (BGR) z Hanoweru oraz zespół z Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie. W pobranych próbkach oznaczono zawartość bromu oraz Na, Cl, K, Mg, Ca, SO<sub>4</sub> i części nierozpuszczalnych w wodzie. Zawartość składników głównych została przeliczona na skład mineralny. Szczegółowe profile bromowe ogniwa starszej soli kamiennej, wykreślone w oparciu o dane z dwóch najdłuższych profili, wykazują duże podobieństwo. Trzy charakterystyczne odcinki odznaczające się określoną tendencją zmian zawartości bromu tworzą profil wzorcowy ogniwa soli starszych Na<sub>2</sub>. Skonstruowany profil wzorcowy dla soli cyklu PZ2 jest w części dolnej i środkowej bardzo podobny do standardowego profilu bromowego utworów Z2 opracowane-

go dla obszaru NW Niemiec. Profil bromowy opracowany dla soli cyklu PZ3 w Kłodawie znacznie różni się od profilu bromowego utworów cyklu Z3 w NW Niemczech.

**Słowa kluczowe:** standardowe profile bromowe, sól kamienna, cechsztyń, Polska

## Abstract

The aim of the study was to develop a bromine standard profile of the Polish Zechstein 2 (PZ2) analogue to the German Z2 bromine standard profile. Studies of the bromine content in salts were realized in five sections of the Kłodawa salt mine (central Poland); samples were taken from the Screening Older Halite unit, the Older Potash unit, the "Transitional Beds" and the Older Halite units. The material was analyzed in the Polish Geological Institute for the content of Cl, insolubles in water and Br. German partners (BGR) analyzed the content of Na, K, Ca, Mg, Cl, SO<sub>4</sub> and Br. Based on these components, the mineral composition and the bromine content of the halites were calculated.

The Older Halite rocks are relatively pure rock salts with a NaCl content from 74 to 100% by weight; the bromine content in the halites varies between 31 and 341 µg/g halite. The "Transitional Beds" (Na<sub>2</sub>+K<sub>2</sub>) and the Older Potash (K<sub>2</sub>) units contain more sulphates (including secondary polyhalite). The Br content of the "Transitional Beds" varies from 76 to 269 µg/g. The highest concentrations correspond to those of potash salts and they vary from 275 to 974 µg/g in section III. In the lowermost beds of the Na<sub>2</sub> unit, the occurrence of polyhalite and particularly the abnormal high bromine values (up to 150 µg/g) are probably due to the inflows of brines of higher salinity. The decreasing bromine values in the upper part indicate a reduced influence of external brines. The bromine distribution indicates that the Br content slightly increases in a long interval (10–120 m) from approx. 40 (60) to 90 (100) µg/g. The slight increase of the bromine trend can be interpreted as a normal evaporation progress and is consistent with the lower parts of the German Hauptsalz unit regarding the bromide value. In contrast to the German lower Hauptsalz, small amounts of polyhalite can be observed locally in the Kłodawa sections. Upwards, over an interval of a few meters, the bromine content rapidly increases to approx. 300 µg/g, indicating the dominance of evaporation in contrast to dilution by newly invading sea water and recycling of sediment. Neglecting the lowest part of the Older Halite (Na<sub>2</sub>) unit with the abnormal high bromine concentration and the altered top, the following characteristic trends can be recognized in its bromine profiles: (1) a subtle increasing bromine trend over a long vertical interval in the oldest layers reflecting ongoing sedimentation under conditions of continuous evaporation, (2) a very steep increase in the bromine values in the middle part of the profile, due to the fact that the basin did no longer participate in brine exchange, (3) small variations in the high bromine values of the overlying beds. The characteristics of the bromine standard profile enables stratigraphic correlation of the salt units with other localities.

The bromine profile of the Younger Halite unit from the Kłodawa mine differs greatly from the German Z3 profile from the Görleben mine. The data presented here are preliminary; additional studies of some other sections in central Poland are required for developing a standard bromine profile for PZ3.

**Keywords:** standard bromine profiles, rock salt, Zechstein (Upper Permian), Poland

## Wstęp

Wykonane badania miały na celu opracowanie wzorcowego profilu bromowego dla utworów solnych cyklu PZ2 cechsztyń w Polsce, odpowiednika standardowego profilu bromowego utworów cyklu Z2 w Niemczech (Bornemann *et al.* 2001). Porównanie profilu bromowego odcinka serii solnej z profilem wzorcowym całej serii solnej umożliwia określenie jego pozycji stratygraficznej w obrębie danego ogniwa wiekowego, a także pozwala na

identyfikację struktur fałdowych w utworach solnych. Możliwości określenia pozycji stratygraficznej badanego odcinka serii solnej oraz rozpoznania struktur fałdowych są bardzo przydatne w górnictwie solnym, szczególnie przy budowie kawern (dla określenia optymalnych stref ługowania).

Bromowa metoda stratygraficzna jest z powodzeniem stosowana w Niemczech (Schramm *et al.* 2002; Schramm & Bornemann 2004a; Schramm *et al.* 2005). W Polsce szczegółowe profile bromowe utworów chlorkowych róż-

**Tab. 1A.** Litostratygrafia utworów cyklu PZ2 (Stassfurt) cechsztynu w kopalni soli Kłodawa w wysadzie kłodawskim (wg Czapowskiego *et al.* 2005, zmienione)**Tab. 1A.** Lithostratigraphy of the PZ2 (Stassfurt) deposits (Zechstein) from the Kłodawa salt mine in the Kłodawa salt diapir (modified after Czapowski *et al.* 2005)

CYKL/ CYKLOTEM miąższość <i>Cycle/ Cyclothem thickness</i>	OFICJALNE JEDNOSTKI LITOSTRATYGRAFICZNE POLSKIEGO CECHSZTYNU (wg Wagnera 1994) (symbol) miąższość <b>OFFICIAL LITHOSTRATIGRAPHIC UNITS OF POLISH ZECHSTEIN</b> (after Wagner 1994) thickness	PROPONOWANE WYDZIELENIA LITOSTRATYGRAFICZNE (symbol) miąższość <b>PROPOSED LITHOSTRATIGRAPHIC UNITS</b> thickness	OKREŚLENIA GÓRNICZE (symbol) <b>MINING DIVISION NAMES</b>
PZ2 (Stassfurt) 420 m <sup>3</sup>	anhydryt kryjący (A2r)	anhydryt kryjący (A2r) nie udok. ok. 0,2-0,4 m	zespół/ kompleks recesywny (Na2r)
	starsza sól kamienna kryjąca (Na2r) Na2r + A2r = 1-3 m <sup>1</sup>	starsza sól kamienna kryjąca (Na2r) 6-10 m*	
	starsza sól potasowa (K2) 8-12 m <sup>1</sup>	starsza sól potasowa (K2) 8-12 m*	starsza sól potasowa (K2); sól potasowa twarda (K2)
		seria „przejściowa” (Na2-K2) 6-8 m*	„warstwy przejściowe” (Na2-K2)
	starsza sól kamienna (Na2) ok. 300 m <sup>5</sup> , 40-450 m *	starsza sól kamienna warstwowana (Na2w)	starsza sól kamienna (Na2);
		starsza sól kamienna bezteksturalna/ „masywna” (Na2m)	
	anhydryt podstawowy (A2) 10-15 m <sup>1</sup> , kilkanaście m <sup>5</sup>	anhydryt podstawowy (A2) 4-6 m*	anhydryt podstawowy (A2)
	dolomit główny (Ca2)	dolomit główny (Ca2) frag. (bCa)	dolomit główny (Ca2)
łupek cuchnący (T2) kilka m <sup>5</sup> , T2 + Ca2 < 10 m <sup>1,4,5</sup>	łupek cuchnący (T2) frag. (bT2)	łupek cuchnący (T2)	

Objaśnienia: nie udok. - wydzielenie bez pełnej dokumentacji, frag. (b...) - ogniwa w formie porwaków tektonicznych; dane miąższościowe: \* - aktualne obserwacje w kopalni, <sup>1</sup> - wg Chandija 1976, <sup>2</sup> - wg Charysza 1971, <sup>3</sup> - wg Charysza 1973, <sup>4</sup> - wg Kuci 1970, <sup>5</sup> - wg Wernera 1972, <sup>6</sup> - wg Wernera *et al.* 1960.

Explanations: nie udok. - unit without a complete documentation, frag. (b...) - units forming tectonic blocks; thickness data: \* - actual from the mine, <sup>1</sup> - after Chandij 1976, <sup>2</sup> - after Charysz 1971, <sup>3</sup> - after Charysz 1973, <sup>4</sup> - after Kucia 1970, <sup>5</sup> - after Werner 1972, <sup>6</sup> - after Werner *et al.* 1960.

nych ogniów wiekowych (opracowane w oparciu o wyniki badań materiału rdzeniowego z różnych rejonów kraju) były wykorzystywane do korelacji odcinków serii solnych charakteryzujących się podobną tendencją zmian zawartości bromu i zbliżonymi koncentracjami tego pierwiastka (Tomassi-Morawiec 2003, 2006; Tomassi-Morawiec *et al.* 2004). Pierwsze kompleksowe oznaczenia zawartości bromu w utworach solnych złoża kłodawskiego wykonał Charysz (1973). Późniejsze badania geochemiczne szeregu pierwiastków śladowych (w tym bromu)

w złożu kłodawskim prowadzili: Garlicki & Szybist (1991), Garlicki *et al.* (1991), Garlicki (1993). Szczegółowe badania zawartości bromu w utworach zubru brunatnego (Na3t) i zubru czerwonego (Na4t) z wysadu kłodawskiego wykazały, że te dwa ogniwa - często bardzo podobne do siebie makroskopowo - charakteryzują się odmiennymi przedziałami koncentracji bromu (Tomassi-Morawiec & Czapowski 2006). Zawartość bromu może być więc bardzo pomocna dla identyfikacji obu typów zubru w przypadkach wątpliwych.

**Tab. 1B.** Litostratygrafia utworów cyklu PZ3 (Leine) cechsztynu w kopalni soli Kłodawa (wg Czapowskiego *et al.* 2005, zmienione). Objasnienia jak do Tab. 1A

**Tab. 1B.** Lithostratigraphy of the PZ3 (Leine) deposits (Zechstein) from the Kłodawa salt mine (modified after Czapowski *et al.* 2005). For explanations see Tab. 1A

<b>CYKL/ CYKLOTEM</b> <small>miąższość Cycle/ Cyclothem thickness</small>	<b>OFICJALNE JEDNOSTKI LITOSTRATYGRAFICZNE POLSKIEGO CECHSZTYNU</b> <small>(wg Wagnera 1994) (symbol) miąższość</small> <b>OFFICIAL LITHOSTRATIGRAPHIC UNITS OF POLISH ZECHSTEIN</b> <small>(after Wagner 1994) thickness</small>	<b>PROPONOWANE WYDZIELENIA LITOSTRATYGRAFICZNE</b> <small>(symbol) miąższość</small> <b>PROPOSED LITHOSTRATIGRAPHIC UNITS</b> <small>thickness</small>	<b>OKREŚLENIA GÓRNICZE</b> <small>(symbol)</small> <b>MINING DIVISION NAMES</b>
PZ3 (Leine) 330 m <sup>3</sup>	młodsza sól kamienna ilasta (Na3t); ogniwo Kluczewa (OK) 150–160 m <sup>5,6</sup>	zuber brunatny bezteksturalny (Na3t <sub>2</sub> ) 80–120 m *	zuber brunatny (T3b)
		zuber brunatny warstwowany (Na3t <sub>1</sub> ) 20–40 m *	
	młodsza sól kamienna górna (Na3b)	młodsza sól kamienna stropowa/kryjąca (Na3r) 8–12 m *	młodsza stropowa sól kamienna (Na3b); sól „liniowana” górna (Na3b)
		młodsza sól kamienna górna (Na3b) 10–20 m *	
	młodsza sól potasowa (K3) 20–35 m <sup>1</sup>	karnalitowiec halitowy (K3kh) 3–6 m *	młodsza sól potasowa i warstwy przejściowe (K3); młodsza seria potasonośna (K3)
		młodsza sól kamienna z warstwami soli K-Mg (K3p) 40–60 m *	
		karnalitowiec kizerytowy – pokład przemysłowy (K3kp) 15–50 m *, ok. 13m <sup>5</sup>	
	młodsza sól kamienna dolna (Na3a) 120–180 m <sup>1,2</sup>	młodsza sól kamienna dolna (Na3a) 80–160 m *	młodsza spągowa sól kamienna (Na3a); sól „liniowana” dolna (Na3a)
	anhydryt główny (A3) < 40 m <sup>2</sup> , < 30 m <sup>3,6</sup> , 30–35 m <sup>5</sup>	anhydryt główny (A3) 30–40 m *	anhydryt główny (A3)
	dolomit płytowy (Ca3) 0,5 m <sup>1</sup>	dolomit płytowy (Ca3) 0,4–0,6 m*	dolomit płytowy (Ca3)
szary il solny (T3) 5 m <sup>3</sup> , 6–7 m <sup>5</sup>	szary il solny (T3) 4,0–6,0 m *	szary il solny (T3)	

W dalszej części pracy przedstawiamy wyniki badań zawartości bromu w solach cyklotemów PZ2 i PZ3 z kopalni soli w Kłodawie i porównujemy je z uzyskanymi wcześniej danymi zawartości bromu w solach analogicz-

nych cyklotemów Z2 i Z3 z kopalni Görleben w Niemczech. Litostratygię utworów cyklu PZ2 i cyklu PZ3 cechsztynu w wysadzie kłodawskim przedstawiono w Tab. 1A i w Tab. 1B.

## Lokalizacja badań

Jako miejsce badań wybrano wysad kłodawski, gdyż występujące tam serie solne osadzały się w centralnej części polskiego basenu cechsztyńskiego, profile solne są najpełniej wykształcone, a istniejąca kopalnia pozwala na ich dokładne przestudiowanie. Badania były prowadzone równoległe przez dwa zespoły: zespół Federalnego Instytutu Nauk o Ziemi i Surowców Naturalnych (BGR) z Hanoweru oraz zespół z Państwowego Instytutu Geologicznego w Warszawie.

Dla skonstruowania profili bromowych soli cyklu PZ2 wykonano szczegółowe badania zawartości bromu w 5 profilach wyznaczonych w wyrobiskach kopalni soli Kłodawa: 3 na poziomie -600 m (profile I, IV i V) i 2 na poziomie -750 m (profil II i III). W profilach tych występuje monoklinalnie nachylona (skrzydło NE antykliny brzeżnej wysadu kłodawskiego) normalna sukcesja ogniwi chlorkowych i siarczanowych (dolną część ogniwa Na2 i ogniwo A2 stwierdzono w otworze wiertniczym 134). Strop profili stanowi ogniwo anhydrytu kryjącego (A2r), miąższości 0,15–0,2 m, przykryte utworami szarego łu solnego (T3) cyklu PZ3. Poniżej występują kolejno, opróbowane do badań geochemicznych, ogniwa solne: starsza sól kamienna kryjąca (Na2r, miąższość do 1,3 m), starsza sól potasowa (K2, miąższość 0,6–12,7 m), tzw. „warstwy przejściowe” (Na2 + K2, miąższość 3,2–13,8 m) oraz starsza sól kamienna (Na2; miąższość ponad 190 m). Zmiany miąższości bądź lokalny brak pewnych ogniwi (np. Na2r) spowodowane są wycienieniami i wyklinowaniami tektonicznymi (np. Burliga 1997; Burliga *et al.* 1995; Misiek 1997).

Badania zawartości bromu w ogniwie soli młodszych (Na3) wykonano w jednym profilu na poziomie -600 m (przekop nr 45 NE 6). Utwory solne podścielone są kolejno od dołu: (a) marglistymi iłowcami ogniwa szarego łu solnego (T3) o miąższości 6–7 m i decymetrowej oddzielności (Werner *et al.* 1960), (b) dolomitem mikroziarnistym ogniwa dolomitu płytowego (Ca3) miąższości do 0,5 m (Chandij 1976) oraz (c) anhydrytami laminowanymi ıłem z bituminami ogniwa anhydrytu głównego (A3), o miąższości od 30 m (Chandij 1976; Charysz

1973; Werner *et al.* 1960) do 40 m (Charysz 1971). Występujące powyżej utwory chlorkowe to osady ogniwa młodszej soli kamiennej (Na3) o miąższości 120–200 m (Chandij 1976; Charysz 1971). W różnych częściach kopalni ogniwo to dzieli się na dwa podogniwa: (a) młodszą sól kamienną spągową (Na3a) o miąższości ok. 120–180 m, i (b) młodszą sól kamienną górną/stropową (Na3b), miąższości 4–17 m, przedzielone pokładem (c) młodszej soli potasowej (K3). Utwory chlorkowe są przykryte przez osady solno-ilaste ogniwa zubru brunatnego (Na3t) o miąższości szacowanej na 150–160 m (Werner 1972; Werner *et al.* 1960), kończące profil cyklu PZ3 w wysadzie.

## Wykształcenie badanych utworów

Badane utwory solne cyklotemu PZ2 cechuje następujące wykształcenie (np. Czapowski *et al.* 2005; Misiek 1997):

- Ogniwo starszej soli kamiennej kryjącej (Na2r). Jest to sól różno-, grubokrystaliczna, laminowana równoległe anhydrytem z domieszką szarego łu, zawiera rozproszony różowy karnalit. W środku ogniwa występuje 10-centymetrowa wkładka laminowanego równoległe anhydrytu.

- Ogniwo starszej soli potasowej (K2). Buduje je głównie halityt szary, średnio- i grubokrystaliczny, o strukturze porfirowej z domieszką łu i z pomarańczowym karnalitem, w dolnej części rytmicznie warstwowany (laminy ilaste i karnalitowo-kizerytowe). Występują liczne przeładowane smugi i warstewki kizerytowe, zaś w górnej części pojedyncze warstwy (3–20 cm miąższości) anhydrytu laminowanego z karnalitem.

- Tzw „warstwy przejściowe” (Na2 + K2). Tworzą je rytmy halitowo-karnalitowe na przemian z halitowymi, laminowanymi równoległe rozproszonym ıłem z anhydrytem. Ku dołowi profilu maleje udział karnalitu. Halit jest równokrystaliczny, średnio- i grubokrystaliczny, w niektórych profilach występują żyły (0,2–0,8 m miąższości) i gniazda soli wtórnej wielokrystalicznej.

- Ogniwo starszej soli kamiennej (Na2). Buduje je szary i biały halityt z rytmicznymi lami-

nami solno-anhydrytowymi (2–3 cm miąższości) w odstępach 2–30 cm. Halityt jest różnokryształiczny, od drobno- do grubokryształicznego (pojedyncze kryształy do 2 cm średnicy). Lokalnie pojawiają się gniazda i żyły (do 30–40 cm miąższości) soli wtórnej kryształowej oraz żyłki i warstewki czerwonego polihalitu.

Seria młodszej soli kamiennej (Na3) reprezentowana jest przez sól kamienną grubo- i średnioziarnistą, białawą z odcieniem szarym i pomarańczowym, z nieregularnymi warstwami anhydrytu w odstępach od 5 do 25 cm. W pobliżu kontaktu z ogniwem młodszej soli potasowej laminy anhydrytowe w soli kamiennej zastępowane są stopniowo przez skupienia karnalitowe z kizerytem.

Ogniwo młodszej soli potasowej (K3) tworzy zespół warstw złożony z trzech pokładów karnalitowca kizerytowego drobnoziarnistego, białawego, różowego lub bladoczerwonego z warstewkami białego kizerytu i występujących pomiędzy nimi partii soli kamiennej. Łączną miąższość ogniw oceniana się na 20–35 m (Chandij 1976, Misiek 1997). W ogniwie potasowym stwierdzono występowanie w różnych proporcjach halitu, karnalitu, kizerytu, sylwinu, anhydrytu. Rzadziej pojawiają się boracyt, polihalit, biszofit, epsomit, langbajnit, kwarc i illit (Hanczke 1969).

## Metodyka badań

W obrębie osadów cyklu PZ2 badaniami geochemicznymi objęto utwory starszej soli kamiennej (Na2), tzw. „warstwy przejściowe” (Na2+K2) oraz starszą sól potasową (K2), natomiast spośród osadów cyklu PZ3 – utwory młodszej soli kamiennej (Na3). Opróbowanie przeprowadzono w odstępach 1 m, a w przypadku dużej zmienności litologicznej utworów – gęściej. W 252 próbkach pobranych przez stronę polską (profile I, II i III) oznaczono zawartość Cl (metodą argentometryczną), części nierozpuszczalnych (metodą wagową) oraz Br (metodą XRF). Oznaczenia bromu wykonano przy użyciu spektrometru fluorescencji rentgenowskiej (WD-XRF) model PW 2400 firmy Philips w Centralnym Laboratorium Chemicznym PiG. Próbkę przygotowano w formie pastylek

proszkowych: 6 g masy próbki sprasowano z 1,5 g wosku. Precyzja metody wyrażona błędem względnym wynosi ok. 3%. Zawartość chloru została przeliczona na chlorek sodu.

Strona niemiecka (BGR) zbadała zawartość Na, K, Ca, Mg, Cl, SO<sub>4</sub> i Br (metodą ICP-OES) w 304 próbkach soli starszych (profile IV i V) oraz w 227 próbkach reprezentujących sole młodsze (Na3). Z próbek, po utarciu, odważano 2,5 g materiału i rozpuszczano w 250 ml dejonizowanej wody. W celu oznaczenia zawartości głównych kationów i anionów, otrzymany roztwór dodatkowo rozcieńczano w proporcji 1:10. Analizy wykonano przy pomocy urządzenia Spectro CIROS. Błąd metody w przypadku oznaczania bromu nie przekraczał 5%. Zawartość głównych składników została przeliczona na skład mineralny.

## Geochemia bromu

Brom pełni niezwykle użyteczną rolę w badaniach geochemicznych utworów solnych. W procesie ewaporacji wody morskiej brom wchodzi w struktury krystaliczne minerałów chlorkowych, zastępując diadochowo chlor. W miarę postępu ewaporacji jego zawartość rośnie zarówno w roztworze, jak i w kolejnych generacjach chlorków, przy czym ze względu na większy promień jonowy bromu od chloru (Br<sup>-</sup> – 1,96 Å, Cl<sup>-</sup> – 1,81 Å) większa część bromu pozostaje w fazie ciekłej. Dla każdego solnego minerału chlorkowego charakterystyczną wielkością jest współczynnik rozdziału bromu pomiędzy fazę stałą a ciekłą „b”. Dla halitu średnia wartość tego współczynnika wynosi 0,14 ± 0,02 (Herrmann *et al.* 1973; Herrmann & Schneider 1980; Herrmann 1980).

Zawartość bromu we współczesnej wodzie morskiej podlegającej ewaporacji zmienia się od około 65 µg/g do około 540 µg/g w momencie osiągnięcia stanu nasycenia względem halitu (Raup & Hite 1996). Podczas etapu wytrącania się samego halitu zawartość bromu w solance rośnie od 540 µg/g do około 3900 µg/g. Obliczona w oparciu o współczynnik rozdziału zawartość bromu dla pierwszych halitów wynosi około 75 µg/g (Holser 1966). Według Walaszki (1956) pierwsze hality zawierają około 68 µg/g

bromu, a w momencie pojawienia się pierwszych minerałów potasowych hality zawierają już około 270  $\mu\text{g/g}$  bromu i dalej zawartość ta rośnie do około 630  $\mu\text{g/g}$ . Sole występujące w samym spągu złoża mają często zawartość bromu zbliżoną do teoretycznej (Herrmann *et al.* 1973), ale niejednokrotnie odnotowuje się w nich znacznie niższe koncentracje bromu.

W przypadku sekwencji solnej charakteryzującej się stopniowym wzrostem koncentracji bromu od spągu do stropu (odzwierciedlającym progresywny, przebiegający bez zakłóceń proces ewaporacji) wyróżnia się w jej obrębie strefy, odpowiadające poszczególnym etapom ewaporacji, o określonych przedziałach zawartości bromu. Nazwy tych stref pochodzą od minerałów występujących w nich obok halitu: anhydrytowa, polihalitowa, kizerytowa i karnalitowa (Kühn 1955, 1968).

Na podstawie zawartości bromu w halitach można wnioskować o stężeniu macierzystych solanek, a co za tym idzie, także o genezie minerałów chlorkowych. Sole wtórne, powstałe z roztworów pochodzących z rozpuszczenia soli pierwotnych, charakteryzują się niższymi koncentracjami bromu od kontaktujących z nimi halitytów pierwotnych. Analiza rozkładu zawartości bromu w profilach serii solnych z poszczególnych wierceń umożliwia zatem prześledzenie historii zasolenia zbiornika w różnych jego strefach. Można porównać, jakim zmianom podlegały stężenia macierzystych roztworów w różnych środowiskach depozycji, a także określić, które partie zbiornika i na jakim etapie sedymentacji chlorkowej miały częstszy kontakt z otwartym basenem morskim, a które były bardziej izolowane. Znajomość rozkładu zawartości tego pierwiastka w serii solnej może być też pomocna przy poszukiwaniu chlorkowych soli potasowo-magnezowych.

## Wyniki badań ogniwa starszej soli kamiennej (Na<sub>2</sub>)

Poniżej przedstawiono wyniki badań utworów cyklu PZ2, wykonanych na dwóch najdłuższych profilach: II i IV oraz na profilach III i V, które stanowią uzupełnienie wcześniej wymienionych, obejmując jedynie górną część ogniwa

starszej soli kamiennej, „warstwy przejściowe” (Na<sub>2</sub> + K<sub>2</sub>) oraz pełny profil starszej soli potasowej (ogniwo K<sub>2</sub>).

Utwory starszej soli kamiennej (Na<sub>2</sub>) stanowią dość czysty kompleks soli kamiennych o zawartości NaCl od 86% do 100% wag. (średnia zawartość 97% – profil II, dane PIG); odpowiednio 74–100% wag. w profilu IV (dane BGR). Zawartość anhydrytu w solach dochodzi do 23% wag., a polihalitu – do 18% wag. W pewnych partiach stwierdzono podrzędne skupienia sylwinu. Udział bromu w solach z profilu II waha się od 58 do 337  $\mu\text{g/g}$  (dane PIG), zaś w solach z profili IV i V zmienia się od 31 do 341  $\mu\text{g/g}$  w halicie (dane BGR).

Tzw. „warstwy przejściowe” (Na<sub>2</sub> + K<sub>2</sub>) oraz starsza sól potasowa (K<sub>2</sub>) charakteryzują się większym udziałem części nierozpuszczalnych w porównaniu z ogniwem starszej soli kamiennej, co jest związane zapewne m.in. z obecnością większej ilości siarczanów, w tym prawdopodobnie także polihalitu. W „warstwach przejściowych” stwierdzono dość zróżnicowaną zawartość halitu (78–100% wag.) oraz zawartość do 21% wag. polihalitu i anhydrytu (dane BGR). Zawartość bromu zmienia się od 76 do 227  $\mu\text{g/g}$  w profilu II (średnia: 157  $\mu\text{g/g}$ ) i od 182 do 269  $\mu\text{g/g}$  w profilu III (średnia: 224 ppm). W profilu IV zawartość bromu w halitach ogniwa Na<sub>2</sub> + K<sub>2</sub> zmienia się od 139 do 302  $\mu\text{g/g}$  (średnia: 217  $\mu\text{g/g}$ ). Najwyższe koncentracje bromu zarejestrowano w solach potasowych. W profilu III waha się one od 275 do 974  $\mu\text{g/g}$  i wykazują lekką tendencję spadkową ku stropowi serii. Oznaczone koncentracje bromu w solach potasowych i w „warstwach przejściowych” są związane nie tylko z halitem, ale także z karnalitem (w obu wydzieleniach) i z sylwinem (w ogniwie K<sub>2</sub>).

## Profile bromowe soli cyklu Z2 (PZ2)

Wzorcowy profil bromowy soli cyklu Z2 z NW Niemiec

W Niemczech metodę bromową stosuje się w oparciu o standardowy profil bromowy, opracowany głównie na podstawie danych bromowych pochodzących z wysadu w Görleben (Fig. 1).

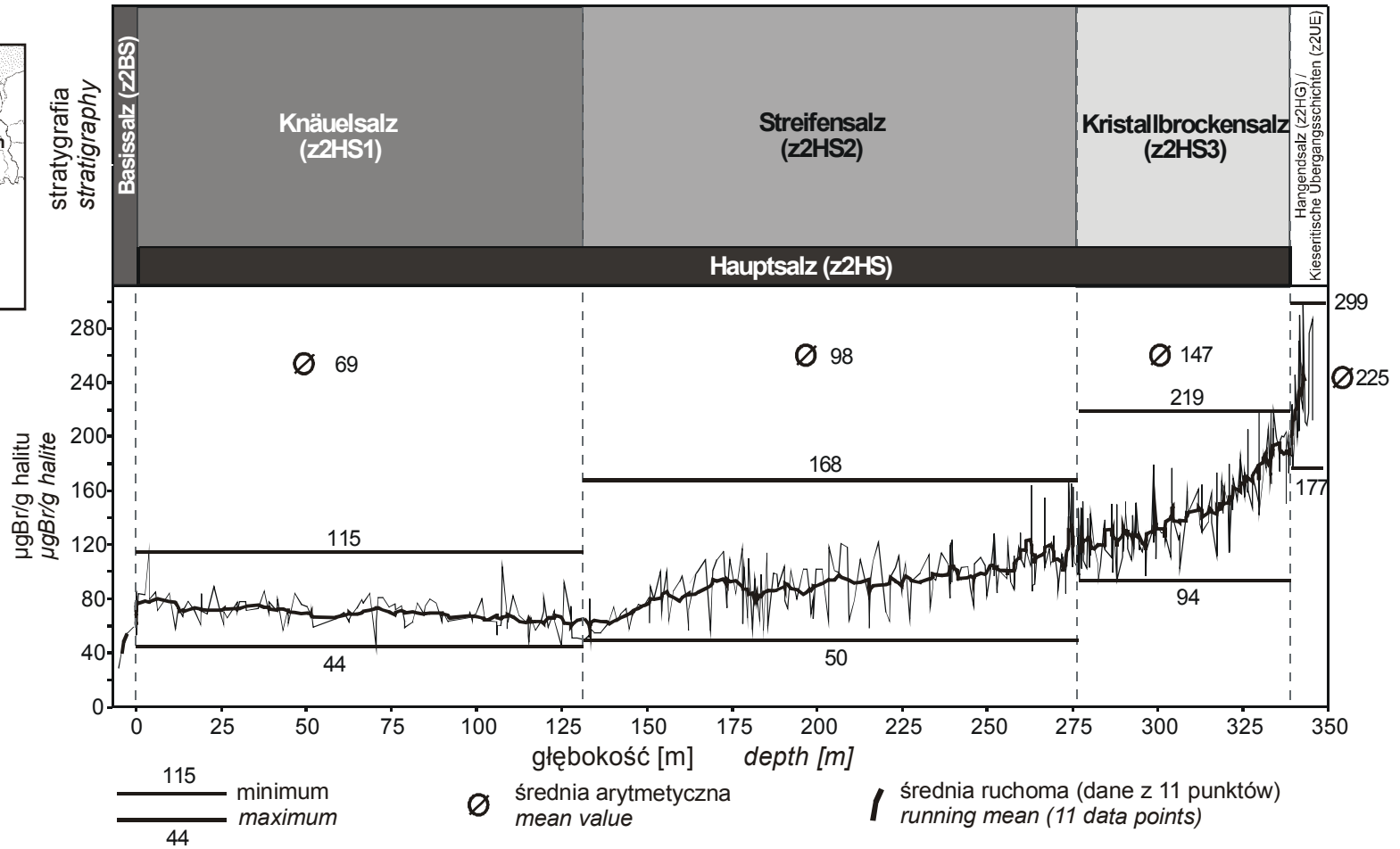
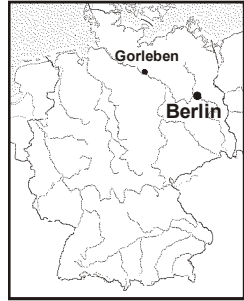


Fig. 1. Profil bromowy ogniw solnych cyklotemu Z2 w NW Niemczech (kopalnia w Görleben)

Fig. 1. Bromine profile of Z2 salts from NW Germany (Görleben mine)



Najstarsze wydzielanie solne cyklu Z2 (Basissalz) charakteryzuje się najniższymi koncentracjami bromu (26–59  $\mu\text{g/g}$ ). W obrębie głównego ogniwa solnego (Hauptsalz) – odpowiednika ogniwa starszej soli kamiennej (Na2) w Polsce – wyróżnia się trzy wydzielania: Knäuelsalz, Streifensalz i Kristallbrockensalz. Zawartość bromu w utworach Knäuelsalz waha się w pojedynczych próbkach od 44 do 115  $\mu\text{g/g}$ , a średnio utrzymuje się na tym samym poziomie w całym wydzielaniu. Krzywa bromowa utworów Streifensalz wykazuje lekko rosnący trend, a zawartość bromu w halitytach wynosi od 50 do 168  $\mu\text{g/g}$ . Średnia koncentracja tego pierwiastka (98  $\mu\text{g/g}$ ) jest wyższa niż w poprzednim wydzielaniu. Profil bromowy najmłodszego wydzielania w obrębie ogniwa Hauptsalz – podogniwa Kristallbrockensalz – wykazuje intensywniejszy trend rosnący, a koncentracje bromu są wyższe: wahają się od 94 do 219  $\mu\text{g/g}$  (średnia: 147  $\mu\text{g/g}$ ). Wyżejjęłe wydzielania (Hangendsalz i Kieseritische Übergangschichten), przejściowe do ogniwa soli potasowych cyklu Z2, charakteryzują się nagłym wzrostem zawartości bromu do maksymalnej wartości 299  $\mu\text{g/g}$ .

Krzywa bromowa (Fig. 1) odzwierciedla stopniowy, przebiegający bez zakłóceń proces ewaporacji. Po początkowym odcinku, charakteryzującym się względnie stałą i niską zawartością bromu, profil bromowy przyjmuje postać funkcji wykładniczej. Intensywny wzrost zawartości bromu w końcowym odcinku krzywej wskazuje na ograniczenie dopływów świeżych wód do zbiornika pod koniec sedymentacji serii solnej. Poszczególne wydzielania stratygraficzne (główne, a także podogniwa w ogniwa Hauptsalz) charakteryzują się określonymi trendami i przedziałami zawartości bromu.

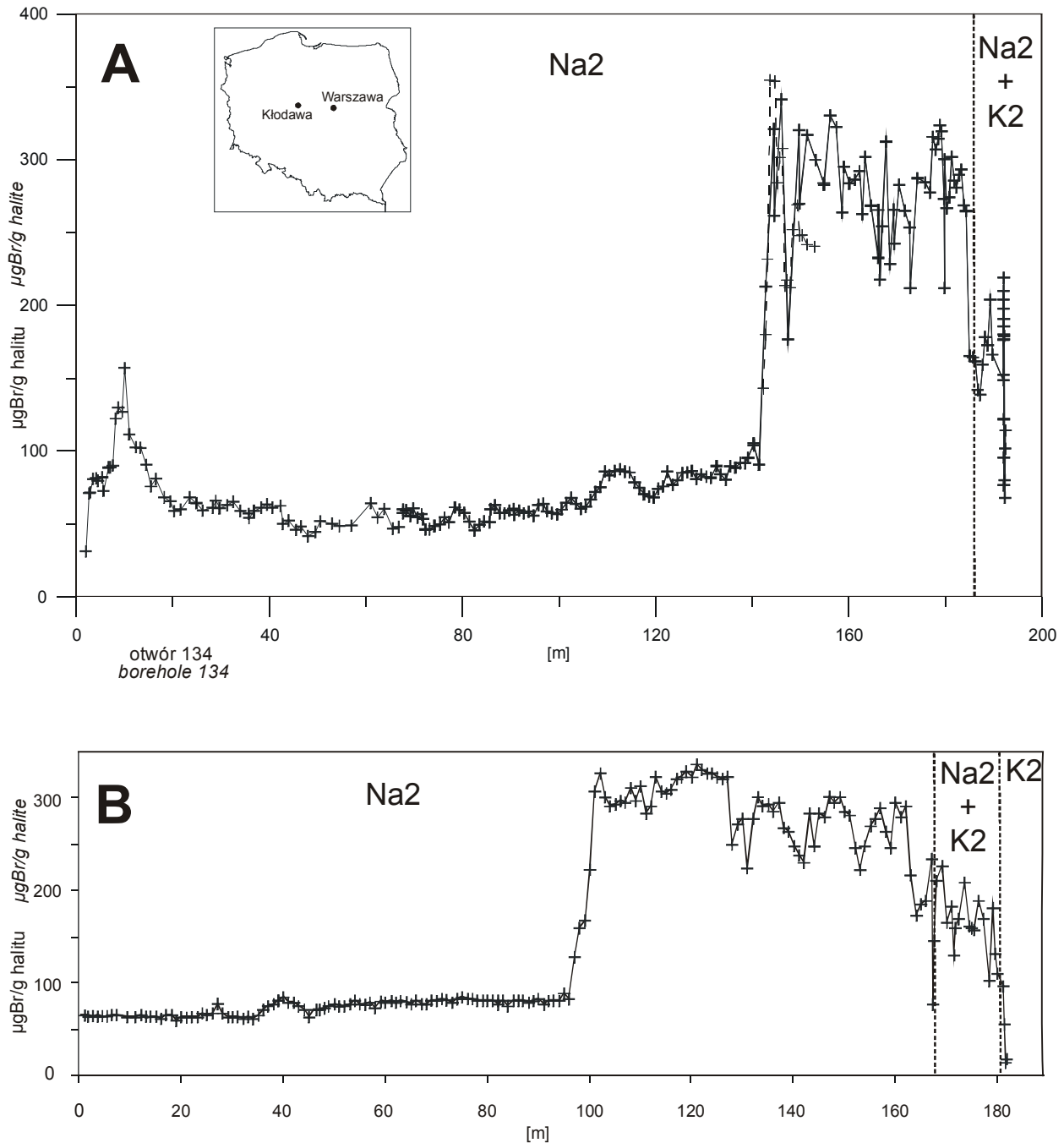
### Profile bromowe ogniwa solnego cyklu PZ2 z kopalni soli w Kłodawie

Rozkład zawartości bromu w badanych profilach z Kłodawy ilustruje Fig 2. Wykres A stanowi kompilację danych bromowych dla soli z wiercenia wyprzedzającego (otwór 134) oraz z dwóch profili: IV i V. Przedstawiony profil bromowy odpowiada zatem kompletnemu ogni-

wu starszej soli kamiennej (Na2), od anhydrytu podstawowego (A2) do starszej soli potasowej (K2). Wykres B przedstawia rozkład zawartości bromu w profilu II, w którym brakuje części spągowej soli starszej.

W najniższych partiach profilu soli cyklu PZ2 (dolne 20 m w otworze 134) występowanie polihalitu i anormalnie wysoka zawartość bromu w halitach powstałych na początkowym etapie sedymentacji serii solnej (dochodząca do 150  $\mu\text{g/g}$ ), może wskazywać na dopływ do miejsca wytrącania się chlorków solanek o wyższym zasoleniu. Solanki te, mieszając się z roztworami miejscowymi, podwyższały ich pierwotną zawartość bromu. Obserwowany następnie spadek zawartości bromu dowodzi redukcji oddziaływań obcych solanek. W dalszej części serii solnej obydwa profile wykazują bardzo duże podobieństwo, co świadczy o podobnej historii zmian zasolenia macierzystych solanek obu serii solnych. W obu profilach koncentracja bromu na dość długim odcinku (odpowiednio: ok. 120 m – profil IV i ok. 100 m – profil II) wykazuje bardzo powolny wzrost od ok. 40 (IV profil) i 60 (II profil) do ok. 100 (90  $\mu\text{g/g}$ ). Ten powolny, ale systematyczny wzrost udziału bromu w halitach można interpretować jako normalny wzrost ewaporacyjny, dobrze korespondujący z wartościami bromowymi dla dolnych partii niemieckiego ogniwa Hauptsalz w Niemczech (Schramm & Bornemann 2004b; Schramm *et al.* 2005). W odróżnieniu od niemieckiego odpowiednika, w profilu z Kłodawy zaobserwowano lokalnie małe ilości polihalitu (Schramm & Bornemann 2004b).

Wyżej, na odcinku kilku metrów, następuje dość gwałtowny przyrost zawartości bromu do około 300  $\mu\text{g/g}$ , co wskazuje na okres przewagi procesu ewaporacji nad dopływami świeżej wody morskiej i recyklingiem osadu (rozpuszczeniem i ponownym wytrąceniem z roztworu). Prawdopodobnie obszary sedymentacji chlorków były wówczas okresowo izolowane od otwartego zbiornika. W kolejnych 40–60 metrach profili II, IV i V obserwuje się wahania wysokich koncentracji bromu, mieszczących się zazwyczaj w przedziale 240–330  $\mu\text{g/g}$ . Najmłodsze osady starszej soli kamiennej w profilu II cechują się powolnym spadkiem zawartości bromu do około 170–200  $\mu\text{g/g}$  (nie obserwuje się



**Fig. 2.** Rozkład zawartości bromu w utworach cyklu PZ2 w kopalni soli Kłodawa (wg Tomassi-Morawiec *et al.* 2007)  
 A – profil IV (poziom -600), B – profil II (poziom -750 m); Na<sub>2</sub> – starsza sól kamienna, (Na<sub>2</sub>+K<sub>2</sub>) – warstwy przejściowe, K<sub>2</sub> – starsza sól potasowa

**Fig. 2.** Distribution of the bromine content in the PZ2 deposits from the Kłodawa salt mine (after Tomassi-Morawiec *et al.* 2007)  
 A – profile IV (level -600 m), B – profile II (level -750 m); Na<sub>2</sub> – Older Halite unit, (Na<sub>2</sub>+K<sub>2</sub>) – Transitional Beds, K<sub>2</sub> – Older Potash unit

takiego spadku w profilach IV i V). W stropie soli w profilu IV wysokim zawartościom bromu towarzyszy udział polihalitu ok. 18% wag., wyraźnie wyższy niż w odpowiednich profilach z Niemiec. Mała ilość sylwinu (<1%) pochodzi

zapewne z wcześniejszego karnalitu. O pierwotnej obecności karnalitu świadczy wysoka zawartość bromu w halitach (dochodząca do 300 µg/g), właściwa dla strefy karnalitowej sekwencji solnej (Kühn 1955).

**Tab. 2.** Zawartość bromu w charakterystycznych odcinkach serii solnej Na<sub>2</sub> w kopalni soli Kłodawa (wg Tomassi-Morawiec *et al.* 2007, zmienione)

**Tab. 2.** Bromine content in the characteristic intervals of salt unit Na<sub>2</sub> in the Kłodawa salt mine (modified after Tomassi-Morawiec *et al.* 2007)

Odcinki profilu serii Na <sub>2</sub> (od spągu do stropu) o określonej tendencji zmian zawartości bromu <i>Intervals (from base to top) of salt unit Na<sub>2</sub> with characteristic tendency of bromine content</i>	Przedział zawartości Br [μg/g halitu] <i>Range of Br content [μg/g halite]</i>	
	PIG results profil II / <i>profile II</i>	BGR results profil IV / <i>profile IV</i>
odcinek III / <i>interval III</i> miąższość 40–60 m – wahania zawartości bromu <i>thickness 40–60 m – fluctuations of bromine content</i>	172–337	164–341
odcinek II / <i>interval II</i> miąższość 3–6 m – nagły wzrost zawartości bromu <i>thickness 3–6 m – rapid increase of bromine content</i>	84–307	91–321
odcinek I / <i>interval I</i> miąższość 100–120 m – powolny wzrost zawartości bromu <i>thickness 100–120 m – slow increase of bromine content</i>	58–88	42–105

Wyróżniono trzy odcinki serii solnych, o charakterystycznych tendencjach zmian zawartości bromu. W obu profilach z Kłodawy charakteryzują się one bardzo podobnymi zakresami koncentracji tego pierwiastka (Tab. 2), co świadczy o tym, że zawartość bromu w macierzystych solankach obu serii solnych była w tym samym czasie zbliżona.

Stropową część profilu starszej soli kamiennej (Na<sub>2</sub>) oraz sole „warstw przejściowych” cechuje niższa zawartość bromu w porównaniu z odpowiednikami niemieckimi (Bornemann *et al.* 2001) i bardzo wysoki udział polihalitu, interpretowany jako produkt przeobrażeń skały przez solanki migrujące z „kieszeni” w nadległych utworach anhydrytu głównego (A3) cyklu PZ3. Pomijając spągowe utwory soli o nienaturalnie wysokiej zawartości bromu oraz przeobrażone utwory stropu serii solnej cyklu PZ2 w Kłodawie, w profilach bromowych badanej sekwencji rysują się następujące charakterystyczne tendencje:

1. powolny wzrost zawartości bromu na długim odcinku w dolnej części profilu, odzwierciedlający postęp ewaporacji;
2. nagły wzrost udziału bromu w części środkowej profilu, świadczący o okresie izolacji obszaru sedymentacji;
3. drobne wahania wysokiej zawartości bromu w wyżej położonych warstwach soli.

Wymienione charakterystyczne odcinki sporządzonych profili o określonych tendencjach zmian zawartości bromu składają się na wzorcowy profil bromowy ogniwa starszej soli kamiennej (Na<sub>2</sub>). Zależność pomiędzy pozycją stratygraficzną wydzielenia a charakterystycznymi koncentracjami bromu stanowi podstawę wykorzystania wzorcowego profilu bromowego dla ustalania pozycji stratygraficznej serii solnych z innych lokalizacji.

### Zastosowanie wzorcowego profilu bromowego

Fig. 3 ilustruje przykład zastosowania wzorcowego profilu bromowego ogniwa starszej soli kamiennej (Na<sub>2</sub>) dla stratygraficznego ułożenia przewierconej serii solnej z rejonu Mogilna (otwór M 24). Po nałożeniu na profil bromowy utworów solnych z Mogilna profilu wzorcowego, można wyróżnić w kompleksie soli z Mogilna dwa odcinki dające się korelować z omówionymi utworami z Kłodawy: (a) pierwszy odcinek o powolnym wzroście zawartości Br, odpowiadający dolnej i środkowej części ogniwa Na<sub>2</sub>, oraz (b) drugi – charakteryzujący się raptownym wzrostem koncentracji tego pierwiastka, należący do górnej części profilu starszej soli kamiennej.

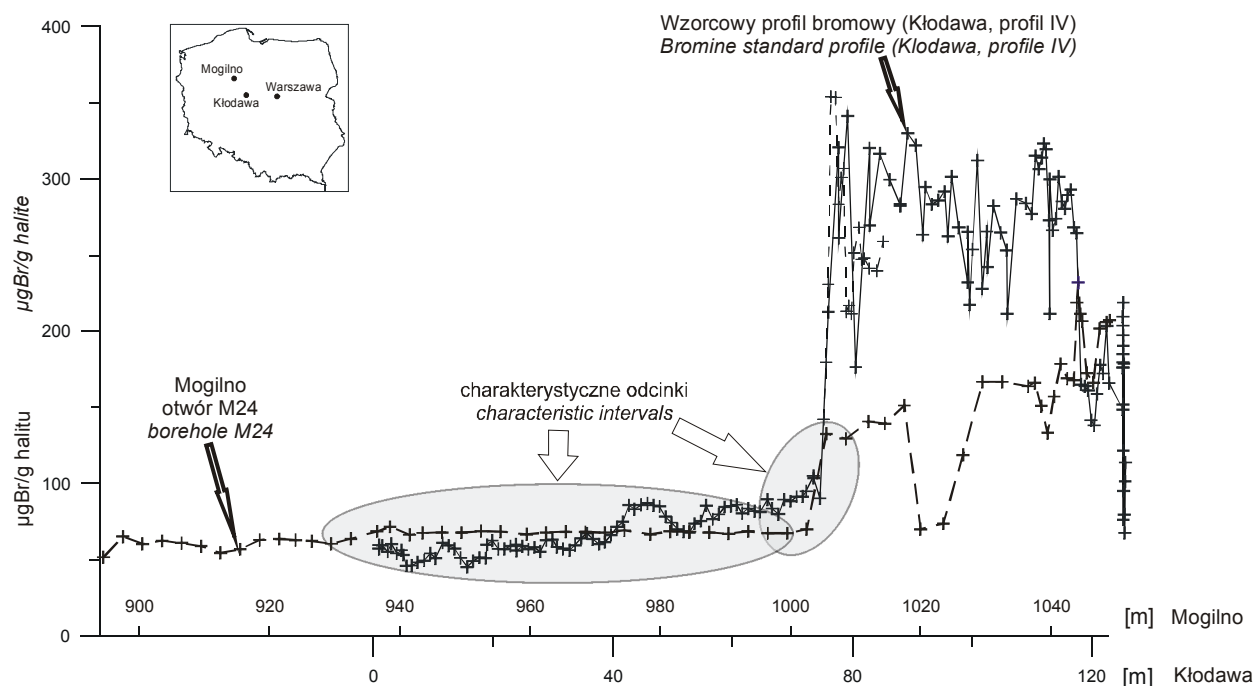


Fig. 3. Porównanie wzorcowego profilu bromowego ogniwa starszej soli kamiennej (Na<sub>2</sub>, wysad Kłodawa) z profilem bromowym starszej soli kamiennej otworu M 24 (Na<sub>2</sub>, wysad Mogilno), wg Tomassi-Morawiec et al. 2007

Fig. 3. Comparison of the Br standard profile of the Older Halite unit (Na<sub>2</sub>, Kłodawa diapir) with bromine data for the Older Halite unit from the M 24 borehole (Mogilno diapir), after Tomassi-Morawiec et al. 2007

## Wyniki badań ogniwa młodszej soli kamiennej (Na<sub>3</sub>)

Utwory młodszej soli kamiennej (Na<sub>3</sub>) były badane w dwóch odcinkach profilu, które wyraźnie różnią się składem chemicznym i mineralogicznym. W dolnej części profilu halityty składają się głównie z chlorku sodu – średnia zawartość NaCl wynosi 95,4%. Halitowi towarzyszy dość powszechnie anhydryt, jego koncentracja dochodzi do 7,4%. Inne minerały, takie jak: polihalit, kizeryt, sylwin i karnalit, występują sporadycznie i zazwyczaj w niewielkich ilościach na odcinku od 12 do 45 m, który charakteryzuje się jednocześnie podwyższoną zawartością bromu (średnio 287 µg/g halitu) w stosunku do odcinka początkowego 0–11 m (średnia: 105 µg Br/g halitu). Zawartość kizerytu i polihalitu tylko w jednej próbce jest bardzo wysoka (kizeryt –18,6%, polihalit – 32,5%), w pozostałych nie przekracza 0,5%. Obecność karnalitu stwierdzono tylko w kilku próbkach i wynosi ona maksymalnie 2,6%. Sylwin jest nieco bardziej rozpowszechnionym minerałem,

ale jego zawartość tylko w kilku próbkach przekracza 1,0%. Jedna z badanych próbek składała się prawie wyłącznie z sylwinu (97,8%).

Wyższy odcinek badanego profilu jest znacznie bardziej zróżnicowany pod względem mineralogicznym, a średnia zawartość halitu (91,1%) w badanych próbkach jest niższa niż w pierwszej części profilu. Anhydryt, polihalit, kizeryt i karnalit występują dość powszechnie w badanych próbkach obok halitu. Sporadycznie napotkano też langbajnit. Domieszka anhydrytu dochodzi do 8,7%. Zawartość polihalitu nie przekracza 1,4%. Średnia koncentracja kizerytu wynosi 1,8% i w kilku próbkach jest dość wysoka (maksimum: 36,3%). W większości przebadanych próbek występuje karnalit, a w kilku jego udział przekracza 50% (maksimum: 98,9%). Średnia zawartość sylwinu w tej części profilu (0,2%) jest mniejsza niż w jego początkowym odcinku (1,9%) i maksymalnie wynosi 1,9%. Zawartość bromu w halitach, obliczona dla 42 próbek skał solnych, w których domieszka pozostałych chlorków nie jest znacząca (karnalitu <0,4%, a sylwinu <3,2%), wynosi od 273 do 376 µg/g (średnia zawartość: 333 µg/g).

## Profile bromowe soli cyklu Z3 (PZ3)

### Profil bromowy soli cyklu Z3 z NW Niemiec

Profil bromowy ogniwa solnego cyklotemu Z3 dla NW Niemiec, skonstruowany w oparciu o dane bromowe z wysadu w Görleben, znacznie różni się od omówionych profili bromowych soli cyklotemu Z2, a także od profilu soli młodszych z kopalni w Kłodawie.

Halityty, występujące w samym spągu sekwencji solnej w Görleben i należące do wydzielania Basissalz, charakteryzują się bardzo wysokimi koncentracjami bromu ok. 300 µg/g (Fig. 4). Następnie na odcinku kilkudziesięciu centymetrów obserwuje się szybki spadek koncentracji bromu do 80–90 µg/g, po czym krzywa bromowa ponownie wspina się do wartości ok. 120–135 µg/g w sąsiedztwie przewodniego poziomu anhydrytowego, występującego w obrębie Basisalz. Bezpośrednio powyżej warstwy anhydrytowej wartości bromu znów spadają poniżej 80 µg/g. W dalszej części profilu zawartość bromu stopniowo rośnie do ponad 200 µg/g (w obrębie wydzielania Liniensalz) tuż poniżej kolejnego przewodniego poziomu anhydrytowego „110.Linie”. Powyżej tego poziomu koncentracje bromu gwałtownie spadają do wartości 94–175 µg/g. Następnie krzywa bromowa ponownie wznosi się, osiągając maksimum (245 µg/g) tuż poniżej przewodniej warstwy anhydrytu Görleben-Bank. Powyżej tego poziomu, podobnie jak to było w przypadku dwóch poprzednich warstw anhydrytowych, obserwuje się nagły spadek wartości bromu (koncentracje bromu mieszczą się na tym odcinku w przedziale 101–237 µg/g). W obrębie następnego wydzielania Oberes Orangesalz krzywa bromowa lekko wznosi się, wykazując przy tym nieznaczne wahania zawartości bromu. W kolejnym wydzieleniu Bank-Bändersalz obserwuje się początkowo ponowny wzrost koncentracji bromu od 147 do 227 µg/g, a następnie spadek do 175 µg/g w strefie przejściowej do warstwy Bunes Salz. W obrębie tego wydzielania zawartość bromu zmienia się od 152 do 209 µg/g. Kolejne, miększe wydzielenie Anhydritmittelsalz charakteryzuje się generalnie niskimi koncentracjami bromu: 101–194 µg/g (średnia: 141 µg/g).

Występujące powyżej ogniwo Schwadensalz odznacza się identyczną średnią koncentracją bromu. W dalszej części sekwencji solnej (wydzielenia Kaliflöz Riedel i Tonmittelsalz) obserwuje się wzrost średnich koncentracji bromu.

Obserwowane wzrosty zawartości bromu poniżej przewodnich poziomów anhydrytowych odzwierciedlają etapy postępującego i przebiegającego bez zakłóceń procesu ewaporacji. Obecność poziomów anhydrytowych oraz spadki koncentracji bromu obserwowane w halitytach powyżej poziomów anhydrytowych świadczą o okresach, gdy dopływy świeżych wód morskich rozcieńczały macierzyste solanki. Docierające wody były już wstępnie podkoncentrowane, gdyż we wspomnianych przewodnich warstwach nie występują poziomy węglanowe. Lokalnie, w poziomach siarczanowych, zarejestrowano obecność langbajnit, typowego minerału wtórnego.

Obserwowane w spągu wydzielania Basisalz bardzo wysokie koncentracje bromu (> 300 µg/g), nietypowe dla pierwszych halitów wytrącających się z wody morskiej, oraz zarejestrowana parageneza mineralna (halit + anhydryt + polihalit) wskazują na synsedymencyjną lub wczesną diagenezę spągowej odcinka serii solnej spowodowaną przez infiltrację w wyżej leżące osady z warstw podścielających (np. z Kaliflöz Stassfurt) residualnych solanek bogatych w brom. Przy pomocy podobnego modelu interpretowano wysokie koncentracje bromu napotymane w pierwszych halitytach z innych stref basenu cechsztyńskiego (d'Ans & Kühn 1940; Schulze 1959a, b, 1960).

Bardzo zmienne koncentracje bromu napotkano też w warstwach leżących bezpośrednio nad poziomami „110.Linie” i Görleben-Bank. Wiąże się je także z roztworami bogatymi w brom, podchodzącymi w górę z niżejleżących osadów w wyniku kompaktacji. Roztwory te powodowały częściową rekrystalizację już wytrąconych soli (Bäuerle 2000). Niektóre partie wydzielen: Bank-Bändersalz, Bunes Salz, Anhydritmittelsalz, Schwadensalz, zubożalego Kaliflöz Riedel i Tonmittelsalz także znajdowały się pod wpływem solanek ascenzyjnych bądź cyrkulujących w osadzie. Występujące w tych strefach paragenezy mineralne nie odpowiadają oczekiwanym (zgodnie z rozkładem zawartości bromu) pierwotnym asocjatom minerałów.

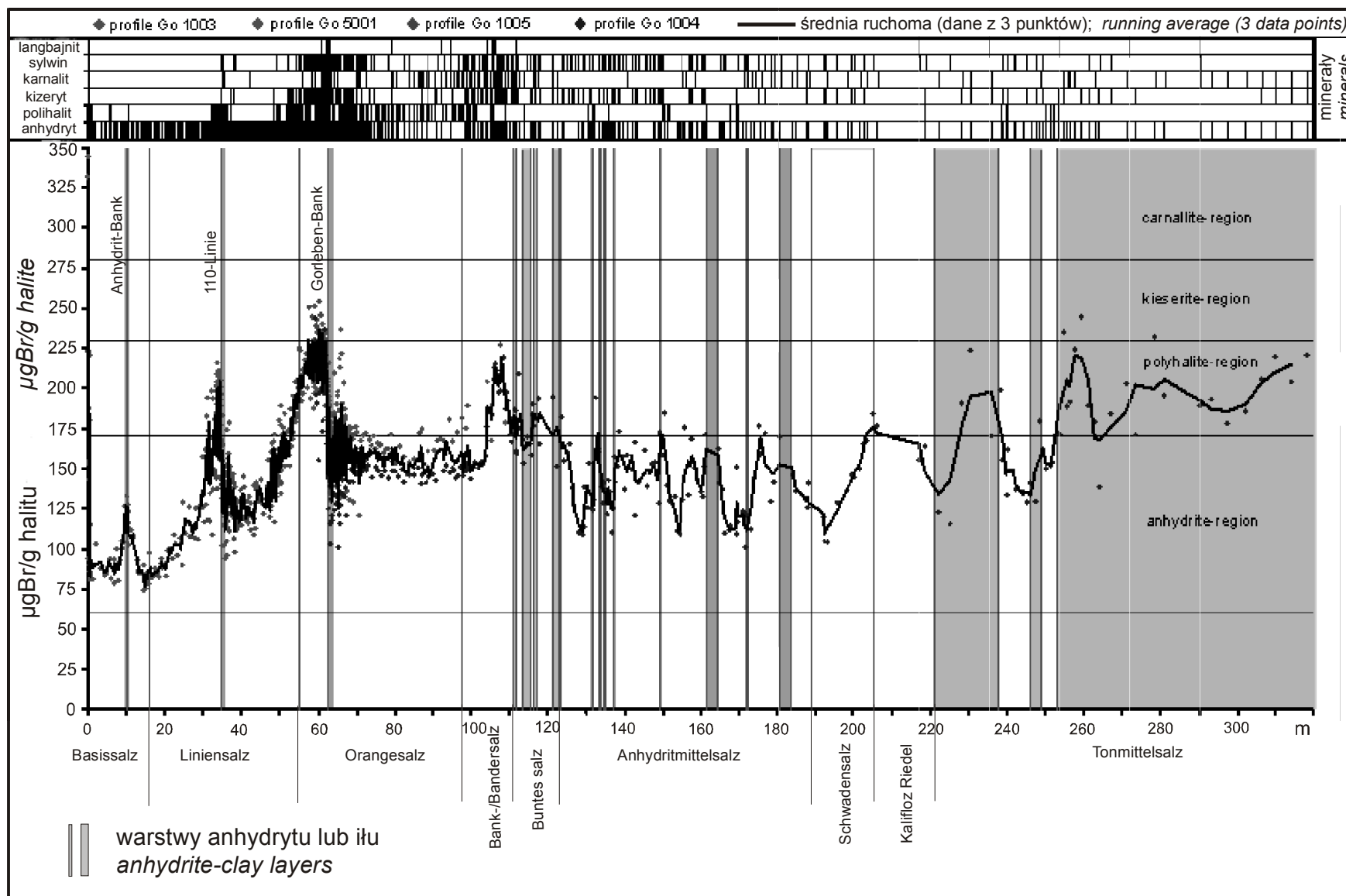


Fig. 4. Profil bromowy ogniwa solnego cyklu Z3 w NW Niemczech (kopalnia w Görleben)

Fig. 4. Bromine profile of Z3 salts from NW Germany (Görleben mine)

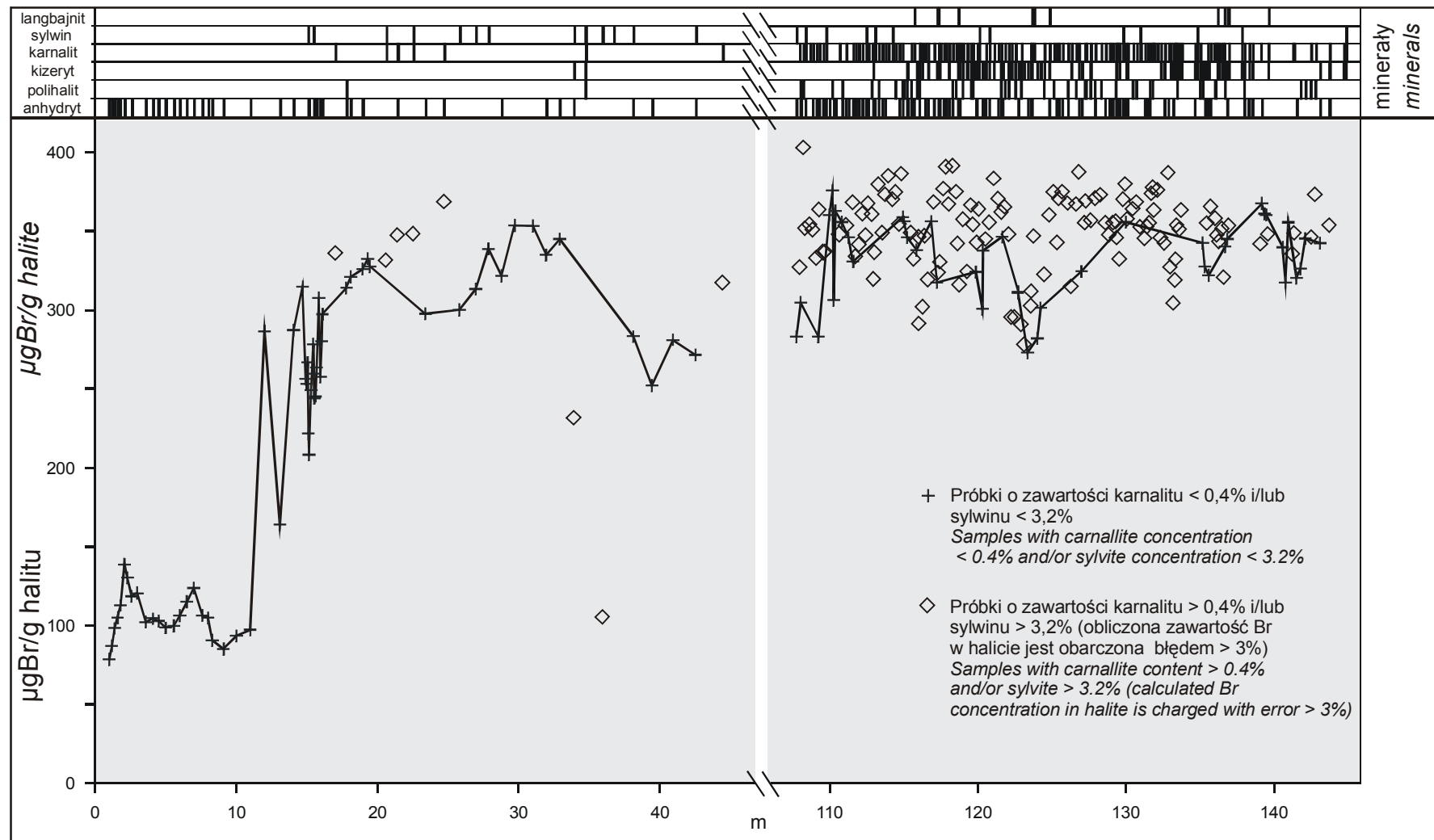


Fig. 5. Profil bromowy ogniwa młodszej soli kamiennej (Na<sub>3</sub>) w kopalni soli Kłodawa  
 Fig. 5. Bromine profile of the Younger Halite unit (Na<sub>3</sub>) in the Kłodawa salt mine

## Profil bromowy ogniwa solnego cyklu PZ3 z kopalni soli w Kłodawie

W dolnym odcinku profilu bromowego (pierwsze 11 m serii solnej), po stopniowym wzroście koncentracji bromu (od 78 do 139  $\mu\text{g/g}$ ) występuje jej obniżenie i niewielkie wahania (Fig. 5). W dalszej części profilu obserwuje się gwałtowny wzrost zawartości bromu do około 300  $\mu\text{g/g}$ , po którym następuje odcinek wykazujący fluktuacje wartości bromowych. W pozostałej części pierwszego odcinka profilu koncentracje bromu utrzymują się na dość wysokim poziomie (ok. 300  $\mu\text{g/g}$ ).

W drugiej części profilu (pomiędzy 108 i 145 m) przeważają wysokie zawartości bromu, mieszczące się zazwyczaj w przedziale 300–400  $\mu\text{g/g}$ . Ze względu na wysoką zawartość karnalitu (>0,4%) w większości próbek pobranych z tego odcinka profilu, obliczone w nich koncentracje bromu dla halitu są obciążone sporym błędem (Fig. 5).

Stopniowy wzrost koncentracji bromu na początku profilu jest odbiciem postępującego procesu ewaporacji. Obserwowany następnie lekki spadek należy wiązać z dopływem nowych wód morskich (nasyconych w stosunku do anhydrytu i halitu), które nieco rozcieńczyły macierzyste solanki. Skład mineralny tego odcinka profilu odpowiada strefie anhydrytowej normalnego procesu ewaporacji (Kühn 1955).

Intensywne fluktuacje koncentracji bromu na odcinku między 11-tym i 14-tym metrem profilu były najprawdopodobniej spowodowane synsedymacyjnym recyklingiem osadów przez dopływy wody morskiej mniej lub bardziej podkoncentrowanej. W dalszej części profilu, utrzymujące się wysokie koncentracje bromu (300–400 ppm), a także obecność karnalitu i sylwiny, wskazują na zaawansowany etap procesu ewaporacji. Sylwiny są najprawdopodobniej minerałami wtórnymi, powstałymi z pierwotnych karnalitów w wyniku synsedymacyjnego procesu recyklingu osadu przez względnie świeżą wodę morską (nienasyconą względem karnalitu) lub w wyniku przeobrażeń karnalitu. Na procesy przeobrażeń wskazuje obecność langbajnitru w niektórych próbkach z wyższej części profilu.

## Podsumowanie

Przeprowadzone badania zawartości bromu w ogniwie starszej soli kamiennej (Na2) z wysadu kłodawskiego umożliwiły skonstruowanie wzorcowego profilu bromowego dla utworów chlorkowych cyklotemu PZ2 z centralnej Polski. Różni się on nieco od profilu wzorcowego z terenu Niemiec, co wynika z odmiennych warunków sedymentacji soli cyklu Z2 w obu rejonach.

Na obszarze NW Niemiec powolny wzrost koncentracji bromu w profilu dowodzi stałego zasilania obszaru depozycji przez wody otwartego zbiornika. Dopiero pod koniec sedymentacji utworów solnych cyklu Z2 nastąpiło ograniczenie dopływów świeżych wód do zbiornika. Dolny odcinek profilu bromowego starszej soli kamiennej z wysadu kłodawskiego jest podobny do odpowiedniego profilu niemieckiego i świadczy o dość długim okresie sedymentacji, w czasie którego zachodziła równowaga pomiędzy stałym zasilaniem świeżymi wodami a procesem ewaporacji (powolny wzrost zawartości bromu). Druga część profilu soli starszych różni się od odpowiednika niemieckiego. Prawdopodobnie ze względu na większe odalenie od połączenia z otwartym zbiornikiem, na obszarze Polski dość nagle doszło do okresowej izolacji obszaru sedymentacji (nagły skok zawartości bromu w profilu).

Opracowany profil wzorcowy dla ogniwa starszej soli kamiennej będzie mógł być wykorzystywany do stratygraficznego zaszeregowania odcinków serii solnych tego samego cyklotemu z innych miejsc polskiego basenu cechsztyńskiego. Ma to szczególne znaczenie w przypadku intensywnego przeładowania osadów.

Wykonane prace nad profilem bromowym ogniwa młodszej soli kamiennej (Na3) mają charakter wstępny. Konieczne jest prześledzenie zawartości bromu jeszcze w kilku profilach dla uzyskania większej ilości danych. Wyniki dotychczasowych badań wskazują, że profil bromowy ogniwa młodszej soli kamiennej (Na3) z wysadu kłodawskiego bardzo różni się od profilu bromowego odpowiedniego ogniwa cyklu Z3 w NW Niemczech. Krzywe bromowe odzwierciedlają całkowicie odmienne warunki



sedymencji obu serii solnych. W profilu z Görleben obserwuje się częste wahania koncentracji bromu związane z dopływami świeżych wód morskich, rozcieńczających lokalne solanki. Rozcieńczenia te skutkowały powrotem do sedymencji siarczanowej. Ponadto, pierwotny skład chemiczny i mineralny osadów w wielu odcinkach profilu uległ prawdopodobnie przeobrażeniom (synsedymencyjnym lub wczesnodiaogenetycznym) pod wpływem krążących w nim solanek. Profil bromowy dla ogniwa młodszej soli kamiennnej z wysadu kłodawskiego nie wykazuje tak częstych wahań koncentracji bromu. Kształt krzywej bromowej świadczy o tym, że jedynie w początkowym etapie sedymencji serii solnej dużą rolę odgrywały dopływy świeżych wód morskich. Większa część profilu solnego utworzyła się w warunkach, gdy proces ewaporacji zdecydowanie dominował nad dopływami. Obecność wtórnego sylwini i langbajnitę wskazuje na procesy przeobrażeń, które zachodziły w osadzie.

## Podziękowania

Badania autorów z Państwowego Instytutu Geologicznego wykonano w ramach projektu Komitetu Badań Naukowych nr LT12B 00229 (Hanna Tomassi-Morawiec) oraz prac statutowych Państwowego Instytutu Geologicznego (tematy nr 6.62.0002.00.0 i 6.62.0003.00.0).

## Literatura

- D'ANS J. & KÜHN R., 1940: Über den Bromgehalt von Salzgesteinen der Kalisalzlagertstätten VI. *Kali, verw. Salze und Erdöl*, 34: 42–46, 59–64, 77–83.
- BÄUERLE G., 2000: *Geochemisch-mineralogische Untersuchungen zur Genese, Lösungs- und Gasführung der Görleben-Bank (Zechstein 3) im Salzstock Görleben*. Clausthal University of Technology, Dissertation. Clausthal-Zellerfeld, 237 pp.
- BORNEMANN O., BÄUERLE G., BEHLAU J. & MINGERZAHN G., 2001: *Endlagerprojekt Görleben – Geologische Bearbeitung der Erkundungssohle (Geologie, Mineralogie, Geochemie) -1*. Geologischer Ergebnisbericht EB1. BGR unpublished report 0120767. Hannover, 111 pp.
- BURLIGA S., 1997: Ewolucja wysadu solnego Kłodawy. [In:] S. BURLIGA (Ed.): *Tektonika solna regionu kujawskiego*. Materiały konferencyjne, Uniejów. WIND, Wrocław, 1–14.
- 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. [In:] XIII International Congress on Carboniferous-Permian, Guide to Excursion A3. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa, 45–54.
- CHANDIJ M., 1976: Geochemiczna regionalizacja jakościowa złóż soli w kopalniach kujawskich. *Prace Geologiczne PAN Oddział w Krakowie*, 91: 1–80.
- CHARYSZ W., 1971: Nowy zarys stratygrafii formacji cechsztyńskiej w rejonie kujawskim. [In:] *Geologia salinarna w regionie kujawskim*. Materiały kolokwium, Inowrocław-Kłodawa. AGH, Kraków, 19–25.
- CHARYSZ W., 1973: Cechsztyńskie piętro soli młodszych (Z3) w regionie kujawskim. *Prace Geologiczne PAN Oddział w Krakowie*, 75: 1–68.
- CZAPOWSKI G., SADOWSKI A., MISIEK G. & KOLONKO P., 2005: Możliwości niekonwencjonalnego wykorzystania walołów przyrodniczych i technicznych kopalni soli Kłodawa. *Technika Poszukiwań Geologicznych, Geosynoptyka i Geotermia*, 44, 4–5 (234–235): 35–47.
- GARLICKI A., 1993: On Some Trace Elements of Zechstein Younger Salts in Poland. [In:] *Seventh Symposium on Salt*, 1. Elsevier, Amsterdam, 165–170.
- GARLICKI A. & SZYBIŚT A., 1991: Pierwiastki śladowe w solach kopalni kłodawskiej. *Polskie Towarzystwo Mineralogiczne – Prace Specjalne*, 1: 71–76.
- GARLICKI A., SZYBIŚT A. & KASPRZYK A., 1991: Badania pierwiastków śladowych w złożach soli i surowców chemicznych. *Przegląd Geologiczny*, 39, 11–12: 520–527.
- HANCZKE T., 1969: Mineralogia i petrografia soli cechsztyńskich kopalni Kłodawa. *Prace Muzeum Ziemi*, 16: 3–52.
- HERRMANN A. G., 1980: Bromide distribution between halite and NaCl-saturated seawater. *Chemical Geology*, 28: 171–177.
- HERRMANN A. G., KNAKE D., SCHNEIDER J. & PETERS H., 1973: Geochemistry of modern seawater and brines from salt pans: Main components and bromine distribution. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, 40: 1–24.
- HERRMANN A. G. & SCHNEIDER J., 1980: Saltworks – natural laboratories for microbiological and geochemical investigations during the evaporation of seawater. [In:] *Fifth Symposium on Salt*, 2. The Northern Ohio Geological Society, 371–381.
- HOLSER W. T., 1966: Bromide geochemistry of salt rocks. [In:] *Second Symposium on Salt*, 1. The Northern Ohio Geological Society, 248–275.
- KUCIA Z., 1970: Nowe człony stratygraficzne cechsztynu w kopalni Kłodawa. *Przegląd Geologiczny*, 18, 7: 345–346.
- KÜHN R., 1955: Mineralogische Fragen der in Kalisalzlagertstätten vorkommenden Salze. [In:] *Kalium-Symposium*. Bern, 51–105.
- KÜHN R., 1968: Geochemistry of German potash deposits. *Geological Society of America, Special Paper*, 88: 427–504.
- MISIEK G., 1997: Stratygrafia i wykształcenie utworów cechsztynu w wysadzie solnym Kłodawy. [In:] S. BURLIGA (Ed.): *Tektonika solna regionu kujawskiego*. Materiały konferencyjne, Uniejów. WIND, Wrocław, 20–23.

- RAUP O. R. & HITE R. J., 1996: Bromine geochemistry of chloride rocks of the Middle Pennsylvanian Paradox Formation of the Hermosa Group, Paradox Basin, Utah and Colorado. *U.S. Geological Survey Bulletin*, 2000-M: 1-117.
- SCHRAMM M., BORNEMANN O., SIEMANN M., WILKE F. & GELUK M., 2005: Correlation between bromine concentrations in halites and their stratigraphical position in Zechstein 2 salt deposits of North-West Europe. [In:] Abstracts of the contributions of the General Assembly of the European Geophysical Society, Wien. *Geophysical Research Abstracts*, 7, 04552 (CD).
- SCHRAMM M. & BORNEMANN O., 2004a: Brom, efektywne narzędzie do badania kawern solnych. [In:] IX Międzynarodowe Sympozjum Solne, Bochnia. Polish Salt Mining Association, Abstracts, 18-19.
- SCHRAMM M. & BORNEMANN O., 2004b: *Deformationsgrade bzw. -mechanismus des Steinsalzes im Rahmen der Saltstockbildung - Stand der Bearbeitung der Bromprofile*. BGR unpublished report 11469/0. Hannover, 28 pp.
- SCHRAMM M., BORNEMANN O., WILKE F., SIEMANN M. & DIJK H. L., 2002: Bromine analysis - A powerful tool to solve stratigraphical problems in exploration boreholes for salt caverns. [In:] SMRI Technical Meeting Papers. Bad Ischl/Austria, 12.
- SCHULZE G., 1959a: Beitrag zur Stratigraphie und Genese der Steinsalzserien I-IV des mitteldeutschen Zechsteins unter besonderer Berücksichtigung der Bromverteilung. *Freiberger Forschungshefte*, A 123: 175-196.
- SCHULZE G., 1959b: *Stratigraphische und genetische Deutung der Bromverteilung in den mitteldeutschen Steinsalzlagerstätten des Zechsteins - Abschlußbericht*. Staatl. geol. Kommission der DDR, Zentr. geol. Dienst Halle, 84 pp.
- SCHULZE G., 1960: Stratigraphische und genetische Deutung der Bromverteilung in den mitteldeutschen Steinsalzlagerstätten des Zechsteins. *Freiberger Forschungshefte*, C 83: 1-116.
- TOMASSI-MORAWIEC H., 2003: Charakterystyka geochemiczna najstarszej soli kamiennej (Na1) w rejonie Zatok Puckiej. *Przeгляд Geologiczny*, 51, 8: 693-702.
- TOMASSI-MORAWIEC H., 2006: Chemostratygrafia cechsztyńskich soli kamiennych w Polsce. *Przeгляд Geologiczny*, 54, 4: 315-316.
- TOMASSI-MORAWIEC H., CZAPOWSKI G. & SKOWROŃSKI L., 2004: *Ewolucja zasolenia wód cechsztyńskich zbiorników ewaporacyjnych na obszarze Polski w świetle danych geochemicznych*. CAG Państwowego Instytutu Geologicznego [1602/2004]. Warszawa, 57 pp.
- TOMASSI-MORAWIEC H. & CZAPOWSKI G., 2006: Brom w skałach ilasto-solnych cechsztyńsku Polski. *Przeгляд Geologiczny*, 54, 6: 488-495.
- TOMASSI-MORAWIEC H., CZAPOWSKI G., BORNEMANN O., SCHRAMM M., TADYCH J., MISIEK G., KOLONKO P. & JANIÓW S., 2007: Wzorcowe profile bromowe utworów solnych cechsztyńsku Polski: sole cyklu PZ2 (Z2) w kopalni soli Kłodawa. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi (Przeгляд Solny)*, 23, 1: 103-115.
- WAGNER R., 1994: Stratygrafia i rozwój basenu cechsztyńskiego na Niżu Polskim. *Prace Państwowego Instytutu Geologicznego*, 146: 1-71.
- WALASZKO M. G., 1956: Geochemija broma w prociesach galogieneza i ispolzowania sodierzania broma w kacze-stwie geneticzeskowo i poiskowowo kriterija. *Geochimija*, 6: 33-48.
- WERNER Z., 1972: *Dokumentacja geologiczna zasobów złoża soli kamiennej kopalni soli „Kłodawa” w Kłodawie kat. A + B + C<sub>1</sub>*. CAG Państwowego Instytutu Geologicznego [39-28/542]. Warszawa, 111 pp.
- WERNER Z., POBORSKI J., ORSKA J. & BĄKOWSKI J., 1960: Złoże solne w Kłodawie w zarysie geologiczno-górnicyzm. *Prace Instytutu Geologicznego*, 30, 2: 467-512.

Manuskrypt otrzymano 26 marca 2007;  
poprawioną wersję zaakceptowano do druku 7 września 2007.