

UKD 553.77:556.314.01:551.263.036:551.73/76(438:251)

Michał SZPAKIEWICZ

## Formowanie się składu chemicznego solanek w basenach sedymentacyjnych Nizy Polskiego

Cechy chemiczne solanek z utworów paleozoiku i mezozoiku Nizy Polskiego wskazują na ich hybrydalny charakter i daleko idące przeobrażenia wskutek wzajemnego oddziaływania między wodą i skałą. Stosunki liczbowe między logarytmami chloru i bromu oraz chlorków kationów dwuwartościowych i bromu przemawiają jednoznacznie za wymieszaniem się reliktowych wód morskich z resztkowymi ługami pokryształizacyjnymi, wyciśniętymi do warstw otaczających w trakcie kompaktacji pokładów solnych. W artykule wskazano procesy chemiczne, odpowiedzialne za ostateczne uformowanie się chlorkowo-sodowo-wapniowego składu solanek, oraz podjęto dyskusję nad anomalnymi wzbogaceniami niektórych z nich w cynk i ołów.

### WPROWADZENIE I OGÓLNY POGLĄD NA ZASADY FORMOWANIA SIĘ SOLANEK W BASENACH SEDYMENTACYJNYCH

Opracowanie zawiera wyniki wstępnego etapu studiów nad genezą składu chemicznego silnie zmineralizowanych solanek występujących powszechnie w głębokich partiach basenów sedymentacyjnych Nizy Polskiego. Stanowi ono kontynuację badań prowadzonych w Instytucie Nauk Geologicznych PAN w ramach problemu M.R. I. 16., nad pochodzeniem i rozwojem składu chemicznego naturalnych podziemnych roztworów zmineralizowanych, ze szczególnym uwzględnieniem pierwiastków akcesorycznych i śladowych.

Różnym aspektem geochemii silnie zmineralizowanych wód chlorkowo-sodowo-wapniowych i chlorkowo-sodowych (wody słone i solanki) poświęcono dotychczas w literaturze krajowej i zagranicznej wiele uwagi, jednak geneza zarówno wysokich mineralizacji, jak i charakterystycznego oraz względnie jednolitego składu chemicznego tych wód, występujących powszechnie w głębokich strukturach osadowych Polski i innych rejonów świata, pozostała nadal dyskusyjna i niezupełnie zrozumiała.

Rozwiązanie tego zagadnienia leży u podstaw hydrogeologii wód mineralnych ze względu na skalę występowania wód silnie zasolonych (J. Dowgiałło i in., 1974) oraz ich wpływ na chemizm wód innego typu i pochodzenia. Jest to także problem o znaczeniu praktycznym z uwagi na częste powiązania takich wód ze złożami węglowodorów, przypisywaną im rolę w powstawaniu niektórych epigenetycznych złóż metali (np. Zn, Pb), możliwości eksploatacji z nich ważnych surowców chemicznych oraz wpływ na użytkowość płytszych poziomów wodonośnych.

Wyniki i sposób rozwiązania zagadnienia, przedstawione w dalszej części artykułu, zawdzięcza autor nawiązanej w 1979 r. współpracy z zespołem badawczym Wydziału Geologii i Mineralogii Uniwersytetu Missouri – Columbia w USA. Prace tego zespołu koncentrują się na badaniu silnie zmineralizowanych wód i skał z rdzeni wiertniczych różnych struktur geologicznych stanów Missisipi, Arkansas, Missouri, Oklahoma, Texas i Michigan, co stanowi materiał porównawczy dla danych z Polski. Według opracowanego tam w 1977 r. programu komputerowego *Carpenter 77* zostały przeliczone niektóre posiadane wtedy materiały z Polski (głównie centralnej i wschodniej). Wyniki wykazały daleko idące podobieństwo chemiczne i genetyczne między wieloma wodami polskimi i solankami USA (np. Missisipi).

Pochodzenie wysokich mineralizacji roztworów wglębnych wyjaśnia się zwykle albo prostym lugowaniem ewaporatów, albo też domieszką roztworów pokryształizacyjnych<sup>1</sup> towarzyszących złożom solnym. W obydwu przypadkach skład chemiczny solanek wyraźnie różni się od składu wód typu Cl – Na – Ca lub Cl – Ca – Na powszechnie napotykanym głębokimi otworami w basenach sedymentacyjnych. Próba wyjaśnienia zarówno wysokich mineralizacji, jak i wspomnianej niezgodności chemicznej za pomocą hipotezy o infiltracji jonów przez półprzepuszczalne serie ilaste (ultrafiltracja) natrafia na liczne trudności m.in. ze względu na konieczność występowania w tym procesie znacznych ciśnień i ogromnych objętości filtrowanego roztworu – rzadko spotykanych w warunkach naturalnych. Trudno więc odwoływać się do tego słabo udokumentowanego w przyrodzie procesu wszędzie tam, gdzie napotyka się trudności z wytłumaczeniem pochodzenia wysokich mineralizacji i kierunku przeobrażeń chemicznych roztworów wglębnych.

Omawiając powszechną wysoką mineralizację wód w głębokich partiach basenów sedymentacyjnych Polski północno-zachodniej J. Dowgiałło (1971) opowiada się za ultrafiltracją jonów przez półprzepuszczalne bariery ilowe. Argumenty przedstawione w niniejszym artykule przemawiają za powszechnością występowania w głębokich partiach profilu hydrochemicznego<sup>2</sup> roztworów pokryształizacyjnych ewaporatów, zmieszanych w różnym stopniu z synsedymentacyjnymi wodami reliktowymi (morskimi), które w wyniku interakcji ze skałami otaczającymi uległy daleko idącym przeobrażeniom, doprowadzającym do ustalenia się wód typu Cl – Na – Ca.

Proste lugowanie (rozpuszczanie) złóż halitu przez wody morskie lub infiltracyjne daje w efekcie solanki typu Cl – Na, co prawda silnie zmineralizowane, ale ubogie w brom i wapń, a także w inne pierwiastki akcesoryczne, jak np.: lit i bor. Z kolei wytrącanie się złóż soli na poszczególnych etapach koncentracji wody morskiej doprowadza do zachowania się w przestrzeniach porowych ewaporatów silnie stężonych roztworów bogatych w magnez, siarczan i potas oraz o znacznie podwyższonych zawartościach litu, boru, jodu i bromu. W miarę przybywania nowych osadów roztwory te ulegają wypchnięciu z podlegających kompaktacji

<sup>1</sup> Ługami solnymi nazywa się w tym opracowaniu roztwory powstałe z rozpuszczania (ługowania) ewaporatów przez wody o różnym pochodzeniu, n. tomiast macierzystymi roztworami postsalinarnymi lub roztworem pokryształizacyjnym – roztwory macierzyste formacji salinarnych, będące w równowadze termodynamicznej z ewaporatami i powstałe z przesyconego roztworu w czasie kolejnych etapów parowania wody morskiej.

<sup>2</sup> W tym opracowaniu nie zajmują się wodami infiltracyjnymi nawet względnie głębokiego krążenia oraz wodami o zasoleniu <35 g/l.

ewaporatów<sup>3</sup>. Rozpoczyna się wtedy chemiczne ich oddziaływanie na otaczające środowisko skalne i mieszanie z innymi roztworami (np. reliktowymi) wypełniającymi przestrzenie porowe. Dzięki pierwotnie wysokiej zawartości jonów  $Mg^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  i  $K^+$ , wody podlegają w czasie wędrówki do warstw kolektorowych (na długie dystanse w pionie i poziomie) chemicznym przemianom, które ostatecznie doprowadzają do powstania wód typu Cl–Na–Ca bogatych w brom. Za przemiany te odpowiedzialne są przede wszystkim procesy dolomityzacji, pozbywanie się siarczanów przez wytrącanie gipsów z anhydrytami i ich redukcję pod wpływem substancji organicznej (i bakterii), albityzacja plagioklazów oraz tworzenie się autogennej glinokrzemianu potasu, a także przemiany minerałów ilastych. Stosując nowoczesną technikę (J.M. Garbarini, A.B. Carpenter, 1978) efekty tych procesów (w roztworze i skale) można oszacowywać ilościowo już w preparatach mikroskopowych.

Sposób koncentracji składników głównych i pobocznych w trakcie parowania wody morskiej, do etapu wytrącania się biszofitu, został poznany dzięki opracowaniom I.K. Zharebtsovej i M.N. Volkovej (1966). Zestawione tabelarycznie wartości liczbowe można znaleźć także w pracy A.G. Collinsa (1975), jednak bez źródła danych (tab. 1).

Tabela 1

Zmiany koncentracji (mg/l) niektórych jonów na pięciu etapach parowania wody morskiej i solanki według A.G. Collinsa (1975)

Składniki	Etapu wytrącania się soli					
	Woda morska	CaSO <sub>4</sub> I	NaCl II	MgSO <sub>4</sub> III	KCl IV	MgCl <sub>2</sub> V
Lit	0,2	2	11	12	27	34
Sód	11,000	98,000	140,000	70,000	13,000	12,000
Potas	350	3,600	23,000	37,000	26,000	1,200
Rubid	0,1	1	6	8	14	10
Magnez	1,300	13,000	74,000	80,000	130,000	153,000
Wapń	400	1,700	100	10	0	0
Stront	7	60	10	1	0	0
Bor	5	40	300	310	750	850
Chlor	19,000	178,000	275,000	277,000	360,000	425,000
Brom	65	600	4,000	4,300	8,600	10,000
Jod	0,05	2	5	7	8	8

Te procesy, podstawowe dla rozpatrywania dalszych przemian roztworów węglanych, nie są, wbrew pozorom, łatwe do ilościowego ujęcia w warunkach laboratoryjnych i dotychczasowe prace na ten temat zawierają niejasności i nieścisłości metodyczne (A.B. Carpenter, inf. ustna). Najtrudniejszym zadaniem przy pomiarach kolejnych zawartości poszczególnych składników pozostających w roztworze jest wybór właściwego momentu początku i końca wytrącania się z przesyconego roztworu gipsu, halitu, siarczanów magnezu, soli potasowych i biszofitu. Początek wytrącania się fazy stałej zakłóca drastycznie stosunki ilościowe poszczególnych składników i tak np. maksymalna zawartość wapnia w parującej wodzie

<sup>3</sup> Według K.K. Landesa pierwotna porowatość świeżych ewaporatów przekracza 50%, podczas gdy kopalne ewaporaty cechuje bardzo niewielka porowatość rzędu kilku procent. Rzutuje to na objętość omawianych roztworów.

morskiej wynosi 1500 mg/l, podczas gdy jego koncentracja w kryształach gipsu – 260 000 mg/l. Wytrącenie się więc niewielkich nawet ilości mikrokryształów gipsu powoduje w roztworze znaczne przesunięcie stosunku Ca/Br. Przykład ten ilustruje trudności w oszacowywaniu stosunków poszczególnych składników w roztworach wielojonowych na różnych etapach cyklu ewaporacyjnego, jednak dla przedstawianych tu zagadnień ma to na razie znaczenie raczej teoretyczne. Z badań tych wynika natomiast jednoznacznie, że lit, bor, jod i brom koncentrują się w sposób ciągły w roztworze podczas parowania wody morskiej i nie przechodzą do wytrąconego osadu – z wyjątkiem bromu, który częściowo i w niewielkich ilościach jest włączany do struktur krystalicznych chlorków (złoża halitu zawierają 65–68 mg/l Br). Ma to pewne znaczenie metodyczne, ponieważ brom jest chętnie wykorzystywany jako wskaźnik genetyczny (G. Rittenhouse, 1967; A.B. Carpenter, 1978), który z założenia ani nie powinien uczestniczyć w procesach wytrącania się z przesyconego roztworu, ani też brać udziału w późniejszych przemianach diagenetycznych osadu. Jednakże bor i jod, niewytrącające się co prawda z roztworu nawet na etapie tworzenia się biszofitu i mogące w związku z tym tworzyć makrokoncentracje w resztkowych roztworach pokryształizacyjnych, podlegają późniejszym przemianom diagenetycznym (absorbacja, wymiana jonowa, interakcja z materią organiczną) i w związku z tym nie nadają się do omawianych celów. Poszukując „idealnego” wskaźnika stopnia stężenia roztworu podczas parowania wody morskiej (oprócz bromu) A.B. Carpenter (1978) wykazał, że do stadium wytrącania się karnalitu ( $KMgCl_3 \cdot 6H_2O$ ) mogą nim być niezwykle łatwo rozpuszczalne chlorki kationów dwuwartościowych ( $MCl_2$ ) stanowiące 0,035 mola/l soli skoncentrowanych w wodzie morskiej. Ich zawartość w solance obliczana jest jako różnica sumy kationów dwuwartościowych i głównych anionów podawanych we wszystkich analizach standardowych.

$$MCl_2 = Ca + Mg + Sr - SO_4 - 0,5 HCO_3 \text{ (mval/l)}$$

Nadmierna ilość jonów  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  i  $Sr^{2+}$  (dwa ostatnie kationy odgrywają w solankach zwykle rolę podrzędną) musi być w roztworze zrównoważona elektrycznie z jonem  $Cl^-$  i nie przechodzi do osadu.

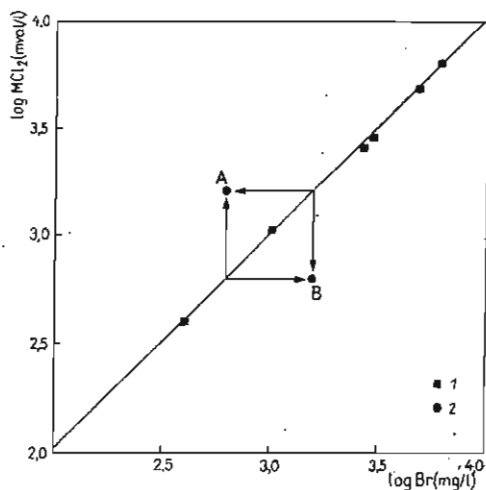


Fig. 1. Wyliczona przez komputer linia koncentracji chlorków kationów dwuwartościowych ( $MCl_2$ ) w stosunku do bromu w trakcie parowania średniej wody morskiej według A.B. Carpentera (1978).

Concentration of bivalent-cation chlorides ( $MCl_2$ ), calculated by computer technique) versus bromine during evaporation of mean sea water, after A.B. Carpenter (1978)

A, B – pola przemieszczeń diagenetycznych; 1 – wartości stosunku  $\log MCl_2/\log Br$  w niektórych analizowanych solankach (tab. 2); 2 – teoretyczne wartości stosunku  $\log MCl_2/\log Br$  poza prostą ewaporacyjną

A, B – fields of diagenetic displacement; 1 – values of  $\log MCl_2/\log Br$  ratio for selected brines (see Table 2); 2 – theoretical values of  $\log MCl_2/\log Br$  ratio beyond vapour pressure curve

Wykres stosunku  $\log \text{MCl}_2$  (mval/l) do  $\log \text{Br}$  (mg/l) dla parującej wody morskiej (fig. 1) jest linią prostą o nachyleniu 1:1 (A.B. Carpenter, 1978). Wynika z niego, że  $\log \text{Br}$  (mg/l) w wodzie morskiej wynosi 1,83, zaś  $\log \text{MCl}_2$  (mval/l) – 1,84, w związku z czym te wartości mogą być z dużym przybliżeniem stosowane zamiennie. Ma to szczególne znaczenie w sytuacji, gdy dysponujemy analizą solanki bez oznaczonej zawartości bromu, a chcemy określić jej przynależność do określonej grupy genetycznej, np. metodą G. Rittenhouse'a (1967) lub omawianą metodą A.B. Carpentera (1978). Z fig. 1 wynika ponadto, że solanki grupujące się poza „prostą ewaporacyjną” – w polu A są, w stosunku do parującej wody morskiej, albo wzbogacone w chlorki kationów dwuwartościowych, albo też zubożone w brom, natomiast grupujące się w polu B są albo zubożone w chlorki kationów dwuwartościowych, albo też wzbogacone w Br. Tak więc położenie punktu reprezentującego solankę wzdłuż prostej lub w poszczególnych polach przemawia za brakiem lub istnieniem późniejszych przemian diagenetycznych.

Jak już powiedziano, macierzyste roztwory postsalinarne, o składzie wynikającym z przedstawionych tabel i wykresów, są wyciskane w miarę przybywania nowych osadów z pokładów solnych do formacji otaczających, gdzie mieszają się z roztworami innego typu, modyfikując swój skład chemiczny. Położenie punktu wyrażającego skład chemiczny solanki na wykresie zależności  $\log \text{Cl}$  od  $\log \text{Br}$  (fig. 2 i 3) daje możliwość wyciągnięcia wniosków na temat jej pochodzenia, a także oceny stopnia zmieszania z innymi roztworami, obliczanego przez maszyny cyfrowe.

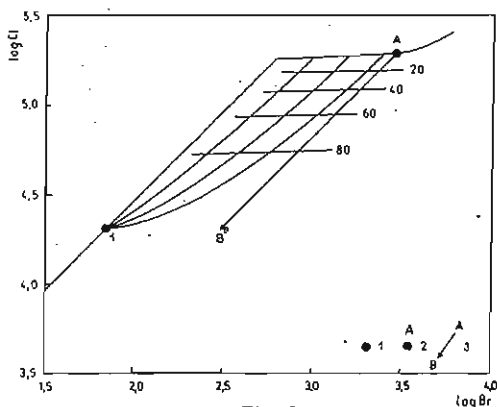


Fig. 2

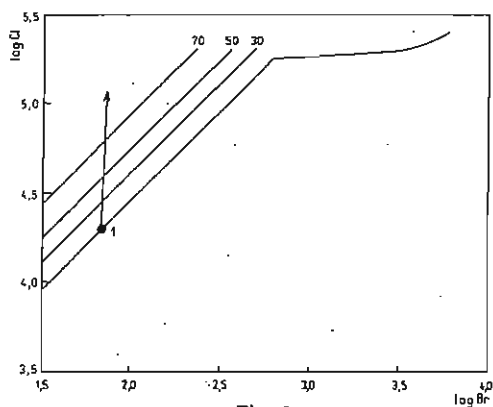


Fig. 3

Fig. 2. Kształtowanie się relacji między chlorem i bromem w wyniku mieszania się solanek nasyconych w stosunku do halitu z wodami niezmineralizowanymi i z wodą morską (według A.B. Carpentera, 1978)  
Relation between chlorine and bromine in result of mixing saturated brines, as compared to relation between halite and nonmineralized water as well as halite and sea water (after A.B. Carpenter, 1978)  
1 – woda morska o średnim składzie chemicznym; 2 – woda morska po etapie II – wytrącania się halitu; 3 – kierunek zmian stosunku  $\log \text{Cl}/\log \text{Br}$  w procesie wysładzania

1 – sea water of medium chemical composition; 2 – sea water after II stage – precipitation of halite; 3 – trend of variation in  $\log \text{Cl}/\log \text{Br}$  ratio during freshening process

Fig. 3. Relacja między zawartością chloru i bromu w czasie dodawania halitu do wody morskiej (według A.B. Carpentera, 1978)

Dependence of chlorine and bromine contents when adding halite to sea water (after A.B. Carpenter, 1978)

1 – woda morska; liczby przy izoliniach oznaczają procentową zawartość chloru w solance pochodzącą z halitu  
1 – sea water; isolines are marked with percentage of chlorine content in brine (chlorine originates from dissolution of halite)

Mieszanie się poewaporacyjnych roztworów porowych, po etapie wytrącania się halitu (punkt A, fig. 2), z wodami infiltracyjnymi bezpośredniego zasilania powoduje przesunięcie się wymienionych stosunków chemicznych wzdłuż linii prostej (równoległej do linii ewaporacyjnej) w kierunku punktu B (przypadek prostego wystądzania). Z kolei dodawanie wód pochodzenia morskiego, o przeciętnym składzie chemicznym, powoduje układanie się stosunków chemicznych wzdłuż krzywych zbiegających się (w miarę zwiększania udziału wody morskiej) w punkcie położonym na linii ewaporacyjnej. Linie poziome (w przybliżeniu) wyrażają procentowe stosunki udziału wód o składzie typowym dla średniej mineralizacji wody morskiej.

Rozpuszczanie halitu, zawierającego niewielkie ilości bromu, przez wodę morską zmienia stosunki  $\log \text{Cl}/\log \text{Br}$  według schematu przedstawionego przez komputer na fig. 3, przy czym wartości liczbowe obrazują procentowy udział chlorków w pozostającym roztworze hybrydalnym.

Opracowany w 1977 r. na Wydziale Geologii i Mineralogii Uniwersytetu w Missouri – Columbia zmodyfikowany program komputerowy *Carpenter 77*, według którego przeliczono w 1979 r. posiadane wtedy polskie dane, odtworzył w toku kolejnych 625 działań procesy chemiczne obrazujące przeobrażenia solanki reagującej z otoczeniem skalnym w trakcie migracji; przy założeniu powstawania roztworów wyjściowych w wyniku parowania wody morskiej, na co wskazują przytoczone w tym artykule argumenty. Równocześnie został obliczony procent rozcieńczenia solanki przez reliktową wodę morską.

Na tle ujętych jakościowo i ilościowo głównych procesów rządzących kształtowaniem się składu chemicznego solanki staje się racjonalne i możliwe odtwarzanie pochodzenia pewnych innych pierwiastków w roztworze, w tym niektórych metali.

#### DOTYCHCZASOWE WYNIKI BADAŃ NIEKTÓRYCH WÓD POLSKICH

W opracowaniu podano głównie wnioski genetyczne wynikające z przyjętego w poprzednim rozdziale sposobu rozwiązywania problemu i poparte przeliczeniami komputerowymi oraz wykresami, a dotyczące ogólnych zasad formowania się solanek w różnych strefach basenów sedymentacyjnych Polski. Rozważania oparte są głównie na danych analitycznych z głębokich otworów wierconych przez Instytut Geologiczny, a opróbowanych z zachowaniem wymaganych rygorów przez autora lub na jego prośbę. Analizy chemiczne wykonano w Laboratorium „Balneoprojektu” w Warszawie na zlecenie Instytutu Nauk Geologicznych PAN. Lokalizację miejsc opróbowania przedstawiono na fig. 4.

Uzyskano wyniki 16 pełnych analiz chemicznych solanek o mineralizacji znacznie przekraczającej średnią mineralizację wody oceanicznej w granicach od 60 do 350 g/l. Dziewięć z nich poddano przeliczeniom na maszynach cyfrowych według programu *Carpenter 77* na Uniwersytecie Missouri – Columbia w USA.

Odtworzenie poszczególnych etapów przemian, wynikających z interakcji między solanką a skałą w ujęciu ilościowym, wymaga szerszego materiału analitycznego z dalszych otworów wiertniczych zlokalizowanych w poszczególnych strukturach geologicznych Polski, opracowania wyników szczegółowych oraz przeprowadzenia badań mineralogicznych i chemicznych skał z wydobytych rdzeni. Będzie to możliwe po uzyskaniu wymaganych materiałów z nowych głębokich otworów pod warunkiem podtrzymania współpracy z Uniwersytetem Missouri – Columbia.

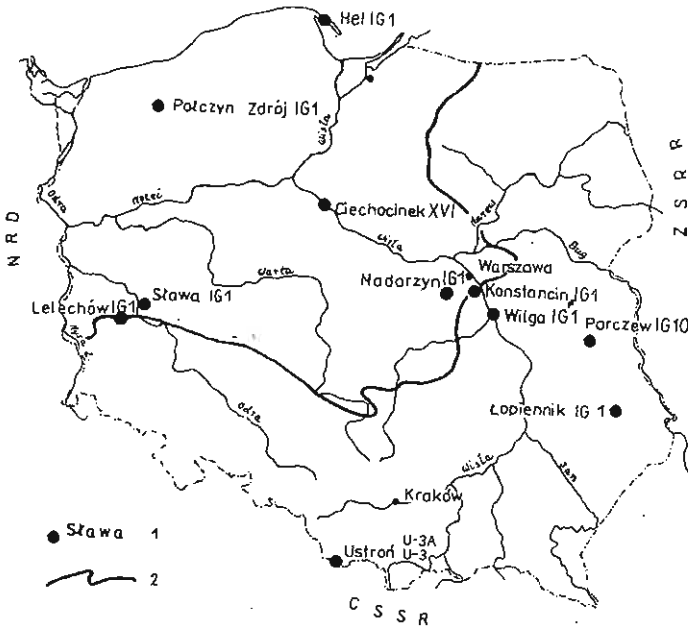


Fig. 4. Lokalizacja miejsc opróbowania solanek

Sites where brines have been tested

- 1 – otwór opróbowywany; 2 – linia zasięgu cechsztynu solonośnego  
1 – test holes; 2 – extent limit of saliferous Zechstein

Analizowane solanki w większości pochodzą z utworów paleozoicznych (kambr, dewon, karbon, perm), a w czterech przypadkach z utworów mezozoicznych (trias, jura). Są one typu chlorkowo-sodowo-wapniowego lub chlorkowo-wapniowo-sodowego (paleozoik), rzadziej chlorkowo-sodowego (mezozoik), dosyć często ze znacznym udziałem jonu magnezowego.

W tab. 2 zostały zestawione niektóre dane dotyczące opróbowanych otworów i warstw, z których pochodzi solanka, ogólna charakterystyka chemiczna wody, logarytmy chlorków, bromu i chlorków kationów dwuwartościowych ( $MCl_2$ ), zawartość litu i boru oraz wyliczony przez komputer procentowy udział w roztworze hybrydalnym wody morskiej dla strefy rozrzutu punktów na fig. 5. Wykres ten przedstawia zależność w badanych wodach logarytmu chlorków (mg/l) od logarytmu bromu (mg/l). Wrysowano na nim linię zależności tych wartości dla przypadku parowania wody morskiej bez współdziałania innych procesów. Punkt załamania się tej linii oznacza początek wytrącania się halitu. Proces ten zaczyna przebiegać w roztworze przy zawartości bromu ok. 617 mg/l i mineralizacji ok. 350 g/l.

Zgodnie z założonym schematem przeobrażeń hydrochemicznych można stwierdzić, że wszystkie punkty położone poniżej linii ewaporacyjnej dotyczą solanek powstałych w wyniku mieszania się postsalinarnych roztworów porowych, pochodzących z parowania wody morskiej, z śródwartwowymi wodami morskimi o przeciętnym składzie według schematu przedstawionego na fig. 2 i 3.

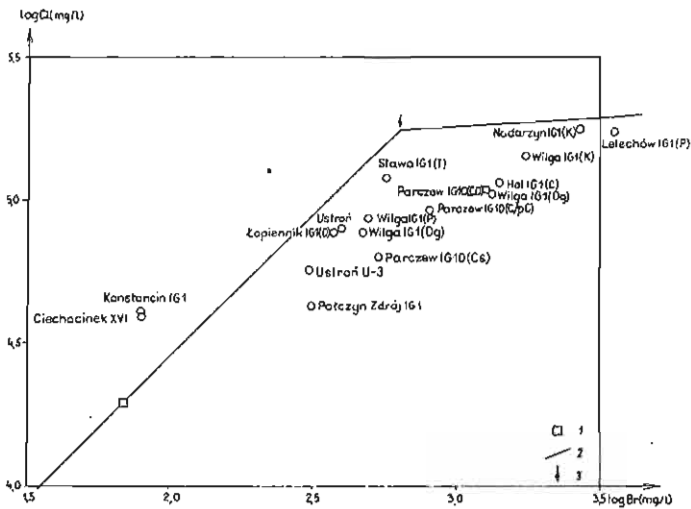


Fig. 5. Wykres zależności logarytmu chlorków od logarytmu bromu w solankach Niziu Polskiego  
 Logarithm of chloride content versus logarithm of bromine content for brines in the Polish Lowland.  
 1 – woda morską; 2 – linia parowania wody morskiej; 3 – początek wytrącania się NaCl  
 1 – sea water; 2 – sea-water vapour pressure curve; 3 – starting point of NaCl precipitation

Z kolei punkty położone powyżej tej linii dotyczą solanek zawdzięczających swoje pochodzenie prostemu rozpuszczeniu pokładów solnych. Wszystkie zarejestrowane solanki z utworów paleozoiku oraz solanka z Połczyna Zdroju IG 1 (trias) należą do grupy pierwszej. Położenie punktów na wykresie dowodzi jednoznacznie, że skład chemiczny solanek jest wypadkową mieszania się silnie skoncentrowanych roztworów pokryształizacyjnych z parowania wody morskiej – przed lub po etapie wytrącania się halitu – z śródwarstwową reliktową wodą morską. Procentowy udział wody morskiej w niektórych z nich jest podany w tab. 2 i wynosi od 8 – 10% (karbon, otwór Nadarzyn IG 1, synklinorium warszawskie; cechsztyń, otwór Lelechów IG 1, monoklina przedsudecka) do 64 i 70% (dewon, otwór Ustroń U-3A, pod fliszem Karpat; kambr, otwór Parczew IG 10, synklinorium lubelskie). Warto zwrócić uwagę na fakt, że otwór Parczew IG 10 jest usytuowany daleko poza przypuszczalnym zasięgiem transgresji morza cechsztyńskiego jak również poza zasięgiem wszystkich znanych formacji salinarnych. Udział do 22% ługów pokryształizacyjnych w solance z utworów kambru w tym otworze musi świadczyć o możliwości przenikania ługów postsalinarnych na znaczne odległości. Solanka z otworu Lelechów IG 1 (dołomit główny cechsztyń), której stosunki  $\log \text{Cl}/\log \text{Br}$  i  $\log \text{MCl}_2/\log \text{Br}$  sytuują ją w pobliżu linii ewaporacyjnej, jest niemal „czystym” porowym roztworem pokryształizacyjnym pozostałym po etapie wytrącania się halitu. Jego mineralizacja wynosi ok. 350 g/l, zawartość potasu 9500 mg/l, bromu 3517 mg/l, boru 2162 mg/l i litu 217 mg/l. Jest to typ chemiczny Cl – Ca – Mg – Na. Pozostałe badane solanki tej grupy powstały w wyniku 40 – 60% mieszania się reliktowych wód morskich z roztworami porowymi formacji salinarnych. Podobne cechy wykazują niektóre silnie zmineralizowane solanki basenów sedymentacyjnych USA, np. z utworów jury basenu solnego Missisipi (fig. 6), z utworów syluru basenu Michigan, a także porównywane przez autora



Wyniki analiz niektórych wód mineralnych Nizy Polskiego oraz z otworów Ustronia

Nazwa otworu	Głębokość opróbowanego horyzontu	Wiek utworów	Litologia	Mineralizacja ogólna (g/l)	Typ chemiczny roztworu	log Cl (mg/l)	log Br (mg/l)	log MCl <sub>2</sub> (mval/l)	Li (mg/l)	B (mg/l)	Pb (mg/l)	Zn (mg/l)	Procentowy udział reliktovej wody morskiej w macierzystych roztworach pokryształizacyjnych***
Woda morska**	—	—	—	35	Cl—Na	4,3	1,83	1,84	0,18	4,5	0,003	0,005	100
Hel IG 1	3066,7— —3520	kambr	piaskowce	195	Cl—Na—Ca	5,07	3,14	3,23	50,0	15,8	—	—	42
Ustroń U-3A	940—1260	dewon (flisz)	?	128,5	Cl—Na—Ca	4,90	2,60	2,90	14,4	13,0	0,06	0,12	64
Ustroń U-3	?	?	?	89,8	Cl—Na—Ca	4,75	2,47	2,70	—	—	—	—	—
Nadarzyn IG 1 (Walendów)	3460	karbon	piaskowce	290,0	Cl—Na—Ca(Mg)****	5,25	3,40	3,44	50,0	21,6	3,5	560,0	8
Wilga IG 1 (Sobienie Kielzewskie)	2053—2083	perm— —cechsztyn	dolomity	145,4	Cl—Na—Ca	4,94	2,69	2,88	0,1	27,2	0,44	10,5	—
Wilga IG 1	1972—2983	karbon	piaskowce	234,1	Cl—Na—Ca(Mg)	5,16	3,24	3,33	nie stwier.	27,8	2,6	75,0	—
Wilga IG 1	3100—3115	dewon górny	wapienie dolomityczne	166,0	Cl—Na—(Ca)	5,02	3,12	3,19	0,5	16,5	—	—	51
Wilga IG 1	3113—3122 3126—3140	dewon górny	wapienie dolomityczne	131,3	Cl—Na—(Ca)	4,89	2,67	2,60	0,4	37,5	0,62	96,0	—
Łopiennik IG 1	2124—2225	dewon (old red)	czerwone piaskowce, piaskowce kwarcytyczne	127,6	Cl—Na—(Ca)	4,89	2,57	ok. 2,76	16,3	8,6	30,0	30,0	—
Parczew IG 10 (Kuraszew)	2284—2312	kambr— —prekambr	piaskowce, zlepienie	152,0	Cl—Ca—Na	4,97	2,90	3,24	nie stwier.	3,4	—	—	57
Parczew IG 10	2146—2186	kambr dolny	piaskowce, zlepienie	180,0	Cl—Ca—Na	5,04	3,10	3,28	5,0	5,8	—	—	48
Parczew IG 10	1498—1645	kambr środkowy	piaskowce	93,1	Cl—Na—Ca	4,80	2,72	2,82	10,0	7,2	—	—	78
Lelechów IG 1 (Stary Staw)	1109—1146	perm— —cechsztyn	dolomit główny	348,8	Cl—Ca—Mg—Na	5,24	3,55	3,51	217,0	2161,5	—	—	10
Sława IG 1 (Kuznica Głogowska)	1000—1100	trias— —pstry piaskowiec	piaskowce	196,6	Cl—Na—(Ca)	5,08	2,75	2,72	6,5	7,9	—	—	40
Konstancin IG 1	1750	jura	?	68,7	Cl—Na	4,62	1,90	2,19	2,0	10,2	brak	0,52	—
Połczyn Zdrój IG 1	1235	trias— —kajper górny	piaskowce	74,4	Cl—Na	4,63	2,50	2,21	3,5	14,4	0,01	0,35	—
Ciechocinek XVI	1364	lias	?	66,5	Cl—Na	4,6	1,90	2,13	1,5	13,0	0,05	0,79	—

\* Wyniki z Ustronia wprowadzono porównawczo; \*\* według J.P. Riley, R. Chestera (1971); \*\*\* według programu komputerowego *Carpenter 77*; \*\*\*\* w nawiasach podano jony występujące w ilościach powyżej 10% mval, a poniżej 20% mval

solanki przynaftowe z utworów ordowiku, dewonu i karbonu Oklahomy (A.G. Collins, 1969, 1979 – mat. niepubl.).

Interesujący jest profil hydrochemiczny solanek z utworów jury<sup>4</sup>, triasu – cechsztynu (głęb. 2053–2083 m), karbonu (głęb. 2972–2985 m) i dewonu (głęb. 3100–3115 m) z otworu Wilga IG 1. Z fig. 7 wynika, że wszystkie te wody, należą do grupy pierwszej, tzn. powstały z mieszania się ługów postsalinarnych z reliktową wodą morską. Na razie trudno jest jednak wyjaśnić dlaczego cechy bardziej zbliżone do roztworów porowych facji salinarnych wykazuje solanka z poziomu piaskowców karbonu położonych ok. 700 m poniżej ewaporatów cechsztynu w porównaniu z solanką z pogranicza cechsztynu i triasu występującą w dolomitach też nad facją salinarną.

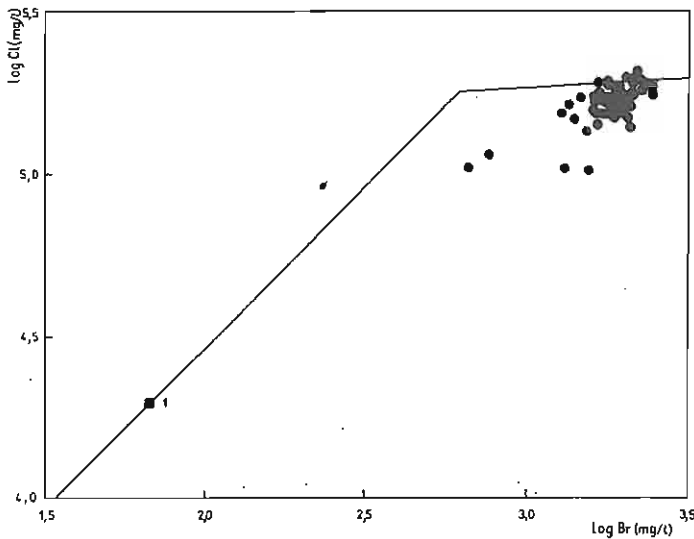


Fig. 6. Wykres zależności logarytmu chlorków od logarytmu bromu w solankach przynaftowych basenu solnego Missisipi (według A.B. Carpentera, 1979)

Logarithm of chloride content versus logarithm of bromine content for oil-field brines in the Mississippi Salt Basin (after A.B. Carpenter, 1979)

1 – woda morską

1 – sea water

Solanek z otworu Wilga IG 1 są wodami typu Cl–Na–Ca. Zawierają także minimalne ilości litu (<0,5 mg/l) oraz pewne ilości boru (27–137 mg/l), znacznie niższe niż należałoby się spodziewać w wodach zawierających znaczny procent roztworów poewaporacyjnych. Jednocześnie wody te cechują się znacznie podwyższoną zawartością strontu (290–1500 mg/l). Wszystko to świadczy o zaawansowanych przeobrażeniach diagenetycznych w wyniku wzajemnych reakcji woda – skała. Dla przeobrażeń tych najbardziej charakterystyczne są:

- utrata magnezu (dolomityzacja), siarczanów (wytrącanie gipsu lub anhydrytu połączone z redukcją jonu  $\text{SO}_4$  do siarkowodoru) i potasu (tworzenie się glinokrzemianów potasu oraz przemiana kaolinitów w illit);
- wzbogacenie w wapń (dolomityzacja, albityzacja detrytycznych plagioklawów w piaskowcach) i stront (rekrystalizacja aragonitu w kalcyt).

<sup>4</sup> Słabo zmineralizowana solanka nie uwzględniana w tym opracowaniu.

Procesy te doprowadziły zapewne także do daleko idących przeobrażeń skał, a więc utraty przez nie większości Ca i kaolinitu oraz powstania dolomitu, autogennego illitu, glinokrzemianów potasu i albitu. Lit i bor zostały przypuszczalnie przechwycone przez minerały ilaste (w morskich iltach), w solankach obszaru pozakarpaccyjskiego Polski występują bowiem zwykle w niewielkich ilościach (M. Szpakiewicz, 1975a, b).

Przedstawione na fig. 7 zależności  $\log MCl_2$  (chlorków kationów dwuwartościowych) od  $\log Br$  wskazują, że omawiane solanki wykazują dużą zgodność z linią ewaporacyjną. Największe rozbieżności dotyczą solanki z otworu Parczew IG 10 (dolny kambr). Ze względu na znaczne wzbogacenie przede wszystkim w chlorki wapnia, należy się tu liczyć z daleko posuniętymi procesami diagenetycznymi w skale, tj. głównie tworzeniem się glinokrzemianów potasu.

Šluszność takiego rozumowania, które uzasadnia (poza wpływem dolomityzacji) powstanie solanek z dużym udziałem wapnia (typu Cl-Na-Ca lub Cl-Ca-Na), powinny potwierdzić badania mineralogiczne serii piaskowcowych, zdjęcia z mikroskopu elektronowego z zastosowaniem metody katodoluminescencji oraz wyniki analiz mikrosondą punktową<sup>5</sup>. Stwierdzenie przyrostów albitu i pasm illitu na kryształach, dobudowywania nowych generacji obrastających inne ziarna pełnokrzystalicznego ortoklazu oraz wypełnień węglanowych o cechach dolomitów przemawiałoby niezbicie za opisanym wyżej przebiegiem procesów diagenetycznych.

Pośród tzw. pierwiastków śladowych na specjalną uwagę zasługują występujące w solankach z otworu Wilga IG 1 wyraźnie podwyższone zawartości cynku i ołowiu (M. Szpakiewicz, 1978) w ilościach odpowiednio 10,5 i 0,44 mg/l (trias – cechsztyń), 175 i 2,6 mg/l (karbon) oraz 96 i 0,62 mg/l (dewon). Jeszcze wyższe zawartości tych pierwiastków – odpowiednio 560 i 3,5 mg/l – zanotowano w solance z otworów karbonu otworu Nadarzyn IG 1, oraz 130 i 30 mg/l z otworów dewonu otworu Łopiennik IG 1.

Ze względu na unikalność zjawiska w dotychczasowych badaniach wód mineralnych w Polsce (poza strefą znanych złóż cynku i ołowiu), a także na znaczenie praktyczne przy poszukiwaniu złóż rud metali nieżelaznych, trzeba mu poświęcić w tym miejscu nieco więcej uwagi.

Solanki metalonośne występują w basenach sedymentacyjnych różnych punktów globu. Najlepiej są poznane i opisane gorące metalonośne solanki z Salton Sea w Kalifornii (102 mg/l Pb i 540 mg/l Zn), z Półwyspu Czelekon w ZSRR (77 mg/l Pb i 5,4 mg/l Zn) oraz przydenne solanki Morza Czerwonego (0,63 mg/l Pb i 5,4 mg/l Zn) – J.S. Tooms (1970), K.C. Dunham (1970). G.K. Billings i in. (1969) donoszą o zawartości cynku w wodach Alberty w Kanadzie do 19 mg/l. Silnie zmineralizowane solanki przynaftowe w stanie Missisipi (USA) zawierają do 81 mg/l Pb i 339 mg/l Zn (A.B. Carpenter i in., 1974). Niektóre otwory naftowe w Pensylwanii (USA) produkują solankę o zawartości 750 ppm Fe, 260 ppm Mn, 6 ppm Pb, 60 ppm Zn i 6 ppm Cu (J.S. Tooms, 1970). Tak zwane *Clinton Brines* z Parry Country w Ohio (USA), występujące w roponośnych utworach syluru, zawierają 59,8 mg/l Pb oraz 2,8 mg/l Zn (W.E. Thompson, 1973) przy mineralizacji 345 g/l. W staniu Missisipi znane są otwory wiertnicze, w których rury inkrustowane są obficie galeną (często także barytem) oraz próbki rdzeni zawierające w piaskowcach liczne rozproszone ziarna i gniazda galeny (w zbiorach Uniwersytetu Missisipi – Columbia).

Uważa się, że ołów i cynk mogą występować w roztworze w postaci łatwo rozpuszczalnych i znajdujących się w równowadze z wytrąconymi siarczkami tych

<sup>5</sup> Z badaniami takimi prowadzonymi na szeroką skalę w odniesieniu do skał produkujących solankę z Missisipi zapoznał się autor na Uniwersytecie Missisipi – Columbia.

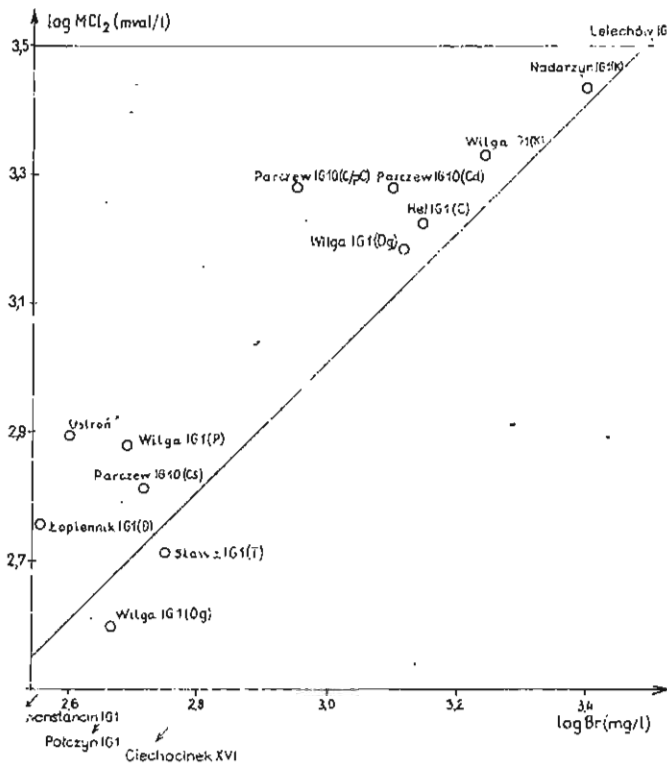


Fig. 7. Wykres zależności logarytmu chlorków kationów dwuwartościowych od logarytmu bromu w badanych solankach Niżu Polskiego; wyniki z Ustronia wprowadzono porównawczo  
 Logarithm of bivalent-cation chloride content versus logarithm of bromine content for tested brines from the Polish Lowland: results of the Ustronia test introduced comparatively

metali kompleksów chlorkowych, które w sprzyjających okolicznościach mogą ulegać dalszemu wytrącaniu jako siarczki metali. Sprzyja temu mniejsza stabilność tych kompleksów w roztworze o niższej mineralizacji i w niższej temperaturze. Może to mieć miejsce np. w trakcie mieszania się z chłodnymi wodami mineralnymi zawierającymi siarczany. Na tej zasadzie przypisuje się niektórym głębokim solankom dominującą rolę w tworzeniu złóż cynku i ołowiu np. typu Mississippi-Valley w USA.

Pochodzenie anomalnych ilości cynku i ołowiu w roztworach podziemnych tłumaczy się długotrwałym rozpuszczaniem skał i minerałów zawierających te metale w rozproszeniu lub w strukturach krystalicznych. Ważnym źródłem ołowiu mogą być rozkładane przez solankę glinokrzemiany potasu<sup>6</sup>, zawierające istotne ilości tego pierwiastka, a także boru. Ten proces mógł odgrywać dominującą rolę przy wzbogacaniu solanki w ołów jedynie w przypadku obecności w solance wyraźnie wyższej ilości ołowiu niż cynku, ze względu na proporcje tych pierwiastków w glinokrzemianach (A.B. Carpenter i in., 1974).

Badania składu solanek występujących w kilkukilometrowym profilu antykliny solnej Cypress Creek Field nad formacją solną Lovann Salt w stanie Missi-

<sup>6</sup> Pospolity glinokrzemian potasu zapisywany jako  $(K_{0.999}Ba_{0.001}Pb_{0.0005}Al_{1.0005}Si_{1.999}O_8)$  zawiera ok. 2500 ppm Ba i 60 ppm Pb, a także znikome ilości innych pierwiastków (A.B. Carpenter, inf. ustna).

sipi (A.B. Carpenter, 1979) wykazały, że są one ubogie w ołów i cynk, a bogate w potas. Gwałtowne wzbogacenie w te metale ciężkie, przy równoczesnym zubożeniu w potas, dokumentowane jest dopiero około 3000 m wyżej, głównie w formacji Hosston. Trzeba dodać, że solanki formacji Hosston wykazują wszystkie cechy ewaporacyjnych roztworów porowych. Najbardziej prawdopodobnym ich źródłem jest właśnie formacja solna Lovann Salt, skąd zostały wyciśnięte ku górze, przekraczając m.in. strefę czerwonych piaskowców (*clastic red-beds sequences*). Uważa się, że znaczne ilości cynku i ołowiu współwystępują tam ze związkami żelaza (czerwona barwa utworów), a swoje pierwotne pochodzenie zawdzięczają przemianie glinokrzemianów potasu w kwarc, dykit i baryt<sup>7</sup>. Redukcja minerałów żelaza przez węglowodory wędrujące ku górze wraz z solanką, uwalniała do roztworu zawarte w nich metale ciężkie zgodnie ze schematem A.B. Carpentera (inf. ustna):



W procesie tym stopień wzbogacenia w ołów zależy zarówno od ilości roztworu ługującego skałę, jak i jej składu mineralogicznego.

W omawianych solankach polskich tylko w jednym przypadku (Łopiennik IG 1, dewon) ołów dominuje nad cynkiem. Nie znamy niestety składu mineralogicznego czerwonych piaskowców kwarcytycznych old redu produkujących tam solankę o zawartości ołowiu 30 mg/l.

Wydaje się, że ze względu na wykazane znaczne podobieństwo chemiczne omawianych solanek z Polski m.in. z solankami Missisipi warto również u nas pokusić się o badania hydrogeochemiczne pod tym kątem na podstawie zasygnalizowanych anomalii zawartości cynku i ołowiu.

## WNIOSKI

1. Stosując amerykańskie metody i technikę badań przeobrażeń hydrochemicznych autor przebadał roztwory porowe, o mineralizacji znacznie przekraczającej zasolenie wody morskiej, z głębokich partii basenów sedymentacyjnych Niżu Polskiego. Uzyskane wyniki wskazują na trojaką genezę chemizmu tych wód:

– w wyniku parowania wody morskiej przed lub po etapie wytrącania się halitu; są to niemal „czyste” resztkowe roztwory pokryształizacyjne ewaporatów (np. Lelechów IG 1, cechsztyń),

– ze zmieszania w różnych proporcjach wyciśniętych z macierzystych ewaporatów roztworów resztkowych z reliktową wodą morską o przeciętnym składzie (Wilga IG 1, dewon),

– z prostego rozpuszczania złóż ewaporatów przez wody reliktowe (Ciechocinek XVI, jura).

2. W żadnej badanej próbce solanki z utworów paleozoiku nie stwierdzono cech charakterystycznych dla prostego rozpuszczania złóż halitu.

3. W świetle analizowanych materiałów wykazano, że w utworach paleozoiku występują powszechnie roztwory hybrydalne ze znacznym udziałem resztkowych roztworów pokryształizacyjnych.

4. Przyjmuje się, że roztwory te mogą wędrować w obrębie basenu sedymentacyjnego na znaczne odległości (w pionie i poziomie), również poza strefę obecnego występowania ewaporatów.

5. Dla niektórych badanych solanek określono za pomocą programu komputerowego *Carpenter 77* procentowy udział reliktywnej wody morskiej w roztworze hybrydalnym; w przebadanym materiale waha się on od 8 do 78%.

<sup>7</sup> Solanka z otworu Łopiennik IG 1 o bardzo wysokiej zawartości ołowiu wypływa z czerwonych piaskowców dewońskich.

6. Roztwory te ulegały w trakcie migracji daleko idącym przeobrażeniom w wyniku oddziaływania na środowisko skalne.

7. Przeobrażenia te, prowadzące w efekcie do ustalenia się chlorkowo-sodowo-wapniowego typu wód, dotyczyły głównie przechodzenia do roztworu jonów wapnia (także strontu), kosztem znacznych ilości magnezu, potasu i siarczanów oraz pewnych ilości boru i litu.

8. Przemiany mineralogiczne skał zachodziły pod wpływem procesów dolomitizacji, albityzacji plagioklazów, narastania nowych generacji glinokrzemianu potasu, rekrystalizacji kalcytu w aragonit i przemian minerałów ilastych.

9. O intensywności przeobrażeń solanek świadczy m.in. stosunek logarytmu chlorków kationów dwuwartościowych do logarytmu bromu.

10. Niektóre opisane tu solanki wykazujące cechy roztworów metalonośnych (głównie cynku i ołowiu) mogą mieć znaczenie w poszukiwaniach epigenetycznych stref wzbogaceń w siarczki tych metali.

Instytut Nauk Geologicznych  
Polskiej Akademii Nauk  
Warszawa, Al. Żwirki i Wigury 93  
Nadesłano dnia 4 października 1982 r.

#### PIŚMIENNICTWO

- BILLINGS G.K., HITCHON B., SHAW D.R. (1969) – Geochemistry and origin of formation waters in the Western Canada sedimentary basin. 2 Alkali metals. *Chem. Geol.*, 4, p. 211–223.
- BOJARSKI L. (1978) – Solanki paleozoiku i mezozoiku w syneklizie perybaltyckiej. *Pr. Inst. Geol.*, 88.
- CARPENTER A.B., TROUT M.L., PICKETT A.E. (1974) – Preliminary report on the origin and chemical evolution of lead – and zinc – rich Oil-Field Brines in Central Missisipi. *Econ. Geol.*, 69, p. 1191–1206, nr 8.
- CARPENTER A.B. (1978) – Origin and chemical evolution of brines in sedimentary basins (paper presented at conference of SPE of AIME, Houston, Texas).
- CARPENTER A.B. (1979) – Interim report on lead and zinc in Oil-Field Brines in the Central Gulf Coast and in Southern Michigan. *Amer. Inst. Min. Engin. Trans. Preprint*.
- COLLINS A.G. (1969) – Chemistry of some Anadarko Basin brines containing high concentration of iodide. *Chem. Geol.*, 4, p. 169–187.
- COLLINS A.G. (1975) – Chemistry of Oil-Field Waters. Elsevier.
- DOWGIAŁŁO J. (1965) – Solanki Pomorza Zachodniego. *Szczecińskie Tow. Nauk.*, 4, nr 2.
- DOWGIAŁŁO J. (1971) – Studium genezy wód zmineralizowanych w utworach mezozoiku Polski północnej. *Biul. Geol. Wydz. Geol. UW*, 13, p. 224.
- DOWGIAŁŁO J., PŁOCHNIEWSKI Z., SZPAKIEWICZ M. (1974) – Mapa Wód Mineralnych Polski, skala 1:1 500 000. *Inst. Geol. Warszawa*.
- DUNHAM K.C. (1970) – Mineralization by deep formation waters; a review. *Inst. Min. Metal. Trans. sect. D*, 79.
- GARBARINI J.M., CARPENTER A.B. (1978) – Albitization of plagioclases by Oil-Field Brines. *Geol. Soc. Amer. Abstracts. Programs* 9, 10, p. 406.
- LANDES K.K. (1960) – The geology of salt deposits. In: *Sodium Chlorides* (ed. Kaufman), p. 28–69. Reinhold. New York.

- RILEY J.P., CHESTER R. (1971) – Introduction to marine chemistry. Academic Press. New York.
- RITTENHOUSE G. (1967) – Bromine in oil-field waters and its use in determining possibilities of origin of these waters. *Amcr. Ass. Petrol. Geol. Bull.*, **51**.
- SZPAKIEWICZ M. (1975a) – Zawartość pierwiastków śladowych w wodach podziemnych jako przesłanka występowania nagromadzeń węglowodorów. *Arch. Inst. Geol., Arch. Inst. Nauk Geol. PAN. Warszawa*.
- SZPAKIEWICZ M. (1975b) – Występowanie i pochodzenie niektórych pierwiastków śladowych w wodach mineralnych Polski. *Arch. Inst. Nauk Geol. PAN. Warszawa*.
- SZPAKIEWICZ M. (1978) – Hydrochemical and balneological significance of studies on trace elements of polish mineral waters. In: *Hydrogeochemistry of mineralized waters, Symposium Papers, Cieplice-Spa*, p. 171–177.
- TOOMS J.S. (1970) – Review of knowledge of metalliferous brines and related deposits. *Inst. Min. Metal. Trans. sect B*, **79**, p. 116–126.
- THOMPSON W.E. (1973) – The concentration of selected elements in brines of Perry County, Ohio. (M. Sc. Thesis – the Ohio State University).
- ZHEREBTSOVA I.K., VOLKOVA M.N. (1966) – Experimental study of behavior of trace elements in the process of natural solar evaporation of Black Sea water and Sasyk – Sivash Brines. *Geochem. Intern.*, **3**, p. 656–670.

Михал ШПАКЕВИЧ

## ФОРМИРОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РАССОЛОВ В СЕДИМЕНТАЦИОННЫХ БАСЕЙНАХ ПОЛЬСКОЙ НИЗМЕННОСТИ

### Резюме

В порядке сотрудничества с Университетом Миссури-Колумбия в США изучались химические свойства более десятка проб соленых вод, отобранных из палеозойских и мезозойских отложений Польской низменности (фиг. 4).

Приводятся теоретические аспекты изучения рассолов глубоких седиментационных бассейнов. Целью изучения этих вод было установление их генезиса, причин высокой минерализации и характера некоторых химических преобразований, изменяющих химический состав исходных растворов и окружающих пород. Компьютерный анализ количественных соотношений логарифмов хлора и брома в рассолах (фиг. 2 и 3), представленных по отношению к линии, характеризующей отдельные этапы испарения морской воды, позволяет оценить пропорции главных компонентов рассолов, какими могут быть: реликтовые морские воды, остаточные послекристаллизационные щелочи (соляные материнские щелочи), растворы, образующиеся вследствие растворения каменных солей и инфильтрационные воды. Качественным показателем степени концентрации раствора в процессе испарения морской воды (до стадии выладения карналлита) являются легкорастворимые хлориды двухвалентных катионов ( $MCl_2$ ). График зависимости логарифма хлоридов двухвалентных катионов от логарифма брома (фиг. 1) позволяет оценить степень химического преобразования рассолов.

Большинство изученных проб рассолов с Польской низменности относится к зоне смешивания реликтовых морских вод с остаточными послекристаллизационными щелочами (фиг. 5). Вычисленная компьютером доля послекристаллизационных щелочей, составляет 20–90% (таб. 2).

Отмечено химическое сходство некоторых рассолов Польской низменности, например, с рассолами нефтяных районов соленосного бассейна Миссисипи (фиг. 5 и 6). Большинство изучавшихся рассолов обогащено ионами кальция (фиг. 7), но содержит мало магния, сульфатов и калия. Такое состояние обусловлено процессами доломитизации, редукции сульфатов и (или) отложением сульфата кальция, альбитизации плагиоклазов и кристаллизации алюмосиликатов калия. В результате этих процессов образовались высокоминерализованные рассолы хлоридно-натриево-кальциевого состава. Рассмотрены также локальные аномальные обогащения рассолов цинком и свинцом (соответственно до 560 и 30 мг/л).

Michał SZPAKIEWICZ

## FORMATION OF CHEMICAL COMPOSITION OF BRINES IN SEDIMENTARY BASINS OF THE POLISH LOWLAND

### Summary

Chemical features of several brines extracted from the Palaeozoic and the Mesozoic formations of the Polish Lowland have been tested in co-operation with the Missouri-Columbia University, USA.

The paper presents theoretical aspects of testing the high concentrated brines occurring in deep sedimentary basins, as the objective of the study was to determine origin of brines, reasons of their high mineralization, and nature of some chemical alterations responsible for changes in chemical composition of both the primary solutions and the surrounding rocks. A computer analysis of quantitative logarithmic relations between the chlorine and the bromine concentration in brines (Figs 2-3) is presented with respect to a vapour pressure curve typical for particular stages of sea-water evaporation. This makes it possible to assess interrelations of main brine components such as connate waters, residual post-crystallization lyes (saline mother liquors), solutions originating from dissolution of halite, and infiltration waters as well. Readily soluble chlorides of bivalent cations ( $MCl_2$ ) occurred to be a favourable indicators applicable for determining a rate of solution concentration during evaporation of sea water (up to the stage of carnallite precipitation). Range of chemical alterations in brines can be assessed from diagram of bivalent-cation chlorides versus bromine, in which concentrations of both components are plotted in logarithms of milliequivalents.

Most of tested brines from the Polish Lowland are placed within the field of mixing the connate waters with the residual post-crystallization lyes (Fig. 4). Participation of post-crystallization lyes, calculated by a computer technique, amounts to 20-90 per cent (Table 2). It is worth stressing that some of the brines from the Polish Lowland show some similarities to those accompanying the oil fields within the Mississippi Salt Basin (Figs 5-6). Most of brines under study occur to be enriched in calcium ions (Fig. 7); however, their magnesium, sulphate, and potassium contents have been significantly decreased. Alterations of that type have been governed by processes of dolomitization, reduction in sulphate content and/or precipitation of calcium sulphate, albitization of plagioclases as well as crystallization of potassium aluminosilicates. Processes mentioned above have resulted in formation of high concentrated brines of calcium-sodium-chloride type.

Attention is also directed to discussion of abnormal enrichment of brines in zinc and lead, up to 560 ppm and 30 ppm respectively, revealed in places.