

Brom w skałach ilasto-solnych cechsztynu Polski

Hanna Tomassi-Morawiec*, Grzegorz Czapowski*



H. Tomassi-Morawiec G. Czapowski

Bromine in Zechstein mixed clay-salt rocks of Poland. *Prz. Geol.*, 54: 488–495.

Summary. Bromine content was determined in 50 samples taken from the Zechstein (Upper Permian) mixed clay-salt rocks both in a sample bulk and in pure halite crystals, manually separated. This study attempted to define bromine contents directly related to pure halite and connected with clay minerals in analysed samples. The examined samples were collected in galleries of the Kłodawa salt mine from the Brownish Zuber Unit (Na3t), representing PZ3 cycle and from the Red Zuber Unit (Na4t) of PZ4 cycle. Mineral composition of clay fraction in the Zechstein mixed clay-salt rocks, represented both by zubers *sensu stricto* (clay content 15–85%) and clayey halite (clay <15%), is monotonous and rather constant. Bromine concentration depends on salinity of mother solutions as well as on content of minerals incorporating bromine (halite, clay minerals). In samples of the Red Zuber Unit the bromine contents attrib-

uted to clay minerals were so low that they do not influence the bromine concentrations determined in total samples and they could be neglected in genetic considerations. Deposits of the Brownish Zuber Unit were precipitated from brines much more concentrated than the mother solutions of the Red Zuber rocks. Increasing content of water-insoluble residue (mainly clay minerals) in samples of the Brownish Zuber unit is accompanied with higher bromine concentrations. Difference between bromine content in total samples and in pure halite crystals also increases. So the reliable interpretation of genesis and depositional environment of halites, being a constituent of the Brownish Zuber rocks, requires detecting bromine in separated pure halite crystals.

Key words: Zechstein, mixed clay-salt rocks, bromine, geochemistry, Kłodawa

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. Na podstawie zawartości bromu w chlorkach można wnioskować o stężeniu macierzystych solanek, a co za tym idzie, także o genezie minerałów chlorkowych. Przy formułowaniu wniosków na temat genezy i środowiska powstania skał solnych należy pamiętać o tym, że na oznaczoną zawartość tego pierwiastka w próbce ma wpływ obecność minerałów towarzyszących halitowi, zarówno tych, które nie włączają bromu w swoje struktury (siarczany, węglany, kwarc) jak i tych, które go adsorbują (minerały ilaste). Aby uzyskać wiarygodne informacje na temat stopnia koncentracji macierzystych solanek oznaczeniom zawartości bromu powinno się poddawać tylko czyste partie halitowe. W przypadku mieszanych skał ilasto-solnych niejednokrotnie bardzo trudno jest rozdzielić w sposób mechaniczny czysty halit od domieszek. Celem przeprowadzonych badań było określenie zależności pomiędzy zawartością bromu oznaczoną w próbce skały ilasto-solnej (np. soli kamiennej zailonej lub zubru *sensu stricto*) a koncentracjami tego pierwiastka związanymi z poszczególnymi fazami mineralnymi danej skały, w różny sposób wiążącymi ten pierwiastek, tj. halitem i minerałami ilastymi.

Metodyka badań geochemicznych i mineralogicznych skał zubrowych cechsztynu

Wybór cechsztyńskich skał zubrowych do badań wpływu obecności substancji ilastej w skałach na oznaczoną zawartość bromu był podyktowany następującymi względami:

a) mało zróżnicowanym składem substancji ilastej w tych utworach — budują ją głównie takie minerały jak illit, chloryt i rzadziej — minerały mieszanopaketowe smektyt/chloryt i illit/smektyt bądź montmorillonit. Taki jedno-

lity i ubogi zarazem skład jest typowy dla wszystkich cechsztyńskich skał zubrowych (por. Czapowski i in., 2002), włączając także sole zailone (por. Langier-Kuźniarowa, 1987).

b) stwierdzeniem podczas wcześniejszych badań próbek cechsztyńskich skał zubrowych zróżnicowania zawartości bromu w przypadku oznaczenia go dla całej próbki i dla wyseparowanych z niej części „czystego” halitu — były one niejednokrotnie wyraźnie niższe w tym ostatnim, co sugerowało wiązanie części bromu przez zawarte w próbce minerały ilaste (Czapowski i in., 2002),

c) możliwością pozyskania próbek o odpowiedniej wielkości i o jednorodnej budowie (głównie bezteksturalnych, bez żył i gniazd soli wtórnej) oraz ustalenia ich pozycji w profilu geologicznym (próbki pobierano w wyrobiskach kopalni).

Do badań wykorzystano 49 próbek utworów z ogniw zubru brunatnego i zubru czerwonego, odpowiadających cyklom PZ3 i PZ4 cechsztynu, pobranych w wyrobiskach kopalni soli Kłodawa oraz 1 próbkę reprezentującą utwory ogniwa zubru czerwonego z otworu wiertniczego Mogilno-IX (ryc. 1A). Próbkę pobrano wzdłuż linii 4 szczegółowo opracowanych profili zubrowych w kopalni soli Kłodawa w latach 2000–2001 (Czapowski i in., 2002). Przebadane wówczas profile zubru brunatnego są zlokalizowane na poziomie wydobywczym 600 m, w obrębie południowego skrzydła północno-wschodniej antykliny brzeżnej i zostały opracowane w 3 kolejnych równoległych wyrobiskach, rozmieszczonych poprzecznie do rozciągłości skrzydła. Na ryc. 1 przedstawiono syntetyczny profil litologiczny zubru brunatnego z kopalni soli Kłodawa, z którego pochodzi część przebadanych próbek. Utwory zubru czerwonego (Na4t) przebadano na poziomie wydobywczym 450 m, w przekopie SW (16) biegnącym od szybu nr 2 i sięgającym w północne skrzydło antykliny południowo-zachodniej. Pozostałe próbki z wysadu kłodawskiego celowo pobrano w różnych punktach kopalni by wykazać nieprzypadkowość obserwowanych zależności w koncentracji bromu.

Pobrane próbki, o przeciętnej wadze ok. 0,5 kg, były rozkruszane, a następnie kwartowane. Połowa objętości próbki była przekazywana na badanie składu ogólnego

*Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa

skały tj. określenie wzajemnych proporcji chlorku sodu, siarczanu wapnia i części nierozpuszczalnych w wodzie (tzw. residuum). Jedna czwarta całej próbki była oddawana na analizę zawartości bromu, a z pozostałej kwarty separowano ręcznie, pod lupą binokularową, czyste kryształki halitu, które następnie także były analizowane na zawartość bromu. 17 próbek nierozpuszczalnego residuum w wodzie (wydzielonego w trakcie procedury oznaczania składu ogólnego skał zubrowych) przekazano na analizę składu mineralnego frakcji ilastej.

Oznaczenia składu ogólnego. Analizy zawartości głównych składników w próbkach skał solnych zostały wykonane w laboratorium Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Probki po utarciu i wysuszeniu były rozpuszczane w gorącej wodzie destylowanej. W przesączu oznaczono zawartość chloru metodą argentometryczną Mohra oraz zawartość siarki metodą ICP AES. Zawartość części nierozpuszczalnych była określana wagowo. Na podstawie zawartości chloru obliczono udział chlorku sodu w próbce. Oznaczona zawartość siarki była przeliczana na jon siarczanowy, a następnie na anhydryt.

Oznaczenia zawartości bromu. Oznaczenia zawartości bromu zostały wykonane metodą rentgenospektrograficzną przy użyciu spektrometru fluorescencji rentgenowskiej (WD-XRF) model PW 2400 firmy Philips w Centralnym Laboratorium Chemicznym PiG. Probki przygotowane w formie pastylek proszkowych: 6 g próbki sprasowano w prasie automatycznej z 1,5 g wosku. Podczas pomiarów zastosowa-

wano kalibrację opartą na 30 międzynarodowych, atestowanych wzorcach naturalnych, reprezentujących różne typy utworów (granity, bazalty, wapienie, gleby, osady). Precyzja metody określona na podstawie analiz zawartości bromu w 8 pastylkach wykonanych z tej samej próbki i wyrażona błędem względnym wynosi 3,12%. Z kolei na podstawie kilkunastokrotnego pomiaru zawartości Br w tej samej pastylce określono precyzję pomiaru i wynosi ona 0,9%.

Wyniki oznaczeń zawartości bromu w próbkach zubrów i w wyseparowanych z nich partiach halitowych zestawiono w tab. 1.

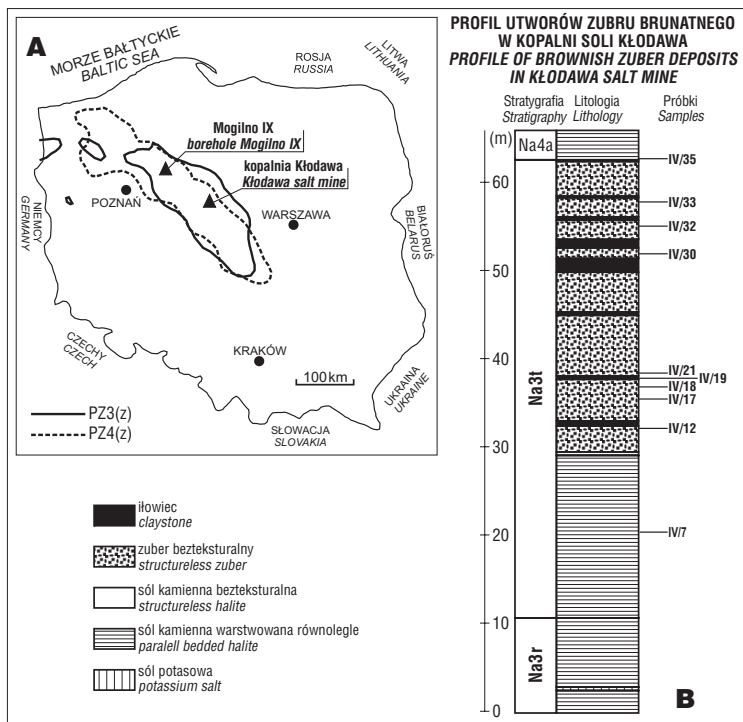
Oznaczenia składu mineralnego frakcji ilastej. Skład frakcji ilastej w 17 próbkach nierozpuszczalnych residuów soli kamiennych został oznaczony metodą dyfrakcji rentgenowskiej przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert PW 3020 f-my Philips w Centralnym Laboratorium Chemicznym. Analizę rentgenowską wykonano na preparatach otrzymanych z substancji ilastej sedimentowanej z zawiesiny wodnej celem uzyskania równoległej orientacji łusek minerałów ilastych, co wznaczało intensywność podstawowych refleksów rentgenowskich (001) i umożliwiało identyfikację tych minerałów. Preparaty substancji ilastej analizowano trzykrotnie:

- 1) w stanie powietrzno-suchym,
- 2) po nasyceniu glikolem,
- 3) po prażeniu w temp. 550°C, celem uzyskania informacji pozwalających na rozróżnienie minerałów ilastych.

W przypadku 8 próbek skład mineralny frakcji ilastej został ustalony metodą dyfrakcji rentgenowskiej w Centralnym Laboratorium Chemicznym (przy użyciu wyżej wymienionej aparatury) i na Uniwersytecie Śląskim (Zakład Mineralogii WNoZ) przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego PW 3710 firmy Philips (Czapowski i in., 2002). Skład substancji ilastej w tych próbkach określono także metodą analizy termicznej wykonaną w Zakładzie Mineralogii WNoZ Uniwersytetu Śląskiego przy użyciu derywatografu firmy MOM (urządzenie typu Paulik, Paulik, Erdey) według procedury opracowanej przez Cebulaka (Cebulak & Langer-Kuźniarowa, 1997).

Stratygrafia i ogólne warunki występowania skał zubrowych młodszego permu (cechsztynu) w Polsce

Łączna miąższość utworów, określanych ogólnym terminem „zubry”, występujących wśród ewaporatów górnopermskich (cechsztyńskich) na obszarze Polski, sięga 320–400 m (Wagner, 1994). Występujące na rozległym obszarze obniżenia środkowopolskiego cechsztyńskie utwory zubrowe (ujmowane w jednostki litostratygraficzne) są związane z dwoma najmłodszymi cyklotemami — PZ3 i PZ4 (Wagner, 1986, 1987a, 1988, 1994, 1997, 2001). Stanowią one ok. 11% miąższości całego piętra, ocenianej w części osiowej basenu permjskiego w Polsce na blisko 2300 m. Zubry, wiązane z cyklem PZ3, są opisywane jako ogniwo Tucznia (lub sól kamienna młodsza zailona o symbolu Na3t), grubości 30–70 m (Wagner, 1994, 1997), natomiast szeregu subcyklem cyklu PZ4 przypisano (Wagner, 1994, 1997) w strefie osiowej zanikającego zbiornika górnopermskiego liczne



Ryc. 1. Lokalizacja badanych profili (A) i syntetyczny profil (B) utworów zubru brunatnego (Na3t) w kopalni soli Kłodawa. Obecne zasięgi występowania utworów zubru brunatnego (PZ3(z)) i zubru czerwonego (PZ4(z)) wg Wagnera (1994). Wydzielenia solne w profilu z Kłodawy: Na3r — młodsza sól kamienna stropowa, Na3t — zuber brunatny, Na4a — najmłodsza sól kamienna dolna

Fig. 1. Location of studied sections (A) and the synthetic profile (B) of Brownish Zuberrocks (Na3t) in the Kłodawa salt mine. Recent extents of the Brownish (PZ3(z)) and the Red (PZ4(z)) zuber deposits after Wagner (1994). Salt units distinguished in the Kłodawa salt mine: Na3r — Top Younger Halite, Na3t — Brownish Zuber, Na4a — Lower Youngest Halite

ogniwa typu zubrów, np. ogniwo Drawna, formacja Parsęty, Iny czy Piławy, których łączną grubość szacuje się na 250–300 m.

Schyłek cyklu PZ3 charakteryzuje lokalne występowanie kompleksu młodszej soli kamiennej ilastej (Na3t), której odpowiednikiem „zubrowym” jest ogniwo Tucznia. Ogniwo to wraz z ogniwo Drawna tworzy w obrębie tzw. basenu zubrowego (Wagner, 1994) formację Gwdy. W kopalni soli Kłodawa utworom tym odpowiada kompleks/ogniwo zubru brunatnego (Na3t — Burliga i in., 1995).

Utworki zubrowe, występujące w kopalni soli Kłodawa, wiązane z cyklem PZ4, są opisywane jako kompleks/ogniwo zubru czerwonego (bądź hematytowego, Na4t) i uznawane (Burliga i in., 1995) za odpowiednik formacji Korytnicy i formacji Piławy (sensu Wagner, 1986, 1994, 1997, 2001).

Charakterystyka i klasyfikacja badanych skał zubrowych. Skały zubrowe, z których pobrano próbki do oznaczenia zawartości bromu, należą do kategorii skał mieszanych, solno-ilastych (ilasto-solnych), ze względu na budujące je składniki: halit, substancja ilasta i w mniejszym stopniu: węglany i siarczany wapnia (wapień, dolomit, gips, anhydryt), materiał silikoklastyczny (piasek kwarcowy, otoczaki oraz litoklasty skał najbliższego otoczenia) oraz szereg minerałów wtórnych (np. wtórny halit żyłowy, karnalit).

Zgodnie z kryteriami petrograficznymi (Poborski, 1959; Ryka & Maliszewska, 1982) „zubrem” nazywana jest skała, złożona z mieszaniny substancji ilastej i halitu, w której udział ilitu zmienia się od 15% do 85%. Jest to tzw. zuber *sensu stricto* (s. s.). Skały o mniejszej zawartości tej domieszki określane są jako „sole ilaste” czy „zailone”, o wyższej zaś — jako „ilty solne” (Stasik, 1988). W prakty-

ce, szczególnie podczas badań makroskopowych, „zubrem” są nazywane skały zdominowane przez pelit ilasty, niekiedy będące nawet ilitem solnym. W przypadku badań regionalnych, gdy są wyróżniane w oparciu o interpretacje geofizyczne całe ogniwa litostratygraficzne, termin „zuber” służy określeniu typu ogniwa, złożonego zazwyczaj z całego kompleksu warstw o różnej litologii, z dominacją skał mieszanych solno-ilastych (np. Wagner, 1987a,b, 1988, 1994). Wówczas lepiej w stosunku do takich utworów używać ogólnikowego pojęcia „skały zubrowe”.

Charakterystyka skał zubrowych cechsztynu w kopalni soli Kłodawa. Wobec braku pełniejszych profili rdzeniowych skał zubrowych jedynym miejscem, w którym możliwe jest dokładniejsze prześledzenie wykształcenia kompleksów zubrowych cechsztynu, pozostaje kopalnia soli w Kłodawie, gdzie w stropowej części wysadu solnego występują utworki zubrowe zaliczane do cyklu PZ3 i PZ4 (np. Burliga i in., 1995; Czapowski i in., 2002; Misiak, 1997).

Główne ogniwa zubrowe, rozpoznane w wysadzie, to:

a) ogniwo zubru brunatnego (Na3t), które buduje synklinalne partie złoża soli w wysadzie. Miąższość ogniwa waha się od 150 do 180 m, tworzą go sole ilaste o zmiennej zawartości ilitu (tworzącego matryks skały) i halitu (od zubrów s. s. po sole czyste), warstwowane równolegle i bezteksturalne (ryc. 2), przewarstwione pakietami sprasowanych ilitów oraz przeławiczeniami soli kamiennej różowej (ryc. 1B). Dotychczasowe badania tego ogniwa (np. Charysz, 1971, 1973; Hanczke, 1969; Stasik, 1979; Ślizowski i in., 2000; Wachowiak, 1998) zwracają uwagę na widoczną dwudzielność tego ogniwa: dolną część tworzą głównie sole warstwowane z rzadkimi wkładkami typowych zubrów i

Tab. 1. Parametry statystyczne zawartości NaCl, CaSO₄, części nierozpuszczalnych w wodzie i bromu w cechsztyńskich utworach zubrowych

Table 1. Statistical parameters of NaCl, CaSO₄, water-insoluble residue and bromine content in the Zechstein zuber rocks

Ogniwo zubrowe i pochodzenie próbek <i>Zuber unit and source of samples</i>	Parametry statystyczne <i>Statistical parameters</i>	NaCl %	CaSO ₄ %	Cz. n. w wodzie	Br w całej próbce ppm	Br (Brh) w 100% NaCl	d ppm	NaCl+cz.n. %	Br(Br _c) w NaCl+cz.n.	d* ppm	Br (Br _{cz.n.}) w 100% cz.n.	Br ^x w cz.n. ppm	Br ^x w NaCl ppm
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Zuber brunatny (Na3t) wysad kłodawski <i>Brownish zuber (Na3t) Kłodawa dome</i>	licz. pr. ^a	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37
	min. ^b	32,75	1,04	1,25	86	46	-31	89,71	87	-21	-42	-1	25
	maks. ^c	97,77	4,52	56,96	404	176	335	103,98	450	381	1065	425	158
	śr. arytm. ^d	81,22	1,95	15,65	149	109	40	96,87	154	46	394	64	91
	mediana ^e	86,19	1,81	12,16	138	104	21	96,82	142	26	304	44	92
Zuber czerwony (Na4t) wysad kłodawski i wysad Mogilno <i>Red zuber (Na4t) Kłodawa and Mogilno domes</i>	licz. pr.	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13
	min.	83,38	0,75	4,46	23	19	-13	96,01	23	-8	18	2	18
	maks.	93,09	2,03	14,00	129	142	8	99,43	134	9	119	13	124
	śr. arytm.	88,90	1,24	9,24	39	37	2	98,14	40	3	71	7	33
	mediana	89,46	1,26	9,38	33	27	3	98,64	33	3	74	6	25
Zuber czerwony (Na4t) wysad kłodawski <i>Red zuber (Na4t) Kłodawa dome</i>	licz. pr.	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
	min.	83,38	0,75	4,46	23	19	-1	96,40	23	-1	18	2	18
	maks.	93,09	1,52	14,00	45	40	8	99,43	46	9	119	13	37
	śr. arytm.	89,31	1,18	9,01	32	28	3	98,31	32	4	71	7	26
	mediana	89,52	1,26	9,11	32	27	4	98,67	32	4	71	6	24

d — różnica pomiędzy zawartością bromu oznaczoną w całej próbce a zawartością bromu oznaczoną w kryształkach czystego halitu, *difference between bromine content in total sample and bromine content in pure halite grains*; d* — różnica pomiędzy zawartością bromu w sumie NaCl+cz.n. a zawartością bromu oznaczoną w kryształkach czystego halitu, *difference between bromine content in total sample NaCl and water-insoluble residue and bromine content in pure halite grains*; Br^x — zawartość bromu odnosi się do próbki złożonej z NaCl i części nierozpuszczalnych w wodzie, *bromine content refers to sample composed of: NaCl and water-insoluble residue*

a — number of samples, b — minimum, c — maximum, d — arithmetic mean, e — median

5 — water-insoluble residue, 6 — Br in total sample, 7 — Br in 100% NaCl, 9 — NaCl and water-insoluble residue, 10 — Br in NaCl and water-insoluble residue, 12 — Br in 100% water-insoluble residue, 13 — Br^x in water-insoluble residue, 14 — Br^x in NaCl

iłowców, górną zaś — zasadniczo bezteksturalne, masywne zubry, przewarstwione iłowcami i wkładkami soli różowej.

b) ogniwo zubru czerwonego/hematytowego (Na4t), miąższości od 120 do 160 m, utworzone ze skał iłowo-solnych barwy czerwonej, warstwowanych i bezteksturalnych, zawierających często klasty czerwonych iłowców (ryc. 3). W części stropowej występują iłowce margliste z cienkimi przerostami i konkrecjami węglanów i anhydrytu.

Próbki skał zubrowych spoza wysadu kłodawskiego. Dla celów porównawczych przebadano jedną próbkę skał przypisywanych ogniwu zubru czerwonego (Na4t), nawierconych w profilu otworu Mogilno-IX na wysadzie solnym Mogilno (ryc. 1A). Próbka pochodzi z głęb. 264,6 m i reprezentuje typowy zuber bezteksturalny, zbudowany z dużych kryształów czerwonego halitu, tkwiących w masie drobniejszego różowego halitu, z rozproszonymi skupieniami szarozielonkawego iłu. Skała jest pocięta żyłami różowej soli wtórnej.

Geochemia bromu

W procesie ewaporacji wody morskiej brom nie tworzy własnych minerałów, ale 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^- — 1,96 Å, Cl^- — 1,81 Å) (Polański & Smulikowski, 1969) 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 $0,14 \pm 0,02$ (Herrmann i in., 1973; Herrmann & Schneider, 1980; Herrmann, 1980).

Zawartość bromu we współczesnej wodzie morskiej podlegającej ewaporacji zmienia się od ok. 65 ppm do ok. 540 ppm w momencie osiągnięcia stanu nasycenia względem halitu (Raup & Hite, 1996). Podczas etapu wytrącania się samego halitu zawartość bromu w solance rośnie od 540 ppm do ok. 3900 ppm. Obliczona w oparciu o współczynnik rozdziału zawartość bromu dla pierwszych halitów wynosi ok. 75 ppm (Holser, 1966). Według Walaszki (1956) pierwsze hality zawierają ok. 68 ppm bromu, a w momencie pojawienia się pierwszych minerałów potasowych hality zawierają już ok. 270 ppm bromu i dalej zawartość ta rośnie do ok. 630 ppm. Obecnie przyjmuje się, że sole pierwotne, powstałe na drodze ewaporacji wody morskiej, to hality o zawartości bromu powyżej 40 ppm, natomiast sole wtórne, powstałe w wyniku rozpuszczenia soli pierwotnych i odparowania tak utworzonych roztworów, charakteryzują się znacznie niższymi koncentracjami tego pierwiastka (< 20 ppm), zwłaszcza, jeśli czynnikiem rozpuszczającym były wody meteoryczne (Holser, 1970, 1979; Holser & Wilgus, 1981; Wilgus & Holser, 1984).

Analiza rozkładu zawartości bromu w profilach poszczególnych wierceń, informująca o zmianach stężeń macierzystych solanek, umożliwia 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.

Ponieważ faza ciekła oraz chlorkowe minerały potasowe zawierają więcej bromu niż halit, obecność w halitach inkluzji fluidalnych, a także domieszek chlorkowych minerałów potasowych zawyża koncentrację bromu oznaczoną dla chlorku sodu. Z kolei duża domieszka w próbce soli kamiennej minerałów, w których struktury brom nie wchodzi np. siarczanów, węglanów, kwarcu, skaleni, minerałów ciężkich, obniża oznaczoną zawartość bromu w soli kamiennej. W przypadku soli zawierających



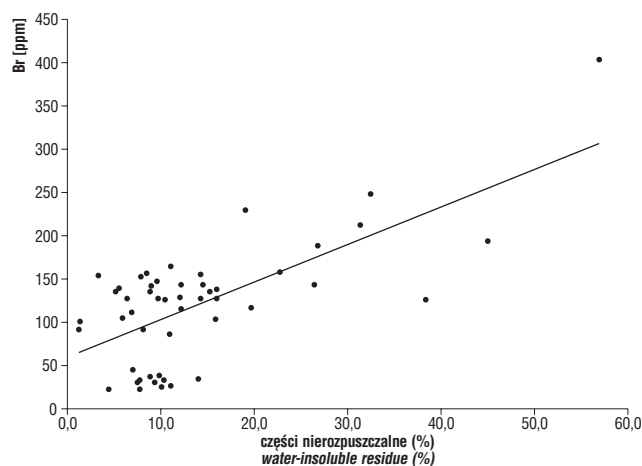
Ryc. 2. Zuber brunatny bezteksturalny (Na3t) z kopalni soli Kłodawa

Fig. 2. Structureless Brownish Zuber (Na3t) from Kłodawa salt mine



Ryc. 3. Zuber czerwony bezteksturalny (Na4t) z klastami iłowca (czerwone okruchy) z kopalni soli Kłodawa

Fig. 3. Structureless Red Zuber (Na4t) with claystone chips (red fragments) from Kłodawa salt mine



Ryc. 4. Zależność pomiędzy zawartością bromu a zawartością części nierozpuszczalnych w wodzie w cechsztyńskich skałach zubrowych

Fig. 4. Correlation between bromine and water-insoluble residue contents in the Zechstein zuber rocks

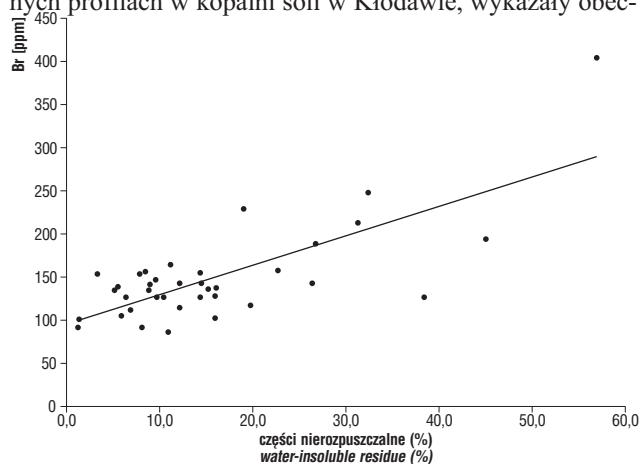
znaczne domieszki anhydrytu lub polihalitu wygodnie jest posługiwać się współczynnikiem bromochlorowym:

$$\frac{\text{Br} \times 10^3}{\text{Cl}}$$

W przypadku próbek soli kamiennnej zawierającej domieszki materiału ilastego należy spodziewać się, że pewna część bromu może być obecna w postaci zaadsorbowanej przez minerały ilaste (Sonnenfeld, 1984; Walaszko, 1956). Zależność liniową (w przybliżeniu) pomiędzy koncentracjami bromu a zawartością części nierozpuszczalnych zauważył Tobała (2000) dla próbek neogeńskich soli zailonych i zubrów złoża bocheńskiego.

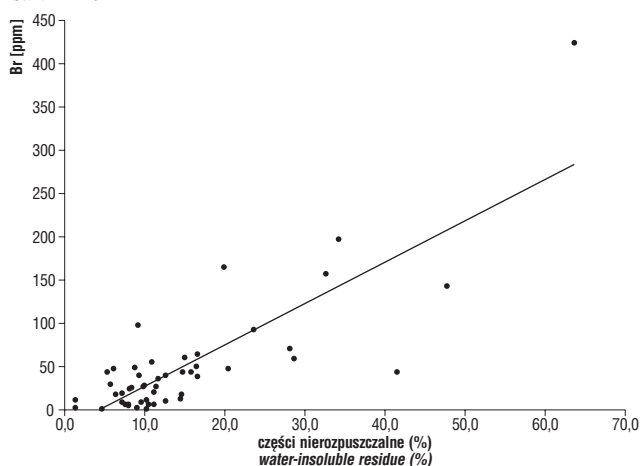
Skład mineralny skał zubrowych cechsztynu

Badania Wachowiaka (1998), przeprowadzone na residuum nierozpuszczalnym w wodzie, wydzielonym z soli kamiennych i skał zubrowych opróbowanych w wybranych profilach w kopalni soli w Kłodawie, wykazały obec-



Ryc. 5. Zależność pomiędzy zawartością bromu a zawartością części nierozpuszczalnych w wodzie w utworach zubru brunatnego (Na3t) z kopalni soli Kłodawa

Fig. 5. Correlation between bromine and water-insoluble residue contents in the Brownish Zuber rocks (Na3t) from the Kłodawa salt mine



Ryc. 6. Zależność pomiędzy zawartością bromu związaną z częściami nierozpuszczalnymi w wodzie a udziałem procentowym części nierozpuszczalnych (w sumie: NaCl+cz.n.) w cechsztyńskich skałach zubrowych

Fig. 6. Correlation between bromine content connected with water-insoluble residue and content of water-insolubles (total NaCl+water insoluble residue) in the Zechstein zuber rocks

ność w tych ostatnich następujących minerałów: anhydrytu, gipsu, kwarcu, minerałów ilastych (chlorytu, illitu i montmorillonitu), węglanów (kalcytu, dolomitu, magnezytu, brunnerytu, metisytu, pistomesytu) i hematytu.

Sporadycznie w profilu zubru brunatnego i w spągu utworów ogniwa zubru czerwonego zaobserwowano (Wachowiak, 1998) ziarna glaukonitu wielkości do 0,1 mm. Ponadto w obu ogniwach odnotowano ziarna skaleni, plagioklazów, łyszczyków oraz minerały ciężkie np. cyrkon (Wachowiak, 1998).

Obecność większości wymienionych minerałów w wybranych próbkach z ogniw zubru brunatnego i czerwonego potwierdziły badania zespołu pod kierunkiem Ślizowskiego (2000, 2001), prowadzone w celu określenia przydatności skał zubrowych z wysadu kłodawskiego jako miejsca składowania wysokotemperaturowych odpadów promieniotwórczych.

Badania składu mineralnego residuum pozostałego po rozpuszczeniu skał zubrowych z wysadu kłodawskiego (Czapowski i in., 2002) wykazały obecność następujących minerałów:

- kwarcu,
- minerałów ilastych: chlorytów, illitu, sporadycznie minerałów mieszanopakietowych smektyt/chloryt (korensyt) i illit/smektyt,
- minerałów węglanowych: magnezytu, dolomitu, kalcytu i syderytu,
- minerałów siarczanowych: anhydrytu, gipsu i bassanitu,
- innych minerałów: hematytu, skaleni i innych minerałów detrytycznych oraz minerałów solnych (halitu, sylwinu), stanowiących bądź nie do końca rozpuszczone pozostałości skał solnych, bądź artefakty powstałe w toku preparowania próbek zubrowych).

Prawie we wszystkich zbadanych próbkach stwierdzono obecność chlorytów i illitu. Dominującym składnikiem wszystkich partii ilastych skał zubrowych są chloryty, a wśród nich — klinochlor (Mg-chloryt), w większości zaś zbadanych próbek stwierdzono występowanie chlorytu żelazawego typu bertieryn-szamozyt. Illit jest składnikiem podrzędnym w stosunku do dominujących ilościowo chlorytów, a minerały mieszanopakietowe: smektyt/chloryt i illit/smektyt występują sporadycznie. W zbadanych cechsztyńskich skałach zubrowych nie stwierdzono występowania smektytu jako fazy indywidualnej (Czapowski i in., 2002).

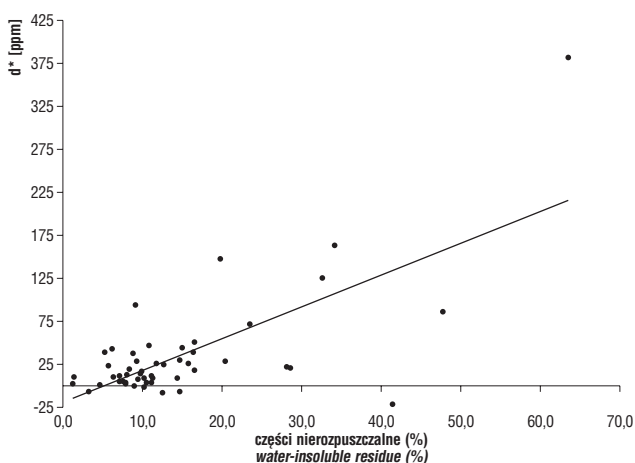
Analizy rentgenograficzne 17 próbek residuów z zubrów kłodawskich wykonane na potrzeby niniejszego tematu badawczego wykazały bardzo podobny i monotony skład mineralny frakcji ilastej. We wszystkich zbadanych próbkach występują chloryty i illit, a w większości także chloryt żelazawy typu bertieryn-szamozyt, tylko zaś w jednej próbce stwierdzono obecność minerału mieszanopakietowego illit/smektyt.

Wyniki analiz chemicznych skał zubrowych cechsztynu

Wyniki oznaczeń składników głównych. Szczegółowe wyniki analiz chemicznych 50 próbek cechsztyńskich skał zubrowych (49 próbek z kopalni soli w Kłodawie i 1 próbki z wysadu Mogilno) zamieszczone są w opracowaniu archiwalnym PIG (Tomassi-Morawiec & Czapowski, 2004). 37 zbadanych próbek reprezentuje ogniwo zubru brunatnego, a 13 — zubru czerwonego. W tab. 1 zestawiono parametry statystyczne zawartości składników głównych i bromu dla zbiorów próbek reprezentujących oba typy zubrów oraz dla

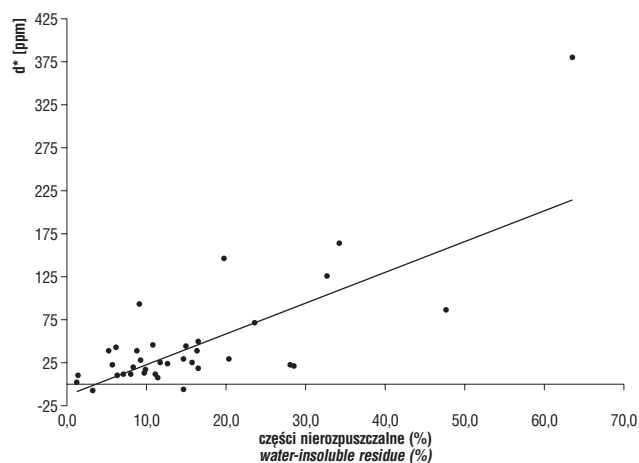
zbioru próbek zuber czerwonego pochodzących tylko z wysadu kłodawskiego.

Badane utwory zuber brunatnego charakteryzują się większym zróżnicowaniem i wyższą średnią zawartością części nierozpuszczalnych w wodzie i siarczanu wapnia od utworów zuber czerwonego. Zawartość części nierozpuszczalnych w zubrze brunatnym waha się od 1,25% do 56,96% (śred. 15,65%), a zawartość siarczanu wapnia: od 1,04 do 4,52% (śred. 1,95%). W zubrze czerwonym stężenie części nierozpuszczalnych mieści się w przedziale: 4,46%–14,00% (śred. 9,24%), a dla siarczanu wapnia wynosi od 0,75 do 2,03% (śred. 1,24%). Wyższy średni udział części nierozpuszczalnych i siarczanu wapnia w próbkach z zuber brunatnego powoduje, że utwory te równocześnie odznaczają się niższą średnią koncentracją halitu (81,22%) w porównaniu z osadami zuber czerwonego (88,90%). Uzyskane wyniki oznaczeń trzech podstawowych składników skał zubrowych: halitu, siarczanu wapnia i części nierozpuszczalnych w wodzie wskazują, że



Ryc. 7. Zależność pomiędzy parametrem d^* a udziałem procentowym części nierozpuszczalnych w wodzie (w sumie: NaCl+cz.n.) w cechsztyńskich skałach zubrowych

Fig. 7. Correlation between the parameter d^* and content of water-insolubles (total NaCl+water insoluble residue) in the Zechstein zuber rocks



Ryc. 8. Zależność pomiędzy parametrem d^* a udziałem procentowym części nierozpuszczalnych w wodzie (w sumie: NaCl+cz.n.) w utworach zuber brunatnego (Na3t) z kopalni soli Kłodawa

Fig. 8. Correlation between the parameter d^* and content of water-insolubles (total NaCl+water insoluble residue) in the Brownish Zuber rocks (Na3t) from the Kłodawa salt mine

tylko połowa badanego zbioru próbek zuber brunatnego i tylko dwie próbki reprezentujące utwory zuber czerwonego to zuby *sensu stricto* (zawartość NaCl wynosi w nich od 15 do 85%). Pozostałe próbki, zgodnie z kryteriami petrograficznymi, należałoby zaliczyć do soli zailonych.

Wyniki oznaczeń koncentracji bromu. Zawartość bromu oznaczona zarówno w całkowitych próbkach zuberów jak i w wyseparowanych kryształkach czystego halitu jest wyraźnie wyższa w utworach zuber brunatnego niż czerwonego (tab. 1). W nierozdzielonych próbkach zuber brunatnego zawartość bromu wynosi 86–404 ppm (śred. 149 ppm) a w partiach halitowych: 46–176 ppm (śred. 109 ppm). W próbkach zuber czerwonego koncentracje te wynoszą odpowiednio: 23–129 ppm (śred. 39 ppm) i 19–142 ppm (śred. 37 ppm). W przypadku osadów zuber czerwonego najwyższa zawartość bromu (129 i 142 ppm) została stwierdzona w próbce pochodzącej z wysadu Mogilno. W zbiorze próbek zuber czerwonego reprezentujących tylko wysad kłodawski zakres zawartości bromu w próbkach całkowitych mieści się w przedziale: 23–45 ppm (śred. 32 ppm), a w czystym halicie — 19–40 ppm (śred. 28 ppm). Koncentracje te są bardzo podobne do zawartości bromu w zubrach kłodawskich stwierdzonej wcześniejszymi badaniami (Czapowski i in., 2002) — średnia zawartość bromu w zbiorze próbek zuber brunatnego wynosiła: 152 ppm, a w zbiorze próbek zuber czerwonego: 42 ppm.

Koncentracje bromu w próbkach z zuber brunatnego — zarówno całkowitych, jak i w czystych partiach chlorku sodu — są charakterystyczne dla pierwotnych utworów halitowych, powstałych w wyniku ewaporacji solanek pochodzenia morskiego. W przypadku skał z ognia zuber czerwonego (Na4t) zawartość bromu wskazują, że macierzyste roztwory tych osadów były znacznie uboższe w brom, a więc nie były to typowe solanki morskie. W zdecydowanej większości próbek (obu rodzajów) koncentracje bromu są niższe od 40 ppm, co świadczy o tym, że utwory te stanowią prawdopodobnie mieszaninę soli pierwotnych i soli wtórnych (powstałych z solanek pochodzących z rozpuszczenia wcześniej zdeponowanych chlorków o morskiej genezie) bądź wytraçały się z solanek o charakterze mieszanym. Oznacza to, że w okresie tworzenia się skał ognia zuber czerwonego do basenu sedymentacyjnego docierały świeże wody morskie rozcieńczające macierzyste solanki i rozpuszczające wcześniej złożone chlorki lub dopływały wtórne solanki, będące produktem ługowania osadzonych już skał solnych przez wody opadowe.

Wyniki oznaczeń koncentracji składników głównych i bromu poddano przeliczeniom, aby określić, jaka część zawartości bromu, oznaczonej w nierozdzielonej próbce zuber, jest związana z halitem, a jaka z minerałami ilastymi. Parametry statystyczne danych otrzymanych w wyniku tych obliczeń zestawiono w tab. 1 (kolumny 8–14). Różnice pomiędzy koncentracjami oznaczonymi dla próbek całkowitych i próbek czystego halitu („ d^* ” — kolumna 8) tylko w 6 przypadkach przyjmują wartości ujemne, dla zdecydowanej większości zbadanych próbek zawartość bromu oznaczona w całkowitej próbce zuber jest wyższa niż w czystym chlorku sodu. Świadczy to o częściowym wiązaniu bromu przez minerały ilaste, będące istotnym składnikiem części nierozpuszczalnych w wodzie. Należy zaznaczyć, że obliczone wartości „ d^* ” tylko w nielicznych przypadkach mieszczą się w przedziale dokładności metody rentgenospektralnej. Przedział wartości „ d^* ” dla zbioru próbek reprezentujących zuber brunatny jest wyraźnie szerszy niż dla zbioru próbek pobranych z utworów zuber czerwonego (tab. 1), a średnia arytmetyczna tego parametru

jest znacznie wyższa dla osadów zębrowych brunatnego (40 ppm) w porównaniu z próbkami zębrowych czerwonego (2 ppm). W próbkach zębrowych czerwonego pochodzących tylko z wysadu kłodawskiego obliczone różnice nie przekraczają 8 ppm.

Ponieważ brom jest związany tylko z halitem i z minerałami ilastymi, postanowiono odjąć zawartość siarczanu wapnia od sumy oznaczonych trzech głównych składników w próbkach (NaCl, siarczan wapnia, części nierozpuszczalne w wodzie) i dalsze przeliczenia zawartości bromu kontynuować dla „próbek” składających się tylko z halitu i nierozpuszczalnego residuum. W kolumnie 9 tabeli są zestawione parametry statystyczne obliczonych sum zawartości NaCl i części nierozpuszczalnych w wodzie. Zawartość bromu oznaczona w próbkach nierozdzielonych (kolumna 6) została przeliczona na „nowe próbki”, pozbawione siarczanu wapnia i umieszczona w kolumnie 10. Parametr d^* (kolumna 11) to różnica pomiędzy nową przeliczoną zawartością bromu dla całej próbki a zawartością bromu dla próbki czystego halitu.

W dalszych obliczeniach przyjęto założenie, że nowe próbki stanowią mieszaninę dwóch składników, z których każdy inkorporuje brom z solanek na innych zasadach, a zawartość bromu oznaczona dla całej próbki jest wypadkową udziałów bromu wnoszonych przez poszczególne składniki. Udziały te zależą od wzajemnych proporcji obu składników próbce. Przy obliczeniach zawartości bromu związanej z poszczególnymi składnikami posłużono się wzorem:

$$M_h \cdot Br_h + M_{cz.n.} \cdot Br_{cz.n.} = Br_c$$

gdzie:

M_h — udział procentowy halitu w próbce złożonej z halitu i cz. n. w wodzie,

Br_h — zawartość bromu w 100% NaCl (kolumna 7),

$M_{cz.n.}$ — udział procentowy cz.n. w wodzie w próbce złożonej z halitu i cz.n. w wodzie,

$Br_{cz.n.}$ — zawartość bromu w 100% cz.n. w wodzie (niewiadoma),

Br_c — zawartość bromu w próbce całkowitej, złożonej z halitu i cz. n. w wodzie (kolumna 10).

Przy pomocy tego wzoru obliczono wartości $Br_{cz.n.}$, a więc koncentracje bromu jakich należałoby oczekiwać dla próbek złożonych tylko z części nierozpuszczalnych. Parametry statystyczne tych koncentracji zestawiono w kolumnie 12. Z wyrażeń: $M_h \cdot Br_h$ oraz $M_{cz.n.} \cdot Br_{cz.n.}$ obliczono jaka część zawartości bromu oznaczonej dla próbki całkowitej (Br_c) jest związana w danej próbce z częściami nierozpuszczalnymi w wodzie (kolumna 13), a jaka z halitem (kolumna 14).

Przeprowadzone obliczenia wymagają jednak pewnych zastrzeżeń, poczyniono tu bowiem założenie, że skład nierozpuszczalnego residuum dla wszystkich próbek jest podobny pod względem jakościowym i ilościowym, co nie zawsze (zwłaszcza stosunki ilościowe minerałów) jest zgodne z prawdą. Ponadto brom jest wiązany wyłącznie przez frakcję ilastą, a minerały ilaste są tylko jednym z elementów nierozpuszczalnego residuum, dla którego zrobiono obliczenia. Badania składu mineralnego części nierozpuszczalnych w wodzie wykazały (Czapowski i in., 2002), że zazwyczaj istotną część residuum stanowią: anhydryt (przy wyższych koncentracjach siarczanu wapnia w próbkach nie całkowicie przechodzi on do roztworu w trakcie procedury rozpuszczania), kwarc, a także magnezyt. Obliczona zawartość bromu związana z częściami nierozpuszczalnymi nie jest zatem równoznaczna z zawartością bromu we frakcji ilastej. Obecność w nierozpuszczalnym residuum minerałów, niewiązanych bromu, „rozcieńcza” koncentrację bromu właściwą dla frakcji ilastej.

Zależności pomiędzy niektórymi parametrami ilustrują ryciny 4–8. Ryc. 4 przedstawia zależność pomiędzy zawartością bromu oznaczoną w całej próbce a zawartością części nierozpuszczalnych w wodzie. Zależność ta jest zbliżona do liniowej, zwłaszcza dla próbek o wyższej zawartości bromu (> 86 ppm), a więc dla zbioru próbek reprezentujących zębrowych brunatny (ryc. 5). Oznacza to, że wraz ze wzrostem udziału części nierozpuszczalnych w próbkach, zazwyczaj rośnie też w nich zawartość bromu, zwłaszcza dla skał zębrowych, których macierzyste solanki charakteryzowały się wyższymi koncentracjami bromu (solanki morskie). Wraz z zawartością części nierozpuszczalnych rośnie też zawartość bromu związana z residuum (ryc. 6). Zależność ta ma bardziej liniowy charakter dla próbek bogatszych (> 10%) w części nierozpuszczalne.

Na ryc. 7 przedstawiono zależność pomiędzy udziałem procentowym części nierozpuszczalnych w próbkach złożonych tylko z halitu i nierozpuszczalnego residuum a parametrem d^* — różnicą pomiędzy zawartością bromu w próbce nierozdzielonej i w próbce czystego halitu. Wartość tej różnicy wzrasta wraz ze wzrostem udziału części nierozpuszczalnych w próbce. Zależność ta jest bardziej proporcjonalna dla zbioru próbek zębrowych brunatnego (ryc. 8), co pozwala w przybliżeniu założyć, że przy domieszce części nierozpuszczalnych w próbkach zębrowych brunatnego (pozbawionych siarczanów) wynoszącej ok. 20%, należy od oznaczonej zawartości bromu w próbce nierozdzielonej odjąć ok. 50 ppm, aby otrzymać zawartość właściwą dla czystego halitu, natomiast przy domieszce ok. 10% części nierozpuszczalnych należy odjąć ok. 25 ppm.

Podsumowanie

Brom w próbkach utworów zębrowych związany jest zarówno z halitem jak i z minerałami ilastymi, które stanowią istotny składnik nierozpuszczalnego residuum. Zawartość bromu w nierozdzielonej próbce zębrowej lub soli zailonej zależy zarówno od koncentracji bromu w solankach, z których wytrącały się chlorki, jak i od udziału ilościowego obu składników wiążących brom.

W przypadku badanych próbek reprezentujących zębrowych czerwony, charakteryzujących się niższymi, w porównaniu z próbkami zębrowych brunatnego, koncentracjami bromu oraz niższą zawartością residuum i siarczanu wapnia, różnice pomiędzy zawartością bromu w próbkach nierozdzielonych i próbkach złożonych tylko z halitu są bardzo niewielkie. Można zatem przyjąć, że koncentracje bromu związane z minerałami ilastymi w próbkach zębrowych czerwonego (zwłaszcza pochodzących z wysadu kłodawskiego) są tak niskie, że nie wpływają w sposób istotny na zawartość bromu oznaczoną w próbce całkowitej i przy rozważaniach genetycznych mogą być pominięte.

Badane utwory zębrowych brunatnego tworzyły się w środowisku solanek o wyższych koncentracjach bromu w porównaniu z macierzystymi solankami zębrowych czerwonego. Wskazują na to dość wysokie koncentracje bromu stwierdzone zarówno w próbkach nierozdzielonych, jak i w próbkach czystego halitu, a także koncentracje bromu związane z częściami nierozpuszczalnymi. Im więcej skała zębrowa zawiera części nierozpuszczalnych (w tym minerałów ilastych) tym bardziej zawartość bromu wiązana przez te minerały wpływa na zawartość bromu oznaczoną w całej próbce. Zawartość bromu w próbce nierozdzielonej zwiększa się wraz z zawartością części nierozpuszczalnych, ilość zaś bromu wiązana przez minerały ilaste w residuum jest tym wyższa im większy jest udział części nierozpuszczalnych w próbce. Wraz ze

wzrostem zawartości części nierozpuszczalnych w badanych próbkach zubru brunatnego powiększa się też różnica pomiędzy zawartością bromu oznaczoną dla całej próbki, a zawartością bromu w próbce złożonej w 100% z halitu.

Rezultaty wykonanych obliczeń wskazują, że gdyby oznaczano zawartość bromu w próbkach złożonych w 100% z części nierozpuszczalnych, otrzymane koncentracje bromu byłyby w nich wyższe (w przypadku próbek zubru brunatnego znacznie wyższe) niż w próbkach złożonych z czystego halitu. Ponieważ części nierozpuszczalne zawierają nie tylko minerały ilaste, zawartość bromu w próbkach składających się tylko z frakcji ilastej byłaby jeszcze wyższa niż w próbkach złożonych w 100% z części nierozpuszczalnych. W badanych próbkach skał zubrowych, stanowiących mieszaninę halitu i części nierozpuszczalnych, większość bromu zazwyczaj jest związana z halitem.

W przypadku próbek, dla których stwierdzono ujemne różnice pomiędzy zawartością bromu w próbce nierozdzielonej i w próbce składającej się w 100% z czystego halitu, należy przyjąć, że części nierozpuszczalne tych próbek zawierają minerały ilaste w niewielkiej ilości i cała oznaczona zawartość bromu związana jest głównie z halitem.

Przeprowadzone badania wykazały, że przypadku skał zubru brunatnego zawartość zubru oznaczona w całkowitej próbce może znacznie różnić się od zawartości właściwej dla samego halitu. Aby uzyskać wiarygodne informacje na temat genezy i środowiska powstawania chlorków powinno się separować czyste partie halitowe i w nich oznaczać brom. Jeśli jest to z jakichś względów niemożliwe należy dodatkowo wykonać analizy zawartości trzech głównych składników skał zubrowych (NaCl, siarczanu wapnia i części nierozpuszczalnych w wodzie), aby znać ich wzajemne stosunki ilościowe. Można wtedy w przybliżeniu oszacować zawartość bromu w czystym halicie bez separacji.

Otwartym pozostaje też pytanie na ile zawartość bromu oznaczona w próbce złożonej z wyseparowanego ze skały zubrowej czystego halitu oddaje rzeczywisty stopień koncentracji macierzystych solanek, gdyż dodatkowe wychwytywanie bromu z roztworów przez minerały ilaste mogło obniżyć pierwotną zawartość bromu w solankach, z których krystalizował halit.

Literatura

- 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. 13 Intern. Cong. Carboniferous-Permian Guide to Ex. A3. Wyd. PIG: 45–54.
- CEBULAK S. & LANGIER-KUŹNIAROWA A. 1997 — Application of oxyreactive thermal analysis to the examination of organic matter associated with rocks. Jour. Thermal Analysis and Calorimetry, 50: 175–190.
- CHARYSZ W. 1971 — Nowszy zarys stratygrafii formacji cechsztyńskiej w rejonie kujawskim. Mater. Kolokw. Wyd. AGH, Kraków.
- CHARYSZ W. 1973 — Cechsztyńskie piętro soli młodszych (Z3) w rejonie kujawskim. Pr. Geol. PAN Oddz. w Krakowie, 75: 68.
- CZAPOWSKI G., LANGIER-KUŹNIAR A., PERYT T. M., TOMASSI-MORAWIEC H., STARNAWSKA E., FIJAŁKOWSKA-MADER A., S. CEBULAK, MISIEK G., KOLONKO P., KOWALEWICZ W. M., WOWNIUK S., BUKOWSKI K., TOBOŁA T., SKOWROŃSKI L. & DOBROSZYCKA T. 2002 — Geneza zubrów cechsztyńskich (górny perm) z obszaru Polski. Spraw. merytoryczne z realizacji projektu nr 9T12B 00219. KBN, Warszawa.
- HANCZKE T. 1969 — Mineralogia i petrografia soli cechsztyńskich kopalni Kłodawa. Pr. Muz. Ziemi, 16: 3–52.
- HERMANN A. G. 1980 — Bromide distribution between halite and NaCl-saturated seawater. Chem. Geol., 28: 171–177.
- HERRMANN A. G. & SCHNEIDER J. 1980 — Saltworks — Natural Laboratories for Microbiological and Geochemical Investigations During the Evaporation of Seawater. [In:] Fifth Symp. on Salt, 2: 371–381. The Northern Ohio Geol. Soc.
- HERRMANN A. G., KNAKE D., SCHNEIDER J. & PETERS H. 1973 — Geochemistry of Modern Seawater and Brines from Salt Pans: Main components and Bromine Distribution. Contr. Mineral. Petrol., 40: 1–24.
- HOLSER W. T. 1966 — Bromide geochemistry of salt rocks. [In:] Second Symp. on Salt, 1: 248–275. The Northern Ohio Geol. Soc.
- HOLSER W. T. 1970 — Bromide geochemistry of some non-marine salt deposits in the Southern Great Basin. Miner. Soc. Amer. Spec. Pap., 3: 307–319.
- HOLSER W. T. 1979 — Rotliegend Evaporites, Lower Permian of Northwestern Europe. Geochemical confirmation of the Non-Marine Origin. Erdl. Kohle, Erdgas, Petroch., 32: 159–162.
- HOLSER W. T. & WILGUS C. K. 1981 — Bromide profiles of the Röt Salt. Triassic of northern Europe, as evidence of its marine origin. Neues Jahrb. Miner. Mh., H. 6: 267–276.
- LANGIER-KUŹNIAROWA A. 1987 — Clay minerals of the Zechstein Oldest Rock Salt of Northern Poland. 10th Conf. on Clay Mineral. and Petrology: 145–150.
- MISIEK G. 1997 — Stratygrafia i wykształcenie utworów cechsztyńskich w wysadzie solnym Kłodawy. [In:] S. Burliga (ed.), Tektonika solna regionu kujawskiego. Mat. Konf. Uniejów, 23–25 października 1997: 20–23. WIND – J. Wojewoda. Wrocław
- POBORSKI J. 1959 — Skały solne na tle ogólnej klasyfikacji skał. Zesz. Nauk. AGH, 3: 73–79.
- POLAŃSKI A. & SMULIKOWSKI K. 1969 — Geochemia. Wyd. Geol.
- 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. Geol. Surv. Bull. 2000-M.
- RYKA W. & MALISZEWSKA A. 1982 — Słownik petrograficzny. Wyd. Geol.
- SONNENFELD P. 1984 — Brines and evaporites. Acad. Press, Inc., Orlando.
- STASIK I. 1979 — Pozycja stratygraficzna zubrów w profilu cechsztyńskim salinarnego w rejonie kujawskim. Pr. Geol., 27: 314.
- STASIK I. 1988 — W sprawie nomenklatury, terminologii i nazewnictwa skał solnych. Pr. Geol., 36: 294–297.
- ŚLIZOWSKI K., GILEWICZ W. J., KASPRZYK W., LANKOF L., NEY R., PAWLIKOWSKI M., PRZEWŁOCKI K. & ŚLIZOWSKI J. 2000 — Badania laboratoryjne kompleksów zubrów młodszych Z3 (brunatnych) i najmłodszych Z4 (hematytowych) cechsztyńskiej formacji solonośnej dla wstępnej oceny ich przydatności do budowy podziemnego składowiska odpadów promieniotwórczych. Temat nr 31 (C-2). IGSMiE PAN, Kraków.
- ŚLIZOWSKI K., GILEWICZ W. J., KASPRZYK W., LANKOF L., NEY R., PAWLIKOWSKI M., PRZEWŁOCKI K. & ŚLIZOWSKI J. 2001 — Interpretacja wyników badań laboratoryjnych właściwości zubrów brunatnych i hematytowych dla oceny ich przydatności do składowania odpadów promieniotwórczych. Temat nr 46 (C-2). IGSMiE PAN, Kraków.
- TOBOŁA T. 2000 — Badania koncentracji bromu w solach kamiennych złoża bocheńskiego. Pr. Geol., 48: 688–693.
- TOMASSI-MORAWIEC H. & CZAPOWSKI G. 2004 — Rola bromu jako kryterium określenia genezy mieszanych skał ilasto-solnych. CAG Państw. Inst. Geol., 194/2005.
- WACHOWIAK J. 1998 — Studium mineralogiczne skał chemicznych i silikoklastycznych wysadu solnego Kłodawa. Arch. AGH, Kraków.
- WAGNER R. 1986 — Problemy formalnej litostratygrafii cyklotemów ewaporatowych na przykładzie cechsztyń. Pr. Geol., 34: 250–254.
- WAGNER R. 1987a — Stratigraphy of the Uppermost Zechstein in North Western Poland. Bull. Pol. Acad. Sc. Earth Sc., 35: 265–273.
- WAGNER R. 1987b — Stratygrafia i charakterystyka litologiczna: cechsztyń. [In:] Budowa geologiczna wału pomorskiego i jego podłoża A. Raczyńska (ed.). Pr. Inst. Geol., 119: 64–81.
- WAGNER R. 1988 — Ewolucja basenu cechsztyńskiego w Polsce. Kwart. Geol., 32: 33–52.
- WAGNER R. 1994 — Stratygrafia i rozwój basenu cechsztyńskiego na Niżu Polskim. Pr. Państw. Inst. Geol., 146: 1–71.
- WAGNER R. 1997 — Perm górny (cechsztyń). [In:] S. Marek, M. Pajchłowa (eds.), Epikontynentalny perm i mezozoik w Polsce. Pr. Państw. Inst. Geol., 153: 63–82.
- WAGNER R. 2001 — Pozycja stratygraficzna permu polskiego w standardowej skali chronostratygraficznej. [In:] M. Pajchłowa, R. Wagner (eds.), Budowa geologiczna Polski, t. 3. Atlas skamieniałości, część 1, z. 3. Młodszy paleozoik. Perm: 19–24.
- WALASZKO M. G. 1956 — Geochemia broma w prociesach galogenicznych i ispolzowania soderżania broma w kaczestwie geneticzeskowo i poiskowo kriteria. Geochimija, 6: 33–48.
- WILGUS C. K. & HOLSER W. T. 1984 — Marine and Nonmarine Salts of Western Interior, United States. AAPG, 68: 765–767.

Praca wpłynęła do redakcji 13.06.2005 r.
Akceptowano do druku 021.02.2006 r.