Petrologiczna i geochemiczna charakterystyka soli kamiennych formacji Lotsberg w środkowej Albercie (Kanada)

Petrological and geochemical characteristic of Lotsberg Salt Formation in Central Alberta (Canada)

Piotr KUKIAŁKA¹, Tomasz TOBOŁA²

¹ CBW Engineering, 700, 435 - 4th Avenue SW, Calgary, Alberta T3E 5B9, Kanada, e-mail: piotr_kukialka@hotmail.com ² AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, e-mail: tob@geol.agh.edu.pl

STRESZCZENIE

Pierwsze badania petrologiczne i geochemiczne formacji solonośnych występujących Zachodniej Kanadzie na terenie Alberty prowadzone były w latach lat 50-tych oraz 60-tych XX wieku. Wykazały one duże zróżnicowanie mineralogiczno-petrologiczne pomiędzy najmłodsza formacja (Prairie Evaporite) a formacjami starszymi (Cold Lake i Lotsberg). Formacja Lotsberg posiada bardzo nietypowe wykształcenie soli kamiennych, wskazujący na całkowicie odmienne warunki ich sedymentacji. Dodatkowo badania geochemiczne uwidoczniły bardzo niską zawartość bromu. Obecne badania petrologiczne i geochemiczne, wykonane przy użyciu dużo nowocześniejszej aparatury, uzupełniają wcześniejsze obserwacje wykazując przy tym jeszcze niższą zawartość bromu niż stwierdzono w pierwszych badaniach.

Słowa kluczowe: Lotsberg, brom, części nierozpuszczalne, halit, sól kamienna.

Abstract

The first petrological and geochemical studies of the saline formation occurring in Western Canada, Alberta were conducted in the 1950s and 1960s. They showed large mineralogical and petrological differences between the youngest Prairie Evaporite Formation, the older Cold Lake Formation and Lotsberg Formation. Lotsberg Formation has a very unusual mineralogical and petrographic composition of rock salt indicating completely different sedimentation conditions. Also, geochemical studies have shown very low bromine content. The current petrological and geochemical studies, made with modern equipment, complement the previous observations showing even lower bromine content that was found in the first tests.

Key wards: Lotsberg, bromine, insolubilities, halite, salt rock.

1. WSTĘP

Formacja Lotsberg występująca w prowincji Alberta jest najstarszą (dolno dewońska) formacją solonośną należącą do zespołu skał osadowych zwanych Elk Point Group (Wardraw i Watson 1966, Grobe 2000). Ponad nią występują jeszcze dwie formacje solonośne tj. Cold Lake i Prairie Evaporate, z których znaczenie gospodarcze ma jedynie najmłodsza z nich – Prairie Evaporate. Od lat 50-tych XX wieku formacja Lotsberg ma coraz większe znaczenie gospodarcze. Pomimo zalegania na dużej głębokości i stosunkowo niewielkiej miąższości coraz częściej jest wykorzystywana do budowy kawern solnych przeznaczonych na cele składowania odpadów oraz magazynowe. Ponadto jest wykorzystywana także w celu uzysku solanki stosowanej w przemyśle chemicznym.

Szerokie zastosowanie przemysłowe formacji Lotsberg nie jest jednak ściśle powiązane z jej dobrym rozpoznaniem mineralogiczno-petrograficznym i geochemicznym. Przemysł wykorzystujący sól kamienną z tej formacji opiera się głów-



Ryc. 1. Krzywa zawartości bromu w soli kamiennej Lotsberg i Cold Lake (Holser, Wardlaw, Watson, 1972) *Fig. 1. Bromide profile in Lotsberg and Cold Lake salts (Holser, Wardlaw, Watson, 1972)*

nie na badaniach geofizyki otworowej, pomimo zalecanego i nawet częściowo obowiązkowego rdzeniowania otworów. Rdzenie wiertnicze służą na ogół do badań geomechanicznych, oraz makroskopowych oględzin skał solnych bez szczegółowych badań mineralogiczno-petrograficznych. Pierwszy makroskopowy opis soli kamiennych formacji Lotsberg, Cold Lake i Prairie Evaporite przedstawili Waldrow i Watson (1966). Wyróżnili oni 5 typów kryształów halitu, tj. halit czysty, halit brazowy, halit o strukturze jodełkowej (chevron) i halit włóknisty. Czysty halit w oparciu o zawartość bromu podzielono na dwa typy: halit o dużej zawartości bromu występuje jedynie w formacji Praire Evaporate, natomiast o bardzo małej w formacjach Cold Lake i Lotsberg. Hamilton (1971) stwierdził przewagę soli grubokrystalicznych i kryształowych w dolnej części formacji Lotsberg w bardzo zmienny sposób zanieczyszczonych czerwonymi łupkami. Przedstawił on również występowanie nieciągłych przerostów tego typu łupków oraz zauważył brak anhydrytu w tej części profilu. W górnej części formacji Lotsberg stwierdził występowanie bardzo dużych kryształów czystego halitu i generalnie mniejszą ilość zanieczyszczeń. Zauważył ponadto brak typowego warstwowania w obrębie soli kamiennych.

W połowie XX w. rozwinięto badania geochemiczne formacji solonośnych. Szczególnie wiele uwagi poświęcono badaniom zawartości bromu (m.in. Dean 1978; Dean, Anderson 1974; Holser 1965, 1970 1979; Kühn 1968; Raup, Hite 1978; Stewart 1963; Walaszko 1956). Pierwiastek ten uznano za bardzo użyteczny wskaźnik geochemiczny przydatny do określania genezy, warunków sedymentacyjnych, charakteru basenów sedymentacyjnych itp. Badania zawartości bromu w dolnodewońskich skalach solnych (Formacje Lotsberg, Prairie Evaporite i Cold Lake) zapoczątkowane zostały przez Holsera w pierwszej połowie lat 60-tych. Holser prowadził badania na rdzeniu Anglo-Canadian No.1 Elk Point, a wyniki ogłosił w maju 1965 roku podczas konferencji "Second Conference on Salt in Clevland" (Holser 1965). Okazało się, że równolegle z nim dla tego samego rdzenia badania geochemiczne prowadzili Wardlaw i Watson (1966). Prace wszystkich trzech badaczy wykazały bardzo niską zawartość bromu, a drobne różnice w wartościach wynikały jedynie z zastosowania odmiennej metody pomiaru. Dodatkowo w celu potwierdzenia zaskakujących wyników Wardlaw i Watson (1966) przeprowadzili testy rdzenia z sąsiedniego otworu Anglo-Canadian No.2 Elk Point. Wyniki wspólnych badań Holster, Wardlaw i Watson (1972) ogłosili podczas konferencji UNESCO w Hanowerze w roku 1968, które wydano drukiem w roku 1972 (Ryc. 1).

Celem badań opisanych w niniejszym artykule jest przedstawienie petrologicznej i geochemicznej charakterystyki soli kamiennych występujących w formacji Lotsberg. Formacja Lotsberg wyróżnia się przede wszystkim cechami strukturalnymi i teksturalnymi soli kamiennych, proporcjami minerałów ewaporatowych oraz bardzo niską zawartością bromu. Cechy te wskazują na nietypowe warunki sedymentacyjne, a zawartość bromu na krystalizację halitu z solanek o składzie odbiegającym od składu wody morskiej.

2. ZARYS BUDOWY GEOLOGICZNEJ

Na terenie prowincji Alberta występują trzy formacje solonośne: Lotsberg, Cold Lake i Prairie Evaporite. Wchodzą one w skład The Western Canada Sedimentary Basin (Meijer--Drees 1994). Basen ten zbudowany jest generalne z nieza-







Ryc. 3. Mapa zasięgu występowania dewonskich złóż soli w Albercie (Grobe 2000) *Fig. 3. Distribution of salt within the Devonian Elk Point Group in Alberta (Grobe 2000)*

burzonych tektonicznie fanerozoicznych skał osadowych zalegających bezpośrednio na prekambryjskim podłożu (Grobe 2000).

Utwory solonośne występują w trzech formacjach: Lotsberg, Cold Lake i Prairie Evaporite i należą do dolnego i środkowego dewonu. Razem tworzą grupę zwaną Elk Point Group (Ryc. 2). Jest ona podzielona na dwie części: dolną i górną (Hamilton 1971). W centralnej Albercie utwory dolnej części Elk Point Group zbudowane są (w spągu) z czerwonych łupków zalegających bezpośrednio na prekambrze, nieposiadających oficjalnej nazwy i potocznie nazywanych Basal Red Beds (Glass 1997) oraz z zalegającymi bezpośrednio na nich formacjach: Lotsberg, Ernestina Lake, Cold Lake i Contact Rapids (Ryc. 2). Z tych formacji jedynie w formacji Lotsberg oraz Cold Lake występuje sól kamienna.

Górna cześć Elk Point Group rozpoczyna się od bogatych w skamieniałości węglanów Winnipegosis, która w kierunku północnym przechodzi w osady formacji Keg River (Hamilton 1971). Nad węglanami zalega najgrubsza (do 300 m) formacja solonośna Prairie Evaporite przechodząca w kierunku północnym w formację Muskega (Grobe 2000). Ponad nią ponownie występuje formacja węglanowa zwana Dawson Bay Formation. Najmłodszą formacją należąca do Górnej Elk Point Group jest formacja Watt Mountain (Ryc. 2). Budują ją charakterystyczne wymieszane czerwone i zielone łupki, piaskowce, anhydryt, dolomit i wapień.

3. Formacje solonośne alberty

3.1. Lotsberg

a. Dolny Lotsberg

Formacja ta zalega zgodnie i rozciąga się w Środkowej Albercie w kierunku wschodnim od centrum, aż po granice prowincji Saskatchewan (Ryc. 3). W części centralnej osiąga maksymalną miąższość ponad 60 m (Grobe 2000).

b. Górny Lotsberg

Górny Lotsberg oddzielony jest od dolnego warstwą czerwonego iłu dolomitycznego o miąższości od kilku do maksymalnie 67 metrów (Grobe 2000). Maksymalna miąższość tej formacji dochodzi do ponad 150 m. Podobnie jak Dolny Lotsberg, górna część charakteryzuje się niezaburzoną budową oraz praktycznie poziomo zalegającym stropem. W okolicach Fosrt Saskatchewan strop Lotsbergu znajduje się na głębokości około 1900 m pod poziomem terenu.

3.2. Cold Lake

Sól ta występuje w dwóch rejonach oddzielonych od siebie przez wyniesienie (Ryc. 3) (Grobe 2000).

Cześć południowa znajduje się we wschodniej części centralnej Alberty ciągnąc się dalej w kierunku wschodnim aż do centralnej części prowincji Saskatchewan. Część północna zlokalizowana jest w północnej Albercie, w przeciwieństwie do części południowej rozciąga się w kierunku zachodnim aż do północno-wschodniej Kolumbii Brytyjskiej.

Podobnie jak w Lotsberg, seria solna Cold Lake jest niezaburzona. Zbudowana jest z grubokrystalicznych soli kamiennych. Kryształy charakteryzują się wysokim stopniem czystości, lecz w przeciwieństwie do formacji z Lotsberg pomiędzy kryształami znajdują się nieregularne skupienia czerwono zielonego ilu. Maksymalna stwierdzona miąższość soli w północno-zachodniej Albercie wynosi 60 m, a w północno-wschodniej osiąga prawdopodobnie 80 m (okolice Wood Buffallo National Park).

3.3. Prairie Evaporite

W przeciwieństwie do wyżej wymienionych formacji solnych Prairie Evaporite posiada najbardziej zróżnicowaną budowę wewnętrzną. Rozciąga się ona od centralnej Alberty w kierunku wschodnim poprzez południowy Saskatchewan, aż do granicy z Manitoba i dalej w kierunku południowym na terenie USA. Miąższość, w prowincji Alberta, waha się od kilkunastu metrów na południowym zachodzie aż do ponad 300 metrów na północy (Grobe 2000).

Formacja Prairie Evaporite nieformalnie jest dzielona na dwie części oddzielone od siebie iłowcem. Dolna cześć zbudowana jest z poziomo zalegających warstw soli kamiennej z bardzo licznymi przerostami anhydrytu o miąższości od kilku mm aż do prawie 1 m. Na niej zalega kilkumetrowa warstwa szarego iłowca ograniczona od dołu i góry kilkudziesieciu centymetrową warstwą anhydrytu (rdzeń otw. ECA ECOG SALT-2 FISHER). W górnej części bezpośrednio pod anhydrytem często występuje warstwa zdolomityzowana charakteryzująca się wysoką twardością. W strefie powyżej, oprócz soli kamiennej występują również sole potasowo-magnezowe. Są one mieszaniną sylwinu i karnalitu o ciemno ceglasto-czerwonej barwie. Zawartość soli K-Mg nie jest stała i generalnie rośnie w kierunku wschodnim. Na terenie prowincji Saskatchewan zawartość soli K-Mg osiąga wielkość mającą znaczenie gospodarcze, w wyniku czego szeroko rozwinął się tam przemysł wydobywczy soli potasowo-magnezowych.

4. Metodyka badań

Ze względu na brak dostępu do jednego pełnego rdzenia reprezentującego pełny profil soli kamiennej formacji Lotsberg, próbki zostały pobrane z dwóch rdzeni z sąsiadujących ze sobą otworów tj. Pembina 22A (UWI 100/07-12-056-22-W4/0) oraz Pembina 21A (UWI 100/02-12-056-22-W4/1). Sytuacja ta zaistniała z powodu utraty rdzenia z części stropowej formacji solnej w otworze Pembina 21A. Rdzeń z górnej części formacji solnej został pobrany podczas wiercenia kolejnego otworu Pembina 22A. Oba otwory zlokalizowane są na terenie należącym do zakładów Pembina Pipeline Cor-



Ryc. 4. Typy litologiczne soli kamiennych formacji Lotsberg: A) Sól kamienna grubokrystaliczna i kryształowa z niewielką zawartością zanieczyszczeń. B) Pojedynczy, bardzo czysty kryształ halitu. C) Sól kamienna grubokrystaliczna z dużą zawartością zanieczyszczeń. D) Obraz mikroskopowy halitu występującego w solach czystych, kryształowych, zawierającego skupienia brunatnej substancji.
 Fig. 4. Litological types of Lotsberg Salt Formation: A) Coarse-grained salt rocks with large halite crystals containing small amounts of impurities. B) Clean large halite crystal. C) Coarse-grained salt rocks with a large number of impurities. D) Microscopic image of large halite crystal with a concentration of impurities.

poration w okolicy miejscowości Redwater, ok 30 km na północny wschód od Edmonton.

Do szczegółowych badania mineralogiczno – petrograficznych wytypowano 16 próbek skał z otworu Pembina 22A pobranych z przedziału głębokości od 1830.64 do 1839.25 m. Próbki te są reprezentatywne dla całości dolnej części profilu Formacji Lotsberg. Po wstępnych, makroskopowych obserwacjach z próbek wykonano preparaty w formie płytek grubych przeznaczonych do badań mikroskopowych. Płytki otrzymano w wyniku rozłupywania wcześniej wyseparowanych kryształów halitu wzdłuż powierzchni łupliwości. Grubość otrzymanych płytek wynosiła od 1 mm do 5 mm. Badania mikroskopowe przeprowadzono na lupie binokularnej MONTIC SMZ168 Stereo Zoom z powiększeniem w zakresie 0,75X-5X oraz na mikroskopie polaryzacyjnym MONTIC BA310-POL wyposażonym w obiektywy 4X, 10X, 40X i 60X.

Podczas obserwacji mikroskopowych wytypowano próbki do badań ramanowskich. Badania ramanowskie przeprowadzono na spektrometrze DXR Raman Microscope Thermo Scientific z laserem o długości fali świetlnej 532 nm i mocy 2-5 mW. Spektrometr wyposażony był w mikroskop firmy Olympus z obiektywami o powiększeniach 10X, 50X, 100X. Do badań geochemicznych wytypowano łącznie 80 próbek, w tym 59 z dolnej części rdzenia Pembina 21A (Tabela 1) oraz 21 z górnej części rdzenia Pembina 22A (Tabela 2). Opróbowanie obu rdzeni przeprowadzono w miarę możliwości w równych odstępach wynoszących 1m.

We wszystkich próbkach, poza wyznaczeniem zawartości bromu, przeprowadzona została również analiza ilościowa części nierozpuszczalnych. Analizę wykonano metodą wagową po uprzednim rozpuszczeniu próbek w wodzie. Zawartość bromu została zbadana metodą ICP z błędem oznaczenia wynoszącym 0,5ppm przy użyciu spektrometru ELAN 6100 Perkin Elmer.

5. Petrologiczna charakterystyka soli kamiennych Formacji Lotsberg

Analizowane sole kamienne górnej części formacji Lotsberg w otworze Pembina 22A pod względem zawartości zanieczyszczeń i wykształcenia halitu można makroskopowo podzielić na trzy typy. Pierwszy typ, dominujący w profilu otworu, stanowią sole białe lub przeźroczyste, grubokrystaliczne i kryształowe, zawierające nieznaczne (na ogół <0,1%) ilości zanieczyszczeń. Wielkość kryształów halitu waha się od około 1 cm do kilku centymetrów. Materiał zanieczyszczający stanowi ciemno brunatna substancja występująca w formie nagromadzeń punktowych skupień o średnicach rzędu od kilku milimetrów do około 1 cm (Ryc. 4A). Najczęściej tego typu nagromadzenia spotykane są na granicach kryształów halitu, rzadziej w obrębie kryształów halitu.

Drugi typ stanowią sole kryształowe, bardzo czyste, o kryształach halitu osiągających wielkość od kilku do kilkunastu centymetrów (Ryc. 4B). W ich obrębie spotykane są niekiedy drobne (do 2 mm wielkości) nagromadzenia punktowych skupień brunatnej substancji.

Trzeci typ stanowią sole o zabarwieniu brązowo-czerwonym z dużą ilością zanieczyszczeń (Ryc. 4C). Są to również sole grubokrystaliczne przechodzące w kryształowe, na ogół jednak o mniejszych kryształach halitu niż w pierwszym i drugim typie. Zanieczyszczenia o zabarwieniu brunatnym rozmieszczone są w sposób nierównomierny, koncentrując się głównie na granicach kryształów halitu, w mniejszym stopniu w obrębie kryształów halitu. Sporadycznie spotykane są także nieregularne skupienia szarej substancji ilastej (Ryc. 4C). W badaniach mikroskopowych wszystkie powyżej opisane typy soli kamiennych wykazują bardzo podobne cechy. Jedyną różnicą pomiędzy opisanymi typami soli jest zawartość zanieczyszczeń. W pierwszym i drugim typie kryształy halitu są czyste, przeźroczyste, sporadycznie zawierają nieregularne, ostrokrawędziste skupienia brunatnej substancji (Ryc. 4D). W niewielkiej ilości spotykane są inkluzje fluidalne. Są to głównie zespoły inkluzji wtórnych występujące wzdłuż powierzchni łupliwości (Ryc. 5A). Szeregi budują inkluzje o zróżnicowanych kształtach od sześciennych po silnie wydłużone, często wyraźnie spłaszczone. Są to głównie inkluzje ciekło – gazowe o różnej proporcji faz.

Bardzo rzadko w obrębie dużych kryształów halitu występują relikty zespołów inkluzji pierwotnych (Ryc. 5B). Najczęściej są to inkluzje ciekłe, rzadziej ciekło - gazowe o równych proporcjach faz. Częściej niż inkluzje pierwotne spotykane są pojedyncze duże inkluzje fluidalne. Są to inkluzje ciekło – gazowe lub ciekłe z widocznym minerałem potomnym (Ryc. 5C). Badania ramanowskie wykazały, że minerałem potomnym najczęściej jest anhydryt.



Ryc. 5. Obrazy mikroskopowe w świetle przechodzącym: A) Zespół inkluzji wtórych, złożony z ciekło – gazowych inkluzji o zróżnicowanych kształtach. B) Relikt bardzo małych inkluzji pierwotnych. C) Pojedyncza duża inkluzja z minerałem potomnym (anhydryt). D) Skupienia brązowej substancji w obrębie kryształów halitu w solach o dużej zawartości zanieczyszczeń (typ trzeci).
Fig. 5. Microscopic images in transparent light: A) Secondary fluid inclusions assemblage consisting of liquid-gas inclusions with different shapes. B) Relict of very small primary inclusions. C) Large inclusion with daughter mineral (anhydrite). D) Concentrations of brown substance in halite crystals from the third type of salt rocks.

Jedynie w trzecim typie soli zanieczyszczenia kryształów halitu są wyraźne (Ryc. 5D). Tworzą one nieregularne skupienia o rozmiarach od kilkunastu mikrometrów do kilku milimetrów. Badania ramanowskie wykazały, że skupienia te są zbudowane z bardzo drobnokrystalicznego dolomitu, któremu towarzyszy hematyt a niekiedy manganit.

6. Rozkład zawartości bromu w profilu litostratygraficznym w Formacji Lotsberg

Rozkład zawartości bromu w profilu litostratygraficznym soli kamiennych Formacji Lotsberg w rdzeniu Pembina 22 został przedstawiony na Rycinie 6. Maksymalna zawartość bromu w całym profilu litostratygraficznym Formacji Lotsberg nie przekracza wartości 3,5 ppm. W dolnej części profilu (Pembina 21) zawartość bromu waha się w granicach pomiędzy 0,4 a 0,6 ppm (Tabela 1), przy czym w trzech próbkach jego zawartość spada poniżej 0,4 ppm (próbki nr 42 i 49).

Ze względu na zawartość bromu, profil litostratygraficzny Formacji Lotsberg można podzielić na trzy części: dolną, środkową i górną. Wszystkie one są wyraźnie widoczne w rdzeniu Pembina 21 (Ryc. 7).

Najniższa cześć (próbki od 38 do 59) charakteryzuje się zawartością bromu w zakresie pomiędzy 0,4 ppm a 0,6 ppm, jednak występują tam dwa wyraźne piki odzwierciedlające jego większą zawartość. Pierwszy pik widoczny jest w próbkach od 57 do 54, przy czym swoje maksimum osiąga on w próbce 55 gdzie zawartość bromu wynosi 1,115 ppm. Drugi pik widoczny jest w próbkach 40 do 37, gdzie największa zawartość bromu obserwowana jest w próbce nr 40 i wynosi 2,369 ppm. Najniższa zaś zawartość bromu w tej części profilu litostratygraficznego została zaobserwowana w próbce nr 49 i wynosi 0,314 ppm.

W środkowej części profilu (próbki od 37 do 9) rozkład zawartości bromu jest w miarę stały i waha się w granicach od 0,2 ppm do 0,6 ppm. Największą zawartość bromu stwierdzono w próbce nr 13 (0,561 ppm), a najmniejsza w próbce nr 25 (0,167 ppm).

Nieco odmienna sytuacja ma miejsce w górnej części profilu litostratygraficznego (próbki od 1 do 8), która charakteryzuje się stopniowym wzrostem zawartości bromu. W rdzeniu Pembina 21 rozpoczyna się on od próbki nr 8 (0,771 ppm) i osiąga maksymalna wartość w próbce nr 1 (1,858 ppm).

Granica pomiędzy strefą dolną a środkową wyraźnie koresponduje ze zmieniającą się zawartością minerałów nierozpuszczalnych w kryształach halitu. W dolnej strefie większa zawartość bromu związana jest z nieregularnymi przerostami dolomitu oraz ze zwiększonym stopniem zanieczyszczenia kryształów halitu dolomitem. Dwa największe piki zawartości bromu wyraźnie korelują się z największymi przerostami dolomitu w Formacji Lotsberg. Dolna strefa profilu oprócz



 Ryc. 6. Krzywa zawartości bromu oraz części nierozpuszczalnych w wodzie w rdzeniu Pembina 22
 Fig. 6. Bromide and natticles insoluble in H O profile in the core

Fig. 6. Bromide and particles insoluble in H_2O profile in the core Pembina 22

Ryc. 7. Krzywa zawartości bromu oraz części nierozpuszczalnych w wodzie w rdzeniu Pembina 21 *Fig. 7. Bromide and solids profile in the core Pembina 21*

Próbka	Głębokość	Części nierozpuszczalne w H,0	Br
	[m]	[%]	[ppm]
1	1849.0	0.11	1.9
2	1850.1	0.01	1.6
3	1851.2	0.09	1.0
4	1852.0	0.62	1.6
5	1853.0	0.17	1.0
6	1854.0	0.01	0.8
7	1855.0	3.62	1.5
8	1856.0	0.09	0.8
9	1857.0	0.6	0.3
10	1858.0	0.36	0.3
11	1859.0	0.19	0.3
12	1860.0	0.84	0.5
13	1861.0	0.1	0.6
14	1862.0	0.38	0.4
15	1863.0	0.01	0.2
16	1864.0	0.38	0.3
17	1865.0	0.09	0.4
18	1866.0	0.04	0.4
19	1867.0	0.03	0.5
20	1868.0	0.62	0.7
21	1868.9	0.52	0.3
22	1870.0	0.08	0.4
23	1871.0	0.05	0.4
24	1872.0	0.02	0.2
25	1873.0	0.16	0.2
26	1874.0	0.31	0.5
27	1875.0	0.08	0.5
28	1876.0	0.09	0.4
29	1877.0	0.08	0.4
30	1878.2	0.03	0.4

 Tabela 1. Zawartość bromu oraz części nierozpuszczalnych w H2O w rdzeniu Pembina 21A.

 Table 1. Content of bromine and particles insoluble in H,O in the core Pembina 21A

znacznych przerostów dolomitu charakteryzuje się dużo wyższą zawartością (2,42%) minerałów nierozpuszczalnych w wodzie (obecnych w kryształach halitu). Natomiast w środkowej części zawartość część nierozpuszczalnych wynosi 0,26%. Granica pomiędzy strefami środkową a górną nie jest widoczna ze względu na obecność minerałów nierozpuszczalnych obecnych w kryształach halitu. Średnia zawartość tych minerałów w górnej części wynosi średnio 0.87%, przy czym wartość ta jest znacznie zawyżona przez próbkę nr 7, dla której ilość części nierozpuszczalnych wynosi 3,62%. W przypadku pozostałych siedmiu próbek, średnia zawartość

Próbka	Głębokość	Części nierozpuszczalne w H ₂ 0	Br
	[m]	[%]	[ppm]
31	1878.9	0.08	0.4
32	1880.0	0.06	0.3
33	1881.0	0.06	0.3
34	1882.0	0.41	0.4
35	1883.0	0.15	0.3
36	1884.0	0.02	0.3
37	1885.0	0.01	0.3
38	1886.5	0.13	1.2
39	1888.0	1.88	1.6
40	1889.0	2.15	2.4
41	1890.3	3.31	0.4
42	1891.0	2.33	0.4
43	1892.0	1.01	0.5
44	1893.0	0.12	0.7
45	1893.9	0.19	0.4
46	1895.0	1.28	0.5
47	1896.0	0.1	0.5
48	1897.0	2.09	0.4
49	1898.0	0.36	0.3
50	1899.0	2.72	0.5
51	1900.0	1.2	0.4
52	1901.0	2.51	0.5
53	1902.0	0.02	0.5
54	1903.0	0.35	0.6
55	1904.0	0.98	1.1
56	1905.0	0.53	0.7
57	1906.0	18.34	0.7
58	1907.0	7.73	0.6
59	1908.0	3.83	0.6

części nierozpuszczalnych wynosi 0,22%. Rdzeń Pembina 22 reprezentuje środkową i górną cześć profilu litostratygraficznego formacji Lotsberg. Bezwzględna zmierzona zawartość bromu w próbkach pobranych z tego rdzenia jest większa niż w rdzeniu Pembina 21A, jednak rozkład wartości zawartości bromu powiela kształt krzywej dla (Ryc. 6) środkowej i górnej części profilu litstratygraficznego. Trend wzrostowy widoczny jest od próbki nr 9 i osiąga swoją maksymalna wartość (3,185 ppm) w próbce nr 1. Podobnie jak w górnej części rdzenia Pembina 21A wzrost zawartości bromu nie koreluje się z zawartością części nierozpuszczalnych

Próbka	Głębokość	Części nierozpuszczalne w H,0	Br
	[m]	[%]	[ppm]
1	1828.5	0.2	3.2
2	1829.4	< 0.01	0.7
3	1830.2	0.69	2.3
4	1831.5	0.11	1.8
5	1832.4	0.28	2.5
6	1833.6	0.22	1.6
7	1834.5	0.12	0.5
8	1835.5	2.05	1.4
9	1836.5	2.78	1.0
10	1837.8	2.66	0.7
11	1838.7	< 0.01	0.7
12	1839.8	0.42	0.7
13	1840.7	0.11	0.6
14	1841.3	2.34	0.9
15	1842.1	0.31	0.9
16	1843.2	< 0.01	0.6
17	1844.3	0.14	1.1
18	1845.1	0.21	1.0
19	1845.9	0.12	1.2
20	1846.8	0.22	0.8
21	1847.7	0.09	0.7

Tabela 2. Zawartość bromu oraz części nierozpuszczalnych w H2O w rdzeniu Pembina 22A.Table 2. Content of bromine and particles insoluble in H2O in the core Pembina 22A

7. Interpretacja wyników

Formacja Lotsberg pod względem cech petrologicznych i geochemicznych bardzo wyraźnie odróżnia się od większości znanych formacji solonośnych. Pomimo niezaburzonego tektonicznie poziomego zalegania sole kamienne występują bezpośrednio ponad poziomem utworów terygenicznych (Red Beds) zbudowanych głównie z piaskowców przechodzących ku górze w piaskowce dolomityczne a następnie w wapienne łupki ilaste. W utworach Red Beds odnotowano występowanie żył halitu włóknistego, skupienia czystego halitu i niewielkie ilości anhydrytu (Wardlaw, Watson 1966). Obecność minerałów ewaporatowych może wskazywać na duże zasolenie wód z których następowała depozycja lub na późniejszą infiltrację stężonych solanek. Ponadto, pomiędzy tymi utworami terygenicznymi a solami kamiennymi brak jest osadów siarczanowych (gips, anhydryt) poprzedzających sedymentację chlorków w trakcie ewaporacji wody morskiej (m.in. Borchert, Muir 1964, Braitsch 1971, Warren J. 1999, Holser 1979), co wskazuje, że skład chemiczny roztworów był wyraźnie zubożały w siarczany w stosunku do wody morskiej.

Kolejnym czynnikiem wskazującym na odmienne warunki sedymentacyjne Formacji Lotsberg jest brak typowej dla skał solnych rytmiczności przejawiającej się teksturami uporządkowanymi takimi jak: pasiasta, laminowana, warstwowana itp (m.in. Borchert, Muir 1964, Braitsch 1971, Warren 1999). Sole kamienne formacji Lotsberg są grubokrystaliczne i kryształowe z kilkunastu centymetrowymi, czystymi kryształami halitu. Materiał zanieczyszczający skupiony jest głównie na granicach kryształów halitu. Tworzy go drobnokrystaliczny dolomit z dużym udziałem hematytu. Duże rozmiary kryształów halitu i sposób rozmieszczenia zanieczyszczeń sugeruje powolną krystalizację halitu w warunkach spokojnych i z niedużą dostawą węglanów. Basen sedymentacyjny prawdopodobnie był płytki i dobrze przewietrzany (warunki utleniające) o czym świadczy obecność hematytu. Na rozmiary kryształów halitu wpłynęły także późniejsze procesy diagenetyczne i związana z nimi rekrystalizacja.

Wartym podkreślenia jest fakt, że w całym profilu soli kamiennych z Formacji Lotsberg zanieczyszczenia stanowi dolomit, podczas gdy krystalizacja soli kamiennych z roztworów powstałych z ewaporacji wody morskiej towarzyszy anhydryt. W analizowanych solach kryształy anhydrytu są bardzo rzadkie i związane głównie z inkluzjami fluidalnymi. Takie wyraźne zaburzenie proporcji halitu do anhydrytu potwierdza znaczne zubożenie roztworów w siarczany. Opisane powyżej wyniki badań zawartości bromu oraz części nierozpuszczalnych w solach kamiennych formacji Lotsberg stanowią rozwiniecie wcześniejszych badań wykonanych oraz opublikowanych w latach 60-tych i 70-tych (Holser 1965; Holser et al. 1972). Wyniki tych badań przedstawiają średnią zawartość bromu na poziomie 2-4 ppm. Opisane w tym artykule badania wykazały jeszcze niższą zawartość bromu, wynosząca średnio poniżej 1 ppm. Rozbieżność w wartościach może wynikać z zastosowania odmiennych metod analitycznych, jak również z lokalizacji analizowanych profili otworów wiertniczych względem centrum basenu sedymentacyjnego.

Stwierdzona w halicie z Formacji Lotsberg niska zawartość bromu potwierdza wcześniejsze teorie Holsera o wtórnym pochodzeniu soli kamiennych tej formacji. Pierwotne skały solne wykrystalizowane z wody morskiej zawierają od 68 ppm według Walaszki (1956) do około 75 ppm według Holsera (1966, 1972). W chwili obecnej uznaje się, ze pierwotne sole kamienne, bezpośrednio krystalizujące z wody morskiej zbudowane są z halitu o zawartość bromu powyżej 40 ppm (Thomassi-Morawiec 2003). Każdy cykl rozpuszczania i krystalizacji halitu powoduje zubożenie zawartości bromu. Jeżeli medium rozpuszczającym halit jest woda morska, niezależnie od ilości cykli rozpuszczanie/krystalizacja zawartość bromu w halicie nie spada poniżej minimalnej wartości 7 ppm (Holser 1966). Osiągnięcie tak niskiej zawartości bromu, jaka występuje w Formacji Lotsberg, wymagało przynajmniej dwóch cykli rozpuszczania i krystalizacji halitu, przy czym medium rozpuszczającym musiały być wody meteoryczne (Holser 1970).

Rozkład zawartości bromu w obrębie profilu formacji Lotsberg wykazuje bardzo niewielkie wahania. Jedynie w dolnej części pojawiają się dwa piki wyższej koncentracji bromu, które są związane z podwyższoną zawartością części nierozpuszczalnych w wodzie. Może to wskazywać na okresowe wzrosty natężenia sedymentacji ewaporatowej, po których nastąpiły zwiększone dopływy. W najwyższej części profilu stopniowy wzrost koncentracji bromu świadczy o wzroście natężenia sedymentacji ewaporatowej i "zamykaniu" się basenu sedymentacyjnego.

8. WNIOSKI

Pomimo szerokiego wykorzystania przemysłowego formacji Lotsberg do celów składowania odpadów i magazynowania, formacjata jest słabo rozpoznana pod względem petrologicznym i geochemicznym. Nieliczne badania przeprowadzane głównie w połowie XX wieku (Hamilton 1971 Holser 1965, Holser at al. 1972, Wardlaw, Watson 1966) wykazały, że różni się ona od znanych światowych formacji solonośnych.

Opisane powyżej badania petrologiczne i geochemiczne soli kamiennych formacji Lotsberg uzupełniają wcześniejsze obserwacje tej formacji. Sole kamienne tworzące tę formacje są grubokrystaliczne i kryształowe, nie wykazujące tekstur uporządkowanych. Wyróżniają się spośród osadów solonośnych morskiego pochodzenia brakiem utworów siarczanowych oraz niezwykle niską zawartością bromu (poniżej 1 ppm). Powstanie soli kamiennych formacji Lotsberg związanej jest zatem z krystalizacją halitu z wtórnych roztworów w rozległym i izolowanym basenie sedymentacyjnym. Solanki te pochodziły z wielokrotnego ługowania przez wody słodkie starszych, bliżej nieokreślonych starszych formacji solonośnych. Taka geneza tłumaczyniską zawartość bromu oraz brak minerałów siarczanowych, które jako znacznie słabiej rozpuszczalne niż halit, nie podlegały ługowaniu. Ponadto, wskazuje, że proces ługowania odbywał się stosunkowo szybko.

Badania zostały zrealizowane w ramach badań statutowych nr 11.11.140.161 WGGIOŚ AGH, Kraków.

SUMMARY

Currently, the Lotsberg Formation located in Alberta, Canada, is widely used for storage purposes. Despite this, it is often poorly recognized in the regard of a petrological and geochemical standard. Previous geochemical investigations (Holser 1965, Wardlaw & Watson 1966, Holser et al. 1972) establish that rock salts in the Lotsberg Formation differ significantly from other widely recognized salt formations, due to the formation's extremely low bromine content (Fig. 1).

The Lotsberg Formation is the oldest existing salt formation in Alberta. It belongs to the sedimentary rock sequence known as Elk Point Group (Wardlaw & Watson 1966), which is underlined by Basal Red Beds, and is covered by the Ernestina Lake Formation (Fig. 2). The Lotsberg Formation is subdivided into a lower and upper part, separated by a layer of red dolomitic slate.

In both upper and lower parts, salt rocks are coarsegrained with large halite crystals, from which three types of salt rock can be distinguished. Each rock type is discernible by the amount of impurities and developed halite crystals. The first type of salt rock consists of coarse-grained halite, which range in size from ~1cm to a few centimetres, with a small number of impurities (Fig. 4A). The second type is represented by very large halite crystals (Fig. 4B). The crystals are clean and occasionally contain very small amounts of impurities. Within the third type of salt rock, halite crystals are similarly developed to the first type with respect to their size, but the salt rocks contain a larger amount of impurities (Fig. 4C). The impurities are mostly concentrated bordering halite crystals, and to a lesser extent, they are included within halite crystals too.

The first and second type of salt rocks exhibit clean halite crystals, and only sometimes contain a small concentration (~0.X~mm) of irregular impurities (Fig. 4D). Some crystals

also have fluid inclusion assemblages (FIA) of the second type (Fig. 5A). Such inclusions are filled with solutions and gas phases of a much-differentiated ratio. The primary type of FIA is extremely rare (Fig. 5B). Furthermore, in the halite crystals occur individual, large (over 100 μ m) fluid inclusions with anhydrite as a daughter mineral. Only in the third type of salt rock are numerous irregular concentrations of impurities contained within halite crystals, which range from tens of micrometers to over few millimeters in size (Fig. 5D).

The concentration of Bromine in the Lotsberg Formation is extremely low in comparison to other recognized salt formations (e.g., Dean 1978; Dean, Anderson 1974; Holser 1965, 1970 1979; Kühn 1968; Raup, Hite 1978; Stewart 1963; Walaszko 1956). In most samples, the Bromine concentration is below 0.6 ppm (Fig. 6, 7, Tab. 1,2). Within the lowest portion of the profile analysis, two peaks of a higher concentration are visible reaching up to 1,115 ppm and 2,369 ppm (Fig. 7). In the middle portion, the concentration of bromine is constant and varies in a range of 0,2-0,6 ppm. The uppermost portion of profile is characterized by a gradual increase in the concentration of bromine.

To conclude, the salt rocks of the Lotsberg Formation show both petrological and geochemical features, indicative of their non-marine origin. Primarily, having a very low bromine concentration establishes that the precipitation of halite originated from solutions derived from the multiple dissolutions of older formations by fresh waters. These dissolution processes of readily soluble minerals (halite) also led to their mineralogical changes, causing a depletion in sulfates. Ergo, the sedimentation of the Lotsberg Formation caused the lack of sulfate minerals in rock salts.

SPIS LITERATURY

- BORCHERT H., MUIR R. O., 1964. Salt Deposits. The Origin, Metamorphism and Deformation of Evaporites. D. Van Nostrand Company, LTD. Londyn, p. 1-338.
- BRAITSCH O., 1971. Salt Deposits Their Origin and Composition. Springer- Verlag, New York. p. 1-297.
- DEAN W. E., 1978. Trace and Minor Elements in Evaporites. In: Dean W. E. (Ed.), Marine Evaporites. Short Course No. 4, April 8, 1978, p. 86 - 104.
- DEAN W. E., ANDERSON R. Y., 1974. Trace and Minor Elements Variations in the Permian Castile Formation, Delevare Basin,

Texas and New Mexico, Revealed by Varve Calibration. In: A. H. COOGAN (Ed.), Fourth Symposium on Salt. Northern Ohio, Geol. Soc., Cleveland. v. 1, p. 275 - 286.

- GROBE M., 2000. Distribution and Thickness of Salt Within the Devonian Elk Point Group, Western Canada Sedimentary Basin. Alberta Energy and Utilities Board, Alberta Geological Survey, Earth Sciences Report 2000-02, pp.35.
- HAMILTON W.N., 1971. Salt in East-Central Alberta. Research Council of Alberta, Bulletin no. 29: 1-63.
- HOLSER W.T., 1965. Bromide Geochemistry of Salt Rocks. Second Salt Symposium Cleveland, Ohio in May 1965, p. 248-275.
- HOLSER W.T., 1970. Bromide geochemistry of some non-marine salt deposits in the Southern Great Basin. Mineral. Soc. Amer. Spec. Pap., vol.3 p. 307-319.
- HOLSER W. T., 1979a. Mineralogy of evaporites. [in] R. G. Burns (Ed.), Marine minerals. Short Course Notes. Mineralogical Society of America. Vol. 6, November 1979, p. 211-294.e
- HOLSER W. T., 1979b. Trace elements and isotopes in evaporites. [in] R. G. Burns (Ed.), Marine minerals. Short Course Notes. Mineralogical Society of America. Vol. 6, November 1979, p. 295-346.
- HOLSER W.T., WARDLAW N.C., WATSON D.W. 1972. Bromide in salt rocks: extraordinarily low content in the Low Elk Point salt, Canada. In: Geology of saline deposits [Ed. G. Richter-Bernburg] Proceedings of the Hanover Symposium organized by UNESCO and Bundesanstalt für Bodenforschung and sponsored by International Union of Geological Science 15-21 May 1968. UNESCO Paris 1968
- KUKIAŁKA P., 2014. Złoża soli kamiennej w prowincji Alberta, Zachodnia Kanada. Przegląd Solny / Salt Review, 2014, 10: 132–138.
- KUKIAŁKA P., 2015. Kawerny solne w prowincji Alberta, Zachodnia Kanada. Przegląd Solny / Salt Review, 2015, 11: 83–90.
- KÜHN R., 1968. Geochemistry of German potash deposits. In: Saline Deposits. The Geological Society of America, INC. Special Papers no. 88, p 427 – 504.
- RAUP O. B., HITE R. J., 1978. Bromine Distribution in Marine Halite Rocks. In: Marine Evaporites. Short Course No. 4, April 8, 1978, p. 105 - 123.
- STEWART F. H., 1963. Marine Evaporites. In: M. Fleischer (Ed.), Data of Geochemistry, Sixth Edition, 52 pp.
- WALASZKO M. G. 1956. Gieochimija broma w prociesach galogieneza i ispolzowania soderżania broma w kaczestwie geneticzeskowo i poiskowo kriteria. Gieochimija, 6: 33–48.
- WARDLAW N. C., WATSON D. W., 1966. Middle Devonian Salt Formations and Their Bromide Content, Elk Point Area, Alberta. Canadian Journal of Earth Sciences v. 3, No. 3, p. 263-278.
- WARREN J., 1999. Evaporites. Their Evolution and Economics. Blackwell Science Ltd. Oxford: 1-438.