



Charakterystyka mineralogiczna, geochemiczna i izotopowa solanki z samowypływu z otworu M-32 w wysadzie solnym Mogilno

Mineralogical, geochemical and isotopic characteristics of brine from the outflow from borehole M-32, Mogilno Salt Dome

Jacek WACHOWIAK¹, Agata KASPRZAK²

¹ GeoSalt - Badania i Ekspertyzy Geologiczne Złóż Soli, ul. Rzepichy 42, 30-240 Kraków. geosalt@wp.pl

² AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, agata.kasprzak@gmail.com

STRESZCZENIE

Otwór badawczy M-32 usytuowany jest w południowo-zachodniej części wysadu solnego Mogilno na złożu Mogilno I (Ryc. 1, 2). Wiercenie otworu rozpoczęto 30.10.2013 r. a zakończono w dniu 03.04.2014 r. W dniu 12.03.2014 podczas wiercenia otworu w soli kamiennej Na₂, na głębokości 1258 m zaobserwowano dopływ płynu ze złoża (wypływ pod ciśnieniem na powierzchnię) w ilości około 3 m³. Podczas dalszego wiercenia wydajność wypływu wzrosła osiągając wartości 40-80 m³ na dobę. W dniu 03.04.2014 przerwano i zakończono wiercenie na głębokości 1502 m i przeprowadzono częściową likwidację otworu w interwale 1502 – 1200 m. W składzie chemicznym solanki pobranej z wypływu po zatrzymaniu wiercenia (brak wpływu płuczki, próbka M-32/2) stwierdzono bardzo dużą zawartość magnezu - 74070 mg/dm³, potasu - 15890 mg/dm³, wapnia - 15140 mg/dm³ i żelaza - 7754 mg/dm³ oraz stosunkowo małą zawartość sodu - 9572 mg/dm³. Ponadto zarejestrowano wysokie zawartości pierwiastków śladowych: strontu, litu, manganu, boru, cynku i wanadu.

W wyniku badań izotopowych w badanej próbce nie stwierdzono obecności trytu (³H). Uzyskany wynik to 0,0 ± 0,3 TU. Oznacza to, że w solance nie występuje składowa współczesna, zasilana po 1952 roku. Stosunek zawartości izotopów stałych δ²H – δ¹⁸O, lokuje badany płyn w obszarze solanek syngenetycznych (Ryc. 10).

Powyższy chemizm jest charakterystyczny dla syngenetycznych solanek złożowych, powstałych w wyniku postsedymencyjnych procesów diagenetycznych/metamorficznych

zachodzących w złożu solnym (przeobrażeń uwieczonych paleosolanek oraz minerałów i skał solnych).

Słowa kluczowe: górny perm, ewaporaty cechsztyńskie, wysad solny Mogilno, solanki syngenetyczne, hydrogeologia złóż solnych.

ABSTRACT

The M-32 exploratory borehole is located on the Mogilno I deposit in the SW part of the Mogilno salt dome. Drilling started on 30.10.2013 and it was completed on 03.04.2014. During drilling on 12.03.2014, an outflow of liquid under pressure from the deposit to land surface was identified in Na₂ rock salt at 1258 m, in the quantity of about 3 m³. Outflow was increased to 40-80 m³/d during continuation drilling. On 03.04.2014 drilling was stopped at 1502 m, with partial borehole liquidation at the 1502-1200 m. interval. Sample M-32/2 (not contaminated with drilling wash liquid) contain significant contents of Mg²⁺ - 74070 mg/dm³, K⁺ - 15890 mg/dm³, Ca²⁺ - 15140 mg/dm³ and Fe^{2+,3+} - 7754 mg/dm³ and relatively slight contents of Na²⁺ - 9572 mg/dm³. Either high concentrations of strontium, lithium, magnesium, boron, zinc and vanadium was observed.

As a result of isotopic tests, tritium has been not detected in the tested sample (³H): 0.0 ± 0.3 TU), which meant that no contemporary component existed in brine, fed after 1952 (i.e. after nuclear tests were initiated in the atmosphere). The proportion of the constant isotope content δ²H – δ¹⁸O, located the liquid in the area of syngenetic brines (Fig. 10).

Presented water chemistry is characteristic for reservoir brines formed during post-depositional diagenetic and/or metamorphic processes within salt deposits (transformation of palaeobrine, minerals and salt evaporates).

Key words: Upper Permian, Zechstein evaporites, Mogilno Salt Diapir, syngenetic brines, hydrogeology of salt deposits

WSTĘP

Struktura solna „Mogilno” usytuowana jest w NW części niecki mogileńsko-lódzkiej. Ma około 25 km długości i 5 km szerokości z elongacją o kierunku NW-SE (Garlicki, Szybist, 1986; Dadlez 1997; Dadlez, Marek, 1998; Drogowski, Tadych 2006). Występuje w formie „poduszki solnej”, zbudowanej z ewaporatów cechsztyńskich, o miąższości około 6 km. W rejonie Mogilna nastąpiło antyklinalne wypiętrzenie utworów cechsztynu, które przebiły pokrywę mezozoiczną, na długości około 8 km i szerokości 1 km, tworząc wysad solny Mogilno (Sokołowski 1966) Sole cechsztyńskie w wydazie Mogilno zbudowane są z ewaporatów cyklotemów PZ1(?), PZ2, PZ3 i PZ4 (Wagner 1994, Wachowiak i in. 2012). Zwierciadło solne znajduje się na głębokości około 250 m, a spąg autochtonicznego cechsztynu zalega na głębokości około 6 km (Wilkosz 2001). W jądrze struktury utwory cechsztynu podścielone są utworami paleozoicznymi - dewon, karbon, perm dolny (Dadlez (red), 1998).

Dla potrzeb działalności górniczej wysad Mogilno został podzielony na dwie części: południowo-wschodnią, określoną jako złożo Mogilno I, w której prowadzona jest eksploatacja soli metodą otworową przez IKS Solino S.A oraz północno-zachodnią, określoną jako złożo Mogilno II, w której otworowa eksploatacja soli prowadzona jest w celu tworzenia podziemnych magazynów gazu - KPMG Mogilno.

Kopalnia soli Mogilno, należąca do IKS Solino S.A., Grupa Orlen eksploatuje sól kamienną 20 otworami do głębokości 1750 m. Kolejne 6 otworów zostało odwierconych i są w trakcie procesu przygotowawczego do eksploatacji soli. Jednym z nich jest otwór M-32.

METODYKA

Opróbowanie solanki, wypływającej ze złoża wykonano bezpośrednio z samowypływu z otworu M-32. Pracownicy geologicznej służby kopalnianej oraz firmy wiertniczej pobrali kilkanaście próbek wypływających ze złoża płynów/solanki, po około 1,5 l każda, w różnych fazach wypływu. W początkowej fazie płyn dopływający ze złoża był wymieszany z płuczką wiertniczą; zatem próbki te uznano za niereprezentatywne.

Pierwszą próbkę do badań pobrano z samowypływu w dniu 20.03.2014 r. podczas przerwy w wierceniu i pomiarów geofizycznych. Była to gęsta ciemnozielona ciecz o słono-gorzkiem, piekącym smaku i lekkim zapachu bituminów. Oznaczono ją jako **M32/1**.

Kolejną próbkę do badań pobrano po zakończeniu wiercenia (03.04.2014), po kilku dniach swobodnego wypływu płynu złożowego. W końcowej fazie zjawiska nastąpiła całkowita zmiana rodzaju wypływającej cieczy. Solanka była przezroczysta o żółtozielonym zabarwieniu i słono-gorzkiem piekącym smaku. Próbkę oznaczono jako **M32/2**. Materiał z próbek M31/1 i M-32/2 poddano szczegółowym badaniom laboratoryjnym.

W laboratorium Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH w Krakowie oznaczono skład chemiczny solanki oraz wytrąconego z niej osadu. przy użyciu spektrometru emisyjnego z plazmą wzbudzaną indukcyjnie ICP OES Optima 7300DV oznaczono stężenia siarki ogólnej (S), wapnia (Ca), magnezu (Mg), sodu (Na), potasu (K), żelaza (Fe), strontu (Sr), baru (Ba) oraz krzemionki koloidalnej (SiO₂). Zawartość siarki ogólnej przeliczano na stężenie jonu siarczanowego. Pozostałe mikroskładniki oznaczano przy użyciu spektrometru masowego ICP MS, firmy Perkin-Elmer. Ponadto oznaczano stężenie jonu chlorkowego (Cl) metodą argentometryczną.

W laboratorium Mineralogii, Petrografii i Geochemii AGH wykonano analizy fazowe, metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), wytrąconego osadu, suchej pozostałości po odparowaniu solanki oraz suchej pozostałości nierozpuszczalnej w wodzie destylowanej. Oznaczenia wykonano metodą dyfrakcji rentgenowskiej przy zastosowaniu dyfraktometru rentgenowskiego PHILIPS X'PERT PW 1729 z refleksyjnym monochromatorem grafitowym (promieniowanie CuK_α).

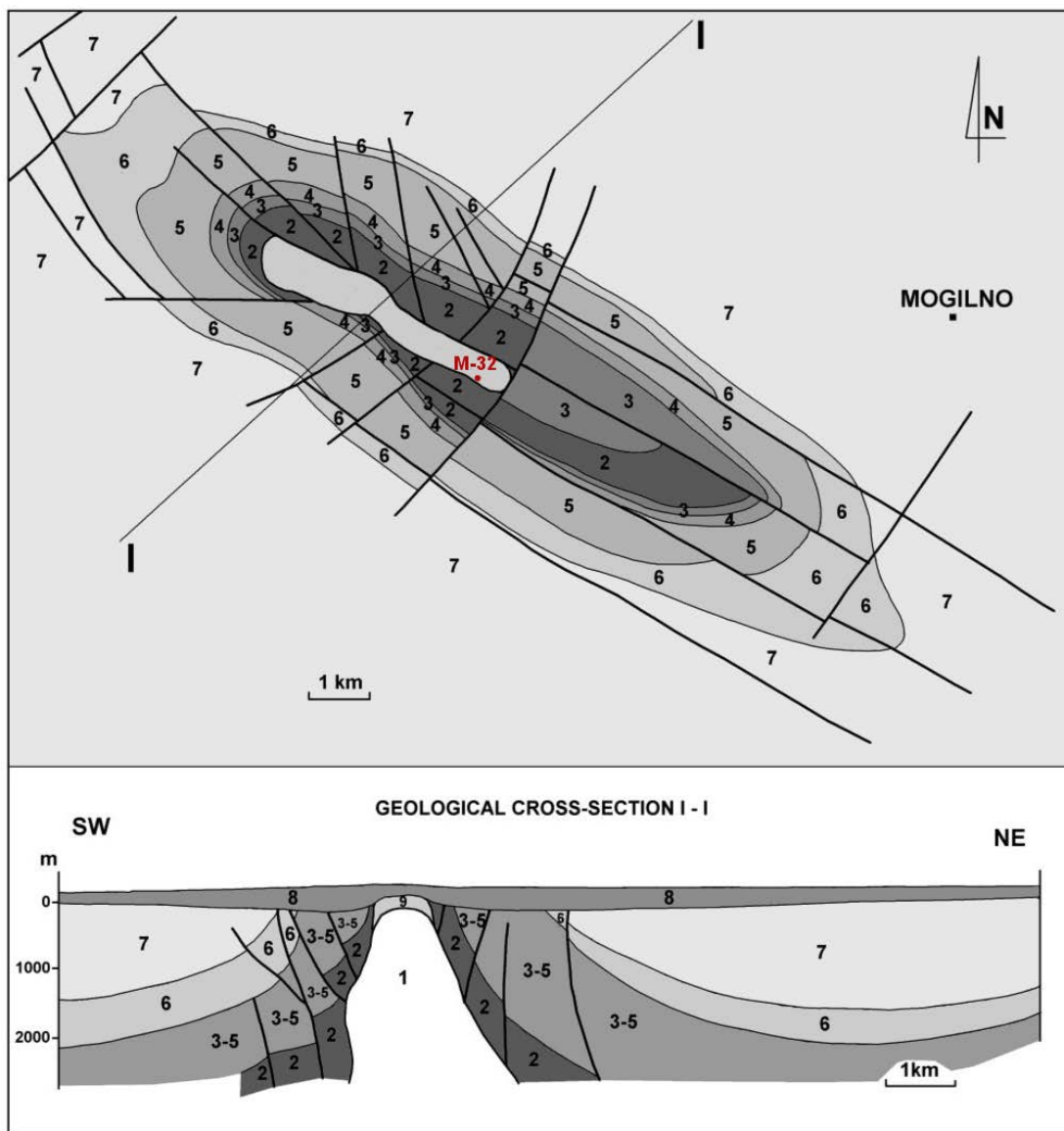
Część płynu została przekazana do badań izotopowych do laboratorium pomiaru niskich aktywności izotopów naturalnych przy wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH. Pomiar zawartości trytu wykonany został metodą ciekłoscyntylacyjną przy użyciu spektrometru Canberra-Packard. Pomiar składu izotopowego wykonano spektrometrem mas Finnigan Delta S. Pomiar składu izotopowego wodoru wykonano na wodorze uzyskanym w reakcji redukcji wody na metalicznym cynku w temp. 5500C. Skład izotopowy tlenu określono poprzez pomiar gazowego CO₂ wyekwilibrowanego izotopowo w ciągu 2 miesięcy w temperaturze 250C. Wyniki wyrażono w wielkościach δ, oznaczających względne odchylenie (w ‰) stosunku izotopowego badanej próby – np. 2H/1H, 18O/16O, od składu międzynarodowego wzorca V-SMOW.

OGÓLNA CHARAKTERYSTYKA LITOSTRATYGRAFICZNA OTWORU M-32

Otwór badawczy M-32 zlokalizowany jest w południowo-zachodniej części wysadu solnego Mogilno na złożu Mogilno I (Ryc. 1). Wiercenie otworu rozpoczęto 30.10.2013 r., a zakończono w dniu 03.04.2014 r.

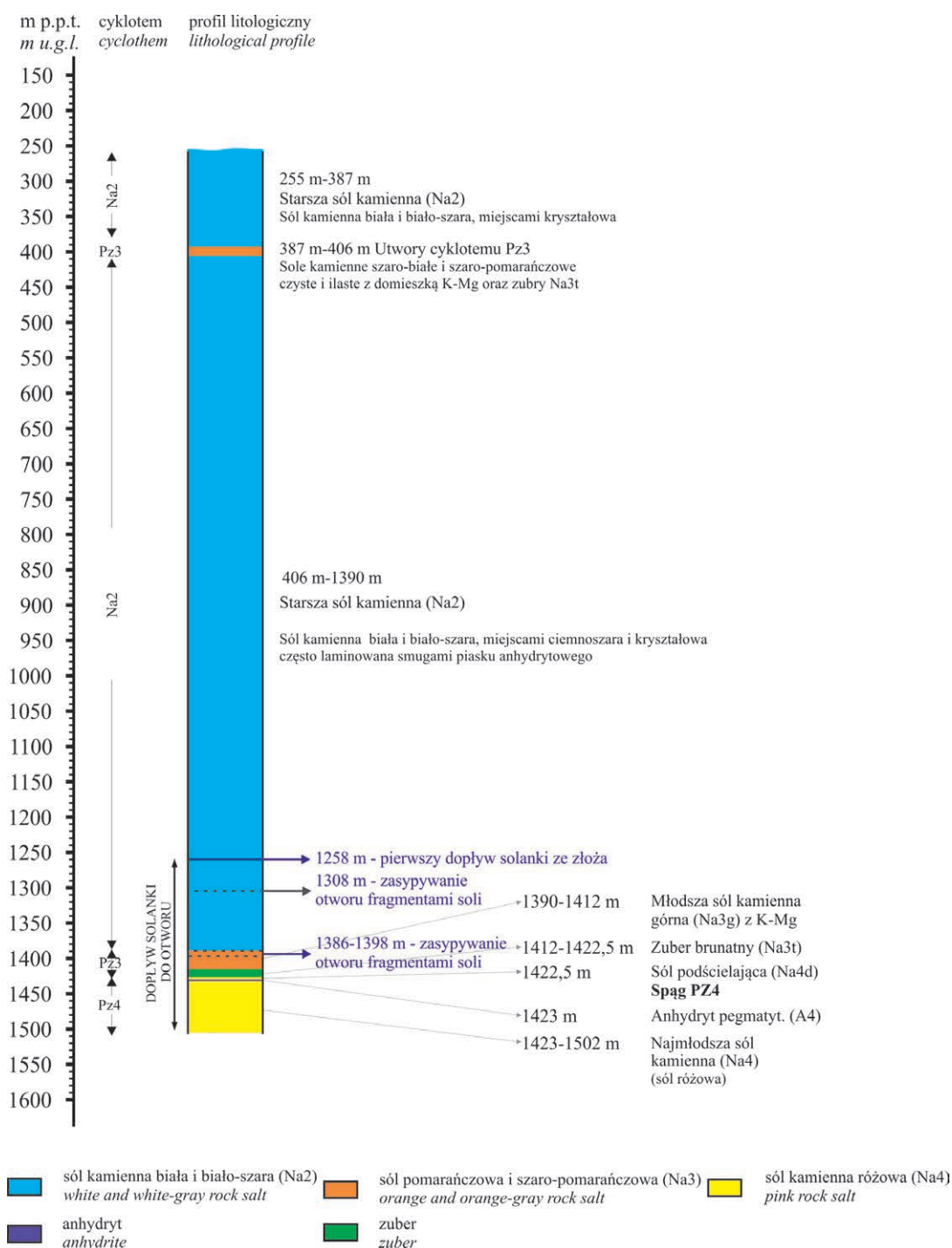
Przewiercono następujące ogniwa litostratigraficzne (Ryc. 2):

- 255 m – 387 m – sól kamienna białoszara Na2
- 387 m – 405,6 m – przewarstwienia soli Na2 j.w. z utworami cyklotemu PZ3 (sole pomarańczowe i brunatnopomarańczowe, niekiedy z wtrąceniami K-Mg, zuber brunatny, laminy anhydrytu)
- 405,6 – 1390 – sól kamienna biała i białoszara Na2
- **1390 m – kontakt tektoniczny soli Na2 z solami cyklotemu PZ3, zablizniony przez halokinezę**
- 1390 – 1422,5 – utwory zredukowanej górnej partii cyklotemu PZ3: sól szaropomarańczowa z wtrąceniami K-Mg, warstwa anhydrytu „C”, zuber brunatny
- 1422,7 – wyraźne płynne stratygraficzne przejście z cyklotemu PZ3 do ewaporatów cyklotemu PZ-4: sól podścielająca, anhydryt pegmatytowy
- 1422,7 – 1502 – sól kamienna pomarańczowa Na4
- 1502 – koniec otworu



Ryc. 1. Mapa struktury solnej Mogilno, bez utworów kenozoicznych z przekrojem geologicznym (wg Sokołowski 1966, zmodyfikowana przez Wilkosza 2005): 1 – sole cechsztyńskie, 2 – górny trias, 3 – dolna jura, 4 – środkowa jura, 5 – górna jura, 6 – dolna kreda, 7 – górna kreda, 8 – kenozoik, 9 – czapa gipsowa

Fig. 1. Geological sketch-map of the Mogilno salt structure, without Cenozoic deposits with geological cross-section (Sokołowski 1966, modified by Wilkosz 2005): 1 – Zechstein salt, 2 – Upper Triassic, 3 – Lower Jurassic, 4 – Middle Jurassic, 5 – Upper Jurassic, 6 – Lower Cretaceous, 7 – Upper Cretaceous, 8 – Cenozoic, 9 – cap rock



Ryc. 2 Profil litostratygraficzny otworu M-32.

Fig. 2 Lithostratigraphic profile of borehole M-32.

CHARAKTERYSTYKA SAMOWYPŁYWU

W dniu 12.03.2014 w trakcie wiercenia otworu na głębokości 1258 m, w białoszarej soli kamiennej Na₂, zaobserwowano pierwszy dopływ płynu ze złoża do zbiornika płuczkowego w ilości około 3 m³ na dobę. Była to gęsta, ciemnozielona solanka o oleistej konsystencji i piekącym słonogorzkiem smaku (Ryc. 4). Tego typu płynu wypłynęło ze złoża około 30-40 tys. litrów(!).

W kolejnych dniach wiercenia, do głębokości 1458 m dopływ płynu ze złoża nie ustawał, ale był stabilny i utrzymywał się na poziomie kilku m³ na dobę. Według raportów wiertniczych, w niektórych interwałach (np. 1308 m, 1386-1398 m) następowało zasypywanie otworu fragmentami soli, które wielokrotnie blokowały urządzenia. Fragmenty soli były наносzone do otworu ze złoża wraz z dopływającym pod ciśnieniem płynem.

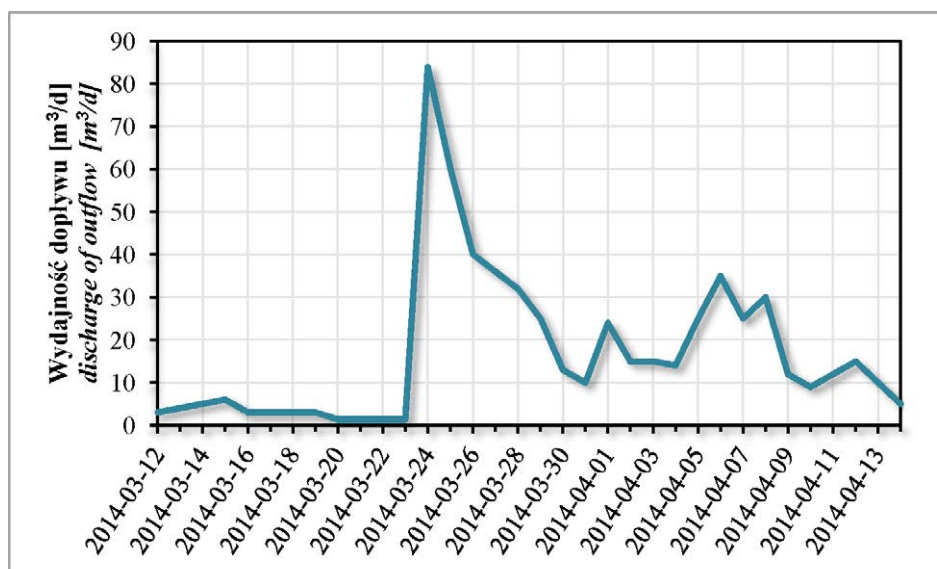
W powyższym interwale otwór przewiercił dwie granice litostratygraficzne:

- na głębokości 1390 m - tektoniczną granicę litostratygraficzną pomiędzy cyklotemami PZ2 i PZ3, gdzie następuje bezpośredni, astratygraficzny kontakt białoszarej soli kamiennej Na2 z solą szaropomarańczową Na3g. Przejście to, pomimo niezgodności stratygraficznej jest „płynne”, bez makroskopowo widocznego nasunięcia lub dyslokacji;
- na głębokości 1423 m – naturalną, sedymentacyjną granicę litostratygraficzną pomiędzy cyklotemami PZ3 i PZ4 (Ryc. 2).

W dniu 24.03.2014 r. podczas pobierania rdzenia z głębokości 1458 m nastąpił silny dopływ płynu do otworu w ilości 3,5 m³/h, tj. około 84 m³ na dobę, przy czym zmienił się charakter wypływającego medium. Była to przezroczysta solanka o żółtozielonym zabarwieniu (Ryc. 5) i słonogorzkim, piekącym smaku. Otwór na tej głębokości przewiercał

prawie poziomo zalegające (10°), nie zaburzone tektonicznie warstwy najmłodszej soli kamiennej Na4 (sól różowo-pomarańczowa). Przypuszcza się, że w wyniku odprężenia skał doszło do wzmożonego wypływu cieczy z wyższego/wyższych interwałów a nie z bieżącego wiercenia w soli Na4. W kolejnych dniach wiercenia, po dociężeniu płuczki, wypływ zmalał ale do końca wiercenia, tj. do głębokości 1502 m, utrzymywał się na wysokim poziomie, od 40 m³ do kilku m³ na dobę, przy tendencji malejącej (Ryc. 3). Łącznie tego typu solanki wypłynęło ze złoża około 1000 m³. Przez cały czas wiercenia tego interwału płuczka wynosiła na sita bardzo dużą ilość urobku (fragmentów soli), nie związanego z bieżącym wierceniem. Dokładną lokalizację wypływu solanki ze złoża.

W dniu 03.04.2014, na głębokości 1502 m, przerwano i zakończono wiercenie oraz podjęto decyzję o częściowej likwidacji otworu M-32 w interwale 1200 – 1502 m. W dniach 15-16.03.2014 wykonano częściową likwidację otworu korcem cementowym.



Ryc. 3. Wielkość dopływu solanki do otworu M-32.

Fig. 3. Discharge rates of brine in M-32 borehole.



Ryc. 4. Próbką M-32/1. Ciemnozielona, nieprzezroczysta solanka o gęstej konsystencji.

Fig. 4. Sample M-32/1. Dark green, non-transparent dense brine.

WYNIKI BADAŃ

Wyniki badań próbki M-32/1

Próbka M-32/1 reprezentuje solankę, która wypłynęła ze złoża w początkowej fazie (kilku dni) samowypływu, w ilości kilku m³ na dobę. Była to gęsta, nieprzezroczysta substancja, o konsystencji płynnej mazi o ciemnozielonym zabarwieniu (Ryc. 4). Organoleptycznie płyn miał piekący, gorzko-słony smak. W ciągu kilku godzin po pobraniu próbki, na dzień 1,5 l naczynia wytrącił się zielonożółty osad o wadze 54 g. Płyn

nad osadem posiadał delikatny zapach substancji ropopochodnych, który z czasem zanikł.

Z analizy chemicznej (Tab. 1, 2) wynika, że jest to nasycona solanka o dużej zawartości sodu, magnezu i potasu. W otrzymanym składzie chemicznym należy zwrócić uwagę na stosunkowo wysoką zawartość sodu ($\text{Na}^+ = 46854 \text{ mg/dm}^3$; $\text{NaCl} = 119 \text{ g/dm}^3$), która nie jest typowa dla syngeneicznych roztworów złożowych. Nadmierna zawartość NaCl w badanym roztworze może świadczyć o zanieczyszczeniu cieczy płuczka wiertniczą.

Tabela 1. Zawartość głównych składników mineralnych wycieku M32/1 i M32/2.**Table 1.** Major ion concentrations in samples of outflow M32/1 and M32/2.

Nr próbki	Ca	Mg	Na	K	HCO ₃	SO ₄	Cl
Sample No.	[mg/l]						
M-32/1	8391	42922	46854	21214	n.o.	0,12	229429
M-32/2	15140	74070	9572	15890	<0,5	5,8	273188

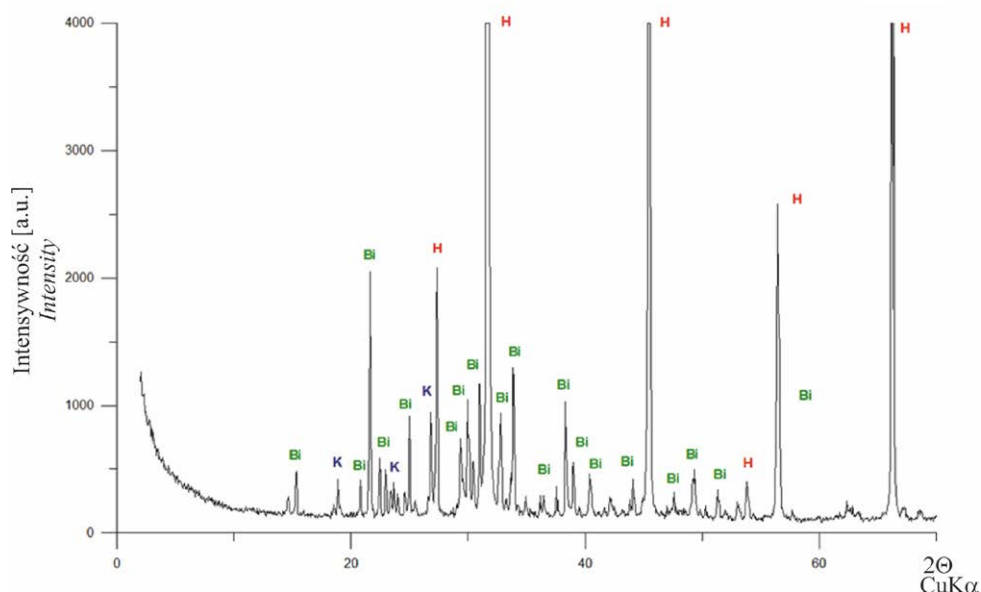
Tabela 2. Zawartość mikroelementów wycieku M32/1 i M32/2.**Table 2.** Microelements concentrations in samples of outflow M32/1 and M32/2.

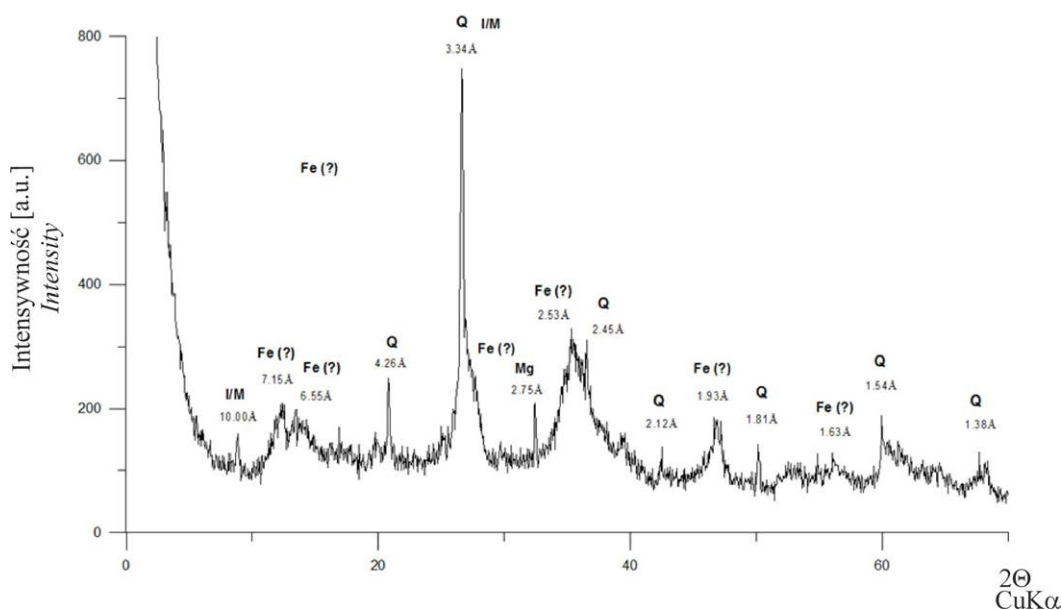
Nr próbki	B	Fe	Li	Mn	Si	Sr	Zn	Rb
Sample No.	[mg/l]							
M-32/1	100	3953	158	71	127	326	103	91
M-32/2	645	7754	268	140	n.o.	632	57	n.o.

W otrzymanych wynikach analizy chemicznej na uwagę zasługuje również duża zawartość żelaza (3953 mg/dm³), strontu (326 mg/dm³) i litu (158 mg/dm³) oraz dość wysoka zawartość cynku (103 mg/dm³), boru (100 mg/dm³), rubidu (91 mg/dm³) i manganu (71 mg/dm³). Pierwiastki te z pewnością nie zostały wprowadzone przez płuczkę. Wzbogacenie w tego rodzaju pierwiastki śladowe mogło powstać w wyniku epigenetycznej koncentracji podczas przeobrażeń diagenetycznych i metamorficznych osadów pierwotnych (np. karna-

litowych soli potasowo-magnezowych). Nie wykluczony jest również dopływ roztworów spoza złoża.

Skład wytrąconego osadu (karnalit, halit, sylwin) na dnie naczynia próbki M-32/1 w ciągu kilku godzin po pobraniu próbki wskazuje, że roztwór był przesycony względem tych minerałów. Analiza rentgenowska suchej pozostałości po odparowaniu solanki (Ryc. 7) wykazuje bardzo dużą zawartość bischofitu (MgCl₂ • 6H₂O) i halitu (NaCl) oraz niewielką ilość karnalitu (KCl • MgCl₂ • 6H₂O), co proporcjonalnie potwier-

**Ryc. 5.** Próbkę M-32/2. Żółta, przezroczysta solanka o gęstej konsystencji.**Fig. 5.** Sample M-32/2. Yellow, transparent, dense brine.**Ryc. 6.** Dyfraktogram rentgenowski suchej pozostałości, wykrystalizowanej po odparowaniu szarozielonego płynu z próbki M-32/1. Bi – bischofite, H – halit, K – karnalit.**Fig. 6.** X-Ray diffraction patterns of precipitate crystallized after evaporation the gray-green liquid. Sample M-32/1. Bi – Bischofite, H – Halite, K – Carnallite.



Ryc. 7. Dyfraktogram rentgenowski suchej pozostałości otrzymanej z szarzielonej zawiesiny po odprowadzeniu chlorków. Próbką M-32/1. Q – kwarc, I/M – illit/muskowit, Mg – magnezyt, Fe (?) – trudny do zidentyfikowania wodorotlenek żelaza.

Fig. 7. X-Ray diffraction patterns of residue after removed chloride. Sample M-32/1. Q – Quartz, I/M – Illite/Muscovite, Mg – Magnesite, Fe (?) – unidentified iron hydroxide.

dza wyniki analizy chemicznej: MgCl_2 – 168 g/dm³, NaCl – 119 g/dm³, KCl – 40 g/dm³.

Otwartym zagadnieniem jest wyjaśnienie szarzielonego zabarwienia solanki i składu chemicznego zawartej w niej zawiesiny. W analizie chemicznej stwierdzono dużą zawartość żelaza ($\text{Fe}^{2+,3+}$ = 3953 mg/dm³). Zaobserwowano również, że podczas rozcieńczania solanki wodą destylowaną zielony roztwór zmienia w krótkim czasie swoje zabarwienie na pomarańczowe, co jednoznacznie wskazuje na utlenianie żelaza $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Obecne w solance żelazo dwuwartościowe, mogło być związane w postaci chlorków - FeCl_2 . Istnieje prawdopodobieństwo, że wysoka zawartość żelaza i magnezu, oraz warunki redukcyjne panujące w złożu mogły sprzyjać również tworzeniu się tzw. zielonej rdzy (green rust), czyli minerału o nazwie fougerite (Schwertmann, U., 1994), o alternatywnych formułach chemicznych: $\text{Fe}^{2+}_4\text{Mg}^{2+}_{1.5}\text{Fe}^{3+}_3(\text{OH})_{18} \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ lub $[\text{Fe}^{2+}_4\text{Fe}^{3+}_2(\text{OH})_{12}][\text{CO}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. W tej drugiej formie fougerite występuje w poziomie glejowym gleby i odgrywa istotną rolę w tworzeniu się złóż tlenków żelaza. W złożach solnych tego minerału dotychczas nie stwierdzono. Wstępnie można przypuszczać, że powstanie fougerite mogłoby być związane z przeobrażeniami skał i minerałów solnych zawierających tlenki i wodorotlenki żelaza w warunkach silnie redukcyjnych, w których żelazo trójwartościowe przechodzi w dwuwartościowe. Wówczas roztwory/solanki krążące w solnym górotworze mogłyby zawierać green rust (fougerite). Jest prawdopodobne, że odwiert M-32 natrafił na szczelinę, gniazdo lub inną formę zbiornikową pod ciśnieniem z roztworem zawierającym ten minerał.

W celu stwierdzenia obecności green rust (fougerite) wykonano analizę rentgenograficzną suchej pozostałości z zielo-

nej zawiesiny po odprowadzeniu chlorków (Ryc. 8). W analizowanym materiale stwierdzono dużą zawartość kwarcu, co potwierdza analizę chemiczną, nieznaczne ilości illitu i magnezytu oraz wyraźne refleksy od wodorotlenków Fe. Niestety dyfraktogram tylko w przybliżeniu odpowiada wzorcowym refleksom od płaszczyzn sieciowych fougerite. Wynika to stąd, że podczas odprowadzania chlorków z zawiesiny za pomocą wody destylowanej żelazo Fe^{2+} częściowo utleniło się do postaci trójwartościowej Fe^{3+} , zmieniając strukturę pierwotnego minerału. Zatem przygotowanie zielonej zawiesiny do badań fazowych metodą dyfrakcji rentgenowskiej musi nastąpić w warunkach beztlenowych. Ponadto należy zastosować inne identyfikacyjne metody badawcze, np. spektroskopię Mösbauerowską. Badania są kontynuowane.



Ryc. 8. Żółty osad wytrącony z próbki M-32/2.

Fig. 8. Yellow precipitate of M-32/2 sample.

WYNIKI BADAŃ PRÓBKII M-32/2

Próbka M-32/2 reprezentuje płyn wypływający ze złoża w końcowej fazie wypływu, przed częściową likwidacją otworu. Została pobrana w ilości kilkunastu m³ na dobę po zakończeniu wiercenia, po kilku dniach swobodnego wypływu. Próbka zawiera przezroczystą, dość gęstą ciecz o żółto-zielonym zabarwieniu (Ryc. 5) i gorzkim, piekącym smaku. W ciągu kilkunastu godzin od pobrania próbki na dnie 1,5 l naczynia wytrącił się zielonożółty osad (Ryc. 6) o wadze 192 g. Płyn nad osadem był bezwonny.

Z analizy chemicznej płynu, wypływającego ze złoża otworem M-32 w końcowej fazie zjawiska wynika, że jest to nasycona solanka o bardzo dużej zawartości magnezu, potasu i wapnia oraz zdecydowanie mniejszej zawartości sodu (Tab. 1 i 2).

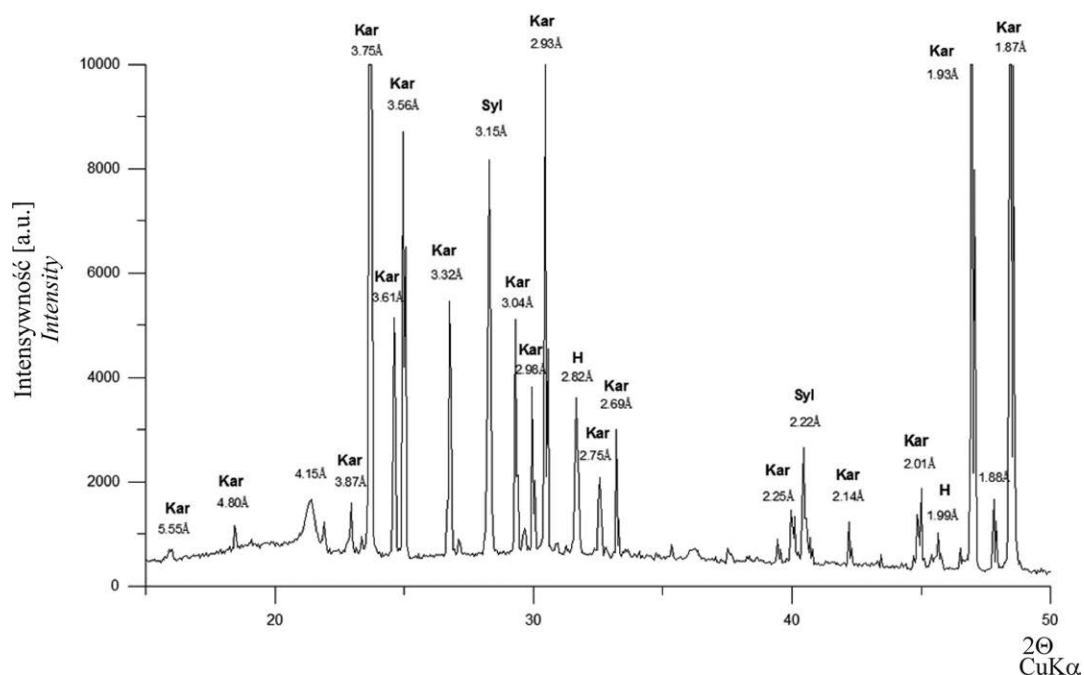
Skład mineralny wytrąconego osadu na dnie naczynia z pobraną próbką wskazuje, że roztwór był przesycony względem karnalitu, sylwinu i halitu (Ryc. 9). Minerale te wytrąciły się w czasie od kilku do kilkunastu godzin po pobraniu próbki bezpośrednio z wypływu, najpewniej na skutek nagłej zmiany (różnicy) warunków geochemicznych panujących w złożu i na powierzchni (m. in. temperatura i ciśnienie; temperatura w pomieszczeniu magazynowym wynosiła wówczas około 20°C).

W składzie chemicznym płynu M-32/2 na uwagę zasługuje bardzo duża zawartość magnezu (Mg^{+2} - 74070 mg/dm³; $MgCl_2$ - 290 g/dm³; dużo wyższa niż w próbce M-32/1) przy jednocześnie niskiej zawartości sodu (Na^+ - 9572,0 mg/dm³; $NaCl$ - 24,3 g/dm³). Proporcja ta jest charakterystyczna dla

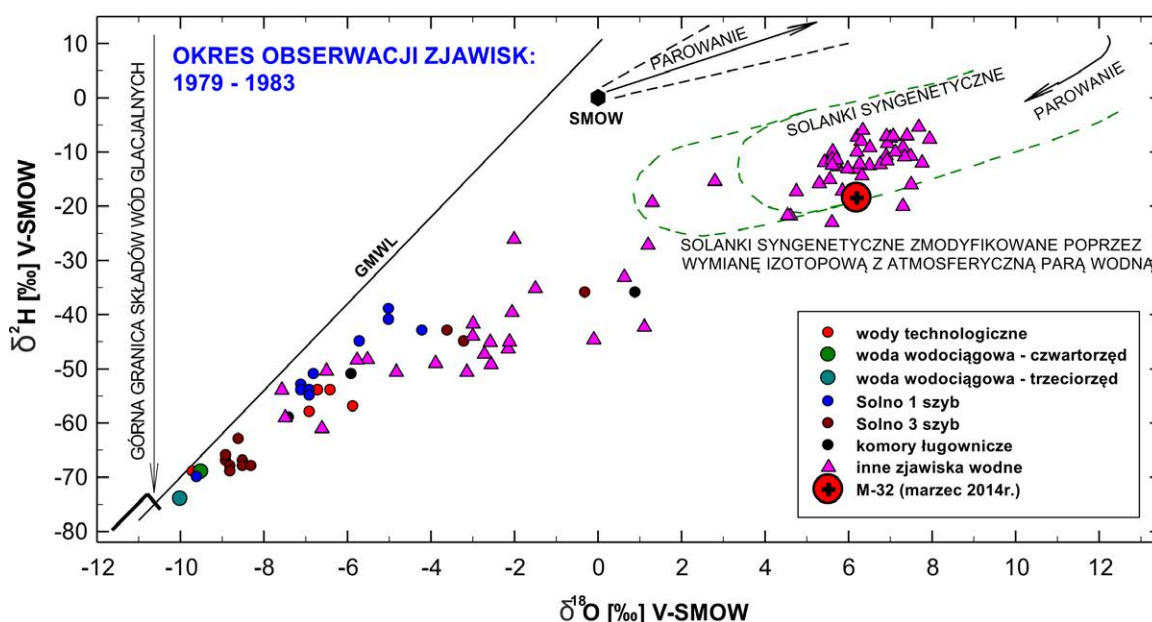
syngenetycznych solanek złożowych. W badanej próbce, podobnie jak w M-32/1, zaznacza się duża zawartość wapnia Ca^{+2} - 15140,0 mg/dm³; $CaCl_2$ - 41,9 g/dm³, która jest znacznie wyższa niż w próbce M-32/1. Ponieważ wpływ płuczki, dociążanej chlorkiem wapnia ($CaCl_2$), jest w tej próbce wykluczony (brak wody współczesnej, potwierdzony badaniami izotopowymi), należy zatem przyjąć tę wartość jako poprawną. Podobnie jak w próbce poprzedniej, badana solanka zawiera bardzo dużą ilość żelaza (7754,0 mg/dm³, prawie dwukrotnie wyższą niż w próbce M-32/1) oraz podwyższone wartości niektórych pierwiastków śladowych: strontu (631,5 mg/dm³, również prawie dwukrotnie wyższej niż w M-32/1), litu (268,1 mg/dm³), cynku (57,02 mg/dm³), boru (118,5/dm³) i manganu (140,1 mg/dm³). Na uwagę zasługuje również obecność wanadu w nieznacznej co prawda ilości - 5,76 mg/dm³, ale zupełnie nietypowej jak na złoża solne. Zawartość tych pierwiastków jest prawie dwukrotnie wyższa niż w poprzedniej próbce, co jest dodatkowym dowodem na rozcieńczenie tamtej próbki płuczka wiertniczą.

Analiza chemiczna cieczy z próbki M-32/2, wykazała wysokie zawartości pierwiastków śladowych (Fe, Mn, Zn, Sr, B, Li, Rb), które towarzyszą zazwyczaj skałom solnym lecz w zdecydowanie mniejszych ilościach. Może to świadczyć o tym, że elementy te uległy epigenetycznej koncentracji (stężeniu) w wyniku przeobrażeń diagenetycznych lub/i metamorficznych skał i minerałów solnych.

W celu bliższego określenia pochodzenia/wieku solanki wykonano analizy składu izotopowego tlenu i wodoru oraz stężenia trytu. W wyniku pomiarów w badanej próbce nie stwierdzono obecności trytu; uzyskany wynik to $0,0 \pm 0,3$



Ryc. 9. Dyfraktogram rentgenowski osadu wytrąconego z solanki z próbki M-32/2. Kar – karnalit, Syl – sylwin, H – halit.
Fig. 9. X-Ray diffraction patterns of precipitate of the brine from sample M-32/2. Kar – Carnallite, H – Halite, Syl – Sylvine.



Ryc. 10. Położenie składu izotopowego tlenu i wodoru próbki M-32/2 na tle danych archiwalnych z kopalni soli Solno II w Inowrocławiu (Duliński 2014).

Fig. 10. Location of the isotopic composition of oxygen and hydrogen from sample M-32/2, based on the historic data of the Solno II Salt Mine in Inowrocław (Duliński 2014).

TU. Oznacza to, że w solance nie występuje składowa współczesna, zasilana po 1952 roku, tj. po rozpoczęciu prób z bronią jądrową w atmosferze.

Na diagramie przedstawiającym rozkład izotopów stabilnych $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$ w solankach kopalni soli Solno II w Inowrocławiu (Duliński 2014), punkt reprezentujący badaną solankę z próbki M-32/2 położony jest w dolnej części zakrzywionej trajektorii (Ryc. 10). Trajektoria ta reprezentuje ewolucję składu izotopowego wody morskiej poddanej procesowi parowania. Badana ciecz jest zatem solanką syngenetyczną.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

1. W czasie wiercenia otworu M-32 w południowo-zachodniej części wydzie solnego Mogilno, na głębokości około 1250 metrów natrafiono na solankę, uwięzioną w skałach solnych pod ciśnieniem, która samoczynnie wypływała otworem na powierzchnię. Wypływ nastąpił podczas przewiercania warstw starszej soli kamiennej Na2 (Ryc. 2) i trwał od 12.03.2014 do 15.04.2014, kiedy to strefę wypływu zacementowano. Wydajność wypływu wahała się od kilku tysięcy do 84 tys. litrów na dobę. Ciśnienia wypływu nie zbadano z powodu braku możliwości technicznych.

2. Solanka charakteryzowała się bardzo wysoką zawartością magnezu ($\text{Mg}^{+2} - 74070 \text{ mg/dm}^3$, potasu ($\text{K}^+ - 15890 \text{ mg/dm}^3$) i wapnia $\text{Ca}^{+2} - 15140,0 \text{ mg/dm}^3$, przy jednocześnie stosunkowo niskiej zawartości sodu ($\text{Na}^+ - 9572 \text{ mg/dm}^3$). Na uwagę zasługuje bardzo duża zawartość żelaza (7754 mg/dm^3), porównywalna z zawartością sodu co jest swoistym ewenementem wśród solanek krążących w wydzielach sol-

nych. Ponadto zarejestrowano wysokie stężenia niektórych pierwiastków śladowych, takich jak: Mn, Zn, Sr, B, Li, Rb i V (Tab. 2). Powyższe dane geochemiczne wskazują, że wypływający ze złoża płyn może być solanką syngenetyczną.

3. W wodzie wchodzącej w skład solanki nie stwierdzono obecności trytu ($0,0 \pm 0,3 \text{ TU}$). Oznacza to, że w badanym wypływie złożowym nie występuje składowa współczesna, zasilana po 1952 roku, tj. po rozpoczęciu prób z bronią jądrową w atmosferze.

4. Analiza porównawcza składu izotopowego (zawartości izotopów stabilnych wodoru ($\delta^2\text{H}$) i tlenu ($\delta^{18}\text{O}$)) wody wchodzącej w skład badanej solanki z wynikami badań tych izotopów w kopalni Solno II (Ryc. 10) wskazuje, że jest to solanka syngenetyczna.

5. Źródło wypływu nie zostało jednoznacznie określone. W materiale rdzeniowym z interwału dopływu solanki do otworu nie stwierdzono zaburzeń tektonicznych przewiercanych warstw ani dyslokacji tektonicznych. Nie stwierdzono też ubytków rdzenia (uzysk rdzenia wynosił 95%). Przypuszcza się, że otwór nawiercił wąską szczelinę lub system wąskich szczelin z uwięzioną solanką pod ciśnieniem, wywołanym naprężeniami halokinetycznymi migrującego górotworu solnego. Ze względu na niewielkie rozmiary szczelin/pustek wypełnionych solanką nie zostały one zarejestrowane podczas wiercenia i w materiale rdzeniowym. Spadek wydajności wypływu w czasie, stabilny chemizm oraz skład izotopowy świadczą o tym, że było to zjawisko lokalne, wewnątrz wydzie, bez kontaktu ze skałami otaczającymi i stałego zasilania z zewnątrz wydzie, zwłaszcza przez wody powierzchniowe.

Ze względu na lokalizację otworu w brzeżnej strefie wysadu (Ryc. 1) nie można całkowicie wykluczyć pochodzenia solanki z tektonicznej strefy kontaktowej wysadu i skał otaczających, w których to strefach natrafiano już na lokalne zbiorniki solanek (np. rejon otworu M-9). W przypadku zjawiska w otworze M-32 jest to mało prawdopodobne ponieważ wyniki badań georadarowych wskazują, że na analizowanej głębokości (1200-1500 m) otwór M-32 jest oddalony od granicy wysadu o około 150-200 metrów. Nie eliminuje to jednak całkowicie możliwości istnienia systemu tektonicznych połączeń.

6. Na podstawie składu chemicznego i izotopowego wykluczono jednoznacznie dopływ solanki z sąsiednich komór ługowniczych na skutek rozługowania warstw.

Praca powstała przy wsparciu finansowym ze środków grantu dziekańskiego AGH w Krakowie (WGGiOŚ, 15.11.140.488)

LITERATURA / REFERENCES

- DADLEZ R. 1997. Epicontinental basins in Poland: Devonian to Cretaceous – relationship between the crystalline basement and sedimentary infill. *Geological Quarterly*, 41: 419–432.
- DADLEZ R (red.), 1998. Mapa tektoniczna kompleksu cechsztyńsko-mezozoicznego na Niżu Polskim w skali 1:500 000. PIG, Warszawa.
- DADLEZ R., MAREK S., 1998. Major faults, salt- and non-salt anticlines. In: *Paleogeographic Atlas of Epicontinental Permian and Mesozoic in Poland (1:2 500 000)* (eds. R. Dadlez, S. Marek, J. Pokorski). Państw. Inst. Geol. Warszawa.
- DULIŃSKI M. I IN., 2014. Isotope monitoring of water appearances in salt mines: The Polish experience. *Radioactive Waste Management NEA/RWM/R*, 10: 123-131.
- DROGOWSKI J., TADYCH J., 2006. Budowa geologiczna i zagospodarowanie wysadów solnych „Mogilna” i „Góry”. *Prz. Geol.*, 54 (4): 306.
- GARLICKIA., SZYBISTA., 1986. Osady salinarnie polskiego cechsztynu z solami potasowo-magnezowymi. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 2: 391–404.
- SCHWERTMANN, U., FECHTER, H. (1994). The formation of green rust and its transformation to lepidocrocite. *Clay Minerals*, 29: 87-92.
- SOKOŁOWSKI J., 1966. Rola halokinezy w rozwoju osadów mezozoicznych i kenozoicznych struktury Mogilna i synklinorium mogileńsko-łódzkiego. *Prace Instytutu Geologicznego*, 50: 1-112.
- WACHOWIAK J., PAWLIKOWSKI M., WILKOSZ P., 2012. Lithostratigraphy of Zechstein evaporites of the central and north-western parts of the Mogilno salt diapir, based on boreholes Z-9 & Z-17. *Geology, Geophysics & Environment*, 38 (2): 115-151.
- WAGNER R., 1994. Stratygrafia i rozwój basenu cechsztyńskiego na Niżu Polskim. *Prace PIG*, 146: 1-71.
- WILKOSZ P., 2001. Ewolucja geologiczna i kinematyka struktury Mogilna w kenozoiku. Archiwum Instytutu Geologii UAM, Poznań (praca doktorska).