



Wstępne wyniki badań inkluzji w automorficznych kwarcach z nadkładu wysadu Wapna z otworu C1

Preliminary results of fluid inclusions investigation in euhedral quartz crystals from overlying sediments of the Wapno Dome (C1 borehole)

Tomasz TOBOŁA¹, Joanna JAWORSKA²

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; e-mail: tob@geol.agh.edu.pl

² Instytut Geologii UAM, ul. Maków Polnych 16, 61-606 Poznań; e-mail: veronika@amu.edu.pl

STRESZCZENIE

W obrębie utworów piaszczystych nadkładu znajdującego się nad wysadem i czapą gipsową Wapna (woj. wielkopolskie) występują automorficzne kryształy kwarcu (AKK). Dokładnej analizie poddano AKK wyseparowane z piasków kwarcowych średnioziarnistych (reprezentujących utwory miocenu i najprawdopodobniej oligocenu). Materiał ten pozyskano z otworu C1 zlokalizowanego w NW części czapy. W tym miejscu jest ona rozcięta głęboką na około 120 m rynną wypełnioną osadami kenozoiku. AKK wyróżniają się od ziaren piasku kwarcowego automorficznym kształtem (mają prawidłową postać odpowiadającą odmianie niskotemperaturowej) i wysokim, diamentowym połyskiem. Osiągają od 0,1 do 2 mm długości; przeciętnie ok. 0,5 mm. Jedynie w niektórych AKK zaobserwowano inkluzje fluidalne (ciekło-gazowe). Występują one w formie: 1/ pojedynczych osobników, bezładnie rozmieszczonych, 2/ zespołów gęsto upakowanych przebiegających w postaci pasm lub obszarów o nieregularnym zasięgu. Rozmiary inkluzji sięgają od kilku do około 30 μm . Pomiary mikrotermometryczne inkluzji wykazały wąski zakres ich temperatur homogenizacji w przedziale od 86,4 do 126,5°C, a w jednym przypadku 158,8°C. W AKK oprócz inkluzji fluidalnych, stwierdzono także w mniejszej ilości inkluzje wypełnione substancją organiczną.

Słowa kluczowe: kryształy kwarcu, inkluzje, paleotemperatury, basen cechsztyński.

ABSTRACT

Within sandy sediments overlaying the Wapno Salt Dome and its cap-rock (Middle Poland) occur euhedral quartz crystals

(signed AKK). Those AKK subjected to a thorough analysis were separated from middle-grained quartz sands (of Miocene and probable Oligocene age). This material was obtained from C1 bore-hole which is located at NW part of cap-rock. In this place the cap-rock is cut by deep (about 120 m) trough filled with Cenozoic sediments. The AKK differ from grains of sand by euhedral shape (they display normal shape corresponding to the low-temperature variety) and very intensive diamond shine. Their length vary from 0.1 to 2 mm with average about 0.5 mm. Fluid (liquid-gas) inclusions occur only in some AKK. They are in form: 1/ randomly distributed single fluid inclusions, 2/ belts or irregular areas of densely packed inclusions. The size of inclusions vary from a few to about 30 μm . The microthermometric measurements show homogenization temperatures in the range of 86.4 – 126.5°C and in one case 158.8°C. In addition to the fluid inclusions in a smaller amount in the AKK were found inclusions filled by organic matter.

Key words: quartz crystals, inclusions, paleothermatures, Zechstein basin.

WSTĘP

Wśród utworów ewaporatowych różnowiekowych formacji solonośnych niekiedy spotykane są automorficzne kryształy kwarcu (AKK). Ich geneza nie została ostatecznie wyjaśniona, a wśród powstałych teorii jest wiele niejasności i sprzeczności. Doskonale wykształcone kwarcy w czapach występują nie tylko w obrębie polskich czy niemieckich wysadów solnych (np. Mogilno, Dębina, Gorleben – Jaworska, 2011), ale również na terenie Niziny Zatokowej, Zatoki Meksykańskiej (zob. Brown, 1931 i Goldman, 1952). Na szcze-

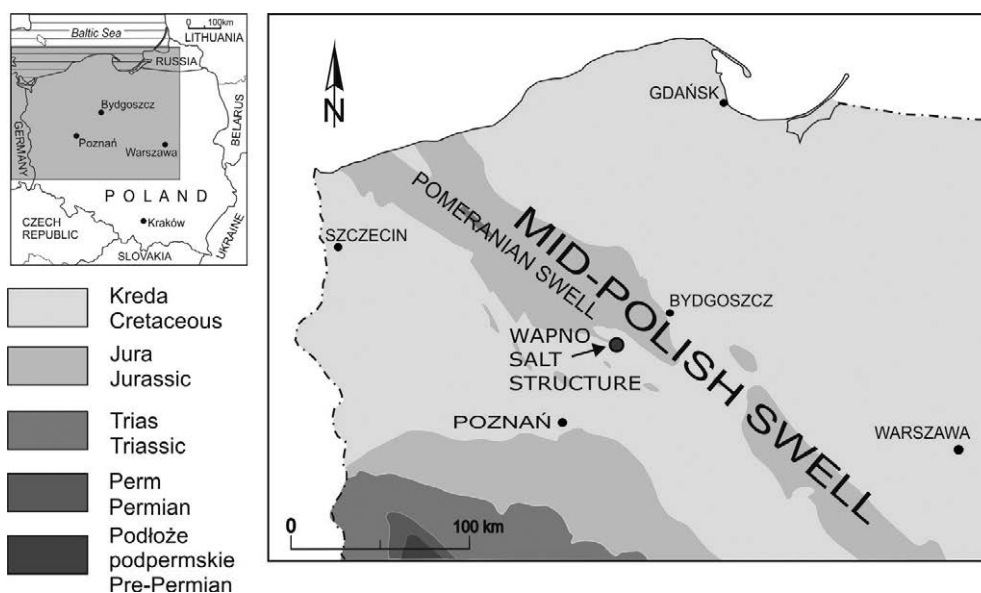
gólną uwagę zasługuje praca Grimma (1962), w której autor przedstawił szereg przykładów występowania AKK w utworach dewonu, permu (cechsztynu), triasu, jury, kredy i kenozoiku. W polskiej literaturze geologicznej o AKK w utworach solonośnych badano zapadliska przedkarpaccyego wspomina Kusto (1931), Prochazka i in. (1969) oraz Pawlikowski (1978).

W Wapnie AKK występują w obrębie czapy gipsowej, w solach kamiennych, a także w piaszczystych utworach nadkładu (ponad czapą) wysadu solnego. Są to prawidłowo wykształcone kryształy o niewielkich rozmiarach, rzędu milimetra, rozsiane nierównomiernie w osadach okrucowych nadkładu, skałach solnych wysadu oraz w gipsach czapy. Problem ich genezy i występowania w tak specyficznych i dość zróżnicowanych utworach podjęto w artykule *Automorficzne kryształy kwarcu z wysadu solnego Wapna* (Jaworska, 2004). W pracy tej wysunięto tezę, że macierzystym miejscem powstania AKK była sedymentacja w zbiorniku cechsztyńskim wraz z krystalizacją soli kamiennych. Utwory te w procesie diapiryzacji przemieściły się ku powierzchni terenu (tworząc wysad), a w wyniku ługowania powierzchni stropowej wysadu (poziom lustra solnego), wraz z anhydrytem (jako nierozpuszczalne rezydium) weszły w skład czapy. Sama czapa w kolejnym etapie rozwoju wysadu również ulegała wietrzeniu, jednak kwarc, będąc składnikiem odpornym na wietrzenie fizyczne i chemiczne, zachował się w utworach nadkładu. Badania czap gipsowych lub/i soli kamiennych innych wysadów solnych występujących w Polsce, np. Mogilno, Dębina, Góra, Kłodawa oraz Gorleben (Niemcy) wykazały, że tego typu kwarc powszechnie, choć zazwyczaj w niewielkich ilościach występują w cechsztyńskich skałach ewaporatowych powiązanych ze strukturami wysadowymi.

Celem niniejszego opracowania jest uściślenie warunków fizyczno-chemicznych krystalizacji AKK występujących w utworach nadkładu wysadu Wapno. Kryształy te wyróżnia 1/ odmienność kształtu zewnętrznego (automorficzna postać), 2/ silny - diamentowy połysk, a także 3/ obecność wzrostków anhydrytu co, w porównaniu z towarzyszącymi im w utworach nadkładu obtoczonymi i matowymi ziarnami piasku kwarcowego, sugeruje ich różne pochodzenie oraz związek genetyczny z cechsztyńskimi utworami ewaporatowymi. Ponieważ w AKK zaobserwowano obecność inkluzji fluidalnych, stały się one podstawą badań, które pozwoliły na określenie minimalnych temperatur i ciśnień podczas krystalizacji tych minerałów (m.in. Bodnar, 2003; Goldstein, 2001; Goldstein, Reynolds, 1994; Roedder, 1984).

BUDOWA GEOLOGICZNA

Wysad solny Wapno położony jest ok. 70 km na północny wschód od Poznania, w granicach województwa wielkopolskiego. Jest to jeden z najmniejszych diapirów Niżu Polskiego, zlokalizowany na granicy niecki mogileńskiej i wału kujawskiego, w osi antykliny Wapna (Jaworski, 1970) (Ryc. 1). Struktura solna Wapna rozwinęła się nad jednym z uskoców tnących skłon wału kujawskiego – uskok ten wykorzystywały utwory cechsztyńskiej formacji solonośnej, które przemieściły się wzdłuż niego ku powierzchni terenu. Obecnie strop cechsztynu znajduje się tu głębokości ponad 6 km (Dadlez, et al., 1974). Duże miąższości utworów permu-mezozoiku (w tym tak głębokie zaleganie stropu cechsztynu) są efektem dużej subsydencji występującej w podłożu brzozy śródpolskiej (Mid-Polish Trough - MPT), przecinającej ówczesny basen polski z NW na SE (Dadlez et al., 1995 i 1997). Aktyw-



Ryc. 1. Uproszczona mapa geologiczna NW i centralnej Polski bez utworów kenozoicznych i z lokalizacją wysadu Wapno (wg Narkiewicz, 1997)

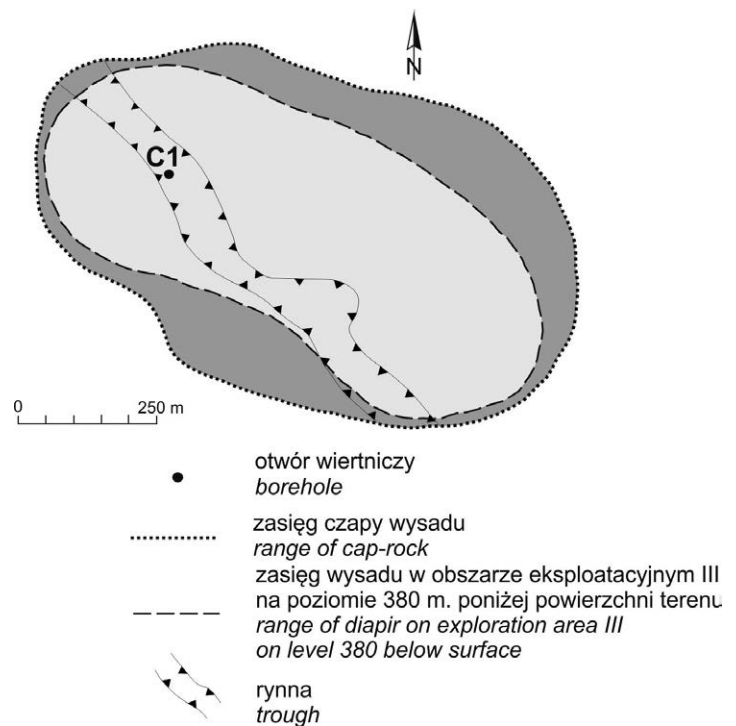
Fig. 1. Simplified geological map of NW and central part of Poland without Cenozoic and location of Wapno Salt Structure (after Narkiewicz, 1997)

ność bruzdy (jako basenu objętego subsydemencją) zakończyła się pod koniec kredy, kiedy to nastąpiła jej inwersja i jednocześnie intensywna diapiryzacja – uformowanie szeregu struktur solnych (w tym struktury Wapna), leżących wzdłuż bruzdy i przebijających częściowo lub całkowicie pokrywę mezozoiczną (Dadlez, Marek, 1998). Faktycznie sukcesywne przemieszczenia soli ku powierzchni terenu wzdłuż powierzchni nieciągłości miały miejsce już od środkowego triasu (Marek, Pajchłowa, 1997; Krzywiec, 2000 i 2004).

Wysad solny Wapno ma kształt maczugi rozszerzającej się przy powierzchni, natomiast w planie poziomym zarys elipsy o rozmiarach ok 1,0 x 0,5 km. Przykrywa go czapa o miąższości 20-160 m, która w dolnej części jest głównie gipsowa, a wyższej gipsowo-ilasta (Ryc. 2). Wychodzi ona w dwóch miejscach na powierzchnię terenu (Jaworska, Ratajczak, 2008). Powierzchnia czapy jest bardzo urozmaicona, m.in. rozcięta głęboką (ok. 120 m) rynną o przebiegu z SE na NW, docierającą blisko lustra solnego i wypełnioną utworami kenozoicznymi. Czapę przykrywają osady kenozoiku – czwartorzędowe gliny zwałowe, ropy i piaski oraz neogeńskie i paleogeńskie piaski, mułki i ropy, niekiedy z warstwami węgla brunatnych (Jaworska, Ratajczak, 2008; Ratajczak, 2001). Strop soli (tzw. lustro solne) wysadu solnego Wapna zalega płytko, przeciętnie na głębokości ok. 140-160 m, maksymalnie 224 m.

W profilu litostratygraficznym złoża wydzielono utwory cyklotemu PZ2, PZ3 i PZ4. Główną masę wysadu stanowi starsza sól kamienna (Na2) wykształcona jako sole od drobno- do grubokrystalicznych często o teksturze pasiastej. Towarzyszą jej miejscami nieciągłe i silnie zredukowane tektonicznie warstwy przejściowe i starsze sole K-Mg (K2). Utwory cyklotemu PZ3 reprezentowane są przez: szary il solny (T3), anhydryt główny (A3), sole młodsze stropowe (Na3b) oraz zuber brunatny (Na3t) a cyklotemu PZ4 przez: anhydryt pegmatytowy (A4), najmłodszą sól kamienną (Na4b), zuber czerwony (Na4t). Występują one w formie porwaków lub silnie sprasowanych utworów (Gątaszewski, 1956; Ziąbka i in., 1977).

Wewnętrzna budowa wysadu jest skomplikowana ze względu na silne zaburzenia serii solnej. Wskutek wyciskania mas solnych, spowodowanych kompresją związaną z formowaniem się antykliny solnej, seria solna uległa intensywnym zaburzeniom uwidaczniającym się w rozmieszczeniu różnych typów litologicznych zarówno w planie poziomym, jak i na przekrojach geologicznych. Sole starsze występują w osiowej części wysadu, młodsze - na zewnątrz (struktura quasiantyklinalna). Towarzyszące wyciskaniu soli dyslokacje doprowadziły do redukcji poszczególnych ogniw kolejnych cyklotemów i kontaktu różnych soli z pominięciem następstwa stratygraficznego. Najbardziej tektonicznie zaburzoną strefą wysadu jest jego część jądrowa. W planie poziomym warstwy soli ciągną się wzdłuż falistych linii o skomplikowanym



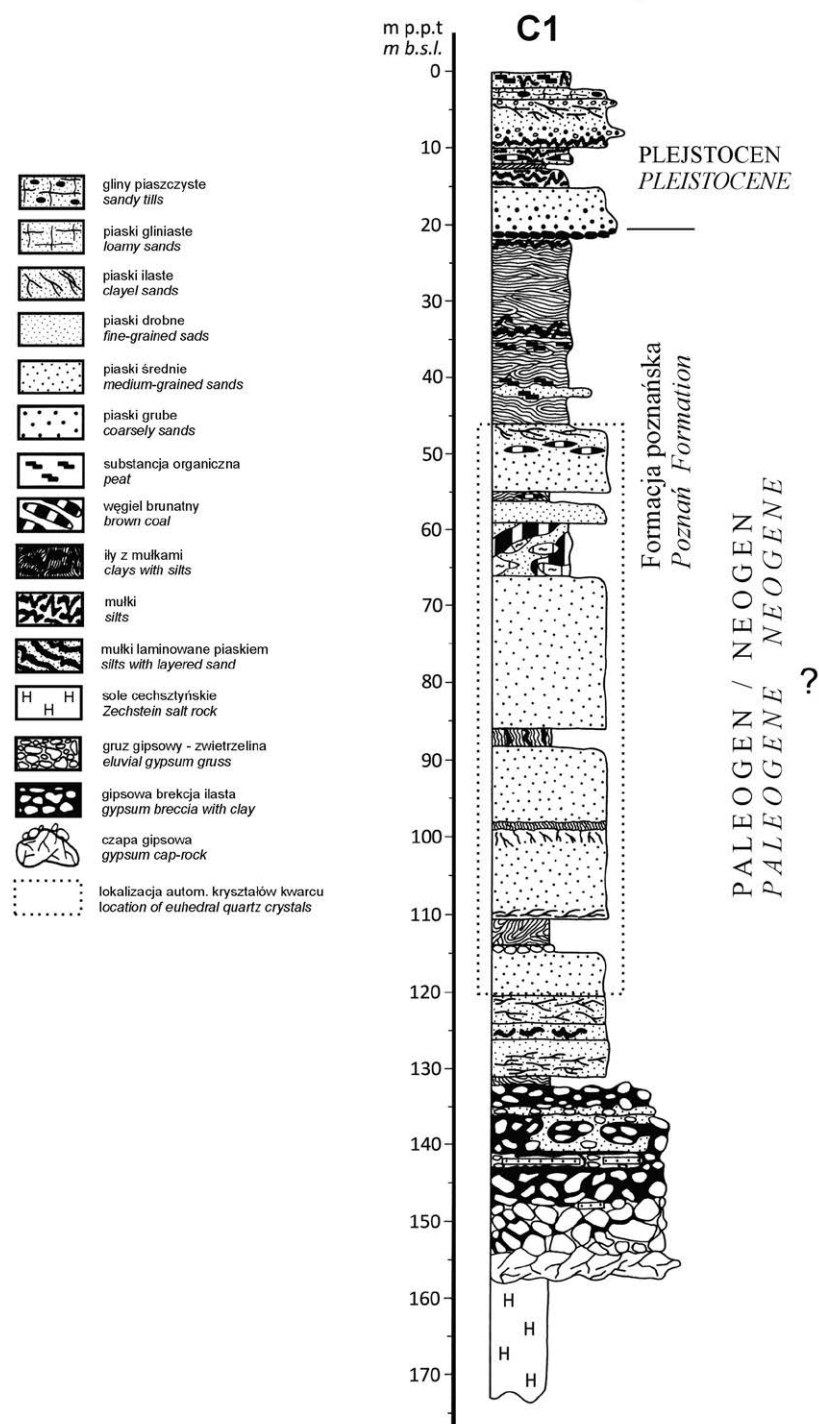
Ryc. 2. Zarys zasięgu struktury solnej Wapno z lokalizacją otworu wiertniczego C1 i przebiegiem rynny (wg Jaworska and Ratajczak, 2008).

Fig. 2. Subsurface range of the Wapno Salt Structure with location of the borehole C1, and outcrops of trough (after Jaworska and Ratajczak, 2008).

przebiegu. Tworzą one szereg zatok i przegięć wykształconych w różny sposób. Generalnie linie te wskazują kierunek rozciągłości wschód-zachód. W wyniku fałdowania doszło do sprasowania soli potasowych i tektonicznego wzbogacenia niektórych rejonów wysadu w sole starsze. Znajdujące się w wysadzie Wapna fałdy mają dużą amplitudę i małe szerokości (fałdy wąskopromienne). W przegubach fałdów najczęściej znajdowały się najbardziej podatne na deformację sole potasowe. Warstwy mniej plastyczne, np. anhydryt, zostały na skutek ruchu soli pokruszone i w formie różnej wielkości porwaków wkomponowane w wewnętrzną strukturę wysadu. W diapirze Wapna występuje sól kryształowa (człon grupy solnej o nieustalonej pozycji stratygraficznej). Tworzy ona gniazda, soczewy oraz wypełnia liczne szczeliny dyslokacyjne w wysadowej masie. Prawdopodobnie powstała ona na skutek wtórnej krystalizacji zachodzącej w systemie szczelin i spękań tektonicznych (Gątaszewski, 1956; Ziąbka i in., 1977).

MATERIAŁ BADAWCZY I METODYKA BADAŃ

Materiałem wyjściowym z którego pozyskano AKK były osady okruczowe pochodzące z otworu C1 zlokalizowanego nieco na uboczu, w pn.-zach. części czapy w obrębie głębokiej rynny rozcinającej czapę z SE na NW (Ryc. 3). Rynnę



Ryc. 3. Profil litologiczny otworu C1.
Fig. 3. Lithological column of C1 borehole.

wypełniają osady kenozoiku o miąższości ok. 120 m. Głównie są to piaski średnioziarniste przewarstwione w górnej części ilami i wkładkami węgla brunatnych. Reprezentują one utworzy miocenu (tzw. formacja poznańska) i najprawdopodobniej oligocenu; przykrywają je gliny i piaski gliniaste plejstoce-
nu (Górski i in., 2001; Jaworska, Ratajczak, 2008). Kwarce były znajduwane w obrębie piasków kwarcowych, lekko zailonych, generalnie dobrze wysortowanych – średnioziarnistych, barwy jasno żółtej; ziarna półobtoczone o połysku matowym, którym towarzyszyły w niewielkich ilościach

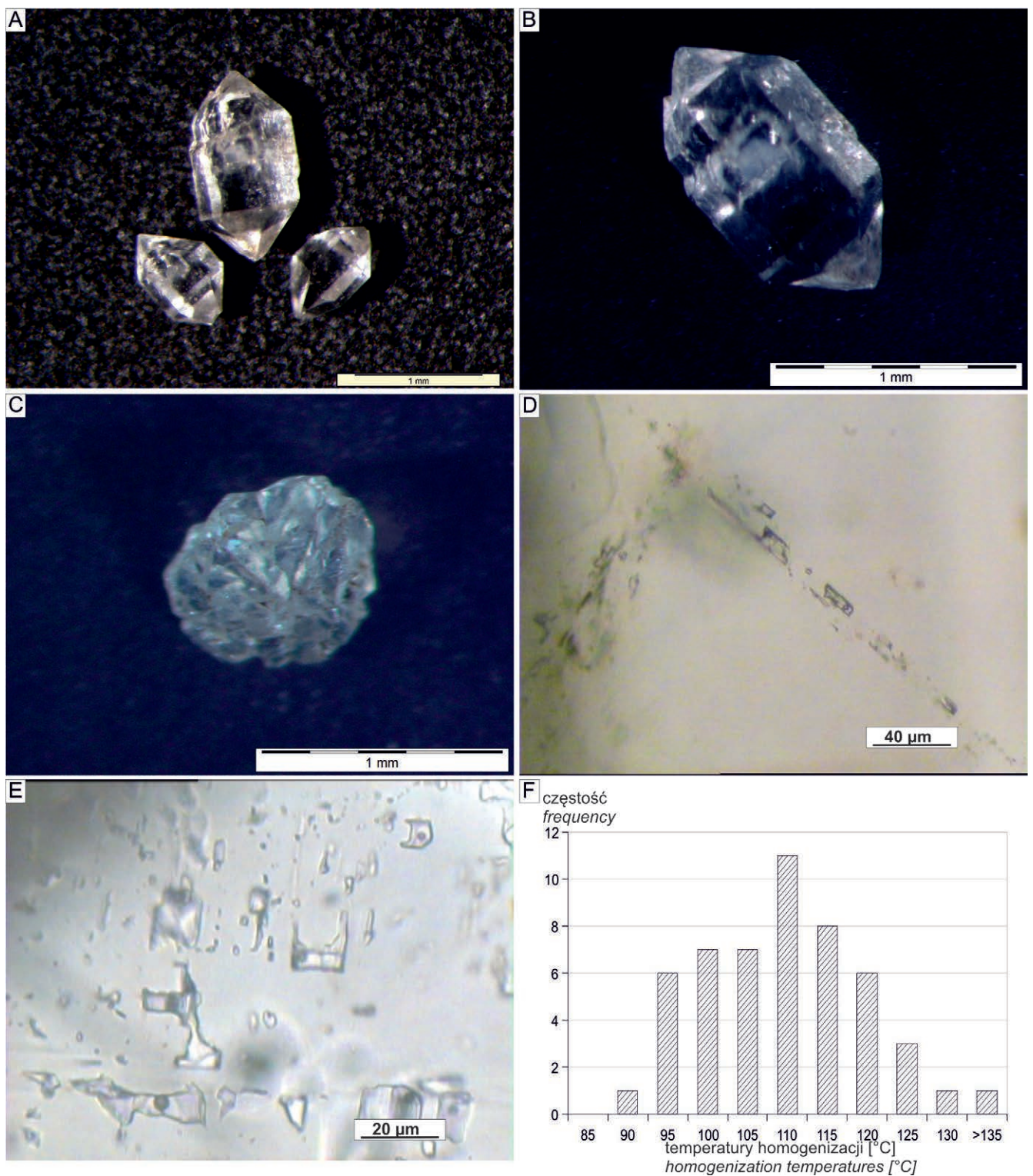
fragmenty uwęglonego drewna, agregaty ilaste i siarczkowe, pojedyncze skalenie, węglany, kryształki gipsu oraz fragmenty szklivi (nieznanego pochodzenia). Od głębokości ok. 50 m odnotowano w próbkach występowanie AKK (Górski i in., 2001), odróżniających się od ziaren piasku kwarcowego kształtem i wysokim połyskiem. Identyczne kryształy kwarcu występują również w osadach nadkładu czapy w otworach Q1 i M3. Wspomniane kryształy kwarcu zostały wyseparowane w czasie analizy granulometrycznej, podczas badania utworów nadkładu czapy.

Analizowane kryształy kwarcu mają prawidłowe kształty odpowiadającej odmianie niskotemperaturowej (Bolewski, Manecki, 1993). Najczęściej występują w postaci pojedynczych osobników (Ryc. 4A) o rozmiarach sięgających od 0,1 do 2 mm; przeciętnie osiągają około 0,5 mm długości. Stosunkowo często pojawiają się także zrosty dwóch lub trzech kryształów, przy czym jeden jest dominującym pod względem wielkości (Ryc. 4B). Generalnie ich rozmiary są podobne do pojedynczych kryształów. Trzecia forma to skupienia kilku lub kilkunastu kryształów wyrastających z wspólnego centrum (Ryc. 4C). Kryształy je budujące osiągają rozmiary do 1 mm, a całe rozetki do około 2 mm.

We wszystkich przypadkach kryształy kwarcu są na ogół czyste, przeźroczyste, o bardzo wyraźnym połysku diamentowym. Niekiedy jednak można w ich obrębie dostrzec drobne zanieczyszczenia - inkluzje.

Badania mikrotermometryczne inkluzji fluidalnych przeprowadzono bezpośrednio na pojedynczych kryształach kwarcu, bez ich wcześniejszej obróbki szlifierskiej. Pozwalało na to prawidłowe wykształcenie i gładkie powierzchnie boczne kryształów. Analizy przeprowadzono na mikroskopie Nikon ELIPSE E600 wyposażonym w stolik wymrażająco – grzewczy typu THMSG600 firmy Linkam. Przed bada-

niami stolik był kalibrowany w oparciu o inkluzje o znanym składzie chemicznym (tj. H_2O , CO_2) i znanych temperaturach homogenizacji (Th). Pomiarzy przeprowadzono z prędkością podgrzewania $4^\circ C/min$, a w szczególnych przypadkach w tempie $1^\circ C/min$. Wytypowane inkluzje poddano także badaniom ramanowskim. Przeprowadzono je na spektrometrze DXR Raman Microscope Thermo Scientific z długością fali świetlnej lasera 532 nm i przy mocy 5 mW. Spektrometr wyposażony jest w mikroskop firmy Olympus z obiektywami 10x, 50x, 100x.



Ryc. 4 A) Pojedyncze automorficzne kryształy kwarcu. B) Zrost dwóch kryształów kwarcu z jednym wyraźnie dominującym rozmiarem. C) Skupienie kilkunastu kryształów kwarcu wyrastających z wspólnego centrum. D) Zespół inkluzji pierwotnych ułożonych w formie pasma z rozproszoną substancją brunatną. E) Obszar o dużej gęstości inkluzji pierwotnych F) Histogram rozkładu temperatur homogenizacji w inkluzjach pierwotnych.

Fig. 4 A) Single euhedral quartz crystals. B) Accretion of two quartz crystals with one of the dominant size. C) Accretion of several quartz crystals growing from the common center. D) Primary fluid inclusions assemblage occurring in form of the belt and with the dispersed organic matter. E) Area of densely packed primary fluid inclusions. F) Histogram of homogenization temperatures in the primary fluid inclusions.

CHARAKTERYSTYKA INKLUZJI W KRYSTALACH KWARCU

Analizy inkluzji w kryształach kwarcu stanowią dobry materiał informacyjny z racji cech fizycznych i chemicznych tego minerału. Jest on stabilny, odporny na wietrzenie fizyczne i chemiczne – a co najważniejsze pozbawiony łupliwości będącej potencjalną drogą wymiany zawartości inkluzji. Zatem inkluzje te w sposób wiarygodny - bez obaw, że na ich skład miały wpływ późniejsze procesy, odzwierciedlają warunki fizyczne i chemiczne środowiska dokładnie w czasie krystalizacji kwarcu i jednocześnie zamykania w ich sieci różnego rodzaju wrostków/inkluzji.

W obserwacjach mikroskopowych w AKK z Wapna najczęściej występującym elementem są inkluzje ciekło-gazowe. Rozmieszczone są one w sposób bardzo nierównomierny. W niektórych kryształach brakuje ich lub spotykane są jedynie pojedyncze inkluzje o rozmiarach dochodzących do kilku, rzadziej kilkunastu mikrometrów. W innych kryształach nagromadzenia inkluzji są znaczne. Tworzą one zespoły przebiegające w formie pasm (Ryc. 4D) lub obszary o nieregularnym zasięgu (Ryc. 4E). Ze względu na ich przebieg w stosunku do kryształu oraz formy występowania należy je zaliczyć do inkluzji pierwotnych (Roedder, 1984; Goldstein, Reynolds, 1994; Goldstein, 2001). W obrębie pasm inkluzje są wydłużone wzdłuż przebiegu całego pasma i mają regularny zarys. Ich długość wynosi od kilku do około 30 μm , a szerokość jest rzędu kilku mikrometrów - proporcjonalna do ich długości. Tego typu zespołom często towarzyszy rozproszona substancja, która w świetle przechodzącym ma zabarwienie brunatne. W obszarach o nieregularnym zarysie mniejsze inkluzje mają kształty bardziej izometryczne, ale niekiedy nieregularne. Natomiast większe inkluzje charakteryzują się nieregularnymi zarysami; często są wydłużone w różnych kierunkach lub przybierają charakterystyczny kształt w postaci litery „C” (Ryc. 4E). Wielkości inkluzji w tym typie także wahają się od kilku do około 30 μm .

W obu przypadkach inkluzje są dwufazowe, o stałych proporcjach faz, w których faza gazowa stanowi około 10% w stosunku do ciekłej. Pomiarów mikrotermometryczne wykazały wąski zakres Th wahający się w przedziale od 86,4 do 126,5°C, a jedynie w jednym przypadku 158,8°C (Ryc. 4F). W zdecydowanej większości Th mieszczą się w przedziale 90-120°C z przewagą przedziału 105-110°C.

Stosunkowo często pojawiają się także inkluzje zawierające brunatną substancję. Występują one w formie pojedynczych inkluzji, bezładnie rozmieszczonych w kryształach kwarcu, lub układają się w paciorkowate zespoły (Ryc. 5A). Ich rozmiary wahają się od kilku do kilkunastu mikrometrów i mają na ogół obłe zarysy. Jedynie sporadycznie spotykane były duże - do ponad 40 μm inkluzje (Ryc. 5B). Charakterystyczną cechą substancji wypełniającej te duże inkluzje było wykazywanie w obserwacjach mikroskopowych (przy skrzy-

żowanych polaryzatorach) „barw interferencyjnych”. W badaniach ramanowskich inkluzje te wykazują wzbudzenie w zakresie 1100 – 1800 cm^{-1} oraz w mniejszym stopniu 2500 – 3100 cm^{-1} (Ryc. 5C) wskazujące na obecność materii organicznej (m.in. Beysac et al., 2002; Rahl et al., 2005). Charakterystyczny rozkład przesunięć ramanowskich w pierwszym zakresie dla niektórych inkluzji wskazuje na uporządkowanie materii organicznej (Ryc. 5C) i proces grafityzacji.

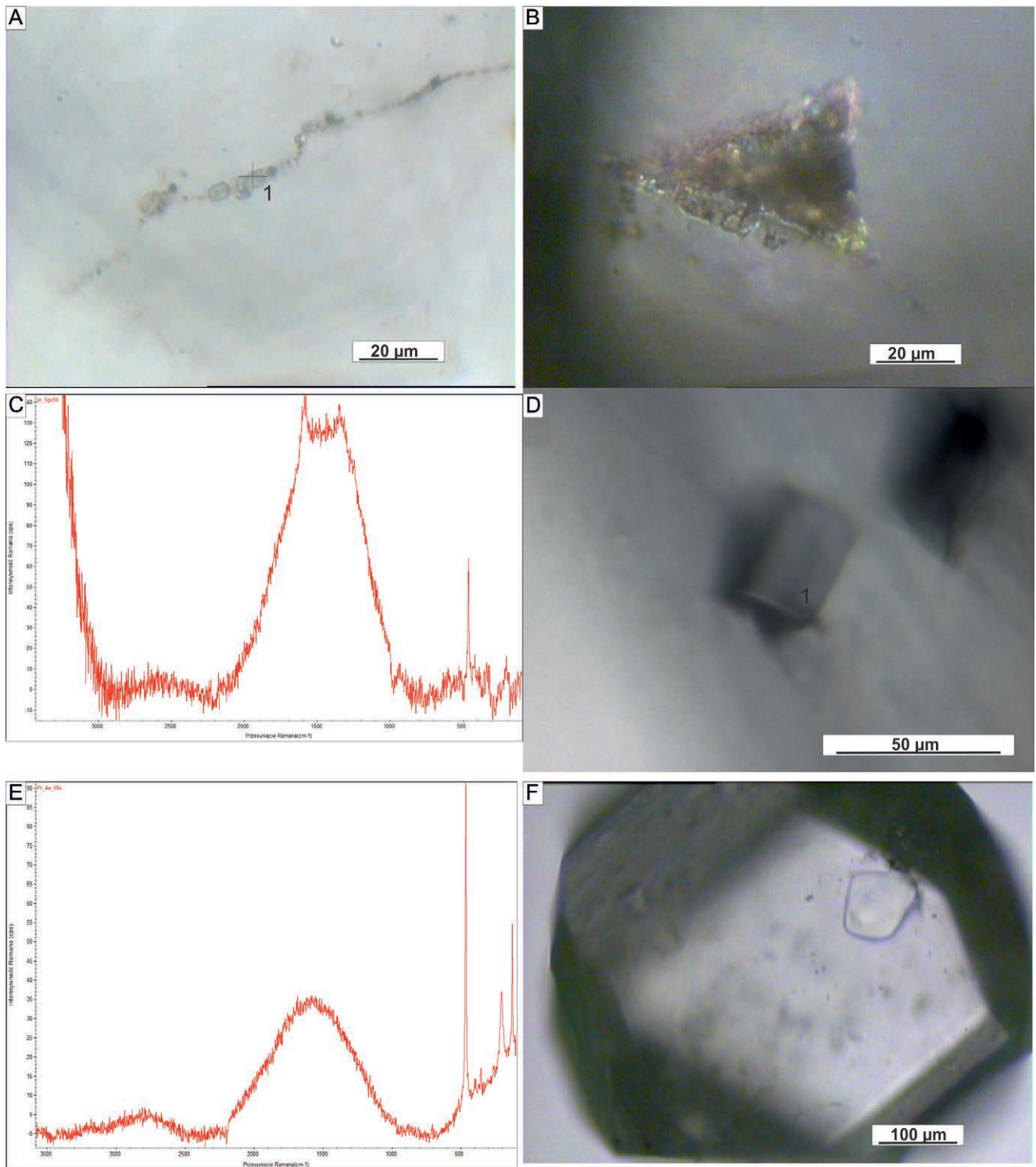
Innym typem inkluzji (stosunkowo często się pojawiającymi) są te o ciemnym zabarwieniu w świetle przechodzącym (Ryc. 5D), o rozmiarach od kilku do prawie 50 μm . Mniejsze z nich mają zarysy koliste, większe natomiast od nieregularnych, po obłe i kanciaste. Analiza ramanowska (Ryc. 5E) wskazała także na obecność materii organicznej ale o innym charakterze niż w inkluzjach omówionych powyżej.

Znacznie rzadziej w obrębie kryształów kwarcu pojawiają się wrostki stałe - najczęściej o obłych kształtach i rozmiarach dochodzących do kilkunastu mikrometrów. Ich własności optyczne (m.in. barwy interferencyjne, współczynniki załamania światła) wskazują na anhydryt.

OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ I ICH INTERPRETACJA

Pierwotne koncepcje dotyczące genezy AKK występujących w nadkładzie czapy gipsowej wysadu solnego Wapna były oparte na prostych obserwacjach morfologii kryształów i stwierdzeniu obecności (widocznych w obserwacjach mikroskopowych) wrostków anhydrytu (Jaworska 2004). Współwystępowanie z anhydrytem jak i forma zewnętrzna AKK zupełnie odmienna od utworów otaczających, w których obecnie występują, sugeruje ich powiązanie genetyczne z utworami czapy, a tym samym z cechsztyńską formacją solonośną.

Badania inkluzji dwufazowych zawartych w tych minerałach wykazują zaskakująco wysoką temperaturę ich homogenizacji - rzędu 90-120°C – zatem procesowi formowania tych kryształów towarzyszyły podwyższone temperatury. Stosunkowo wąski zakres Th i rozkład symetryczny (Ryc. 4F) wskazują na stabilne warunki oraz homogeniczne środowisko migracji roztworów z których następowała krystalizacja AKK. Zakres tych temperatur odpowiada (przy założeniu występowania czystego H_2O w inkluzjach) ciśnieniu homogenizacji (Ph) w zakresie 0,07 – 0,21 MPa (Bakker 2003, 2009, 2012). Odpowiadałoby to bardzo niedużym głębokościom rzędu 7 – 21 m (ciśnienie hydrostatyczne słupa wody). Należy jednak zwrócić uwagę na fakt, że Th i Ph reprezentują najniższe parametry T-P jakie panowały w trakcie powstawania minerału (m.in. Roedder, 1984; Goldstein, Reynolds, 1994; Diamond, 2003). W związku z tym rzeczywiste wartości temperatur i ciśnień tworzenia się AKK mogły być znacznie większe. Na większe głębokości wskazuje także sposób zachowania się inkluzji podczas podgrzewania, tj ich homogenizacja jedynie



Ryc. 5 A) Zespół inkluzji wypełnionych optycznie niejednorodną, brunatną substancją (światło przechodzące – 1N). B) Pojedyncza inkluzja wypełniona niejednorodną brunatną substancją (światło przechodzące – XN). C) Rozkład ramanowski dla inkluzji z fot. A – pkt 1. D) Duża inkluzja wypełniona ciemnoszarą substancją (światło przechodzące – 1N), E) Rozkład ramanowski dla inkluzji z fot. D – pkt 1. F) Duży wrostek stały anhydrytu w kryształach kwarcu.

Fig. 5 A) Fluid inclusions assemblage filled with optical heterogeneous, brown matter (transparent light – 1N). B) Single inclusion filled with optical heterogeneous, brown matter (transparent light – XN). C) Raman spectra for inclusion in Fot. A – point 1. D) Large inclusion filled with dark gray matter (transparent light – 1N). E) Raman spectra for inclusion in Fot. D – point 1. F) Large solid inclusion of anhydrite within quartz crystal.

w kierunku cieczy (LG→L). W przypadku przepływu gorących roztworów w strefach płytko położonych należy spodziewać się także homogenizacji w kierunku gazu (LG→G) oraz większych zmienności temperatur (m.in. Diamond, 1990).

Powstaniu AKK towarzyszyła również migracja materii organicznej, o czym świadczy jej obecność w inkluzjach. W ostatnich latach w literaturze geologicznej pojawiły się liczne publikacje rozważające możliwość wykorzystania materii organicznej w badaniach ramanowskich jako wskaźnika paleotemperatur (m.in. Beyssac et al., 2002 i 2003; Lahfid, 2010; Rahl et al., 2005). Opiera się ona głównie na stopniu jej uporządkowania dającym w analizie ramanowskiej odpowiednie długości linii wzbudzenia i charakterystyczny rozkład pików. W przypadku AKK stwierdzono dwa rodzaje materii organicznej różniące się co do stopnia uporządkowania. Pierwszy z nich (Ryc. 5A-C) częściej pojawiający się, wykazuje stosunkowo dobry stopień uporządkowania, wskazujący na względnie wysokie temperatury przeobrażeń. Drugi typ (Ryc. 5D, E), znacznie rzadziej występujący, ma mniejszy stopień uporządkowania a tym samym niższą temperaturę przeobrażeń. Jednak w przypadku próbek z Wapna zbyt mała ilość danych nie pozwala na ściśle określenie temperatur i statystyczne ich opracowanie.

Pozostaje kwestią otwartą kiedy powstały kryształy kwarcu i jaka jest geneza materiału krzemionkowego. Udział termalnych solanek, a przede wszystkim koncepcja tworzenia (przynajmniej częściowo) ewaporatów z roztworów hydrotermalnych, nie jest rozpowszechniona w literaturze (Warren, 1999).

Najbardziej prawdopodobne wydaje się być powstawanie AKK w trakcie daleko zaawansowanych procesów diagenetycznych lub w czasie ruchów halotektonicznych i halokinezy prowadzących do powstania wysadu solnego. Mogła temu towarzyszyć migracja gorących roztworów. Przykładem przemawiającym za koncepcją funkcjonowania i krążenia roztworów hydrotermalnych w obrębie wysadów solnych są boracyt i congololit (ich pseudomorfozy po odmianach wysokotemperaturowych) opisane w złożu kłodawskim (Pieczka, Wachowiak, 2012; Wachowiak, Toboła, 2014). W przypadku boracytu (odmiana regularna – wysokotemperaturowa) minerał ten tworzy się w temperaturze sięgającej ponad 200°C, badania eksperymentalne przeprowadzone na boracytach pozyskanych ze soli kłodawskich wskazały na temperatury rzędu 260-270°C, natomiast w przypadku congiolitu nawet w zakresie 350-360°C (Pieczka, Wachowiak, 2012; Wachowiak, Toboła, 2014).

Innym utworem występującym w wysadzie kłodawskim zawierającym AKK i jednocześnie wskazującym bardzo wyraźnie na oddziaływanie gorących roztworów są tzw. sole niebieskie. Są to utwory typowo epigenetyczne zalegające w formie nieregularnych skupień i żył, przecinające utwory

pierwotne. Wykonane dla nich badania mikrotermometryczne wykazały temperatury homogenizacji sięgające do 347°C (Toboła, Natkaniec-Nowak, 2008). Niebieskie kryształy halitu, oprócz AKK, zawierają także wrostki stałe nietypowo wykształconych minerałów solnych, takich jak sylwin czy karnalit oraz siarczki żelaza - ich paragenezy z kwarcem są typowym utworem hydrotermalnym.

W przypadku AKK należy zwrócić uwagę, że wydaje się iż jest on minerałem występującym (w bardzo niewielkich ilościach) we wszystkich wysadowych złożach cechsztyńskich (dla przypomnienia jego obecność odnotowano np. w wysadach Mogilno, Dębina, Góra, Kłodawa oraz Gorleben). Jeżeli AKK występujące w solach cechsztyńskich Wapna i pozostałych (wymienionych powyżej) wysadów mają właśnie termalną genezę, to z kolei nasuwa kolejne przypuszczenie, że roztwory hydrotermalne (przynajmniej w przedziale temperatur 100-120°C) powszechnie i często krążyły w otoczeniu dzisiejszych struktur solnych. Ich głównym źródłem zasilania i wypływów mógł być obszar aktywnej tektonicznie (w mezozoiku i na przełomie mezozoiku i kenozoiku) bruzdy śródpolskiej, a drogami/strefami migracji tych roztworów uskoki nad którymi rozwinięte są diapiry solne.

Źródłem krzemionki dla AAK (w tym dla tych z wysadu solnego Wapna) mogą być same ewaporaty cechsztyńskie zawierające minerały ilaste (np. sole ilaste - zubry). W przypadku zubrów z wysadu solnego Mogilna odnotowano występowanie illitu (towarzyszy mu kwarc; Wachowiak i in., 2012) – ich obecność może wskazywać na możliwość wystąpienia reakcji przejścia smektytu w illit, której towarzyszy uwolnienie krzemionki. Innym źródłem roztworów bogatych w SiO₂ mogły być utwory znajdujące się w podłożu cechsztytnu – wulkanity i skały okruczowe czerwonego spągowca. Wysokie temperatury homogenizacji w AKK wskazują, że roztwory z których krystalizowały kwarcy (lub z którymi się mieszały) sprzyjały rozpuszczaniu krzemionki. Pewną wskazówką dotyczącą ich źródła są inkluzje węglowodorów, które znajdują się m.in. we wspomnianym czerwonym spągowcu.

WNIOSKI I PODSUMOWANIE

1) AKK występujące w nadkładzie czapy gipsowej Wapna są powiązane genetycznie z utworami cechsztytnu - wskazują na to stałe inkluzje anhydrytu. W kryształach tych odnotowano również inkluzje ciekło-gazowe, które rozmieszczone są nierównomiernie; ich temperatury homogenizacji wahają się w przedziale 86,4 do 126,5°C. Ponadto w niektórych inkluzjach zaobserwowano obecność materii organicznej o uporządkowanym charakterze, co świadczy o wpływie podwyższonej temperatury. Wyklucza to prostą, sedymentacyjną genezę kwarcu.

2) Obecność AKK w kenozoicznych utworach nadkładu wysadu wskazuje na bardzo zaawansowane procesy erozji czapy. Dobrze przygotowana i przemyślana analiza staty-

styczna występowania AKK w czapie i w nadkładzie pozwoliłaby oszacować wielkość procesów erozyjnych którym podlegała czapa. Szczegółowe informacje na ten temat mogłyby posłużyć odtworzeniu faktycznej miąższości czapy, a te dane z kolei pozwoliłyby ocenić w przybliżeniu objętość soli która uległa rozpuszczeniu (ilość solanki która trafiła do otoczenia).

3) Kwestią ostatecznie nierozstrzygniętą pozostaje pytanie o moment krystalizacji AKK:

- czy kryształy kwarcu są wczesno- postsedymentacyjne w stosunku do utworów cechsztyńskich? Tzn. tworzyły się jeszcze w czasie sedymentacji ewaporatów cechsztyńskich kolejnych cyklotemów lub krótko po nich. W te płytko (lub stosunkowo płytko) zalegające właśnie uformowane ewaporaty wnikały roztwory hydrotermalne i to w czasie tych momentów następowała krystalizacja kwarców.

- czy kryształy kwarcu są postsedymentacyjne w stosunku do utworów cechsztyńskich? Tzn. tworzyły się już po utworzeniu serii cechsztyńskiej, ale w czasie diapiryzacji (na bliżej nie określonym etapie), której towarzyszyło podgrzanie soli. Temperatury rzędu 100°C (i wyżej) mogły zostać osiągnięte w wyniku działania podwyższonych strumieni ciepła lub lokalnych procesów hydrotermalnych. Niewątpliwie tego typu działalność wspomaga uplastycznienie soli, a tym samym zwiększa łatwość ich przemieszczania się, np. ku powierzchni.

Czas formowania AKK na tym etapie badań jest trudny do określenia. Ich geneza jako minerałów synsedymentacyjnych jest mało realna. Najprawdopodobniej są minerałami postdiagenetycznymi – jednak pozostaje kwestią otwartą kiedy nastąpiła ich krystalizacja – jeszcze przed pierwszymi etapami przemieszczania się mas solnych, czy też we wczesnym lub późnym etapie kształtowania się wysadu.

SUMMARY AND CONCLUSIONS

1) AKK occurs in the overburden of the Wapno gypsum cap-rock, and it is genetically associated with the Zechstein formations. That is indicated by permanent anhydrite inclusions. The respective crystals also contain liquid-gaseous inclusions that are distributed unevenly. Their homogenization temperatures range from 86.4 to 126.5°C. In addition, the presence of well-ordered organic matter, was observed in some inclusions, which indicated the influence of increased temperature. That would also exclude a simple sedimentary origin of quartz.

2) The presence of AKK in the Cenozoic overburden formations of a salt dome indicates highly advanced cap-rock erosion processes. A well prepared and considered statistical analysis of the occurrence of AKK in the gypsum cap-rock and its overburden would allow to estimate the extension of the erosion processes affecting the cap. Specific data on that issue would be used for the recreation of the actual thickness

of the gypsum cap, and that would further allow to estimate the approximate thickness of salt which was subjected to dissolution (or the quantity of brine which was released to the environment).

3) What remains an unresolved question is the time of AKK crystallization:

– Are the quartz crystals early post-sedimentary in respect of the Zechstein formations? Or were they developed during the sedimentation of Zechstein evaporites in subsequent cyclothems, or soon afterwards? Those shallow or relatively shallow freshly formed evaporites were permeated by hydrothermal solutions and that is exactly when quartz crystallization occurred.

– Are the quartz crystals post-sedimentary in respect of the Zechstein formations? Or did they develop only after the occurrence of the Zechstein series, but during the diapirization process (at an undetermined stage), accompanied by heating up of salt? The temperatures of the range of 100°C (and more) could be reached as a result of the operation of either heat waves or local hydrothermal processes. Undoubtedly, such activities support the plastification of salt, and, consequently, enable the ease of relocation e.g. towards the land surface.

The timing of AKK formation at that stage seems to be difficult to determine. The origin of those sedimentary minerals is hardly recognized. Most probably, they are post-diagenetic minerals. However, the time of crystallization remains an open question. Was it still before the initial stages of salt mass relocation, or rather in the early or late stages of the salt dome formation?

LITERATURA / REFERENCES

- BAKKER R.J., 2003. Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modelling bulk fluid properties. *Chemical Geology* 194: 3-23.
- BAKKER R.J., 2009. Package FLUIDS. Part 3: correlations between equations of state, thermodynamics and fluid inclusions. *Geo-fluids* 9: 63-74.
- BAKKER R. J., 2012. Package FLUIDS. Part 4: thermodynamic modelling and purely empirical equations for H₂O-NaCl-KCl solutions. *Miner. Petrol.* 105: 1-29.
- BEYSSAC O., GOFFÉ B., CHOPIN C., ROUZAUD J. N., 2002. Raman spectra of carbonaceous material in metasediments: a new geothermometer. *J. Metamorphic Geol.* 20, 859-871.
- BEYSSAC O., GOFFÉ B., PETITET J.P., FROIGNEUX E., MOREAU M., ROUZAUD J.N., 2003. On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials by Raman spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A* 59: 2267-2276.
- BODNAR R.J., 2003. Interpretation of data from aqueous-electrolyte fluid inclusions. In I. Samson, A. Anderson, D. Marshall, eds. *Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation. Mineral. Assoc. Can., Short Course Ser.* 32: 81-100.
- BOLEWSKI A., MANECKI M., 1993. *Mineralogia szczegółowa*. Wyd. PAE, Warszawa.
- BROWN L.S., 1931. Cap-rock petrography. *AAPG Bul.*, 15: 509-529.

- 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 and J. Pokorski). Pol. Geol. Inst. Warszawa.
- DADLEZ R., MAREK S., RACZYŃSKA A., 1974. Struktury epoki tektonicznej alpejskiej - Polska północno-zachodnia i środkowa [w:] W. Pożaryski (red.) Budowa geologiczna Polski, 4, cz. 1, Wydawnictwo PIG, 4 (1): 1-478.
- DADLEZ R., NARKIEWICZ, M., STEPHENSON, R.A., Visser, M.T.M., van Wees, J.D., 1995. Tectonic evolution of the Mid-Polish Trough: modeling implications and significance for central European geology. *Tectonophysics*, 252: 179-195.
- DADLEZ R., JÓZWIĄK W., MŁYNARSKI S., 1997. Subsidence and inversion in the western part of Polish Basin - data from seismic velocities. *Geological Quarterly*, 41: 197-208.
- DIAMOND L. W., 1990. Fluid inclusion evidence for P-V-T-X evolution of hydrothermal solutions in Late-Alpine gold-Quartz veins at Brusson, Val d'Ayas, NW Italian Alps. *Am. J. Sci.* 290: 912-958.
- DIAMOND L.W., 2003. Systematic of H₂O inclusions. In I. Samson, A. Anderson, D. Marshall, eds. Fluid Inclusions: Analysis and interpretation. Mineral. Assoc. Can., Short Course Series 32: 55-79.
- GĄTASZEWSKI L., 1956. Dokumentacja geologiczna złoża soli kamiennej. Maszynopis, Arch. Zarządu Przemysłu Solnego w Krakowie.
- GOLDMAN M.I., 1952. Deformation, metamorphism and mineralization in gypsum-anhydrite cap rock, Sulphur salt dome, Louisiana. *Geol. Soc. Am., Memoir*, 50: 1-169.
- GOLDSTEIN R H., 2001. Fluid inclusions in sedimentary and diagenetic systems. *Lithos* 55:159-193.
- GOLDSTEIN R. H., REYNOLDS T. J., 1994. Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. SEPM Short Course 31, Tulsa: 1-199.
- GÓRSKI J., GŁAZEK J, LISZKOWSKI J., RATAJCZAK R., RASALA M., 2001. Dokumentacja geologiczna badań wpływu zatopionej kopalni soli w Wapnie na zasoby wód podziemnych i osiadanie powierzchni terenu wraz z opracowaniem modelu krążenia wód i projektem monitoringu, 1-283.
- GRIMM W.-D., 1962. Ausfällung von Kieselsäure in salinar beeinflussten Sedimenten. *Zeitschrift der Deutschen Geologischen Gesellschaft*, 114: 590-619.
- JAWORSKA J., 2004. Automorficzne kryształy kwarcu z wysadu solnego Wapna. *Przegląd Geologiczny*, 52: 64-68.
- JAWORSKA J., 2011. Euhedral quartz crystals from gypsum caprocks of diapirs. XVI. International Salt Symposium – QVS – Storage and Disposal In Salt Workings – Present Day and Future of Salt Mining, 34-35 p.
- JAWORSKA J., RATAJCZAK R., 2008. Budowa geologiczna struktury solnej Wapna w Wielkopolsce (Geological structure of the Wapno salt dome in Wielkopolska (western Poland). *Prace PIG*, 190: 1-69.
- JAWORSKI A., 1970. Budowa geologiczna antykliny Wapna na tle wyników badań sejsmicznych. *Przegląd Geologiczny*, 18 (2): 90-95.
- KRZYWIEC P., 2000. O mechanizmach inwersji bruzdy środkowopolskiej - wyniki interpretacji danych sejsmicznych. *Biul. P.I.G.*, 393: 135-166.
- KRZYWIEC P., 2004. Triassic evolution of the Kłodawa salt structure: basement-controlled salt tectonics within the Mid-Polish Trough (Central Poland). *Geological Quarterly*, 48 (2): 123-134
- KUSTO B., 1931. Z petrografi soli kamiennej w Bochni. *Rocz. Pol. Tow. Geol. T. VII. s. 332-354. Kraków.*
- LAHFID A., BEYSSAC O., DEVILLE E., NEGRO F., CHOPIN C., GOFFE B., 2010. Evolution of the Raman spectrum of carbonaceous material in low-grade metasediments of the Glarus Alps (Switzerland). *Terra Nova*, 22 (5): 354-360. doi: 10.1111/j.1365-3121.2010.00956.x.
- MAREK S., PAJCHŁOWA M. (red), 1997. Epikontynentalny perm i mezozoik w Polsce. *Prace PIG*, Warszawa, 1-153.
- NARKIEWICZ M., 1997. Sedimentary basin analysis of the Polish Lowlands -an introduction. *Geological Quarterly*, 41 (4): 405-418.
- PAWLIKOWSKI M., 1978. Badania petrograficzne złoża solnego Wieliczki. *Prace Min. PAN*, 58: 65-124.
- PIECZKAA., WACHOWIAK J., 2012. Congolite from the Kłodawa salt mine (Central Poland) and its importance at evaluation of metamorphic conditions in the salt dome. *Acta Mineralogica-Petrographica*, Abstract Series, Szeged, 7: 107.
- PROCHAZKA K., WALA A., WIEWIÓRKA J., 1969. Sole kamienne ze strontem i barem w złożu solnym Wieliczki. *Prace Miner.*, 18: 7-74.
- RAHL J. M., ANDERSON K. M., BRANDON M. T., FASSOULAS C., 2005. Raman spectroscopic carbonaceous material thermometry of low-grade metamorphic rocks: Calibration and application to tectonic exhumation in Crete, Greece. *Earth and Planetary Science Letters* 240: 339-354.
- RATAJCZAK R., 2001. Budowa geologiczna i problemy ochrony środowiska wysadu solnego Wapna w Wielkopolsce. Streszczenia referatów PTG oddział w Poznaniu: UAM, Poznań, 123-131
- ROEDDER E., 1984. Fluid inclusions. [in] Paul H. Ribbe (Ed.), Reviews in Mineralogy. Short Course Notes. *Mineralogical Society of America*,. 12: 1-644.
- TOBOŁA T., NATKANIEC-NOWAK L. (red), 2008. Sole niebieskie w wydzie kłodawskim. Uczelniane Wyd. Nauk.-Dydaktyczne AGH: 1-136.
- 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 and Z-17. *Geology, Geophysics & Environment*, 38 (2): 115-151.
- WACHOWIAK J., TOBOŁA T., 2014. Phase transitions in the borate minerals from the Kłodawa Salt Dome (Central Poland) as indicators of temperature processes in salt diapirs. *Geological Quarterly* 58 (3): 543-554.
- WARREN J., 1999. Evaporites. Their Evolution and Economics. Blackwell Science Ltd.
- ZIĄBKA Z., KACZMARCZYK E., KOLASA T., SCHLEGEL J., TATKA E., ŚLIZOWSKA E., TARCZYŃSKI R., SOKALSKI I., 1977. Dokumentacja geologiczna Złoża Soli Kamiennej Wapno. Ośr. Bad.-Roz. Górn. Sur. Chem., Kraków. Archiwum zalanej kopalni soli w Wapnie.