



Inkluzje w miocénkich solach potasowo-magnezowych w złożu Stebnyk (zachodnia Ukraina)

Inclusions in the Miocene potassium - magnesium salts in the Stebnyk salt deposit (western Ukraine)

Justyna NOWIŃSKA

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska,
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, e-mail: justyna.k.nowinska@gmail.com

STRESZCZENIE

Nagromadzenia soli potasowo-magnezowych w złożu Stebnyk na Ukrainie występują w postaci odrębnych soczewek lub warstw o zaburzonym kształcie i często nieregularnym rozmieszczeniu. Miąższość eksploatowanych pokładów soli potasowo-magnezowej zmienia się od 4 m do 150 m. Kopalinę stanowi głównie minerały sylwinu, w złożach eksploatowano również karnalit, kainit i langbajnit. Występujące ponadto minerały to polihalit, epsomit, kizeryt.

Do badań wykorzystano próbki pobrane na III poziomie kopalni Stebnyk (Rudnik 1). Są to sole o barwie różowej zawierające polihalit, sylwin z dodatkiem anhydrytu i halitu. W czasie obserwacji mikroskopowych (w świetle przechodzącym i metodą spektroskopii Ramana), skupiono się przede wszystkim na kryształach halitu i powstałych w nich inkluzjach. Inkluzje w badanym materiale występują bardzo rzadko pojedynczo, zazwyczaj tworzą grupy, które posiadają specyficzne cechy, dzięki którym wyodrębniono ich trzy główne typy (ze względu na kształt):

- Inkluzje wydłużone (podłużne) - tak zwane inkluzje młode, proces tworzenia się inkluzji został uchwycony dopiero co po zamknięciu się szczeliny.
- Inkluzje eliptyczne - inkluzje uległy już wstępnym procesom przekształceń i zamykania, mają wyraźniej łagodny kształt i formę zbliżoną do elipsy.
- Inkluzje kuliste - tak zwane inkluzje dojrzałe, które pod względem kształtu uzyskały formę idealną - została uzyskana najniższą energią swobodną.

Badane inkluzje mają charakter inkluzji wtórych. Najczęściej są wypełnione kilkoma substancjami jednocześnie, przede wszystkim jest to materia organiczna, CO₂ oraz hematyt.

Dodatkowo w czasie szczegółowej analizy inkluzji zbadano wrostki chalkopiryty, hematytu oraz rzadszych minerałów mineralów takich jak lazuryt (Na,Ca)₈[(S,Cl,SO₄,OH)₂][Al₆Si₆O₂₄], goethyt FeO(OH) czy anataz TiO₂.

Dane uzyskane w czasie badań porównano z archiwalnymi danymi (Kovalevich, 1979) i na tej podstawie ustalono spójny wniosek końcowy dotyczący mineralogii złóż.

Słowa kluczowe: Stebnyk, inkluzje, sole potasowo-magnezowe, miocen, zapadlisko przedkarpackie

ABSTRACT

The subject of research was salt deposit located in Stebnyk (Ukraine). In the Stebnyk salt mine is a very rich accumulation of potassium-magnesium salts, created in the Miocene basin of Carpathian Foredeep.

Potassium-magnesium salts occur in the salt deposit as separate deformed lenses and layers often irregularly distributed. The thickness of the potassium-magnesium salts layer varies from 4 m to 150 m. The potash minerals are represented mainly by sylvite and carnallite, kainite and langbeinite, accompanied by polyhalite, epsomite and kieserite. Detailed mineralogical studies of Stebnyk salts area were carried out in the 70s (V. M. Kovalevich 1979). Currently, these data are correlated with the results obtained and on the basis of these data it has been determined the most reliable results. The inclusions are very rare one, usually form groups, which have specific characteristics by which managed to extract the four main types (due to the shape):

- inclusions elongated (oblong) - the so-called inclusions young, the process was captured just after the closing of the gap.
- elliptical inclusions - inclusions were already pre-processes of transformation and closing, have clearly mild shape and form similar to an ellipse.
- spherical inclusions - the so-called inclusions mature, which in terms of the shape of the desired form obtained from the point of force (the lowest free energy).

Tested inclusions are secondary. Most are filled with several substances at the same time, usually the organic substance, CO₂ and hematite.

In addition, during the thorough analysis of the inclusions were examined inclusions of chalcopyrite, hematite and rare minerals such as lazurite (Na, Ca)₈[(S, Cl, SO₄, OH)₂] (Al₆Si₆O₂₄) and goethite FeO(OH) anatase TiO₂.

Key words: Stebnyk, inclusions, potassium-magnesium salts, Miocene, Carpathian Foredeep

WSTĘP

Stebnyk to miasto położone w obwodzie lwowskim (Ukraina) około 8 km na południowy-zachód od Drohobycza i 4 km od Truskawca (Ryc. 1). W Stebnyku na początku XX

wieku zostały odkryte bogate złoża soli potasowo-magnezowych, które było eksploatowane metodą podziemną w latach 1922-2003. Obecnie z przyczyn ekonomicznych złoża nie jest eksploatowane (Czapowski, Bukowski, Poborska-Młynarska, 2009).

Sole te zostały wykształcone się w mioceńskim basenie zapadliska przedkarpackiego. Zmienność tektoniczna złoża związana jest bezpośrednio z kształtowaniem się Karpat. Ich różnorodność chemiczna jest wynikiem zróżnicowanego pochodzenia solanek.

Nagromadzenia soli potasowo-magnezowych występują tu w postaci odrębnych zdeformowanych soczewek lub warstw o często nieregularnym rozłożeniu. Miąższość eksploatowanych pokładów soli potasowo-magnezowej zmieniała się od 4 m do 150 m. Kopalnię stanowił głównie sylwinit. W złożu eksploatowano również minerały takie jak karnalit, kainit i langbeinit, polihalit, epsomit i kizeryt.

ZARYS HISTORYCZNY EKSPLOATACJI SOLI NA TERENIE STEBNIKA

Złoża soli mioceńskich na tym obszarze są eksploatowane od ponad stu lat, lecz badania archeologiczne potwierdzają wcześniejszą działalność górniczą polegającą na pozyskiwaniu solanek na tym obszarze. W czasie prowadzonych prac



Ryc. 1. Lokalizacja miasta Stebnyk na mapie Europy, źródło (www.maphill.com)
Fig.1 Location of the Stebnyk city on the map of Europe, source (www.maphill.com)



Ryc. 2 Frontowa część budynków Kopalni Stebnik (Narodowe Archiwum Cyfrowe)
Fig. 2 The front part of the building of the mine Stebnik (National Digital Archive)

archeologicznych w okolicy Stebnika i Kałusza natrafiono na ślady wczesnej, prymitywnej eksploatacji solanek już w czasach rzymskich (Kityk i inni, 1971).

Pierwsze zapiski na temat eksploatacji i pozyskiwania solanek na obszarze zachodniej Ukrainy pochodzą z XIV wieku. Rękopisy stwierdzające istnienie warzelni w Nowicy i Utropach pochodzą z czasów króla Kazimierza Wielkiego. Istnienie czynnych studni solankowych potwierdza również późniejszy przywilej dzierżawy żup w Słonnem, Jasienicy i Tyrawie, nadany przez króla Kazimierza Jagiellończyka w roku 1462 (Windakiewicz, 1926). W XVI wieku na obszarze Stebnika wprowadzono królewski monopol na produkcję soli. Pod koniec XVI wieku wykopano szyb „Leśny”, którym transportowano solankę za pomocą wiader. Z czasem system został ulepszony, a sama warzelnia w Stebniku produkowała rocznie 10.000 beczek soli do 140 funtów każda (Dashko, 2001). Średnia mineralizacja solanek wynosiła 4-5 g/l, i zawierała głównie sól oraz chlor (Bukowski, Czapowski, Poborska-Młynarska, 2009). Z biegiem czasu od szybu Leśnego do warzelni solankę transportowano drewnianym rurociągiem, który jednak często ulegał awariom. W 1773 roku na terenie zachodniej Ukrainy, zarejestrowanych było 92 aktywnych warzelni (tzw. żupy ruskie), które produkowały ponad 40 tysięcy ton soli rocznie (Windakiewicz, 1926).

W wyniku prowadzonej eksploatacji na początku XIX wieku nastąpiło stopniowe zubożenie solanek. W konsekwencji tego w roku 1840 opracowano system włączania wody do złoża w celu ich ługowania. Cały kompleks składał się z 11 jam o średnicy 100 metrów i powierzchni 2,2 ha (Dashko, 2001). Gwałtownym rozwojem górnictwa soli w zachodniej Ukrainie nastąpił połowie XIX wieku, do czego przyczyniło się odkrycie soli potasowo-magnezowych w Kałuszu w roku 1854.

Początkowo ze względu na sceptyczne reakcje austriackich geologów, co do rozszerzenia górnictwa potasowego w tej części Europy, przeznaczono dość skąpe fundusze na

dalsze badania. Przeprowadzone zostały tylko powierzchniowe kalkulacje i wstępne badania złoża. Ostatecznie odkrycie złoża soli potasowo-magnezowej w Stebniku nastąpiło w roku 1901 przez Edwarda Windakiewicza (Windakiewicz, 1926).

W 1911 roku, prawo do poszukiwań na tym obszarze uzyskała spółka akcyjna „Cali”, która produkowała 50 tys. ton soli kuchennej rocznie.

Po I wojnie światowej, polski rząd wydzierżawił kopalnię Stebnik Towarzystwu Eksploatacji Soli Potasowej (TESP), który rozpoczął prace poszukiwawcze oraz wiercenia w kopalni i w okolicach Stebnika. Wysiłki te zaowocowały odkryciem dużych pokładów soli potasowo-magnezowych np. w Borysławiu i Hołyniu.

W latach powojennych kontynuowano poszukiwania. W konsekwencji odkryto 14 nagromadzeń soli potasowych (Hryniv i inni, 2007). W roku 1963 całkowite zasoby soli potasowych w zachodniej Ukrainie obliczono na 15 mld ton (Bukowski, Czapowski, 2009), by stopniowo zmniejszyć się do około 1,1 mld ton w roku 1989. Średnia zawartość K_2O w złożu wynosiła nieco ponad 10%.

We wczesnych latach 60-tych XX wieku uruchomiono w Stebniku drugą kopalnię (Rudnik № 2). Eksploatacja w kopalniach była prowadzona zarówno metodami podziemnymi, jak i lokalnie, poprzez ługowanie. Roczna eksploatacja w latach 70-tych XX wieku w dwóch kopalniach podziemnych wynosiła około 3 mln ton rocznie. W pobliżu kopalni w 1946 roku uruchomiono zakład przerobczy i fabrykę „Polmineral”, który produkował nawozy dla roślin na bazie potasu. W roku 1966 utworzono zakład przetwórstwa chemicznego, którego nawozy magnezowo-potasowe zawierały do 17-18% K_2O (Bukowski, Czapowski, 2009).

Eksploatacja wymuszona coraz większym zapotrzebowaniem na sole potasowe niosła ze sobą poważne zagrożenia. Do poważnej katastrofy doszło 14 września 1983, gdy po silnych deszczach woda przelała się przez zaporę zbiornika

magazynującego odpady pokopalniane. Woda dostała się do rzeki Solonytsya, a następnie do Dniestru i Morza Czarnego. Łączna emisja odpadów przekroczyła 5 mln ton. Był to potok błota, odpadów kopalnianych i resztek solanki. Wielkie masy zanieczyszczonych odpadów spowodowały katastrofę ekologiczną powodując częściowe zniszczenie flory i fauny tego obszaru, a także zanieczyszczenia wody Solonicja, Tisмениcja, Dniestru i Morza Czarnego.

W roku 1988 w wyniku wzrastających dopływów wód do kopalni Rudnik nr 2 zdecydowano się przerwać eksploatację i zatopić kopalnię. Druga kopalnia (Rudnik nr 1) działała jeszcze do końca lat 90-tych. Ostatecznie w roku 2003 eksploatacja w kopalni Stebnik została zakończona, pozostawiając całkowitą objętość poeksploatacyjnych podziemnych wyrobisk szacowaną na 33 mln m³ (Kulyniak, 2002). Obecnie kopalnia Stebnik jest zamknięta.

MINERALOGIA ZŁOŻA

W serii potaso-nośnej zapadliska przedkarpackiego występuje około trzydziestu minerałów solnych. Głównymi składnikami sole potasowo-magnezowych są minerały: sylwin, kainit, langbeinit, kizeryt i polihalit, rzadko leonit lub karnalit. Którym towarzyszą rzadko występujące minerały np. bassanit i kalistrontyt. Langbeinit występuje w postaci langbeinitowca, który zawiera niewielkie domieszki halitu, polihalitu i materiałów ilastych. Często dochodzi też do zamiany kainitu langbeinitem i w tym procesie przemian tworzą się skały langbeinitowo-kainitowe. W trakcie analizy próbek odnotowano kilka przypadków „zamrożenia” minerałów w czasie tych przemian. Anhydryt w soczewkach i warstwach często występuje w postaci brekcji z domieszką skał potasowych. Kainit wypełnia dostępną przestrzeń w brekcji, tworząc nagromadzenie w postaci żyłek. Leonit często tworzy żyły w brekcji kainitowej. Polihalit występuje w wielu typach litologicznych, m.in. tworząc soczewki so-

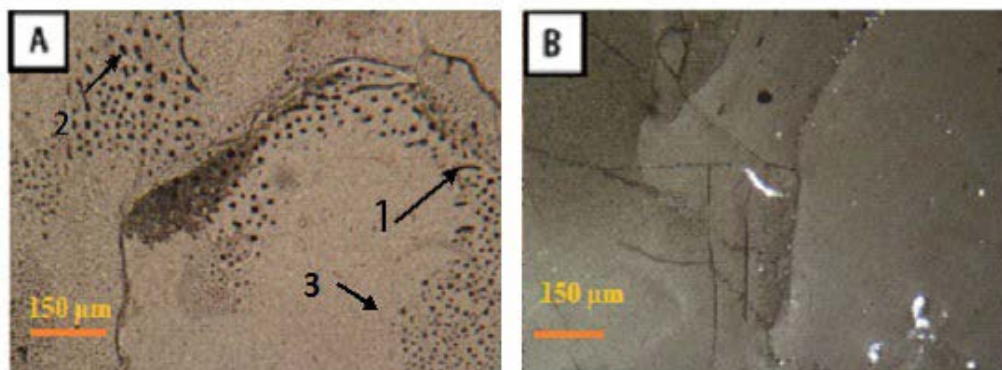
czewki oraz jako czerwone lite skały. Schoenit i syngenit minerały strefy wietrzeniowej występują w dolnej części nadkładu. Dodatkowo w złożu odnotowano obecność hiperogenicznych minerałów strefy wietrzenia (w czapie gipsowo ilastej), takich jak: epsomit, hexahydryt, glaseryt, astrachanit (blöedit), loeweyt, vanthoffit, glauberyt, mirabilit, tenardyt i gips.

METODYKA

Do badań wykorzystano próbki soli pobrane na III-im poziomie kopalni Stebnik (Rudnik 1), reprezentujące sole o barwie różowej zawierające polihalit i sylwin z dodatkiem anhydrytu i halitu. W badaniach mikroskopowych (w świetle odbitym, przechodzącym i metodą spektroskopii Ramana) skupiono się przede wszystkim na kryształach halitu i występujących w nich inkluzjach. Obserwacje przeprowadzono na mikroskopie elektronowym Hitachi S 4700. Mikroskop ten wyposażony jest w system EDS Vantage firmy NORAN z detektorem chłodzonym ciekłym azotem, dwa detektory elektronów wtórnych (górny i dolny), detektor elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) typu YAG, detektor luminescencji katodowej MiniCL (GATAN) oraz kamerę do podglądu komory próbek.

Rozdzielczość 1,5 nm przy 15 kV, 12 mm W.D. i rozdzielczości 2,5 nm przy 1 kV, 2,5 mm W. D. Powiększenie od 30X do 500,000X. Analizy SEM/EDS wykonano w FESEM Laboratorium Instytutu Nauk Geologicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego. Badania te przeprowadzono w celu szybkiego określenia podstawowego składu chemicznego próbek na podstawie którego określono skład chemiczny.

Analizy a zastosowanie Spektroskopu Ramana wykonano w laboratorium wydziału Geologii Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH. Wykorzystano do badania model Thermo Scientific DXR Raman Microscope o parametrach: A 532 nm ciągła fala (CW) laser (Spectra-Physics, ~5 mW).



Ryc. 3. Grupy inkluzji zaobserwowane wewnątrz kryształu soli potasowo-magnezowych za pomocą mikroskopu optycznego.

A) Inkluzje; 1-wydłużone 2-eliptyczne 3-sferyczne; B) Systemy inkluzji ułożone wzdłuż linii spękań przecinające się nawzajem (zdjęcie wykonane przez J. Nowińska i T. Toboła).

Fig. 3. Groups of inclusions inside the crystal of potassium-magnesium salt, observed with an optical microscope. A) The inclusions; 1-elongated 2-elliptical 3-spherical; B) Systems sorted in order of inclusions along the cracks, intersecting one another (photo by J. Nowińska and T. Toboła).

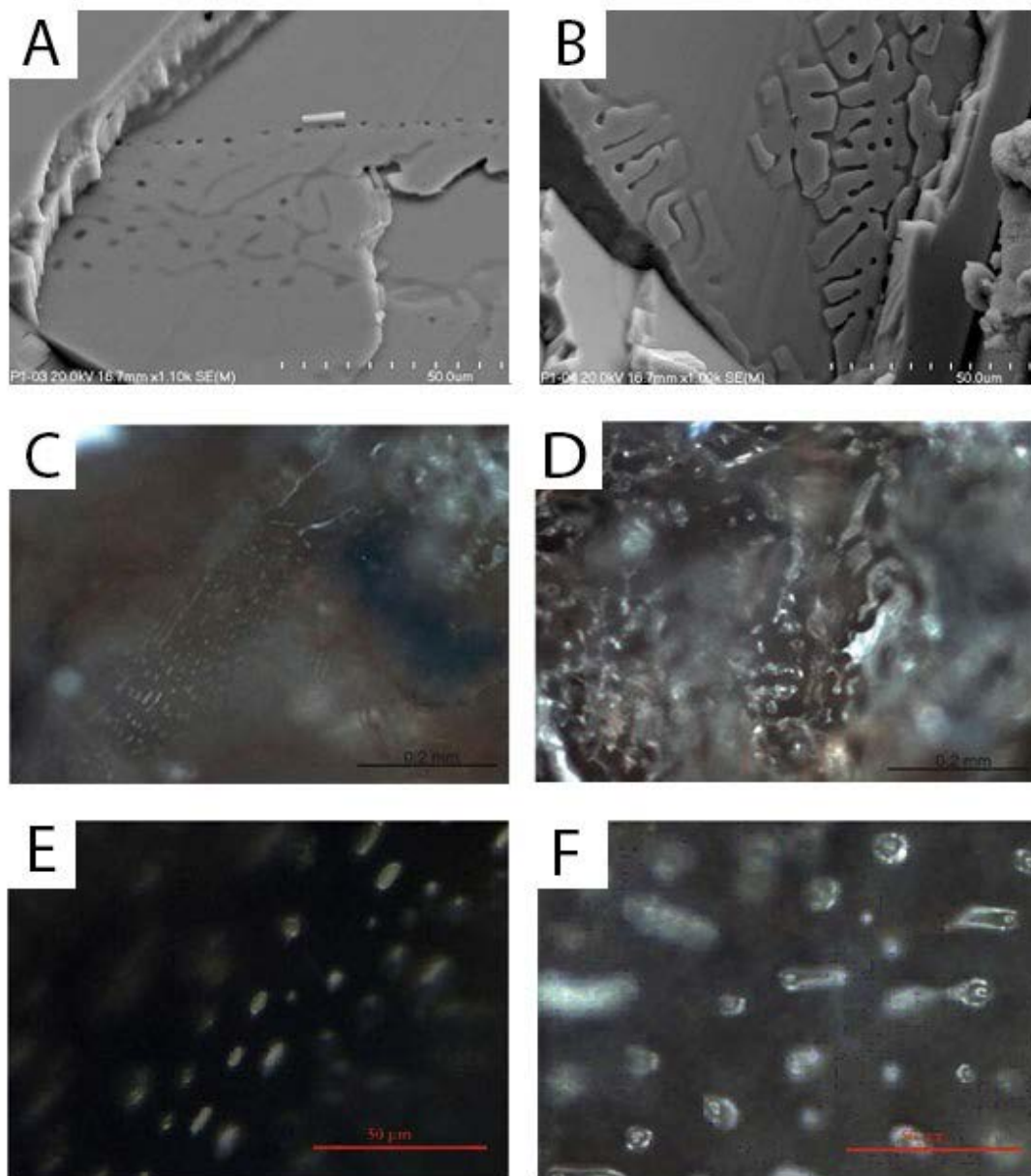
Głównym celem wykonania spektroskopii Ramana było szczegółowe zbadanie składu inkluzji oraz minerałów w których są ulokowane. Badania wykonano na próbkach grubych przeznaczonych do obserwacji w świetle odbitym, nie przykrytych szkiełkiem zabezpieczającym.

OBSERWACJE MIKROSKOPOWE

W czasie obserwacji mikroskopowych próbek stwierdzono występowanie w nich wielu inkluzji typu wtórnego. Inkluzje ulokowały się w mikro spękaniach, o czym może

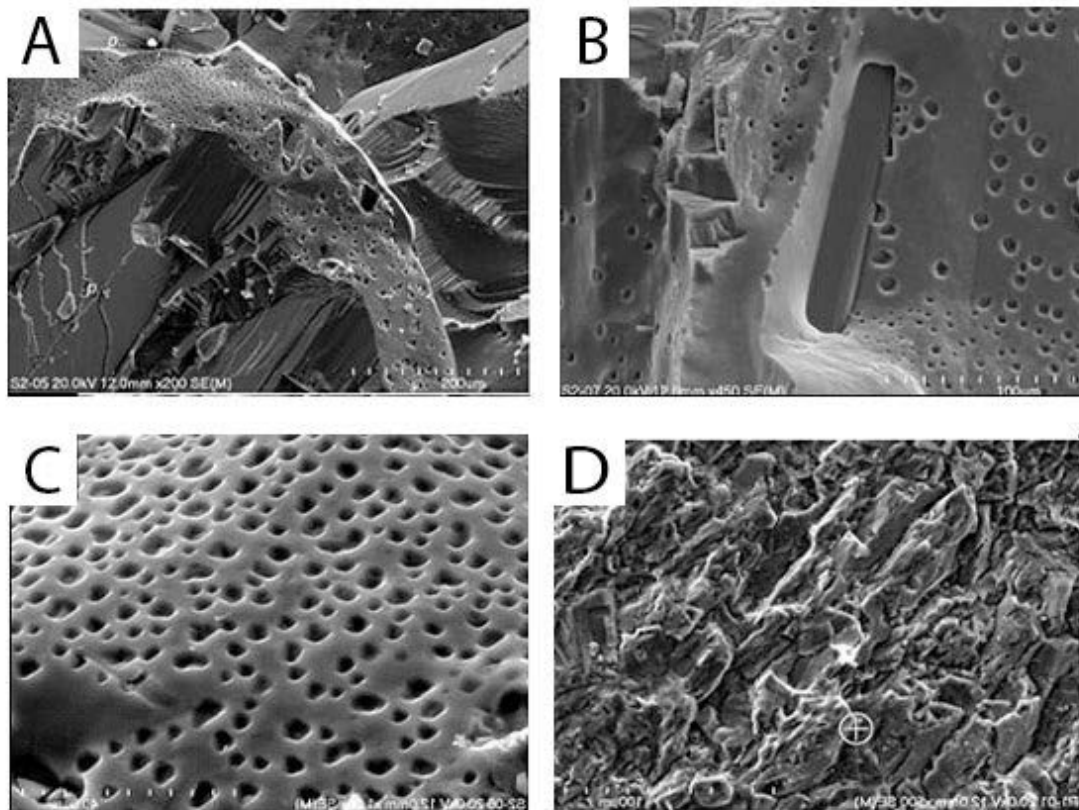
świadczyć ich ułożenie się wzdłuż dawnej powierzchni uszkodzenia.

Wśród inkluzji obserwowanych w kryształach halitu wyróżniano kilka generacji. Sam proces zamykania się inkluzji przebiegał wielostopniowo. Zachodził wielokrotnie a towarzyszyło mu rozpuszczanie i rekrytalizacja. (Ryc. 3) Zaobserwowane inkluzje zazwyczaj rozciągają się skośnie do płaszczyzny wzrostu kryształu. Ich kształt pozwolił podzielić je na 3 główne grupy:



Ryc. 4. Zdjęcia mikroskopowe soli potasowych z złoża w Stebniku wykonane pod mikroskopem skaningowym (SEM-EDS) oraz w czasie analizy Ramana, przy użyciu mikroskopu wbudowanego. A, B - inkluzje w sylwinie zaobserwowane pod mikroskopem skaningowym (SEM-EDS). C - inkluzje zatrzymane w trakcie procesu "necking down", zaobserwowane w kamerze spektrometru Ramana. D, E - grupa inkluzji w różnym stadium rozwoju, F - rozdzielanie się inkluzji dwufazowych, (zdjęcia wykonane przez J. Nowińska, T. Tobiła, K. Bukowski).

Fig. 4. Pictures of microscopic deposits of potassium salts in the Stebnyk made under a scanning microscope (SEM-EDS) and Raman analysis time using embedded microscope. A, B - inclusions sylwinie during the observation under a scanning microscope (SEM-EDS). C - inclusions stopped in the process of "necking down" seen in the camera Raman spectrometer. D, E - group of inclusions in various stages of development; F - separation of the two-phase inclusions. (photo by J. Nowinska, T. Tobiła and K. Bukowski).



Ryc. 5. Obrazy wykonane pod mikroskopem skaningowym (SEM-EDS) soli potasowych z złoża Stebnik. A - Sylwin zawierający zespoły inkluzji; B - Monokrystal gipsu w sylwinie; C - Powierzchnia minerału z licznymi inkluzjami; D - Polihalit (zdjęcia wykonane przez K. Bukowski).

Fig. 5. Images made under scanning microscope (SEM-EDS) of potash salts from the Stebnik deposit. A - Sylvite containing bands with liquid inclusions; B - Single crystal of gypsum surround by sylvite; C - Mineral surface with numerous inclusions; D - Polyhalite. (Photograph by K. Bukowski.).

- Inkluzje wydłużone (podłużne) - tak zwane inkluzje młode, proces został uchwycony dopiero co po zamknięciu się szczeliny (Ryc. 3 A1).
- Inkluzje eliptyczne - inkluzje uległy już wstępnym procesom przekształceń i zamykania, mają wyraźniej łagodny kształt i formę zbliżoną do elipsy (Ryc. 3 A2).
- Inkluzje kuliste - tak zwane inkluzje dojrzałe, które pod względem kształtu uzyskały formę pożądaną z punktu najniższej energii swobodnej (Ryc. 3 A3).

Inkluzje są wydłużone w jednym kierunku i występują grupowo, co dodatkowo wskazuje na ich wtórny charakter (Ryc.4). Inkluzja elioidalna jest formą przejściową pomiędzy inkluzją wydłużoną, a sferyczną (Ryc.4 E, F). Wśród obserwowanych wrostków nie istnieje forma dominująca, co wskazuje na to, iż skała wielokrotnie ulegała procesom prowadzącym do uszkodzenia jej struktury i wielokrotnie rozpoczynał się cykl zamykania inkluzji (Ryc. 4 D). Proces ten nie przebiegał jednolicie we wszystkich spękaniach. Każda inkluzja ulega przemianom w innym tempie w zależności od warunków (ciśnienie i temperatura). Rozmiar inkluzji jest zróżnicowany i waha się od kilku μm po kilkaset μm . Szczególnie podatne na przemiany są inkluzje powyżej 10 μm . Według

Roeddera (1979) tempo migracji inkluzji rośnie wraz z wzrostem temperatury. Znaczący wpływ ma również ciśnienie kierunkowe, którego nacisk przyspiesza migrację i prowadzi do podwyższenia temperatury topnienia minerału. W przypadku inkluzji dwufazowych dochodzi do ich rozdzielenia, wrostki ciekłe zaczynają migrować w kierunku większego gradientu temperatur, podczas gdy gazowe do niższego. Jeżeli inkluzja dwufazowa zawiera ponad 10% gazu to migracja może nastąpić w dwóch kierunkach, tworząc formy wydłużonej z zaokrągleniem na końcu (Ryc. 4F).

Ze względu na temperaturę, która uruchamia tego typu migracje, należy przypuszczać iż inkluzje te powstały w czasie kształtowania się Karpat. Ten sposób powstawania spękań potwierdza sama tektonika złoża. Niezwykle skomplikowane struktury, liczne uskoki i sfałdowania świadczą o silnym nacisku na złożo od strony masywu karpackiego. Szczegółowy obraz inkluzji uzyskano podczas obserwacji próbek przy użyciu mikroskopu skaningowego. Interesujące jest, że szczególnie duże nagromadzenie inkluzji można było zaobserwować w sylwinie i halicie (Ryc. 5 A,B,C) natomiast w obrębie wrostków gipsu jak i w polihalicie inkluzje nie występują. (Ryc. 5 B,D).

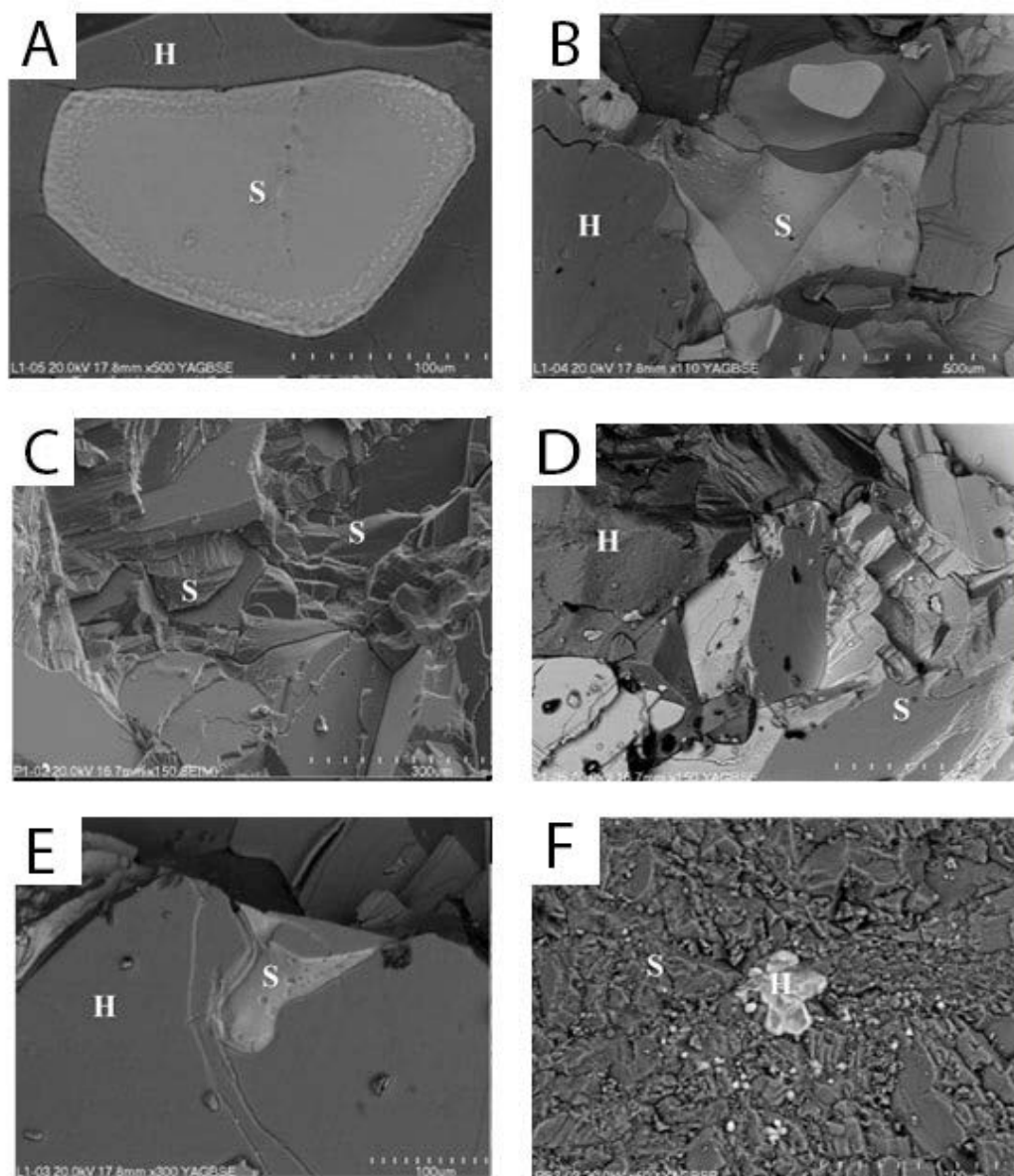
Obserwacje przeprowadzone na wybranych próbkach gruboziarnistego i średnioziarnistego halitu, sylwinu i polihalitu, występują rzadko ale są silnie zgrupowane, najczęściej spotykane są inkluzje w sylwinie. Odnotowano występowanie inkluzji na granicy ziaren (Ryc. 6E) jak i faz w kryształach jest to związane z procesami rekrytalizacji (Ryc. 6A). Odnotowano inkluzje o wypełnieniu ciekłym, gazowym, stałym (w postaci innych minerałów i substancji organicznej).

Ciekłe inkluzje zawierają minimalne ilości gazu (CO_2), odnotowano inkluzje z słabo przekształconą materią organiczną. Ponieważ w zbiorniku sedimentacyjnym pierwotna średnia

temperatura nie przekraczała z reguły 40°C , przekształcenie materii organicznej mogło nastąpić zatem w późniejszej fazie kształtowania się złoża. Ryc.7B prezentuje wyraźną akumulację materii organicznej w postaci czarnych, bezkształtnych plam w inkluzjach.

Dość często występują inkluzje zawierające hematyt, który odkłada się na ściankach pęcherzyków tworząc tak zwane hematytowe pierścienie. Oprócz hematytu (Ryc. 8) w tej samej inkluzji odnotowano obecność CO_2 .

Wśród wrostków mineralnych występujących w kryształach sylwinu jak i halitu zaobserwowano lazuryt (Ryc. 10A,B).



Ryc. 6. Zdjęcia mikroskopowe soli potasowo-magnezowych z złoża Stebnyk wykonane pod mikroskopem skaningowym (SEM-EDS). A - Nieregularny kryształ sylwinu z inkluzjami ulokowanymi na granicy, odmierzanie się dwóch faz w mineralach. B - Sylwin z inkluzjami które są ułożone w jednym kierunku i nie przecinają kryształu halitu. C, D - kryształy sylwinu i halitu z inkluzjami E - Inkluzje w sylwinie wewnątrz halitu. F - Kryształ halitu otoczony sylwinem. H-Halit, S-Sylwin (zdjęcia wykonane przez K. Bukowski).

Fig. 6. Images of potassium-magnesium salt from Stebnyk deposit made under scanning microscope (SEM-EDS). A - Irregularly shaped sylvite with inclusions - surrounding border of crystal with distinct zones of chemical composition separation. B - Sylvite crystal with inclusions - inclusions possess one direction - surrounded by halite crystals. C, D - Large sylvite crystals with inclusions. E - Infix sylvite in halite crystal. F - Halite crystal surrounded by sylvite. H-halite, S-sylvite (photo by K. Bukowski).

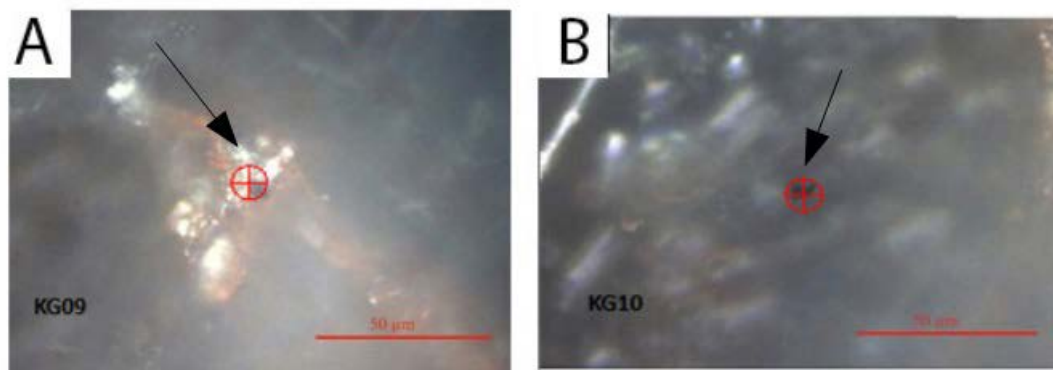
Lazuryt jest to minerał z gromady krzemianów, zaliczany do grupy skaleniowców o wzorze $(\text{Na}, \text{Ca})_8 [(\text{S}, \text{Cl}, \text{SO}_4, \text{OH})_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})]$. Najczęściej spotykane są agregaty ziaren o średnicy od 6 μm do 8 μm . (Fischer, 1869). Badany lazuryt intensywny kolor niebieski w świetle przechodzącym i praktycznie czarne w świetle odbitym. Wszystkie ziarna są izotropowe. Lazuryt rozpoznano z pomocą właściwościach optycznych i fizycznych oraz analizie widma spektrometru Ramana.

GENEZA INKLUZJI

Inkluzje, inaczej wrostki, to ciała stałe, gazy lub ciecze zamknięte wewnątrz minerału. Dzielą się na trzy typy (Płazyńska, 1995):

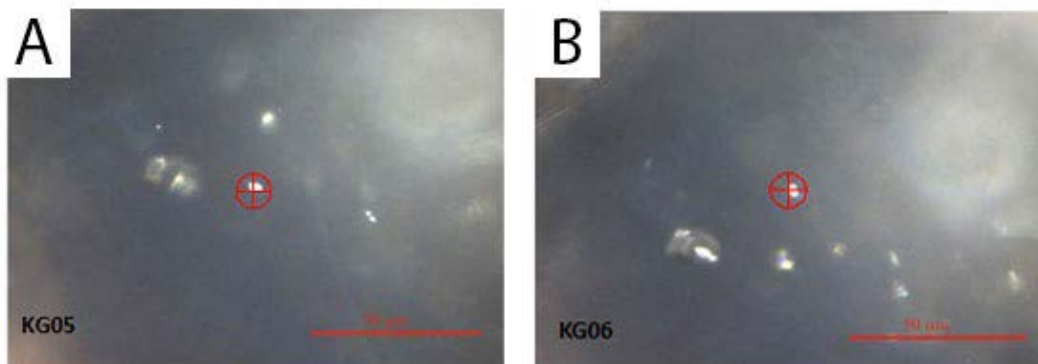
- Protogenetyczne – są to wrostki kryształów uwiecznione w większym kryształ w czasie jego powstawania.
- Syngenetyczne - są to wrostki cieczy lub gazów które zostały zamknięte wewnątrz kryształu w czasie jego wzrostu.
- Epigenetyczne – są to wrostki powstałe w szczelinach i pustkach w wyniku uszkodzenia kryształu. Proces ich tworzenia się ma miejsce po całkowitym wykształceniu się kryształu.

W ciałach stałych obserwuje się dwa typy odkształceń - kruche i plastyczne. Gdy w kryształach dochodzi do odkształceń kruchych następuje zerwanie ciągłości materii. Następuje wówczas przesunięcie, odsunięcie się elementów kryształu. Częsteczki materii dożą do osiągnięcia stanu minimalnej energii wewnętrznej, której rezultatem jest zasklepienie się



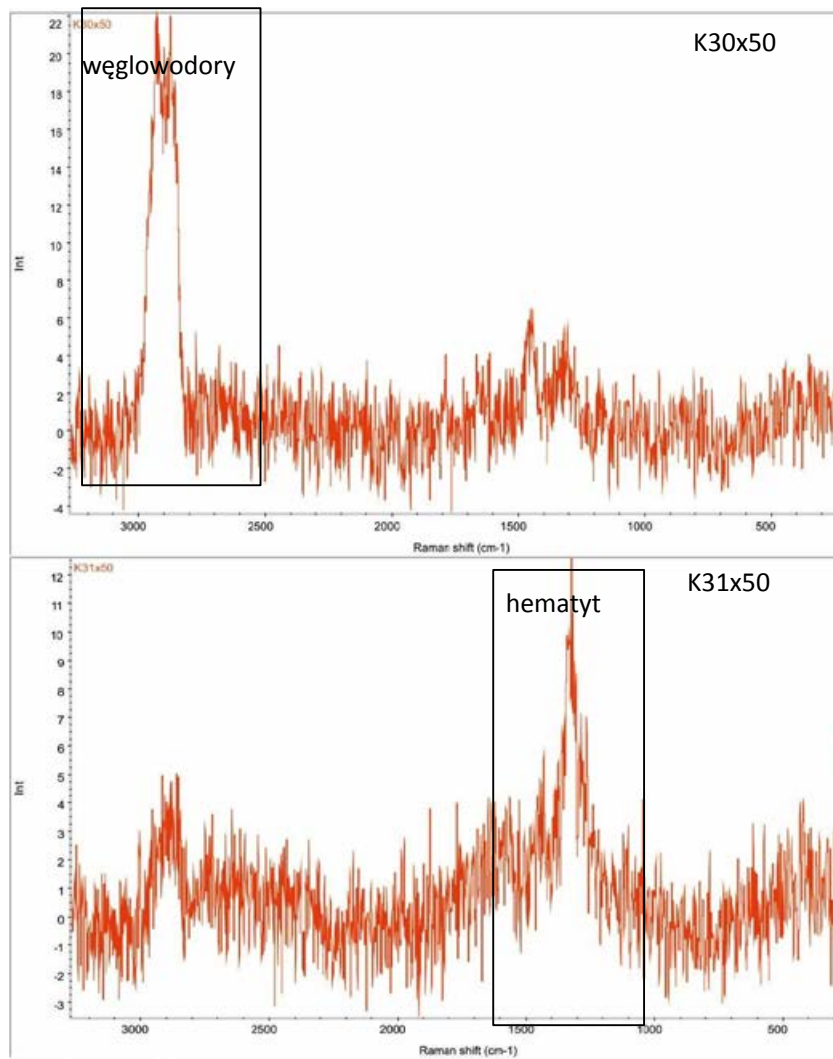
Ryc. 7. Mikroskopowy obraz materii organicznej i akumulacji hematytu w kryształach soli zaobserwowany w czasie badań spektrometrem Ramana. A - Akumulacja hematytu w grupie inkluzji wraz z materią organiczną; B - Materia organiczna słabo przeobrażona (zdjęcie wykonane przez J. Nowińska i T. Toboła).

Fig. 7. Microscopic image of organic matter accumulation and hematite crystal salt, observed during the study with Raman spectrometer; A - Accumulation of hematite inclusion in the group of organic matter; B - Organic matter poorly transformed (photo by J. Nowińska and T. Toboła.).



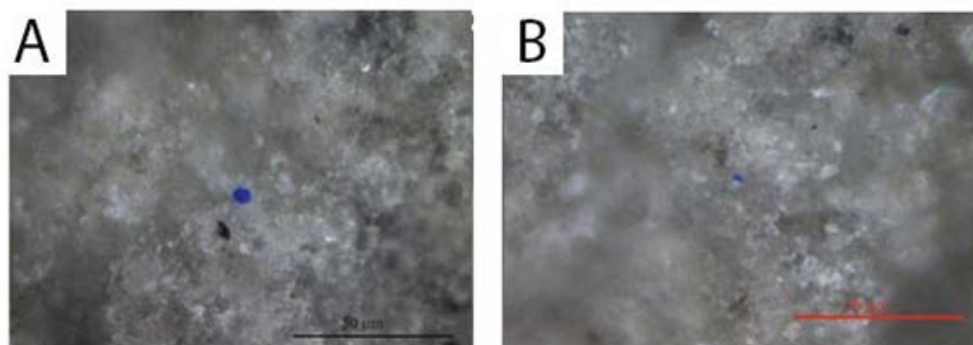
Ryc. 8. Nieregularne inkluzje w kryształach soli potasowo-magnezowych zaobserwowane w czasie badania spektrometrem Ramana. A - Akumulacja hematytu wewnątrz inkluzji; B - Występowanie hematytu i CO_2 wewnątrz inkluzji. (zdjęcie wykonane przez J. Nowińska i T. Toboła).

Fig. 8. Irregular inclusions in crystals of potassium-magnesium salts observed during the test with Raman spectrometer. A - Accumulation inside the inclusions of hematite; B - Occurrence of hematite and CO_2 inside the inclusions (photo by J. Nowińska and T. Toboła.).



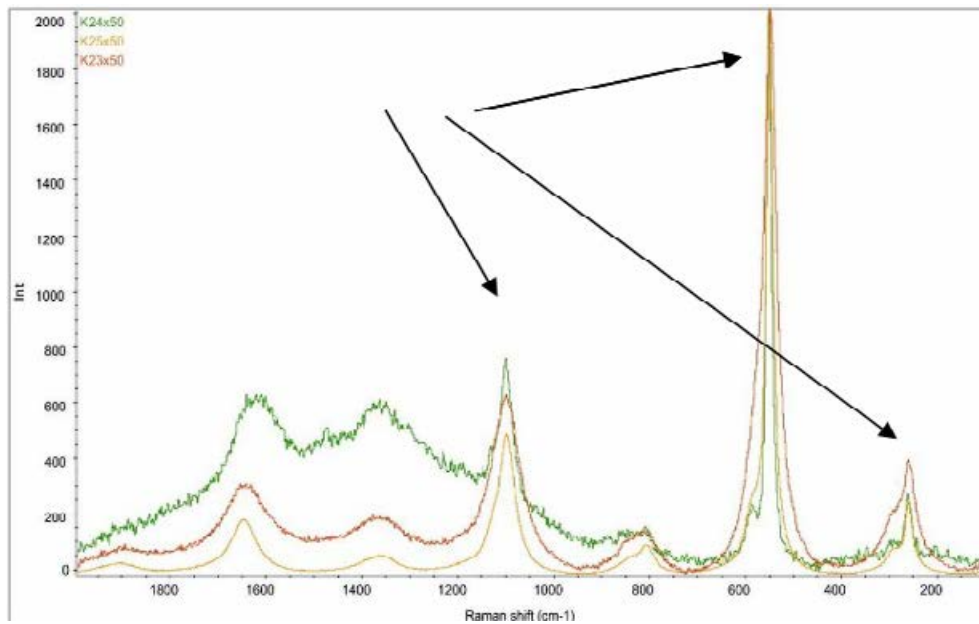
Ryc. 9. Obraz z spektrometru Ramana; próbki K30 obrazujące węglowodory i materię organiczną, Próbka K31 obrazuje nagromadzenie hematytu jak i CO₂

Fig. 9. Image of Raman spectrometer; samples K30 showing hydrocarbons and organic matter sample K31 illustrates the accumulation of hematite and CO₂



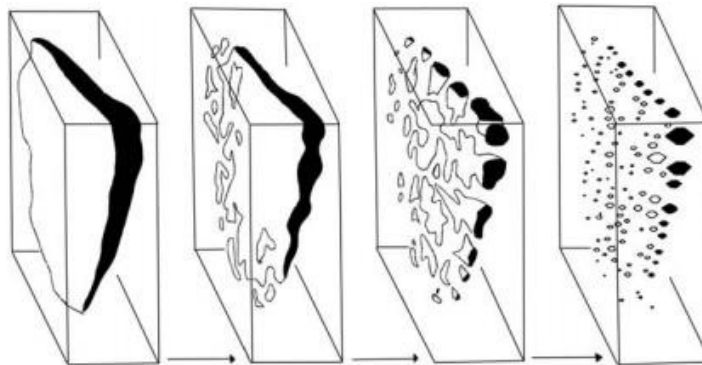
Ryc. 10. Zdjęcie soli potasowo-magnezowych z wrostkami wykonane w czasie analizy Ramana. A, B - Obraz wrostków lazurytu, na zdjęciu widoczne niebieskie, wyraźnie wykształcone skupienia lazurytu; (zdjęcie wykonane przez J. Nowińska i T. Toboła).

Fig. 10. Stock potassium-magnesium salt with inclusions made during the analysis of the Raman . A, B - picture of lazurite inclusions , picture shows clearly blue developed of lazurite; (photo by J. Nowińska and T. Toboła).



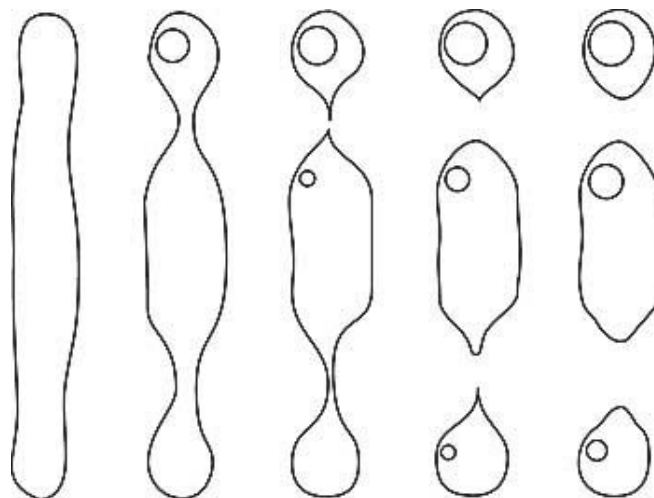
Ryc. 11. Obraz z spektrometru Ramana próbek K24, K25 K29 obrazując piki lazurytu.

Fig. 11. Image of Raman spectrometer, samples K24, K25 K29 visualizing lazurite peaks.



Ryc. 12. Schemat przedstawiający etapy gojenia mikro spękań w kryształach (Roedder, 1984).

Fig. 12. Schematic diagram showing stages of healing microfracture (Roedder, 1984).



Ryc. 13. Podczas procesu „necking down” (od lewej do prawej) następuje dzielenie się wydłużonej inkluzji na mniejsze o kulistym kształcie (Roedder, 1984).

Fig. 13. During the process necking down continues (left to right), contraction bubbles form and then become larger as the void becomes more spherical (Roedder, 1984).

szczelin i przerw. Natomiast gdy dochodzi do odkształceń plastycznych może nastąpić zmiana kształtu obiektu, ale nie jego uszkodzenie (Płaszyńska, 1995).

Badane inkluzje są rezultatem odkształceń kruchych. Uformowały się one jako wtórne wrostki powstałe pod wpływem sił oddziaływujących na kryształ po jego wykrystalizowaniu.

Za wtórnym pochodzeniem inkluzji przemawia ich znaczna ilość oraz to, że układają się wzdłuż linii spękań.

Ze względu ilość inkluzji jaka występuje w kryształach, przyjmuje się, że są to inkluzje wtórne. Charakterystyczna cecha inkluzji wtórnych, to występowanie według schematu (linii) najczęściej linii pęknięcia.

Mikropęknięcia powstałe w kryształach mogą być wypełnione podczas procesu deformacji lub bezpośrednio po nim. Zatrzymanie cieczy odbywa się w czasie procesu osadzania lub osadzania (depozycji) z rozpuszczaniem. Kryształy mają tendencję podczas zablizniania, aby uzyskać najniższą energię swobodną, co często prowadzi do powtarzającego się rozpuszczania i zamykania spękań (Goldstein, 2003).

Inkluzje wtórne lokują się wzdłuż spękań. Sam proces „gojenia” się inkluzji następuje wieloetapowo i w zależności od etapu kształt inkluzji będzie inny (Ryc. 12). Proces ten nosi nazwę „necking down”. Polega on na dzieleniu się inkluzji o nieregularnym kształcie w obecności fazy płynnej na mniejsze, dążące do uzyskania kulistego kształtu (Ryc. 13). Jest to proces, który nie wymaga dostarczania nowych jonów z zewnątrz do roztworu. Wszystkie inkluzje które tak powstają są wtórne. Proces powstawania inkluzji odbywa się w niskiej temperaturze i zachodzi bardzo szybko - od kilku dni do kilku lat (Goldstein, Reynolds, 1994, Cyran 2008).

Proces „necking down” jest najbardziej efektywny w kryształach halitu i sylwinu (nawet przy niskiej temperaturze i ciśnieniu). Inkluzje formowane w procesie „necking down” niosą ze sobą bardzo dużo informacji na temat zjawisk tektonicznych i warunków (ciśnienie, temperatura, naprężenie), jakie panowały w złożu soli (Goldstein, 2003).

Ponadto w badanych próbkach występują wtórne inkluzje na granicy kryształów powstałe w wyniku domieszania się faz w czasie rekrystalizacji oraz wrostki innych minerałów w pustych szczelinach, które również zaliczamy do grupy inkluzji wtórnych.

PODSUMOWANIE

Po analizie obrazów mikroskopowych próbek soli potasowych z kopalni Stebnik, stwierdzono, iż wszystkie inkluzje mają tę samą genezę, lecz reprezentują różne stadium rozwoju (Ryc. 3A). Główną przyczyną powstawania spękań, w których tworzyły się inkluzje, było odkształcenie górotworu spowodowane kształtowaniem się Karpat i nasuwaniem mas skalnych na złoża soli. Samo powstawanie inkluzji jest procesem wieloetapowym (Ryc. 12,13). Często dochodziło do

odnowienia spękań, o czym świadczą różne generacje inkluzji, o innym kształcie i wypełnieniu (Ryc. 4,7,8). Analizując wypełnienie inkluzji można wywnioskować, iż nie dochodziło w złożu do gwałtownych transformacji, lecz był to proces niskotemperaturowy o spokojnym przebiegu na co wskazuje analiza przeobrażenia materii organicznej (Ryc. 8 A,B). Inkluzje zawierają solankę, która powstawała z rozpuszczania się pod wpływem nacisku mas górotworu na kryształy soli. Przy niepełnym rozpuszczeniu i ponownej rekrystalizacji inkluzje tworzą się na granicy takich faz. Inkluzje występują głównie w sylwinie i halicie (Ryc. 6). W pęcherzykach inkluzji krystalizowały minerały wtórne, najczęściej spotykany jest hematyt (Ryc. 7), do rzadszych zalicza się lazuryt (Ryc. 10), najprawdopodobniej zostały przetransportowane wraz z solanką do zbiornika z płyty wołyńsko-podolska gdzie występują w większym nagromadzeniu.

PODZIĘKOWANIA

Pragnę złożyć serdecznie podziękowania za inspirację, wyrozumiałość oraz pomoc przy realizacji tej pracy dr hab. inż. Krzysztofowi Bukowskiemu oraz dr inż. Tomaszowi Tobole za pomoc przy badaniach, analizie i konsultacje merytoryczne.

REFERENCJE

- CZAPOWSKI, G. BUKOWSKI, K. POBORSKA-MŁYNARSKA K., 2009. Miocene rock and potash salts of west ukraine. Field geological-mining seminar of the polish salt mining society. *Geologia (przegląd solny 2009)*, 35, 3: 479-490.
- DASHKO, M., 2001. Дещо з минулого стебника. - Drohobycz, *Pomiar*, 2001.
- FISCHER, H., 1969 resultate seiner microscopisch-mineralogischen studien. *Neues jahrbuch fuer mineralogie*, . 344-347.
- GOLDSTEIN, R.H. & REYNOLDS T.J., 1994. Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals: society for sedimentary. *Geology short course* 31:199.
- GOLDSTEIN, R.H., 2003: Petrographic analysis of fluid inclusions. In i. Samson, a. Anderson, & d. Marshall, eds. Fluid inclusions: analysis and interpretation. *Mineral. Assoc. Can., Short course* ser. 32: 9-53.
- HRYNIV, S.P., DOLISHNIY, B.V., KHMELEVSKA, O.V., POBE-REZHISKYY, A.V. & VOVNYUK, S.V., 2007. Evaporites of ukraine: a review. *Geological society*, special publications, 285: s. 309-334.
- KITYK, W.I., PETRYCHENKO, O.I., POLKUNOV, W.F., ROSKOTCH, Y.T., SLIVKO, E.P. & TASTCH, W. M., 1971. Putevoditel ekskursyi simpozyuma po problemie „galogenne formacji Ukrainy i sviazannye s nimi poleznye iskopayemye”. *Naukovaya dumka*, 63.
- KULYNIAC, D., 2002. Chemical plant in Lviv oblast poses danger to stebnyk region. *The Ukrainian weekly*, 14.07.2002
- MAPHILL The web's largest map gallery. <http://www.maphill.com/> (dostęp 1.06.2016).
- MATSKEV, L., 2008. Arkheolohichni pamiatky Lvova, (lvhi.01071. BK, ISBN: 966-7379-47-5.

- PLASZYŃSKA M., 1995. Świat minerałów i kamieni ozdobnych. *Mineralogia polonica*, vol 26 no 1. 79-86
- ROEDDER, E., 1979. Fluid inclusion evidence on the environments of sedimentary diagenesis - a review. *Septm special publication 26, symposium on determination of diagenetic paleotemperatures*, .89-107.
- ROEDDER, E., 1979. Application of a new raman microprobe spectrometer to nondestructive analysis of sulfate and other ions in individual phases in fluid inclusions in minerals. *Geochimica et cosmochimica acta*, 43: 1907-1915.
- ROEDDER, E., & BELKIN, H.E. 1979. Migration of fluid inclusions in waste isolation pilot plant site salt in thermal gradients material research society symposium g, scientific basis for nuclear waste management, *Cambridge*, nov. 26-30, abstracts volume, abstract j1-k, 2 pp.
- ROEDDER, E 1984. The fluids in salt. *American mineralogist*, 69, s. 413-439.
- STOHL, F. V. & SMITH, D. K. 1981. The crystal chemistry of the uranyl silicate minerals. *American mineralogist* 66, s. 615-625.
- TOBOLA, T. MARKIEWICZ, A., 2009. Wstępne wyniki badań inkluzji fluidalnych z najstarszej soli kamiennej Na1 w rejonie Głogowa (SW Polska). *Geologia* t. 35, z. 3: 349-371
- WINDAKIEWICZ, E., 1926-1930. Solnictwo. Sole kamienne, potasowe i solanki, ich własności, fizjografia, górnictwo i warzelnictwo, cz. I-IV. *Skład główny w Księgarni Jagiellońskiej*, Kraków.