

POZIOMY MINERALNE W SOLACH CECHSZTYŃSKICH WYSADU SOLNEGO KŁODAWA JAKO NARZĘDZIE KORELACJI LITOSTRATYGRAFICZNEJ

Mineral levels in Upper Permian (Zechstein) salts of the Kłodawa salt diapir as a tool for lithostratigraphic correlation

Jacek WACHOWIAK

*Polskie Stowarzyszenie Górnictwa Solnego; al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków;
e-mail: psgs@geol.agh.edu.pl*

Treść: W utworach ewaporatowych występuje wiele minerałów akcesorycznych, nierozpuszczalnych w wodzie, które można łatwo wydzielić poprzez rozpuszczenia tych osadów. Z próbek pobranych z soli kamiennych, potasowo-magnezowych i zubrów wysadu solnego Kłodawa wydzielono w efekcie hydroseparacji nierozpuszczalne w wodzie residuum, w którym stwierdzono obecność idiomorficznych monokryształów: anhydrytu, hydrotalkitu siarczanowego, magnezytu, dolomitu, kalcytu, boracytu, kongolitu, kwarcu, hematytu, pirytu, siarki, oraz mikrokrystaliczne skupienia szajbelyitu, talku, mik i chlorytów. Większość z tych minerałów występuje jednocześnie w różnych warstwach profilu. Nieliczne z nich wykazują bardzo wąski zakres koncentracji dotyczący wyłącznie określonej warstwy lub części pokładu, tworząc swego rodzaju poziomy mineralne. Należą do nich: kwarc i kalcyt z wrostkami bituminów, boracyt, szajbelyit, talk, hydrotalkit siarczanowy i kongolit. Na podstawie ich występowania wydzielono w kłodawskim wysadzie solnym pięć poziomów mineralnych. Mogą one być nowym narzędziem do identyfikacji oraz korelacji litostratygraficznej pokładów i warstw w cechsztyńskich złożach soli.

Słowa kluczowe: górny perm (cechsztyń), stratygrafia cechsztyny, skały solne, minerały solne, wysad solny Kłodawa

Abstract: Evaporate formations include a number of accessory minerals that are insoluble in water. They can be easily separated by dissolving sediments. The samples collected from rock, potassium-magnesium and zuber salts of the Kłodawa salt diapir were subjected to hydro-separation to obtain insoluble residuum in which the presence of idiomorphic monocrystals was found: anhydrite, sulphate hydrotalkite, magnesite, dolomite, calcite, boracite, kongolite, quartzite, hematite, pirite and sulphur, as well as microcrystalline concentrations of szajbelyite, talc, mica and chlorites. The majority of those minerals occur in various section layers at the same time. Few of them display a very narrow scope of concentration relating to exclusively specific layer or part of the stratum, creating specific mineral layers. They include: quartz and calcite with the ingrowths of bitumen, boracite, szajbelyite, talc, sulphate hydrotalkite and kongolite. Based on the occurrence of those minerals, five mineral levels were identified in the Kłodawa salt diapir. They can present a new tool for lithostratigraphic identification and correlation of strata and layers in Zechstein salt deposits.

Key words: Upper Permian (Zechstein), Zechstein stratigraphy, salt rocks, salt minerals, Kłodawa salt diapir

WSTĘP

Skomplikowana budowa wewnętrzna wysadowych struktur solnych często stwarza problem poprawnej korelacji litostratygraficznej skał z różnych odsłoneń w chodnikach kopalnianych oraz rdzeni z otworów wiertniczych. Główną metodą korelacji jest makroskopowe rozpoznanie litologiczne badanych skał oraz sekwencja stratygraficzna warstw w odsłonięciu (chodniku lub rdzeniu). Pomocne są tu tzw. warstwy przewodnie, charakterystyczne dla cechsztyńskiego zagłębia solnego, takie jak szary ił solny, anhydryt główny, anhydryt pegmatytowy.

Ponadto do klasyfikacji i korelacji wydzielen skał chlorkowych i silikoklastycznych w złożach soli coraz częściej jest stosowana metoda bromowa. Górnicy i geolodzy złożowi, zwłaszcza w kopalniach otworowych, poszukują kolejnych nowych metod pomocnych przy poznawaniu budowy geologicznej złoża. Takiego narzędzia może dostarczyć mineralogia, w szczególności zaś wiedza o pewnych prawidłowościach dotyczących struktur i tekstur przeobrażonych skał solnych (Pawlikowski 2008, 2009) oraz obecności minerałów nierozpuszczalnych w wodzie towarzyszących solom cechsztyńskim, które powstały w wyniku przeobrażeń minerałów pierwotnych. W niniejszym opracowaniu wykorzystano materiał badawczy (próbki skał) zebrany przez autora podczas przygotowywania pracy doktorskiej zrealizowanej w 1998 roku.

POBRANIE PRÓBEK I METODYKA BADAŃ

Próbki do badań pobrano w Kopalni Soli „Kłodawa” z wyrobisk kopalnianych na poziomie eksploatacyjnym 750 m. Linia opróbowania jest zaznaczona na mapie geologicznej poziomu 750 m (Fig. 1).

Opróbowaniu poddano skały łatwo rozpuszczalne w wodzie:

- sole kamienne,
- sole potasowo-magnezowe,
- zubry i sole ilaste.

Próbki pobierano metodą bruzdowo-punktową ze świeżo odsłoniętych i oczyszczonych ociosów. Opróbowanie poprzedzono profilowaniem wyrobisk oraz opisem makroskopowym badanych skał. W celu uzyskania odpowiedniej ilości części nierozpuszczalnych z soli czystych pobierano próbki o wadze 10 kg każda, z zubrów i soli ilastych po 2 kg.

Ogółem pobrano do badań 79 próbek o łącznej wadze 550 kg. Rodzaje opróbowanych skał, miejsce opróbowania oraz ilość pobranych próbek przedstawia tabela 1. Probki te były rozpuszczane w wodzie w celu wyseparowania nierozpuszczalnych domieszek mineralnych. Następnie otrzymany osad suszono, ważono oraz rozdzielono na sitach o średnicy oczek 0.05 mm i 1 mm w celu łatwiejszego wydzielenia poszczególnych faz mineralnych. Pozyskany materiał do badań był poddany obserwacjom makroskopowym pod lupą binokularną, przy powiększeniach od 25 do 100 razy, w celu wydzielenia monokrystalicznych faz mineralnych oraz badaniom pod mikroskopem polaryzacyjnym w świetle przechodzącym. Identyfikację wydzielonych minerałów przeprowadzono metodami dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni (IR) oraz mikroskopii elektronowej (SEM EDS).

Tabela (Table) 1

Zestawienie materiału pobranego do badań
List of materials collected for tests

Piętro <i>Level</i>	Typ skały <i>Rock Type</i>	Miejsca opróbowania <i>Sampling Location</i>	Liczba prób <i>Samples No</i>
PZ-4	Zuber czerwony / <i>Red Zuber</i>	Przecinka III, poziom 750 m	3
		Przekop transportowy GPT, poziom 750 m	12
	Sól różowa / <i>Youngest Halite</i>	Przecinka III, poziom 750 m	8
	Sól podścielająca / <i>Underlying Halite</i>	Przecinka III, poziom 750 m	2
PZ-3	Zuber brunatny / <i>Brown Zuber</i>	Przecinka III, poziom 750 m	15
	Sól różowa przykrywająca / <i>Covering Halite</i>	Przecinka III, poziom 750 m	1
	Młodsza sól kamienna górna / <i>Upper Younger Halite</i>	Przecinka III, poziom 750 m	8
	Młodsza sól potasowa / <i>Younger Potash</i>	Przekop transportowy GPT 2a, poziom 750 m	4
	Młodsza sól kamienna dolna / <i>Lower Younger Halit</i>	Przekop transportowy GPT 2a, poziom 750 m	6
PZ-2	Starsza sól potasowa / <i>Oldest Potash</i>	Przekop transportowy GPT 2a, poziom 750 m	2
	Warstwy przejściowe / <i>Transitional Beds</i>	Przekop transportowy GPT 2a, poziom 750 m	2
	Starsza sól kamienna / <i>Older Halite</i>	Przekop transportowy w linii KS 21, 750 m	10
		Rejon szybika S poziom 750 m	6

WYNIKI BADAŃ

Ogólna charakterystyka badanych warstw geologicznych

Starsza sól kamienna

W wysadzie kłodawskim tworzy ona około 250-metrowy kompleks czystych soli kamiennych zalegających przy północno-wschodniej granicy wysadu oraz w jego południowej części (Fig. 1, 2). Przeważnie jest to sól biała lub białoszara, przewarstwiana kilkumilimetrycznymi laminami anhydrytu. Ma teksturę bezładną lub kierunkową, strukturę w większości średnio- i gruboblastyczną. Głównym minerałem jest halit. W podrzędnych ilościach, zwłaszcza w stropie pokładu, występują sylwin anhydryt i polihalit. Zawartość minerałów nierozpuszczalnych w wodzie waha się w niej od kilku procent w warstwach spągowych (maks. 5.1%) do dziesiątych części procenta w stropie pokładu (min. 0.55%). Średnia zawartość dla całego kompleksu wynosi 1.98%. Dominującym minerałem nierozpuszczalnego w wodzie residuum jest **anhidryt** stanowiący często ponad 99% osadu. Ponadto w akcesorycznych ilościach stwierdzono **kwarc**, **kalcyt**, **dolomit**, **magnezyt**, **siarkę** i **piryt**.

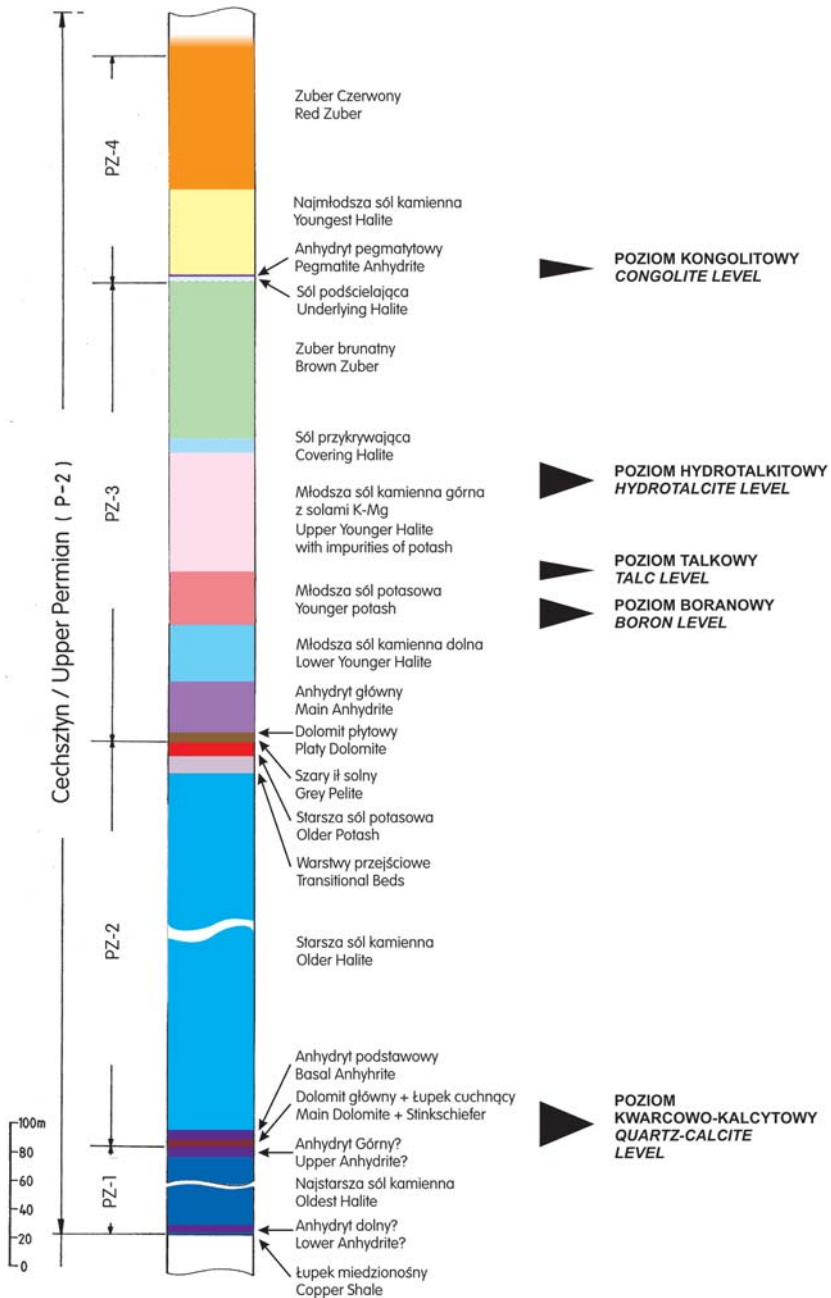


Fig. 2. Profil stratygraficzny cechsztyńskiej formacji solnej w wysadzie solnym Kłodawa (według Charysza 1973, Garlickiego & Szybista 1991, zmodyfikowany przez autora)

Fig. 2. Stratigraphic section of the Upper Permian (Zechstein) deposit in the Kłodawa salt diapir (after Charysz 1973, Garlicki & Szybist 1991, modified by the author)

Warstwy przejściowe

Zalegają w części stropowej PZ-2 (Fig. 1, 2). Miąższość wydzielenia wynosi około 12 m. Na świeżym przełamie skała ma barwę białoszarą, miejscami z odcieniem żółto-pomarańczowym. Drobnowarstwowaną teksturę tworzą kilkucentymetrowe warstwy soli kamiennej przeplatane warstewkami kizerytu, anhydrytu i sylwinu oraz ciemnoszarymi smużkami substancji ilastej. Struktura skały jest granoblastyczna o wielkości blastów od kilku do kilkunastu milimetrów. Głównym minerałem jest w niej halit; w podrzędnych ilościach występują kizeryt, sylwin, anhydryt i polihalit. Zawartość części nierozpuszczalnych w wodzie wynosi tu od 1.97% w spągu warstwy do 4.41% w części stropowej. W składzie mineralnym dominuje **anhydryt**. W śladowych ilościach występują: **kwarc**, **magnezyt**, **kalcyt**, **piryt** oraz minerały ilaste: **chloryty** i **miki**.

Starsza sól potasowa (sól twarda)

Tworzy w stropie piętra PZ-2 (Fig. 1, 2) pokład o miąższości 8–12 metrów, zbudowany z naprzemianległych warstewek halitu, kizerytu, sylwinu, anhydrytu i polihalitu. Ponadto stwierdzono obecność langbeinitu, bischofitu, kainitu (Hanczke 1969), glauberytu (Fijał & Stańczyk 1970) i celestynu (Fijał 1973). Warstewki mają grubość od kilku do kilkudziesięciu milimetrów; przeplatając się ze sobą, tworzą teksturę warstewkową. Struktura skały jest masywna, drobno- i średnioblastyczna w warstwach siarczanowo-chlorkowych oraz gruboblastyczna w skałach chlorkowych. Minerały nierozpuszczalne w wodzie stanowią w tej soli 8.6% wag. Wśród nich rozpoznano **anhydryt**, **kwarc**, **węglany (kalcyt, magnezyt)** i **minerały ilaste (chloryty)**.

Młodsza sól kamienna dolna (sól liniowana)

Występuje w dolnej części cyklotemu PZ-3 ponad anhydrytem głównym. Tworzy pokład o miąższości około 40–60 metrów (Fig. 1, 2). Makroskopowo jest to sól biała, miejscami z odcieniem pomarańczowym, laminowana kilkumilimetryowymi warstewkami anhydrytu. W części stropowej pokładu laminy anhydrytowe są zastępowane przez warstewki karnalito-kizerytowe. W niektórych partiach pokład jest poprzecinany żyłami epigenetycznego, białego i czerwonego karnalitu oraz białego sylwinu z niebieskim halitem. Głównym minerałem skałotwórczym soli liniowanej jest halit. Pobocznie, głównie w żyłach epigenetycznych, występują sylwin, karnalit i polihalit. Zawartość minerałów nierozpuszczalnych w wodzie waha się od 1.7% w spągu pokładu do 0.3% w stropie. Minerały nierozpuszczalne w wodzie gromadzą się głównie we frakcji 0.05–1.0 mm. Dominuje tu **anhydryt**, którego średnia zawartość wynosi 98.1%. Pozostałą część stanowią **boracyt**, **kwarc** i **magnezyt** oraz w **śladowych ilościach kalcyt i dolomit**.

Młodsza sól potasowa

Zalega w środkowej i północnej części wysadu (Fig. 1, 2). W górnych partiach tej struktury (450–750 m p.p.t.) tworzy to około 35-metrowy pokład soli potasowo-magnezowych zbudowany z warstw karnalitowca kizerytowego i soli kamiennej. Skała jest drobno- lub średnioblastyczna o barwie biało-różowej. Tekstura skały jest zazwyczaj bezładna, niekiedy przyjmuje formę kierunkową. Głównymi składnikami są halit, karnalit i kizeryt.

Obecne są wtrącenia anhydrytu. Ponadto stwierdzono występowanie akcesorycznych ilości boracytu, ascharytu, langbeinitu, kainitu (Hanczke 1969, Fijał 1970, 1973). Zawartość minerałów nierozpuszczalnych w wodzie waha się w tych solach od 0.2% do 1.1%.

Większość nierozpuszczalnego w wodzie residuum koncentruje się we frakcji 0.05–1.0 mm – średnio około 72%. W spągowej warstwie karnalitowca kizerytowego wzrasta udział frakcji najdrobniejszej <0.05 mm do 32.8%, spowodowany dużą zawartością mikrokrystalicznego szajbelytu (ascharytu).

W większości badanych warstw karnalitowca kizerytowego głównym minerałem nierozpuszczalnego w wodzie residuum jest **anhydryt**. W spągu warstwy przeważają borany: **boracyt i szajbelyt**. Ponadto stwierdzono nieznaczące ilości **kwarcu i węglanów**.

Młodsza stropowa sól kamienna (Fig. 1, 2)

W udostępnionych partiach kłodawskiego wysadu solnego tworzy około 80–90-metrowy kompleks skał chlorkowych uboższych w potas i magnez, bardzo zróżnicowanych petrograficznie. Dolną część kompleksu o miąższości około 20 metrów tworzą sole kamienne białoszare o odcieniu pomarańczowym, przeławiczone laminami kizerytowo-karnalitowymi. Ta partia złoża jest zaburzona tektonicznie, co przejawia się pofałdowanymi, rozerwanymi i zdyslokowanymi warstwami halitowo-karnalitowo-kizerytowymi. Ku stropowi warstewki karnalitowo-kizerytowe zanikają, pozostają jedynie wtrącenia i gniazda czerwonego karnalitu, a sól nabiera barwy pomarańczowoszarej. Część górna o miąższości 60–70 metrów, nazywana solą pasiastą lub smużystą, jest zbudowana z naprzemianległych warstw soli kamiennych czystych, jasnopomarańczowych z wtrąceniami czerwonego karnalitu i soli kamiennych szaroróżowobrunatnych z dużą zawartością siarczanów: anhydrytu i hydrotalkitu siarczanowego (Wachowiak 1998) oraz niewielkiej domieszki minerałów ilastych. Skały solne mają strukturę średnio- lub gruboblastyczną, teksturę bezładną lub warstewkową.

Zawartości części nierozpuszczalnych w wodzie w solach kamiennych z warstwami potasowo-magnezowymi wynoszą od 0.4% do 1.2%. W solach siarczanowo-ilastych waha się od 1.7% do 12.3%. Nierozpuszczalne w wodzie residuum składa się z **anhydrytu, hydrotalkitu siarczanowego, talku, kwarcu, węglanów, minerałów ilastych** oraz śladowych ilości **hematytu** (czerwone heksagonalne blaszki).

Sól różowa przykrywająca

Występuje w formie około 12-metrowej warstwy, zalegającej w stropie serii potasonośnej (Fig. 1, 2). Jest to sól blad różowa, średnioblastyczna o wielkości blastów od kilku do kilkunastu milimetrów. Charakteryzuje się znaczną czystością rzędu 97–99% zawartości NaCl. Wśród minerałów nierozpuszczalnych w wodzie dominuje **anhydryt**. Występuje w formie mikrokrystalicznych agregatów oraz w postaci idiomorficznych, często pokruszonych kryształów. Ponadto napotkano znikome ilości **węglanów i kwarcu**.

Zuber brunatny

Składa się z zespołu utworów solno-ilasto-węglanowych o miąższości około 110 metrów. W złożu kłodawskim zuber brunatny występuje w środkowej i południowej części wysadu, wypełniając synkliny między antyklinami soli starszych i najstarszych (Werner *et al.* 1960) (Fig. 1, 2). W większości warstw zubrowych główną masę skały stanowi halit, któremu

towarzyszą minerały ilaste i węglany. Powyższe składniki są często dobrze ze sobą wymieszane o podobnej wielkości skupień 1–5-milimetrych, tworząc tzw. zuber właściwy lub typowy. W niektórych partiach ich rozmieszczenie jest nierównomierne. Minerały ilasto-węglanowe tworzą cienkie, kilkucentymetrowe laminy lub grube warstwy o miąższości do kilku metrów. Iłowce mają barwę ciemnoszarą, skały węglanowo-ilaste popielatoszarą, zaś halit jest biały, pomarańczowy lub różowobrazowy. Wymieszanie tych składników nadaje skale barwę szarobrunatną z różnymi odcieniami. Udział minerałów nierozpuszczalnych w wodzie w badanych warstwach kompleksu zuba brunatnego waha się od 6.6% w solach ilastych do około 50% w brekcjach ilasto-solnych. Maksymalną zawartość – 81.0 % wag., stwierdzono w przeroście ilastym. W nierozpuszczalnym w wodzie residuum stwierdzono: **anhdyryt, magnezyt, kwarc, kalcyt, dolomit, piryt** oraz minerały ilaste – **chloryty i hydromiki**.

Sól podścielająca

Rozpoczyna sedymentację ewaporatów piętra PZ-4 (Fig. 1, 2). W wysadzie kłodawskim tworzy około 3-metrową warstwę soli kamiennej bladopomarańczowej z domieszkami anhydrytu i minerałów ilastych nadających skale szary odcień. Zawartości części nierozpuszczalnych w dwóch pobranych próbkach wynoszą: 3.9% w części spągowej i 6.6% w części stropowej warstwy. W materiale nierozpuszczalnym w wodzie dominuje **anhdyryt** monokrystaliczny, któremu towarzyszą nieznaczne ilości dobrze wykształconych, autigenicznych kryształów **kwarcu, kalcytu, dolomitu i pirytu** (2–8 ziaren na 1000 zliczonych we frakcji 0.6–0.1 mm).

Najmłodsza sól kamienna (sól różowa) (Fig. 1, 2)

Jest reprezentowana w Kłodawie przez około 70-metrowy pokład soli kamiennej o dużej czystości (98,5–99% NaCl), przedzielony w części spągowej ok. 15-metrowym kompleksem solnym z laminami anhydrytowymi grubości od kilku do kilkunastu centymetrów a w części stropowej około 2–3-metrowym przerostem soli ilastej. Sól ma barwę bladopomarańczową, jasnoróżową, a w sąsiedztwie lamin anhydrytowych intensywnie różową, posiada strukturę granoblastyczną o wielkości ziaren od 3 mm do 10 mm. Przeważa tekstura masywna, bezładna, rzadziej falistolaminowana. Średnia zawartość części nierozpuszczalnych w tym pokładzie wynosi 1,23%, Dominującym minerałem we wszystkich frakcjach jest **anhdyryt**. W śladowych ilościach występuje **kwarc, kalcyt, hematyt** oraz **kongolit** – po raz pierwszy stwierdzony w solach cechsztyńskich w Polsce. W materiale pochodzącym z przerostu soli ilastej koncentruje się niewielka ilość minerałów ilastych – **chlorytu i hydromik**.

Zuber czerwony (Fig. 1, 2)

Tworzy w wysadzie kłodawskim około 100-metrowy kompleks skał ilowo-solnych, zabarwionych tlenkami i wodorotlenkami żelaza na kolor brunatnoczerwony, przewarstwiany ławicami skał ilastych i czystych soli kamiennych. Głównymi minerałami skałotwórczymi są: halit i minerały ilaste. W mniejszych ilościach występują węglany i siarczany. Zuber czerwony wykazuje dużą zmienność litologiczną, co odzwierciedla się zróżnicowaniem zawartości części nierozpuszczalnych w wodzie, od 1.4% w warstwach czystej soli kamiennej, kilkunastu procent w zubarach właściwych, do kilkudziesięciu procent w prze-

rostach ilastych (próbki Zh/13 – 53.2%; Zh/1 – 95.4%). W nierozpuszczalnym w wodzie residuum występują: **anhydryt, kwarc, magnezyt, dolomit, kalcyt, piryt, hematyt, chloryty i hydromiki**.

W sumie, w wyniku przeprowadzonych badań części nierozpuszczalnych w wodzie wydzielonych z wyżej scharakteryzowanych skał wysadu solnego Kłodawa stwierdzono występowanie następujących minerałów:

- siarczany: anhydryt, gips, hydrotalkit siarczanowy;
- węglany: magnezyt, dolomit, kalcyt;
- borany: boracyt, szajbelyt, kongolit;
- minerały ilaste: chloryty, hydromiki, talk;
- tlenki: kwarc, hematyt;
- siarczki: piryt;
- pierwiastki rodzime: siarka.

Większość z tych minerałów występuje jednocześnie w różnych typach skał, w różnych miejscach profilu cechsztyńskiego i w różnych ilościach. Kilka minerałów z tej grupy wykazuje jednak bardzo wąski zakres występowania, ograniczony do konkretnej partii złoża, konkretnej warstwy, a niektóre występują wyłącznie w ściśle określonej części warstwy lub pokładu, tworząc charakterystyczne poziomy mineralne. Należą do nich: **kwarc i kalcyt z wrostkami substancji bitumicznych, boracyt, szajbelyt, talk, hydrotalkit siarczanowy i kongolit**.

Charakterystyka poziomów mineralnych

Na podstawie szczegółowych obserwacji makroskopowych, mikroskopowych oraz analiz rozmieszczenia wymienionych minerałów w badanych warstwach soli i zubrów w złożu kłodawskim wyznaczono **pięć charakterystycznych poziomów mineralnych** (Fig. 2):

- 1) kwarcowo-kalcytowy, bitumiczny – w spągu soli starszych;
- 2) boranowy – w solach młodszych, w stropie soli liniowanej i spągu pokładu karnalitowca kizerytowego;
- 3) talkowy – w solach młodszych, na granicy pokładu karnalitowca kizerytowego i młodszej stropowej soli kamiennej;
- 4) hydrotalkitowy – w solach młodszych, w stropie zespołu potasonośnego (tzn. w stropie młodszej stropowej soli kamiennej);
- 5) kongolitowy – w solach najmłodszych, w spągu pokładu najmłodszej soli kamiennej.

Poziom kwarcowo-kalcytowy

Wyznaczono na podstawie obecności idiomorficznych kryształów kwarcu i kalcytu z wrostkami bituminów, które występują wyłącznie w spągowych warstwach starszej soli kamiennej przy kontakcie z łupkiem cuchnącym na przestrzeni ok. 10–15 m od spągu warstwy.

Kwarc [SiO₂]. Jest wykształcony w formie krótkich słupów heksagonalnych obustronnie zakończonych piramidą z romboedrami i trapezodrami. Kryształy są lekko przydymione, z czarnymi wrostkami substancji bitumicznej (Fig. 3). Ich zawartość w trzech spągowych próbkach dochodzi do 1% udziału w częściach nierozpuszczalnych. Zasadniczą cechą wyróżniającą te kryształy spośród kwarców z pozostałej części profilu jest ich ciemna barwa,

wrostki bituminów i wyjątkowo duże rozmiary. Przeciętna długość kryształów wynosi 0.75 mm, zaś grubość 0.39 mm, podczas gdy wartości te dla kryształów kwarcu z pozostałej części profilu soli starszych wynoszą odpowiednio 0.34 mm i 0.16 mm. Badania spektrofotometryczne w podczerwieni wykazują obecność pasm charakterystycznych dla kwarcu (Moenke 1962): silne pasmo absorpcji przy 1088 cm^{-1} , charakterystyczny dublet 798 cm^{-1} i 782 cm^{-1} oraz wyraźne pasma przy 515 cm^{-1} i 464 cm^{-1} (Fig. 4). Badania rentgenograficzne wykazały zgodność wartości d_{hkl} odległości płaszczyzn sieciowych kwarcu z Kłodawy z danymi wzorcowymi z katalogu X-Rayan (Tab. 2).



Fig. 3. Bipiramidalne, idiomorficzne kryształy kwarcu z wrostkami bituminów. Starsza sól kamienna, piętro Z-2

Fig. 3. Bipyramidal, idiomorphic quartz crystals, with bitumen ingrowths. Older Halite, PZ-2

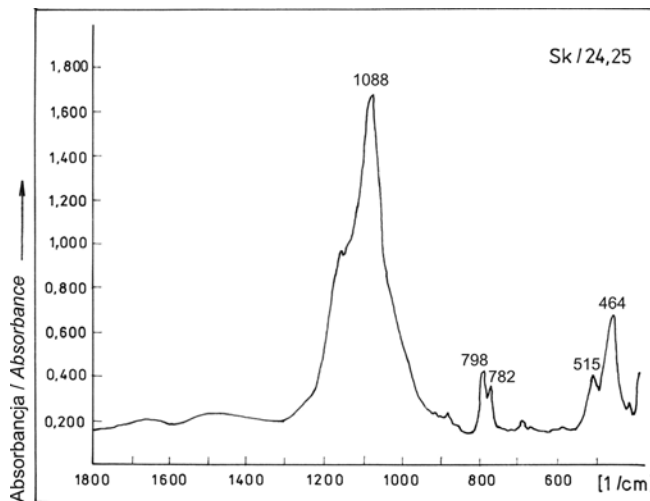


Fig. 4. Widmo absorpcyjne w podczerwieni kwarcu z wrostkami bituminów. Starsza sól kamienna, piętro Z-2

Fig. 4. IR absorption spectrum of quartz, with bitumen ingrowths. Older Halite, PZ-2

Tabela 2

Odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} kwarcu
Interplanar distances d_{hkl} in quartz

Kwarc z Kłodawy <i>Quartz from Kłodawa</i>	Dane wzorcowe kwarcu z programu X-Rayan <i>Quartz data from X-Rayan program</i>			
	d_{hkl} [Å]	I (intens.)	d_{hkl} [Å]	I (intens.)
	4.27	40	4.25	22
	3.35	100	3.34	100
	2.46	10	2.46	8
	2.27	8	2.28	8
	2.22	4	2.24	4
	2.13	8	2.13	6
	1.99	4	1.98	4
	1.80	15	1.82	14
	–	–	1.54	9

Kalcyt [CaCO₃]. Występuje w formie polikrystalicznych agregatów zbudowanych z dobrze wykształconych kryształów o pokroju jednostronnie lub dwustronnie zakończonych skalenoedrów (Fig. 5). Agregaty te, podobnie jak wcześniej opisywane kwarcy, są przezroczyste, lekko przydymione, z czarnymi wrostkami substancji bitumicznych. Średnia wielkość zrostów zazwyczaj nie przekracza 1 mm, chociaż niektóre osobniki osiągają wielkość 1.5 mm. Jest to jedyne miejsce występowania kalcytu w takiej formie. Tego typu kryształów nie stwierdzono w czasie szczegółowych badań w innych partiach starszej soli kamiennej ani w pozostałej części profilu, chociaż inne formy wykształcenia kalcytu w badanych utworach są dość powszechne. Widmo absorpcyjne w podczerwieni wybranych kryształów jest typowe dla kalcytu (Moenke 1962) (Fig. 6).



Fig. 5. Zrosty kryształów kalcytu o pokroju skalenoedrów z wrostkami bituminów. Starsza sól kamienna, piętro Z-2

Fig. 5. Calcite crystal adhesions, with scalenoeder out line and bitumen ingrowths. Older Halite, PZ-2

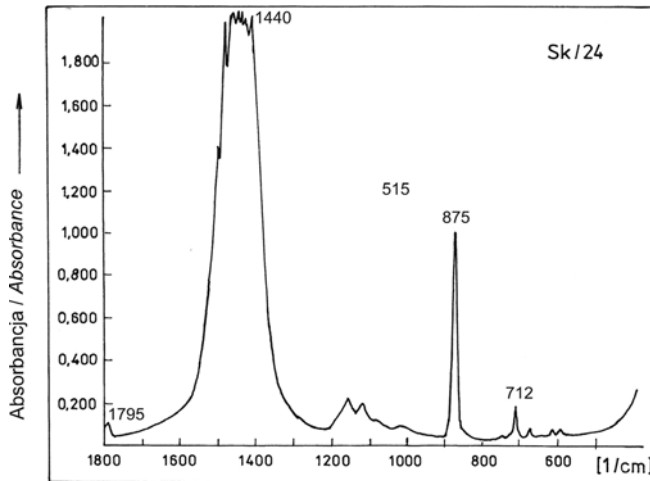


Fig. 6. Widmo absorpcyjne w podczerwieni kalcytu z wrostkami bituminów. Starsza sól kamienna, piętro Z-2

Fig. 6. IR absorption spectrum of calcite, with bitumen ingrowths. Older Halite, PZ-2

Widoczny jest słaby refleks przy 1795 cm^{-1} , szerokie pasmo przy 1440 cm^{-1} pochodzące od drgań anionu węglanowego CO_3 oraz pasma 875 cm^{-1} i 712 cm^{-1} diagnostyczne dla kalcytu. Odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} charakterystyczne dla kalcytu ze złoża kłodawskiego zestawiono w tabeli 3.

Tabela (Table) 3

Odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} kalcytu

Interplanar distances d_{hkl} in calcite

Kalcyt z Kłodawy <i>Calcite from Kłodawa</i>	Dane wzorcowe kalcytu z programu X-Rayan <i>Calcite data from X-Rayan program</i>		
d_{hkl} [Å]	I (intens.)	d_{hkl} [Å]	I (intens.)
3.88	10	3.86	12
3.03	100	3.04	100
2.51	14	2.50	14
2.29	20	2.29	18
2.12	15	2.10	18
1.90	15	1.91	17
1.89	8	1.88	17

W litej skale solnej kryształy kwarcu i kalcytu są nierozpoznawalne ze względu na małe rozmiary, niewielką zawartość i duże rozproszenie. W nierozpuszczalnym residuum wyróżniają się ciemnym zabarwieniem na tle białych ziaren anhydrytu. Gołym okiem morfologia kryształów jest nierozpoznawalna. Pod lupą binokularną przy powiększeniu

powyżej 25× dobrze widoczne są cechy morfologiczne oraz wrostki bitumiczne. Idiomorficzne kryształy kwarcu i kalcytu z wrostkami bituminów występują wyłącznie w południowej części kłodawskiego wysadu solnego (w rejonie szybiku południowego), a więc w rejonie wypiętrzania się antykliny południowo-zachodniej, której jądro tworzą sole starsze i najstarsze. Jest to jedyne ich miejsce występowania w kłodawskim cechsztynie.

W potężnym około 250-metrowym kompleksie starszych soli kamiennych wypiętrzonych, zdyslokowanych tektonicznie, przełaadowanych i wymieszanych z solami młodszymi oraz najstarszymi wyżej opisany poziom kwarcowo-kalcytowy z bituminami jest jednoznacznym wyznacznikiem spągowych partii tego kompleksu. Szczególną wartość poznawczą może mieć przy interpretacji rdzeni wiertniczych przecinających sole starsze, w których typowe warstwy rozpoznawcze spągu piętra PZ-2 – łupek cuchnący i anhydryt podstawowy występują przeważnie fragmentarycznie lub są całkowicie „wytarte”. Jak wiadomo z ługowniczo-magazynowego doświadczenia, kompleks soli starszych, wymieszany często w sposób makroskopowo nierozróżnialny z solami najstarszymi, stanowi najbezpieczniejsze medium do posadawiania komór magazynowych. Określenie zatem orientacji sedymentacyjnej czy stratygraficznej stromo zalegających pokładów jest cenną wskazówką podczas tworzenia przestrzennego obrazu złoża.

Poziom boranowy

Został wydzielony w piętrze soli młodszych (PZ-3) na granicy młodszej spągowej soli kamiennej (soli liniowanej) i młodszej soli potasowej (Fig. 2). W tym poziomie charakterystyczną cechą diagnostyczną jest współwystępowanie dwóch boranów: boracytu i szajbelytu.

Boracyt $Mg_3[B_7O_{13}/Cl]$. Występuje w stropie soli liniowanej, na przestrzeni około 10 m od granicy z solami potasowymi młodszymi w laminach karnalitowca kizerytowego oraz w spągowej partii młodszych soli potasowych w warstwach karnalitowca kizerytowego. Boracyt występuje w formie pojedynczych, idiomorficznych kryształów, rozproszonych bezładnie w masie skały. Wielkość kryształów dochodzi do 1.8 mm, jednak największa ilość tego minerału koncentruje się we frakcji 0.05–0.1 mm, gdzie ma do 60% udziału w częściach nierozpuszczalnych w wodzie. We frakcji 0.1–0.6 mm zawartość ta dochodzi do 18%, a we frakcji 0.6–2.0 mm do 5.8% nierozpuszczalnego w wodzie residuum. Kryształów większych od 2 mm nie stwierdzono. W litej skale karnalitowo-kizerytowej boracyt jest nierozpoznawalny ze względu na małe rozmiary, niską zawartość i duże rozproszenie. W nierozpuszczalnym w wodzie residuum makroskopowo nierozpoznawalny. Pod lupą binokularną przy powiększeniach powyżej 25× dobrze widoczny regularny pokrój kryształów. Łatwo odróżnialny od słupkowych i kostkowych monokryształów anhydrytu.

Idiomorficzne kryształy boracytu występujące w złożu kłodawskim stanowią polimorficzną, niskotemperaturową odmianę α po wysokotemperaturowym β -boracycie (Bolewski & Manecki 1993). Jako takie posiadają zewnętrzny pokrój pseudoregularny, najczęściej dwunastościanu (Fig. 7). Kryształy są bezbarwne, przezroczyste, o połysku szklistym. Wśród kilku tysięcy osobników tego minerału nie stwierdzono form sześciennych ani sześciianów ze ściętymi narożami przez czworościan, jakie znaleziono np. w inowrocławskim wysadzie

solnym (Cybulski, 1974). W widmie spektroskopowym w podczerwieni α -boracytu stanowiącego paramorfozę po β -boracycie z Kłodawy (Fig. 8) wyraźnie zaznaczają się pasma absorpcyjne pochodzące od drgań jonu BO_3^{3-} : 1410 cm^{-1} i 1360 cm^{-1} , słabe pasma przy 932 cm^{-1} i 915 cm^{-1} oraz mocniejsze przy 700 cm^{-1} i 680 cm^{-1} . Drgania jonu BO_4^{5-} dają pasma: 1160 cm^{-1} i 995 cm^{-1} oraz dość intensywne przy 624 cm^{-1} . W tabeli 4 zestawiono wartości d_{hkl} odległości międzypłaszczyznowych charakterystycznych dla boracytu.



Fig. 7. Idiomorficzne kryształy boracytu o pokroju pseudoregularnym (paramorfozy α po β). Młodsza sól potasowa, piętro Z-3

Fig. 7. Idiomorphic boracite crystals, with pseudo-regular exterior (paramorphoses α after β). Younger Potash, PZ-3

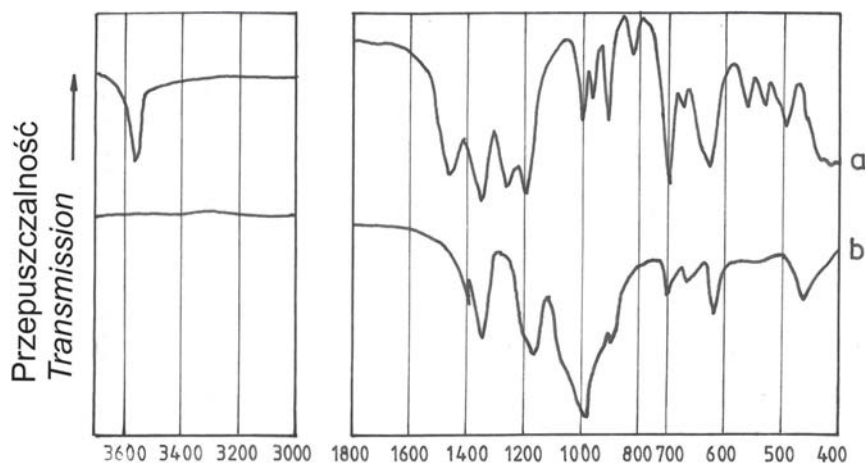


Fig. 8. Widmo absorpcyjne w podczerwieni szaibelyitu (a) i boracytu (b). Młodsza sól potasowa, piętro Z-3

Fig. 8. IR absorption spectrum of szaibelyite (a) and boracite (b). Younger Potash, PZ-3

Tabela (Table) 4

Odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} boracytu i szajbelyitu
Interplanar distances d_{hkl} in boracite and szaibelyite

Boracyt / <i>Boracite</i> Kłodawa	Szajbelyit / <i>Szaibelyite</i> Kłodawa		
d_{hkl} [Å]	I (intens.)	d_{hkl} [Å]	I (intens.)
3.51	25	6.23	100
3.04	70	5.17	60
2.72	50	3.89	40
2.48	20	3.26	60
2.14	40	2.99	80
2.05	100	2.65	100
1.83	30	2.54	100
1.76	45	2.42	80
1.68	15	2.31	100
1.47	25	2.20	80
1.35	40	2.08	80
1.23	50	1.99	80

Szajbelyit (ascharyt) $Mg_2[B_2O_4OH]OH$. Współwystępuje z boracytem. Największe nagromadzenie tego minerału stwierdzono w spągowej części pokładu karnalitowca kizerytowego na przestrzeni około 10 m od spągu. Tworzy mikrokrystaliczne skupienia rozproszone w masie solnej. Wielkość pojedynczych kryształów waha się od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów. W suchym nierozpuszczalnym w wodzie residuum ma postać różowobiałego pylastego osadu, ale pojedyncze kryształy obserwowane przy dużych powiększeniach są bezbarwne.

Szajbelyit, wcześniej noszący nazwę „ascharyt” (Hodenberg & Kühn 1972), krystalizuje w układzie jednoskośnym ($C_{2h}^5 - P2/c$), jest minerałem dwuosiowym, optycznie ujemnym. Kryształy obserwowane pod mikroskopem elektronowym wykazują pokrój słupkowy, wykształcone są w formie igiełek o zróżnicowanej długości i grubości (Fijał 1973) (Fig. 9). W obrazie widma spektroskopowego w podczerwieni (Fig. 8) pasma absorpcyjne szajbelyitu są zgodne z pasmami wzorcowymi (Moenke 1962). Drgania grup hydroksylowych (OH) dają ostre pasmo przy 3570 cm^{-1} , drgania anionu BO_3^{3-} dają wyraźne pasma przy 1365 cm^{-1} , 1250 cm^{-1} , 950 cm^{-1} , 915 cm^{-1} i 695 cm^{-1} . Inne ugrupowania tworzą pasma: 1200 cm^{-1} , 825 cm^{-1} , 625 cm^{-1} , 585 cm^{-1} , 540 cm^{-1} , 498 cm^{-1} .

W tabeli 4 przedstawiono odległości międzypłaszczyznowe, charakterystyczne dla szajbelyitu. Jak wynika z zestawionych danych, szajbelyit wykazuje silne refleksy od płaszczyzn sieciowych aż do 1.99 Å . Głównymi identyfikacyjnymi refleksami są: 6.23 Å (100); 2.65 Å (100); 2.54 Å (100); 2.31 Å (100). W przypadku boracytu można łatwo wydzielić frakcję monomineralną do analizy rentgenograficznej. Natomiast w „proszku” szajbelyitowym wydzielonym z karnalitowca kizerytowego trafiają się we frakcji najdrobniejszej nieznaczące domieszki mikrokrystalicznego boracytu i magnezytu, które dają dodatkowe refleksy, co należy brać pod uwagę przy interpretacji widm.



Fig. 9. Obraz elektrony krysztalów szajbelytu (a) i boracytu (b). Powiększenie 9000× (Fijał 1973)

Fig. 9. Electronic image of szajbelyite (a) and boracite (b) crystals. Magnification: 9000× (Fijał 1973)

Boracyt i szajbelyt nie tylko określają spąg soli potasowych młodszych, ale są też minerałami odróżniającymi tę jednostkę od soli potasowych starszych, w których boranów nie stwierdzono.

Poziom talkowy

Wyznaczono na podstawie obecności talku w solach cechsztyńskich.

Talk $Mg_3[(OH)_2Si_4O_{10}]$. Został stwierdzony przez autora po raz pierwszy w polskim cechszynie solonośnym (Wachowiak 1998), w stropie soli potasowych młodszych na przestrzeni około 15 m (Fig. 2). W partii tej występują naprzemianległe warstwy karnalitowca kizerytowego i soli kamiennej, inkrustowanej czerwonym karnalitem silnie zdeformowane tektonicznie. Warstwy solne są pofałdowane i sfragmentaryzowane.

W skale naturalnej talk jest nierozpoznawalny makroskopowo ze względu na niewielką zawartość, duże rozproszenie i mikrokrystaliczną strukturę. W nierozpuszczalnym w wodzie suchym residuum tworzy mikrokrystaliczny białoszary osad o połysku jedwabistym, który przy rozcieraniu w palcach sprawia wrażenie „tłustego”. Jego zawartość w osadzie pozostałym po rozpuszczeniu soli wynosi od kilku do kilkunastu procent.

Talk krystalizuje w układzie jednoskośnym, jest minerałem dwuosiowym, optycznie ujemnym. Przy dużych powiększeniach widoczny jest tabliczkowy pokrój krysztalów. W płycie cienkiej jest bezbarwny. Wykazuje łupliwość doskonałą według (001). W obrazie widma absorpcyjnego w podczerwieni (Fig. 10) wyraźnie zaznacza się pasmo 3670 cm^{-1} pochodzące od drgań grupy hydroksylowej $(OH)^-$, głębokie pasmo krzemianowe przy 1020 cm^{-1} i 1050 cm^{-1} i charakterystyczny ostry refleks przy 674 cm^{-1} . W bliskiej podczerwieni zaznaczają się pasma: 537 cm^{-1} , 466 cm^{-1} i 457 cm^{-1} również charakterystyczne dla talku (Moenke 1962).

Tabela (Table) 5

Odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} talku
Interplanar distances d_{hkl} in talc

Talk z Kłodawy <i>Talc from Kłodawa</i>	Talk /Talc (Perdikatsis & Burzlaff 1981)		
d_{hkl} [Å]	I (intens.)	d_{hkl} [Å]	I (intens.)
9.37	80	9.31	100
4.70	20	4.67	20
4.57	40	4.55	60
3.12	60	3.12	90
2.59	20	2.59	20
2.48	30	2.48	30
1.50	30	1.52	30

Obecność talku w kłodawskim wysadzie solnym jest ściśle związana ze strefą deformacji tektonicznych, występującą w stropowej części młodszej soli potasowej. W innych warstwach tego minerału nie stwierdzono. Leonhardt & Berdesiński (1952) zaliczają talk do minerałów hemisalinarnych i upatrują jego genezy w drodze przebudowy minerałów ilastych w obecności roztworów zasobnych w magnez. Krystalizacja talku w strefie zaburzeń tektonicznych jest zapewne związana z oddziaływaniem krążących roztworów solankowych zasobnych w magnez na minerały ilaste asymilowane z warstw nadległych (sole pasiaste, zuber brunatny).

Poziom hydrotalkitowy

Został określony na podstawie występowania hydrotalkitu siarczanowego, minerału po raz pierwszy stwierdzonego i opisanego przez autora w solach cechsztyńskich w Polsce (Wachowiak 1998).

Hydrotalkit siarczanowy $[Mg_4Al_2(OH)_m][(SO_4) \cdot nH_2O]$. Występuje w kłodawskim wysadzie solnym w stropowej części młodszej soli kamiennej górnej w warstwach tzw. soli pasiastej. W materiale nierozpuszczalnym w wodzie, wyseparowanym z tych soli stwierdzono dużą zawartość tego minerału (do kilkudziesięciu procent). Występuje on w formie drobnych, jasnożółtych i żółtobrazowych blaszek o wielkości od 0.01 mm do 0.6 mm oraz ich zrostów (Fig. 12). Większość kryształów jest pokruszona. Niektóre pojedyncze osobniki oraz ich zrosty wykazują zarys słupa heksagonalnego i doskonałą łupliwość według (001). Główna masa hydrotalkitu koncentruje się we frakcjach poniżej 0,6 mm i stanowi w nich nawet do 78.6% obj. materiału nierozpuszczalnego w wodzie. W skale naturalnej zawartość tej fazy dochodzi do kilku procent. Na podstawie procentowych zawartości minerałów nierozpuszczalnych w wodzie w poszczególnych próbkach i frakcjach obliczono w przybliżeniu, że w 10-kilogramowej próbce pobranej z soli pasiastej zawartość hydrotalkitu może dochodzić nawet do 2.5%, czyli 250 gram. Jest to tak duża ilość, że zważywszy na miąższość warstw soli pasiastej (sześć warstw o miąższości 1–9 metrów) oraz ciągłość i rozległość zalegania, można by w pewnym sensie mówić o złożu hydrotalkitu w solach

kłodawskich. W innych wysadach solnych minerału tego dotychczas nie stwierdzono. Wyniki szczegółowych badań chemicznych i strukturalnych tego minerału będą przedmiotem oddzielnego opracowania.

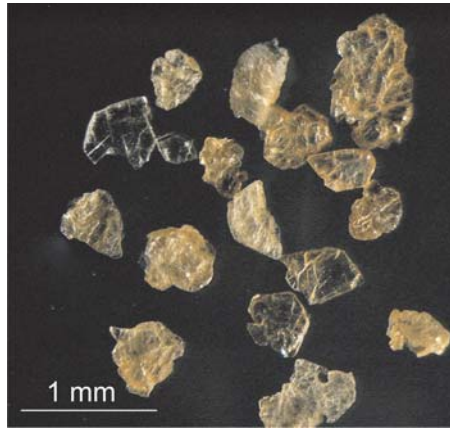


Fig. 12. Kryształy blaszkowe hydrotalkitu siarczanowego. Młodsza sól kamienna górna, piętro Z-3

Fig. 12. Plate crystals of SO_4 -hydrotalcite. Upper Younger Halite, PZ-3

Analiza rentgenograficzna wyseparowanych kryształów hydrotalkitu wykazuje bardzo zbliżone odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} hydrotalkitu kłodawskiego z hydrotalkitem zidentyfikowanym w osadach solnych depresji prekaspjskiej (Drits *et al.* 1987) (Fig. 13A, B).

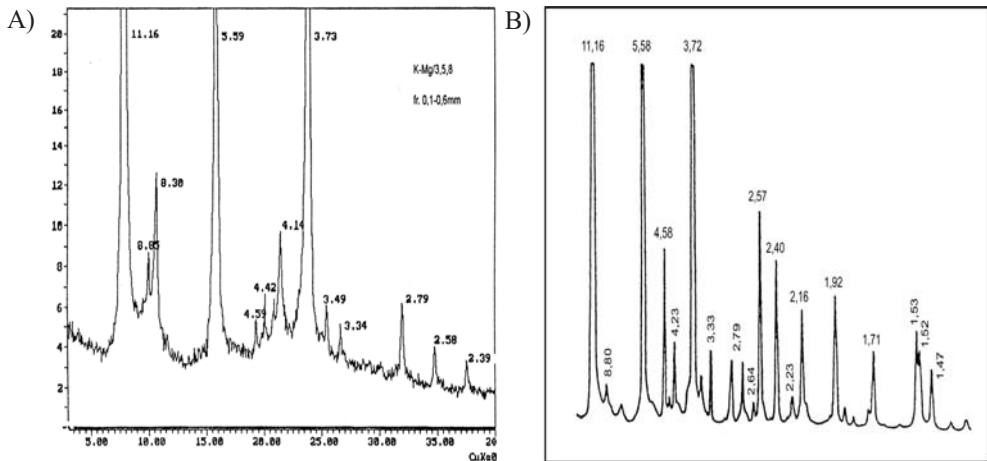


Fig. 13. A) Dyfraktogram rentgenowski hydrotalkitu siarczanowego z Kłodawy. Młodsza sól kamienna górna, piętro Z-3. B) Dyfraktogram rentgenowski hydrotalkitu siarczanowego z Rosji (wg Dritsa *et al.* 1987)

Fig. 13. A) X-ray diffractogram of SO_4 -hydrotalcite from Kłodawa. Upper Younger Halite, PZ-3. B) X-ray diffractogram of SO_4 -hydrotalcite from Russia (after Drits *et al.* 1987)

Drits *et al.* (1987) podają też szczegółowy skład chemiczny $[(Mg_{3,96}Al_{1,98}Fe_{0,06}^{3+})(OH)_{12}][Na_{0,56}(SO_4)_{1,30} \cdot 7,3H_2O]$ i opisują go jako 11Å SO_4 – hydrotalkit 1H, jeden z członów szeregu hydrotalkit – manasseit.

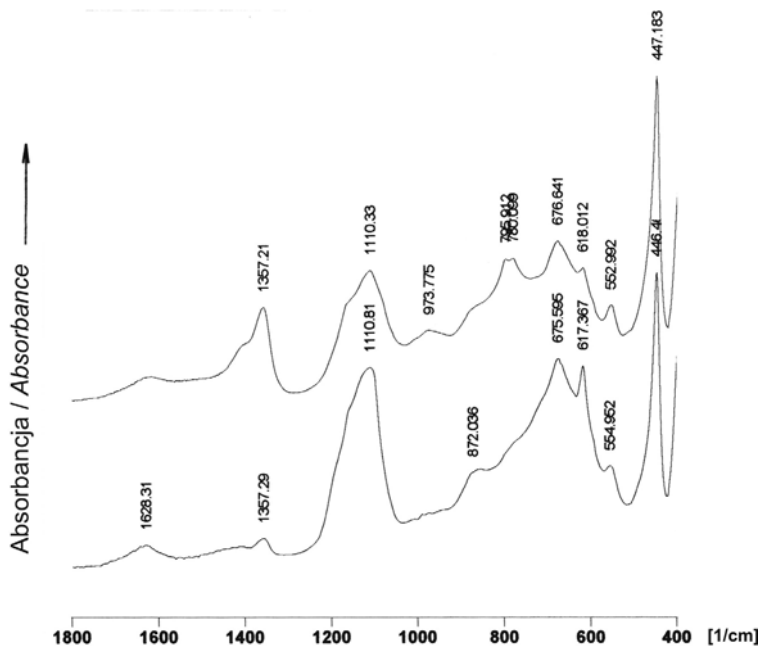


Fig. 14. Widma absorpcyjne w podczerwieni hydrotalkitu siarczanowego z Kłodawy. Młodsza sól kamienna górna, piętro Z-3

Fig. 14. IR absorption spectra of SO_4 -hydrotalcite from Kłodawa. Upper Younger Halite, PZ-3

Na widmach spektroskopowych w podczerwieni hydrotalkitu siarczanowego (Fig. 14) widoczne są silne pasma siarczanowe (1110 cm^{-1} , 675 cm^{-1} , 617 cm^{-1}), ostre pasmo przy 446 cm^{-1} , leżące w zakresie drgań metalotlenkowych oraz pasma boranowe (1357 cm^{-1} , 796 cm^{-1} , 780 cm^{-1}), które nie znajdują uzasadnienia w składzie chemicznym hydrotalkitu z depresji prekaspiskiej. Wskazują natomiast na obecność jonów BO_3^{3-} w strukturze hydrotalkitu kłodawskiego co może być uzasadnione obecnością minerałów boranowych w tej części złoża. W literaturze ani w katalogach nie ma niestety żadnych innych wzorców porównawczych. Do zakończenia szczegółowych badań chemicznych i strukturalnych przy identyfikacji tego minerału i wyznaczeniu poziomu hydrotalkitowego w solach cechsztyńskich PZ-3 pozostaje jedynie korzystanie w wyżej przedstawionych wyników badań.

Hydrotalkit siarczanowy koncentruje się w wydzie kłodawskim w młodszej soli kamiennej górnej, między młodszą solą potasową a młodszymi zubarzami. Nie występuje, jak wcześniej opisywane minerały, w wąskim zakresie miąższościowym, lecz jest charakterystyczny dla sześciu warstw soli pasiastej, przedzielonych czystą solą kamienną o łącznej miąższości całego kompleksu około 70 m. Ważną cechą rozpoznawczą jest obfitość jego występowania w tych warstwach oraz łatwość makroskopowej identyfikacji w nierozpusz-

czalnym w wodzie residuum po jedwabistym połysku i refleksach świetlnych złotopomarańczowych blaszek. Jako taki może być najważniejszym z opisywanych tu poziomów mineralnych. W wysadzie kłodawskim jego obecność zawsze informuje o obecności w najbliższym sąsiedztwie soli potasowych w spągu i zubrów w stropie pokładu. W interpretacji prawie pionowo ułożonych warstw w rdzeniach z otworów wiertniczych pod magazyny paliw może to mieć ogromne znaczenie prognostyczne. Problemem natomiast jest to, że dotychczas hydrotalkit siarczanowy został stwierdzony tylko w wysadzie kłodawskim. W innych wysadach w Polsce i w Europie nie został rozpoznany. Być może z powodu odmiennej mineralizacji złóż, innej budowy geologicznej wysadów lub po prostu nierozpoznania tego minerału. O minerale blaszkowym typu mik w górnym oddziale PZ-3 w Kłodawie wspominała już Hanczke (1969), ale go nie rozpoznała, prawdopodobnie z powodu braku odpowiedniej aparatury i wzorców w tamtym czasie. Podobna sytuacja może być w innych złożach, tym bardziej, że nikt dotychczas do części nierozpuszczalnych w wodzie nie przywiązywał większej wagi. Rozpoznanie warstw hydrotalkitowych w sąsiednich wysadach może znacznie ułatwić korelację stratygraficzną i być pomocnym narzędziem w określaniu lokalizacji komór magazynowych.

Poziom kongolitywy

Został wydzielony w piętrze PZ-4 w pokładzie najmłodszej soli kamiennej Na4 (tzw. soli różowej) (Fig. 1, 2). W spągu tego kompleksu w odległości około 5 metrów od kontaktu z anhydrytem pegmatytowym, na przestrzeni kolejnych 3–4 metrów, stwierdzono obecność trzeciej odmiany boranu w solach cechsztyńskich Kłodawy – kongolitu (Wachowiak 1998). Mimo wcześniejszego wydzielenia poziomu boranowego w spągu serii potasonośnej, na podstawie współwystępowania boracytu i szajbelyitu, poziom z obecnością kongolitu postanowiono wydzielić odrębnie ze względu na stratygraficzną i petrograficzną odrębność skał macierzystych. Opisany wcześniej poziom boranowy jest ściśle związany z solami karnalitowo-kizerytowymi piętra PZ-3. Kongolit takiego związku nie wykazuje. W ewaporatach piętra PZ-4 nie ma minerałów potasu i magnezu, ponadto od soli potasowych oddziela je ponad 100-metrowy kompleks zubrów młodszych, również pozbawionych minerałów K-Mg.

Kongolit (Fe,Mg,Mn)B₇O₁₃/Cl. Jest minerałem mało rozpowszechnionym w przyrodzie. Dotychczas został stwierdzony i opisany w złożu soli kredowych w Kongu (Wendling *et al.* 1972) (stąd jego nazwa), w cechsztyńskich solach złoża Bischofferode w Turyngii (Dowty & Clark 1973) oraz w złożach Penobsquis i Millstream, New Brunswick w Kanadzie (Grice *et al.* 2005). W złożu kłodawskim występuje w akcesorycznych ilościach – kilka kryształków o przeciętnej wielkości około 0.5 mm w 1 kg próbki naturalnej; kryształy tkwią bezładnie w masie soli kamiennej. Są barwy żółtej, jasnofioletowej i fioletowobrazowej (Fig. 15).

Kongolit należy do grupy boranów przestrzennych. Jest minerałem jednoosiowym, optycznie ujemnym. Podobnie jak boracyt posiada polimorficzne odmiany temperaturowe. Poniżej temperatury 255°C tworzy się jego niskotemperaturowa odmiana trygonalna, a powyżej 336°C krystalizuje w układzie regularnym (Schmid 1969, Burns & Carpenter 1996). Występujące w złożu kłodawskim idiomorficzne kryształy posiadają zewnętrzną postać sześciątów, często ze ściętymi narożami, a wewnętrzną strukturę trygonalną.

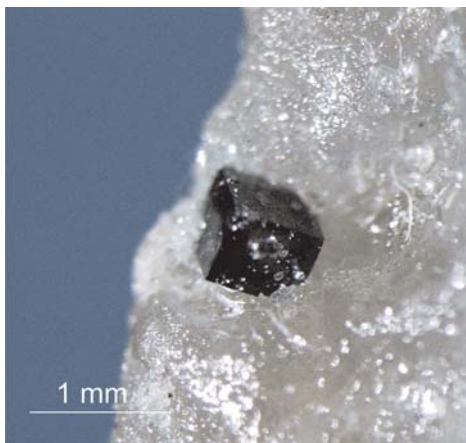


Fig. 15. Idiomorficzny kryształ kongolitu w soli kamiennej. Najmłodsza sól kamienna, piętro Z-4

Fig. 15. Idiomorphic congolite crystal in halite. Youngest Halite, PZ-4

Tabela (Table) 6

Odległości międzyplaszczynowe d_{hkl} kongolitu

Interplanar distances d_{hkl} in congolite

Kongolit z Kłodawy <i>Congolite from Kłodawa</i>	Kongolit z Bischofferode / <i>Congolite from Bischofferode</i> (Dowty & Clark 1973)		
d_{hkl} [Å]	I (intens.)	d_{hkl} [Å]	I (intens.)
6.07	8	6.09	13
4.30	14	4.30	19
3.51	45	3.51	49
3.04	100	3.04	100
2.72	54	2.72	54
2.48	14	2.48	15
2.15	42	2.15	38
2.06	44	2.05	36
2.03	11	2.03	11
1.92	6	1.92	6
1.83	30	1.83	29
1.76	14	1.76	18
1.69	11	1.69	13
1.63	8	1.63	10
1.58	3	1.58	4
1.48	8	1.47	11
1.43	6	1.43	7

W tabeli 6 zestawiono odległości międzypłaszczyznowe kongolitu z kłodawskiego wysadu solnego i ze złoża Bischofferode w Turynii (Dowty & Clark 1973). Podane liczby pokazują niemal identyczne odległości międzypłaszczyznowe d_{hkl} kongolitu z tych dwóch złóż.

Widmo absorpcyjne kongolitu, podobnie jak wcześniej opisywanych boranów, jest złożone (Fig. 16). Składają się na to odmienne pasma absorpcyjne pochodzące od dwóch ugrupowań boranowych: BO_3^{3-} i BO_4^{5-} , które mieszczą się w różnych zakresach liczb falowych. Drgania jonu BO_3^{3-} tworzą zespół pasm: 1401 cm^{-1} , 1353 cm^{-1} , 932 cm^{-1} , 876 cm^{-1} , 853 cm^{-1} , 795 cm^{-1} oraz 712 cm^{-1} i 662 cm^{-1} . Drgania tetraedrów BO_4^{5-} dają maksima: 1196 cm^{-1} , 1139 cm^{-1} , 1069 cm^{-1} , 1010 cm^{-1} oraz pasma w zakresie niskich liczb falowych: 620 cm^{-1} , 609 cm^{-1} , 585 cm^{-1} , 558 cm^{-1} i 522 cm^{-1} . Słabe pasma przy 452 cm^{-1} i 430 cm^{-1} pochodzą prawdopodobnie od drgań ugrupowań metalotlenkowych Fe-O, Mg-O.

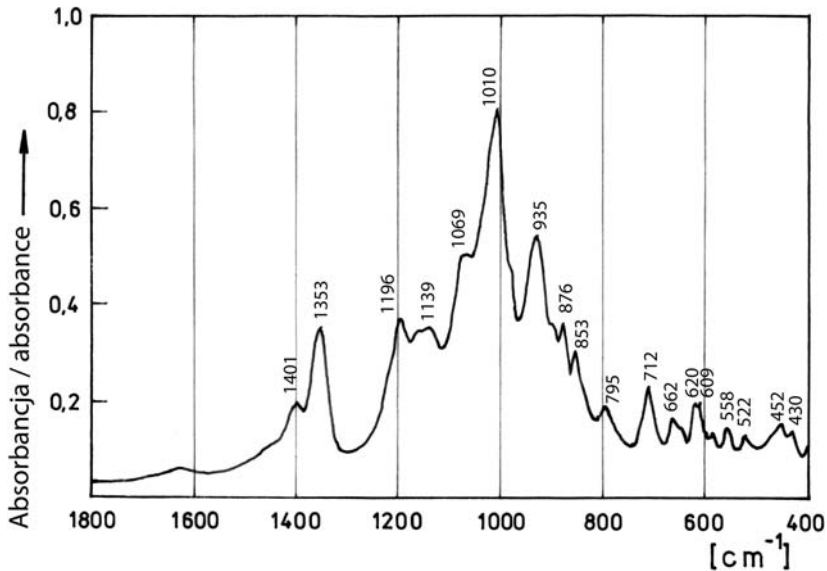


Fig. 16. Widma absorpcyjne w podczerwieni kongolitu. Najmłodsza sól kamienna, piętro Z-4

Fig. 16. IR absorption spectra of congolite. Youngest Halite, PZ-4

Identyfikacja poziomu kongolitowego stwarza pewną trudność ze względu na bardzo małą zawartość tego mineralu w skale solnej, wąski zakres jego występowania (3–4 m) oraz brak makroskopowo rozróżnialnej warstwy, w której występuje. Cechą identyfikacyjną jest jego systematyczne występowanie w określonym miejscu profilu soli najmłodszych: od 4 m do 7 m ponad spągiem pokładu (od kontaktu z anhydrytem pegmatytowym), co zostało stwierdzone w wielu odsłonięciach na różnych poziomach kopalnianych. Powszechnie uznawaną warstwą korelacyjną i wyznacznikiem spągu PZ-4 jest anhydryt pegmatytowy zalegający konsekwentnie w prawie całym zagłębieniu cechsztyńskim. Jednak ze względu na małą miąższość i brak plastyczności warstwa ta ulega często porożrywaniu i lokalnym wyklinowaniom. Może to utrudniać przyporządkowanie stratygraficzne warstw sąsiednich,

zwłaszcza w razie braku anhydrytu w rdzeniu wiertniczym. W takich przypadkach poziom kongolitowy może być bardzo przydatny do poprawnego i pewnego określenia spągu najmłodszego piętra cechsztyńtu.

PODSUMOWANIE

Obecność minerałów nierozpuszczalnych w wodzie tworzących kilkuprocentowe bezużyteczne residuum była i jest zazwyczaj pobieżnie traktowana przez badaczy. Głównym przedmiotem ich zainteresowania są skały użyteczne przemysłowo bądź dające makroskopowy obraz stratygrafii złoża (sole kamienne, potasowe, anhydryty, zubry). Tymczasem szczegółowa analiza jakościowa i ilościowa trudno rozpuszczalnej w wodzie pozostałości po rozługowaniu soli dostarcza wielu cennych informacji dotyczących mineralogii, petrografii i stratygrafii złoża, jak również genezy i warunków powstawania wysadowych struktur solnych. W powyższym opracowaniu przedstawiono tylko namiastkę możliwości wykorzystania informacji mineralogicznej i petrograficznej, jaką można uzyskać badając, w ten sposób wysady solne. Występowanie wyżej opisanych pięciu minerałów w ściśle określonych miejscach warstw i pokładów oraz umiejętność ich identyfikacji daje możliwość jednoznacznego rozpoznawania niektórych warstw profilu, zwłaszcza w rdzeniach wiertniczych, a co ważniejsze może również być pomocna w korelacji warstw i pokładów w różnych wysadach solnych i ich przyporządkowywania do odpowiednich części profilu cechsztyńskiego. Pod jednym wszakże warunkiem – kontynuacji szczegółowych badań mineralogiczno-petrograficznych w innych strukturach wysadowych na Niżu Polskim. Lepsze rozpoznanie mineralogiczne tych złóż oraz dodatkowe zastosowanie bardzo ważnych, petrograficznych metod analizy skał solnych oraz, określenie struktur i tekstur charakterystycznych dla poszczególnych skał w cechsztyńskim profilu z pewnością poszerzy zakres przydatności opracowanej i przedstawionej wyżej metody.

Odrębnym zagadnieniem wiążącym się z wynikami przeprowadzonych badań jest zjawisko przeobrażeń przebiegających w solach złóż cechsztyńskich. Badania te dowodzą w sposób jednoznaczny, że skały wysadu solnego w Kłodawie podlegały złożonym przeobrażeniom. Świadczą o tym zarówno struktury soli, jak też obecność w niej niektórych minerałów nierozpuszczalnych w wodzie, takich jak: talk, boracyt, kongolit czy idiomorficznie wykształcony kwarc. Minerale te, jak też rozpoznana ogólna struktura skał wysadu kłodawskiego sugerują, że podlegały one dynamometamorfizmowi i przeobrażeniom pod wpływem procesów hydrotermalnych. Efektem metamorfizmu dynamicznego są diapiry solne, struktury blastyczne skał solnych i tekstury kierunkowe (Pawlikowski 2005, 2008). Współwystępujące z tym metamorfizmem procesy hydrotermalne spowodowały wtórne wykryształizowanie wielu minerałów, m.in. idiomorficznego kwarcu, kalcytu, dolomitu, magnezytu, jak również transformacji zawartych w solach minerałów ilastych w takie produkty, jak chloryty, hydromiki i talk. Szczegółowe rozpoznanie tych przeobrażeń wymaga kontynuacji badań mineralogiczno-petrograficznych soli cechsztyńskich nie tylko w kłodawskim wysadzie solnym, ale również w innych strukturach solnych na Niżu Polskim, na co są potrzebne relatywnie niewielkie, ale niezbędne nakłady finansowe.

LITERATURA

- Bolewski A. & Manecki A., 1993. *Mineralogia szczegółowa*. Polska Agencja Ekologiczna, Warszawa.
- Burns P.C. & Carpenter M.A., 1996. Phase transitions in series boracite – trembathite – congolite: phase relations. *The Canadian Mineralogist*, 34, 881–892.
- Charysz W., 1973. Cechsztyńskie piętro soli młodszych (Z3) w regionie kujawskim. *Prace Geologiczne*, 75, 44–52.
- Cybulski Cz., 1974. Epigenetyczny boracyt w Inowrocławskim Wysadzie Solnym. *Prace Mineralogiczne*, 38, 7–9.
- Dowty E. & Clark J.R., 1973. Crystal-structure refinements for orthorhombic boracite, $Mg_3ClB_7O_{13}$, and a trigonal, iron-rich analogue. *Zeitschrift für Kristallographie*, 138, 64–99.
- Drits V.A., Sokolova T.N., Sokolova G.V. & Cherkashin V.I., 1987. New members of the Hydrotalcite – manasseite group. *Clay and Clay Minerals*, 35, 6, 401–417.
- Fijał J., 1970. Ascharyt z kłodawskiego wysadu solnego. *Przegląd Geologiczny*, 3.
- Fijał J., 1973. Studium mało rozpowszechnionych minerałów kujawskich złóż soli. *Prace Mineralogiczne*, 33, 14–56.
- Fijał J. & Stańczyk I., 1970. O występowaniu glauberytu w kłodawskim wysadzie solnym. *Prace Mineralogiczne*, 20, 15–19.
- Garlicki A. & Szybist A., 1981. Pierwiastki śladowe w solach kopalni kłodawskiej. *Prace specjalne PTMin.*, 1.
- Grice J.D., Gault R.A. & van Velthuisen J., 2005. Borate minerals of the Penobsquis and Millstream deposits, Southern New Brunswick, Canada. *The Canadian Mineralogist*, 43, 1469–1487.
- Hanczke T., 1969. Mineralogia i petrografia soli cechsztyńskich kopalni Kłodawa. *Prace Muzeum Ziemi*, 16, 3–52
- Hodenberg R. & Kühn R., 1972. Diskussion der Namen Ascharit und Szájbelit auf der Grundlage neuer Untersuchungen des Ascharit. *Kali und Steinsalz*, 6, 3, 104–111
- Leonhardt J. & Berdesiński W., 1952. Semisalinare Mineralkomponenten der Salzlagerstätten. *Chemie d. Erde*, 16, 22–26.
- Moenke H., 1962. *Mineralspectren*. Akademie Verlag, Berlin.
- Pawlikowski M., 2005. Określenie zróżnicowania kompleksu zubrów w przekroju wysadu solnego Kłodawy. W: Ślizowski K. (red.), *Badania laboratoryjne zubrów (iłowców solnych) dla oceny możliwości składowania odpadów promieniotwórczych w polskich wysadach solnych*, Wyd. IGSMiE PAN, Kraków, 21–36, 43–48.
- Pawlikowski M., 2008. Skąły ewaporatowe (gipsowo-solne). W: Manecki A. & Muszyński M. (red.), *Przewodnik do petrografii*, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków, 375–386.
- Pawlikowski M., 2009. Ewaporaty. Nowe dane mineralogiczno-petrograficzne. *Geologia*, (kwartalnik AGH), 35, 3, 407–424.

- Perdikatsis B. & Burzlaff H., 1981. Strukturverfeinerung am Talk $Mg_3[(OH)_2Si_4O_{10}]$. *Zeitschrift für Kristallographie*, 56, 177–186.
- Shmidt H., 1969. Trigonal boracites, a new type of ferroelectric and ferromagnetoelectric that allows no 180° -electric polarisation reversal. *Batelle Institute Genf. Preprint International Meeting on Ferroelectrics*, Kyoto.
- Wachowiak J., 1998. *Studium mineralogiczne skał chemicznych i silikoklastycznych wysadu solnego Kłodawa*. Biblioteka Główna AGH, Kraków (praca doktorska – maszynopis).
- Wendling E., Hodenberg R. & Kühn R., 1972. Congolit, der trigonale Eisenboracit. *Kali und Steinsalz*, 6, 1, 1–3.
- Werner Z., Poborski J., Orska J. & Bąkowski J., 1960. Złoże solne w Kłodawie w zarysie geologiczno-górnicyzm. *Prace Instytutu Geologicznego*, 30, 2.

Summary

The object of this study is to present a new tool for lithostratigraphic correlation of salt deposits and layers in diapir structures, which tool can be provided by mineralogical and petrographic examinations of minerals and rocks. Our presentation contains the results of our mineralogical and petrographic studies of water-insoluble residue left after dissolution of rock salt, potassium and magnesium as well as zuber samples which make up the Kłodawa salt diapir (Figs 1, 2, Tab. 1). We found the presence of mono-crystalline forms of the following minerals in the water-insoluble residue: anhydrite, SO_4 -hydrotalcite, magnesite, dolomite, calcite, boracite, congolite, quartz, hematite, pyrite, sulphur and micro-crystalline concentrations of szaibelyite, talc, micas and chlorites. Several minerals from those groups indicated a very rare occurrence, limited to specific portions of the deposit, layer or stratum. They include **quartz** and **calcite with bituminous substance ingrowths**, **boracite**, **szaibelyite**, **talc**, **SO_4 -hydrotalcite** and **congolite**. The identification of those minerals was conducted using e.g. the methods of X-ray diffraction (XRD) (Tabs 2–6) Figs 11, 13A, B) and IR absorption spectroscopy (IR) (Figs 4, 6, 8, 10, 14, 16).

Based on those minerals' presence, we determined five mineral correlation levels in Upper Permian (Zechstein) salts of the Kłodawa salt diapir (Fig. 2):

- 1) Quartz-calcite, bituminous: determined on the basis of idiomorphic quartz crystals $[SiO_2]$ and calcite crystals $[CaCO_3]$, with bituminous ingrowths (Figs 3, 5). Those minerals occur exclusively in the bottom layers of Older Halite, in contact with Stinkschiefer, at the distance of ca. 10–15 m from the layer's bottom (Fig. 2).
- 2) Borate: determined in the layer of younger salts (PZ-3), on the border between Lower Younger Halite and Younger Potash (Fig. 2). At this level, co-occurrence of two borates is a characteristic diagnostic feature: boracite $Mg_3[B_7O_{13}/Cl]$ (Fig. 7) and szaibelyite $Mg_2[B_2O_4 OH]OH$ (Fig. 9).
- 3) Talc: determined on the basis of the presence of talc $Mg_3[(OH)_2Si_4O_{10}]$ in Upper Permian salts. Talc was found by the author in the Polish salt-bearing Zechstein for the first time (Wachowiak 1998), on the border between Younger Potash and Upper Younger Halite (Fig. 2).

- 4) Hydrotalcite: determined on the basis of the occurrence of SO_4 -hydrotalcite $[\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_m][(\text{SO}_4)_n\cdot\text{H}_2\text{O}]$, which was identified by the author in Zechstein salts for the first time (Wachowiak 1998). It appears in very large quantities (up to 2.5%) in the rocks of middle and ceiling layers of Upper Younger Halite (Fig. 2), in the form of small bright-yellow and yellow-brown plates of the size from 0.01 mm to 0.6 mm and their aggregates (Fig. 12).
- 5) Congolite: separated on the basis of congolite (Fe, Mg, Mn) $\text{B}_7\text{O}_{13}/\text{Cl}$, occurring in the PZ-4 layer of the younger seam of the Youngest Halite (Figs 1, 2). It is a rare mineral found in nature. It occurs in the Kłodawa deposit in accessory quantities: several crystals of the average size of ca. 0.5 mm per 1 kg of salt sample. The crystal colours are yellow, bright violet or violet-brown (Fig. 15).

The occurrence of the described minerals in strictly specific places of layers and strata, as well as the skill of their identification gives us a possibility of clear recognition of some section strata, especially in bored cores, and, what is even more important, our data can be helpful in the correlation of layers and strata in various salt deposits/diapirs, together with assigning them to respective parts of the Upper Permian section parts.

This study presents only an example of the possibilities of how we can use mineralogical and petrographic information obtained from that specific salt diapir examination. However, there is one condition: continuation of detailed mineralogical and petrographic studies in other diapir structures on the Polish Lowlands. Better mineralogical recognition of salt resources and additional application of very important petrographic methods of rock salt analysis and determination of structures and textures that are characteristic for particular types of rocks in the Upper Permian profile will certainly expand the scope of usability of the method elaborated and presented above.