I. ARTYKUŁY / PAPERS

Rozpoznawanie budowy geologicznej złoża soli kamiennej "Mogilno I" na podstawie pomiarów georadarem otworowym – korzyści, oszczędności i bezpieczeństwo

Geological investigation of rock salt deposit "Mogilno I" on the basis of borehole Ground Penetrating Radar (GPR) measurements - the benefits, savings and safety issues

Joanna TADYCH¹, Agnieszka PLUCIŃSKA¹, Jacek DROGOWSKI¹, Jarosław PARIBEK¹

¹IKS Solino S.A. ul. Św. Ducha 26, 88-100 Inowrocław, *joanna.tadych@solino.pl, agnieszka.plucinska@solino.pl*

Streszczenie

Złoże soli kamiennej "Mogilno I", eksploatowane otworowo od 1986 r. przez Inowrocławskie Kopalnie Soli "Solino" S.A. od lat jest coraz lepiej rozpoznawane, stosując różnorodne metody badań. W ostatnich latach zasięg złoża i jego budowa wewnętrzna zostały doprecyzowane nowoczesnymi pomiarami georadarem otworowym. Całość dotychczasowych badań geologicznych została zweryfikowana i przedstawiona w formie modelu 3D złoża, co stanowi podstawę aktualizacji dokumentacji geologicznej złoża, podnosząc jednocześnie bezpieczeństwo eksploatacji i środowiska. Obecnie pomiary georadarem otworowym stanowią istotne narzędzie standardowego pakietu prac rozpoznawczych w IKS Solino S.A.

Słowa kluczowe: wysad solny, eksploatacja otworowa, georadar otworowy, badania geologiczne, pomiary geofizyczne, model 3D złoża soli kamiennej

Abstract

Rock salt deposit "Mogilno I", exploited through boreholes since 1986 by Inowrocławskie Kopalnie Soli "Solino" S.A., has been better and better explored, using diverse methods. Range and internal geological structure of a salt dome has been clarified applying modern measurements - borehole georadar (Ground Penetrating Radar – GPR). The whole of geological investigations have been verified and presented as a 3D model of a deposit, that is base of geological documentation update, increasing at the same time safety of the exploitation process and natural environment as well. Nowadays borehole georadar surveys are crucial tool at Solino's standard exploration package .

Key words: salt dome, solution mining, borehole georadar (Ground Penetrating Radar – GPR), geological investigation, geophysical logs, 3D model of rock salt deposit.

Wstęp

Wysad solny "Mogilno" został rozpoznany już prawie sto lat temu pomiarami grawimetrycznymi, a następnie badaniami sejsmicznymi i wierceniami wykonanymi głównie w latach 1945-62 i później. Od tego czasu zasięg wysadu jak i wiedza o jego wewnętrznej budowie geologicznej znacząco się zmieniały, a stosowane metody rozpoznawania struktury solnej pozwalały na coraz lepsze zobrazowanie granic i budowy złoża względem faktycznego stanu. Stosując otworową metodę eksploatacji soli kamiennej, która została rozpoczęta w roku 1986, oprócz rozpoznania otworami wiertniczymi istotnymi stały się pomiary geofizyczne, wykonywane w otworach (karotaż geofizyczny i georadar otworowy) jak również z powierzchni (sejsmika).

Budowa geologiczna złoża soli kamiennej Mogilno I

Wysad solny Mogilno należy do grupy struktur solnych w obrębie Niżu Polskiego, rozciągających się wzdłuż wału kujawsko-pomorskiego oraz niecki szczecińsko-mogileńsko łódzkiej, przebiegających wzdłuż osi NNW-SSE (Krzywiec, 2006). Wysad położony jest na gruntach wsi Przyjma, Palędzie Dolne, Huta Palędzka i Sadowiec, należących do gminy Mogilno w województwie kujawsko-pomorskim. Obszar złoża soli kamiennej "MOGILNO I" obejmuje południowo--wschodnią część tego wysadu i jest położony w obrębie Przyjmy i Palędzia Dolnego, oddalonych około 9 km na południowy – zachód od miasta Mogilno.

Wysad solny Mogilno powstał na skutek antyklinalnego wypiętrzenia utworów cechsztynu, które przebiły pokrywę mezozoiczną (Sokołowski 1966). Złoże Mogilno I usytuowane w południowo wschodniej części wysadu ma kształt eliptyczny i rozciąga się wzdłuż osi WNW-ESE na długości 5 km i szerokości 360 m w najwęższym oraz 900 m najszerszym przekroju. Złoże jest udokumentowane do głębokości 2000 m. Jego całkowita miąższość wynosi 1734 m, a zwierciadło solne występuje na głębokości około 250 m ppt (Drogowski, Tadych 2006).

W budowie wewnętrznej struktury istotnym jest kompleks ogniw lito-stratygraficznych należących do trzech cyklotemów cechsztynu: Strassfurt (PZ2), Leine (PZ3) i Aller (PZ4), przykrytych czapą gipsowo-iłowo-anhydrytową (Wagner, 1994). Osady cyklotemu Werra (PZ1) w obrębie złoża nie zostały rozpoznane. Z uwagi na małą ilość zanieczyszczeń oraz stosunkowo wysoką zawartość NaCl dla eksploatacji najkorzystniejsze są rejony występowania starszej soli kamiennej (Na2)oraz młodszej soli kamiennej (Na3d i Na3g).

Rozpoznanie złoża

Do roku 2005 obraz struktury solnej w części złoża "Mogilno I" opierał się na danych z 17 otworów eksploatacyjnych i 3 otworów badawczych w bliskim sąsiedztwie złoża. Zasięg granic złoża został określony na podstawie wyników badań sejsmicznych z 1979 roku.

W związku z potrzebą bardziej szczegółowego rozpoznania złoża został stworzony program dodatkowego rozpoznania złoża. W oparciu o dane archiwalne zaprojektowano wykonanie ponownych badań sejsmicznych 2D oraz odwiercenie 10 nowych otworów eksploatacyjnych z pełnym rdzeniowaniem oraz kompletem badań karotażowych. Założono również odwiercenie otworów wyprzedzających przed wykonaniem otworów eksploatacyjnych. W ramach projektu przewidziano wykonanie analiz bromowych rdzeni solnych w celu ustalenia następstwa stratygraficznego warstw. W 3 otworach zaplanowano badania georadarem otworowym. Jako dopełnie-



 Ryc. 1. Mapa dokumentacyjna profili badań sejsmicznych

 (POLGEOL S.A., 2013 – Dodatek nr 3 do Dokumentacji geologicznej dla rozpoznania złoża soli kamiennej "Mogilno I"

 w kat. C2+C1 + B, Warszawa).

 Fig. 1. Documentary map of seismic survey profiles

 (POLGEOL S.A., 2013 – Dodatek nr 3 do Dokumentacji geologicznej dla rozpoznania złoża soli kamiennej "Mogilno I"

 w kat.C2 + C1 + B, Warszawa).



Ryc. 2. Radargram z otworu M-28 (DMT Raport końcowy, 2012). Fig. 2. Radargram profile borehole M-28 (DMT Final Report, 2012).

nie i zebranie wszystkich powyższych badań zaprojektowano wykonanie modelu 3D złoża.

W pierwszym etapie badań w 2006 roku wykonano badania sejsmiczne 2D. Pomiary wykonano wzdłuż 9 profili sejsmicznych o łącznej długości 78 km (Ryc. 1). Pomiary były zrealizowane do głębokości 1800 m i miały na celu weryfikację lokalizacji ścian wysadu.

W drugim etapie programu badań, w celu zabezpieczenia frontu solankowego dla odbiorców, zaprojektowano wykonanie 10 otworów eksploatacyjnych na obecnym polu. Jako pierwsze zostały odwiercone otwory M-24, M-27 oraz M-28 (Inowrocławskie Kopalnie Soli "Solino" S.A., 2012).

Metodyka pomiarów georadarem otworowym

W celu zoptymalizowania koncepcji wydobycia soli metodą ługowania oraz uzyskania dodatkowych informacji dla przeprowadzenia geologicznej interpretacji wykonano specjalistyczne pomiary georadarem otworowym.

Pomiar wykorzystuje fale elektro-magnetyczne, a wynik badania georadarem jest uzależniony od właściwości fizycznych mediów w otoczeniu. Poza warunkami otworowymi na wyniki badań duży wpływ ma także charakterystyka soli.

Pomiary w środowisku czystej soli umożliwiają większy zasięg fal radarowych z powodu wysokiej rezystywności elektrycznej soli (nawet do 900 m). W takim środowisku dane odczytywane z radaru mogą zawierać odbicia od elementów niejednorodnych znajdujących się w odległości kilkuset metrów od anteny. Wilgotność soli i części nierozpuszczalne są ważnymi parametrami ograniczającymi zasięg fal radaru.

Fale radarowe odbijane są od elementów takich jak warstwy ilaste, sole potasowo-magnezowe, anhydryt, a nawet granice wysadu solnego. Oczywiście, powierzchnia odbicia musi być tak ustawiona względem anteny odbiorczej, aby odebrać fale radiowe, tj. zgodnie z prawami odbicia znanymi z optyki.

Do pomiarów zastosowano dwie anteny, generujące sygnały radarowe o częstotliwości 50 MHz i 10 MHz. Antena o wyższej częstotliwości pracy daje wyższą rozdzielczość, a antena o niższej częstotliwości pozwala na większy zasięg fal radarowych. Stosując częstotliwość 50 MHz w soli uzyskujemy rozdzielczość rzędu ok. 1 cm. Anteny 10 MHz wykrywają obiekty o wielkości przekraczającej 6 m. W przypadku materiałów o wysokiej przewodności elektrycznej, np. ił wykrywane mogą być też mniejsze struktury, lecz przy ograniczonym zasięgu fal radarowych.

Dane rejestrowane z częstotliwością 50 MHz pozwalają na określenie orientacji obiektu odbijającego fale w trójwymiarowej przestrzeni. Odbiornik 10 MHz działa wielokierunkowo, tj. możliwe jest tylko określenie odległości danego obiektu.

Podczas wykonywania pomiarów uzyskiwane dane w postaci radargramów (Ryc. 2) poddawane są kontroli jakości na miejscu. Dodatkowo przeprowadza się obróbkę wstępną, aby móc od razu ocenić powodzenie wykonanych pomiarów. Na podstawie wyników polowych powinno być możliwe określenie rodzaju obiektów, jakie mogą być wykryte.

Późniejsza obróbka geofizyczna (processing) pozwala na uzyskanie obrazu obiektów ze współrzędnymi 3D.



Ryc. 3. Szkic przedstawiający badanie wysadu solnego (DMT –materiały archiwalne).

Fig. 3. A sketch showing the salt dome study (DMT – archive materials). Metoda radarowa działa na zasadzie odbicia fal elektromagnetycznych (ryc. 3). Dokonywana jest analiza kierunkowa obiektów odbijających fale w przestrzeni 3D. Metoda znajduje zastosowanie w strukturach solnych. Pozwala na zlokalizowanie granic złoża solnego, sąsiednich kawern, struktur podłoża skalnego czy uskoków. Do przeprowadzenia pomiaru georadarem otworowym w otworze wiertniczym lub kawernie niezbędne jest jej wcześniejsze wypełnienie substancją o dużym oporze (np. olej, produkty naftowe). Pomiar możliwy jest jedynie w medium o dużej oporności z niewielką ilością substancji nierozpuszczalnych.

Wyniki Pomiarów georadarem

W pierwszej kolejności w otworach M-27, M-28 (ryc. 4). Zasięg pomiaru wyniósł 600 m (300 m większy od przewidywanego), pomiary wykonano do głębokości 2000 m. Uzyskano dokładność pomiarów ok. 10 m, co zostało zweryfikowane wykonując otwór wyprzedzający W-1.

Wyniki badań przedstawiły nowe granice złoża. Okazało się, że granica północna i południowa są zlokalizowane bliżej niż do tej pory sądzono. Dodatkowo w południowo – wschodniej części przedstawiono refleksy, które wyinterpretowano



Ryc. 4. Mapa zasięgu pomiaru georadarem otworowym w otworach M-27 i M-28 (zmodyfikowana) (POLGEOL S.A., 2013 – Dodatek nr 3 do Dokumentacji geologicznej dla rozpoznania złoża soli kamiennej "Mogilno I" w kat. C₂+C₁ + B, Warszawa).
Fig. 4. Coverage map of the GPR measurements at M-27 and M-28 boreholes (modyfied) (POLGEOL S.A., 2013 – Dodatek nr 3 do Dokumentacji geologicznej dla rozpoznania złoża soli kamiennej "Mogilno I" w kat. C₂+C₁ + B, Warszawa).

jako ścianę wysadu, wskazując na możliwy dużo mniejszy zasięg złoża.

Z uwagi na zaistniałą sytuację po uwzględnieniu nowych granic wysadu odstąpiono od wiercenia pozostałych otworów badawczo-eksploatacyjnych na dotychczasowym polu eksploatacyjnym (wzdłuż ściany południowo-zachodniej i północno-wschodniej).

Została podjęta decyzja o przeniesieniu eksploatacji na część południowo–wschodnią złoża, tj. dotychczas nieeksploatowaną. W celu rozpoznania tego rejonu zaprojektowano wiercenie otworu M-34, z którego również wykonano pomiar georadarem otworowym . Wiercenie otworu M-34 poprzedzone zostało odwierceniem otworu wyprzedzającego W-1 w części południowo-wschodniej. Na tym etapie przewidziano wykonanie dodatkowych otworów wyprzedzających, zlokalizowanych na zewnątrz od planowanej lokalizacji otworów eksploatacyjnych. Wątpliwe refleksy, pierwotnie zaklasyfikowane jako ściana wysadu, zostały ostatecznie zweryfikowane – stwierdzono w tym miejscu występowanie granicy pomiędzy solami starszymi PZ2, a solami młodszymi PZ3 (DMT GmbH & Co. KG, 2012). "Zmiana" położenia granic wysadu wymusiła konieczność przesunięcia zaprojektowanych wcześniej otworów wyprzedzających w części południowo-wschodniej złoża. Wszystkie otwory zostały przesunięte w kierunku centrum wysadu. Ostatecznie odwiercono 8 otworów wyprzedzających (w tym wspomniany W-1), które stanowiły istotny punkt odniesienia dla interpretacji pomiarów georadarem otworowym.

Modelowanie 3D jako wynik interpretacji budowy geologicznej dotychczasowych badań

Końcowym efektem całej gamy dotychczasowych badań było stworzenie modelu 3D złoża, stanowiącego wynik prac interpretacyjnych budowy geologicznej złoża "Mogilno I". Model przedstawia geologiczną budowę wewnętrzną złoża oraz weryfikację kształtu i zasięgu jego granic. Model pokazuje zgeneralizowany obraz dla całej struktury w obrębie złoża "Mogilno I", natomiast szczegółowa budowa wewnętrzna została przedstawiona na przekrojach pionowych i poziomych w mniejszym zakresie.



 Ryc. 5. Model 3D złoża "Mogilno I", efekt końcowy interpretacji – widok od południowego–wschodu (DEEP UNDERGROUND ENGI-NEERING, 2013 – Raport uzupełniający do geologicznego modelu 3D wysadu solnego "Mogilno", część południowo-wschodnia, Niemcy).
 Fig. 5. Model 3D of "Mogilno I" deposit, final effect of the interpretation – view from south-east (DEEP UNDERGROUND ENGINEERING, 2013 – Supplemental Report on the Geological 3D Model of the Mogilno Salt Dome (SE Part), Germany).

Model 3D złoża (ryc. 5) został opracowany przez niemiecką firmę DEEP i stanowi wynik kompleksowej interpretacji pomiarów georadarem otworowym, wykonanych przez niemiecką firmę DMT w 3 otworach złoża "Mogilno I" (M-27, M-28 i M-34). W modelu 3D uwzględniono również dostępne dane z 4 głębokich otworów eksploatacyjnych, z 8 otworów wyprzedzających (W-1 \div W-6, W-2bis, W-6bis), odwierconych na obrzeżach nowego pola eksploatacyjnego, 6 komór eksploatacyjnych i dotychczasowe pomiary sejsmiczne 2D (1976 r. i 2006 r.).

Bardzo istotnym aspektem przy konstruowaniu modelu 3D była weryfikacja zasięgu granic złoża. W porównaniu z badaniami sejsmicznymi z 2006 r. wysad obecnie ma mniejszy zasięg, miejscami nawet o 250 m (rejon południowowschodni złoża) (ryc. 6). Taki bliski przebieg granic wysadu, przy konieczności zachowania min. 100 m filarów brzeżnych, spowodował, że dla najbardziej skrajnych otworów (M-25 i M-29) eksploatacja przyszłych komór będzie musiała zostać zakończona dużo szybciej, na większych głębokościach niż zakładano wcześniej. Bezpieczeństwo eksploatacji i środowiska są jednak nadrzędne, nawet w sytuacji ograniczonego wydobycia.

ANALIZY BROMOWE

Dodatkowo dla wszystkich nowo odwierconych otworów zostały przeprowadzone badania bromowe. Dziś wchodzą one do standardowego pakietu analiz. Oznaczenia zawartości bromu w soli (µg Br/1gr NaCl) dały podstawę do określenia występowania poszczególnych ogniw litostratygraficznych. Otrzymane informacje pozwoliły na weryfikację profilu stratygraficznego (ryc. 7). Otrzymany profil stanowi uszczegółowienie profilu litologicznego, który tworzono do tej pory głównie na podstawie opisu makroskopowego, standardowych badań chemicznych rdzeni i badań geofizycznych.



Ryc. 6. Zasięg ściany południowej i południowo-wschodniej wysadu solnego w modelu 3D (kolor zielony) w porównaniu do wcześniejszej interpretacji sejsmicznej (kolor niebieski; widok od południowego zachodu), (DEEP UNDERGROUND ENGINEERING, 2013 – Raport uzupełniający do geologicznego modelu 3D wysadu solnego "Mogilno", część południowo-wschodnia).

Fig. 6. Extent of modelled S and SE flanks (green) compared to previous seismic interpretation (blue; view from SW), (DEEP UNDERGRO-UND ENGINEERING, 2013 - Supplemental Report on the Geological 3D Model of the Mogilno Salt Dome (SE Part), Germany).



Ryc. 7. Profile stratygraficzne dla otworów M-24, M-27 i M-28 na podstawie analiz bromowych (BGR, 2008 – Bromide profiles and stratigraphical investigations of the drilling cores Mogilno M-27 and M-28 – Report, Hannover).

Fig. 7. Stratigraphical profiles for M-24, M-27 and M-28 boreholes based on bromine analyzes (BGR, 2008 – Bromide profiles and stratigraphical investigations of the drilling cores Mogilno M-27 and M-28 – Report, Hannover).



Ryc. 8. Mapa strukturalna zwierciadła solnego (zmodyfikowana) - porównanie zasięgu przed i po pomiarach georadarem (POLGEOL S.A., 2013 – Dodatek nr 3 do dokumentacji geologicznej złoża soli kamiennej "Mogilno I" w kat. C₂+C₁ + B, Warszawa).
Fig. 8. Structural map of the salt mirror (modified) – comparison of its range before and after the GPR surveys (POLGEOL S.A., 2013 – Dodatek nr 3 do dokumentacji geologicznej złoża soli kamiennej "Mogilno I" w kat. C₂+C₁ + B, Warszawa).

Zastosowane dotychczas badania, które obecnie w większości stanowią standardowy pakiet realizowany w każdym nowo wierconym otworze, umożliwiły uszczegółowienie obrazu budowy geologicznej złoża "Mogilno I".

PODSUMOWANIE

Zmiana kształtu północnej ściany wysadu i jej mniejszy zasięg wymusiły zmianę lokalizacji wszystkich otworów eksploatacyjnych, wcześniej projektowanych, a które obecnie są wiercone. Wiercenie otworów w lokalizacjach, które były ustalone przed pomiarami georadarem spowodowałoby, iż co najmniej dwa z nich (M-25 i M-29) okazałyby się negatywne. Dzięki pomiarom georadarem i wizualizacji wszystkich danych w postaci modelu 3D uzyskano doprecyzowanie przebiegu granic złoża (ryc. 8) oraz pierwsze przedstawienie jego budowy wewnętrznej. Tak dokładne rozpoznanie wewnętrznej budowy geologicznej umożliwia znacznie bardziej bezpieczne projektowanie i prowadzenie eksploatacji oraz ograniczenie strat w zasobach. Połączenie kilku metod badawczych (pośrednich i bezpośrednich) umożliwiło szybką weryfikację, potwierdzając zakładaną dokładność pomiarów georadarem. Odwiercony otwór w rejonie, w którym pomiary georadarem wskazywały obecność struktury geologicznej mogącej mieć znaczący wpływ na planowaną eksploatację, potwierdził przewidywaną dokładność georadaru, która nie przekroczyła 10 m. Pomiarów georadarem nie należy rozważać jako jedynej i "wszechmogącej" metody badawczej dla wysadów solnych. Zawsze powinny one stanowić jedynie istotny element w całym pakiecie badań, gdzie nie można pomijać poszczególnych komponentów, gwarantując poprawne rozpoznanie istotnych elementów budowy złóż solnych.

W związku z powyższym należy stwierdzić, że zastosowanie nowoczesnych badań geofizycznych (pomiary georadarem otworowym), wspomaganych konwencjonalnymi badaniami i wizualizacja wszystkich wyników w postaci modelu 3D stanowi istotne i niezbędne narzędzie w badaniach wysadów solnych jeżeli dla przedsiębiorcy nadrzędnym jest bezpieczeństwo i ograniczenie ryzyka finansowego.

LITERATURA / REFERENCES

- BGR HANNOVER, 2008. Bromide profiles and stratigraphical investigations of the drilling cores Mogilno M-27 and M-28 – Report, Hannover.
- DEEP UNDERGROUND ENGINEERING, 2013. Supplemental Report on the Geological 3D Model of the Mogilno Salt Dome (SE Part)), Germany.
- DMT GmbH & Co. KG, 2012. Borehole radar survey in Poland, Mogilno site, M-34, Final Report, Germany.
- DROGOWSKI J., TADYCH J., 2006. Budowa geologiczna i zagospodarowanie wysadów solnych "Mogilna" i "Góry". Prz. Geol., 54 (4): 306.
- INOWROCŁAWSKIE KOPALNIE SOLI "SOLINO" S.A., 2012. Dodatek nr 2 do projektu zagospodarowania złoża soli kamiennej "Mogilno I", Inowrocław.
- KRZYWIEC P. 2006. Tektonika solna na Niżu Polskim wnioski z interpretacji danych sejsmicznych. *Przegląd Geologiczny*, 54 (4): 303-304.
- POLGEOL S.A., 2013. Dodatek nr 3 do dokumentacji geologicznej złoża soli kamiennej "Mogilno I" w kat. C₂+C₁ + B, Warszawa.
- SOKOŁOWSKI J., 1966. Rola halokinezy w rozwoju osadów mezozoicznych i kenozoicznych struktury Mogilna i synklinorium mogileńsko-łódzkiego. *Prace PIG*, 50:1-112
- WAGNER R., 1994. Stratygrafia i rozwój basenu cechsztyńskiego na Niżu Polskim. Prace PIG, 146: 1-71.

Mineralogiczno-petrograficzna charakterystyka utworów zubru czerwonego (Na4t) występujących w rejonie otworu M-34 w wysadzie solnym Mogilno

Mineralogical and petrologic characteristic of Red Zuber (Na4t) deposits from the borehole M-34 of the Mogilno Salt Dome

Lucyna NATKANIEC-NOWAK¹, Jacek WACHOWIAK², Paweł STACH³

¹ Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Katedra Mineralogii, Petrografii i Geochemii, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; natkan@agh.edu.pl

² Geosalt – Badania i Ekspertyzy Geologiczne Złóż Soli, ul. Rzepichy 42, 30-240 Kraków; geosalt@wp.pl

³ Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Katedra Mineralogii, Petrografii i Geochemii,

Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; stx19922@gmail.com

STRESZCZENIE

Ewaporaty solno-ilaste - zubry osadziły się w górnym permie wraz z innymi skałami solnymi, w osiowej części wschodnio-europejskiego basenu górnopermskiego i są osadami charakterystycznymi dla polskiej prowincji cechsztynu na obszarze środkowej Polski. Wskutek silnej subsydencji skały te zostały pogrzebane na głębokość kilku kilometrów i tam zostały poddane przeobrażeniom diagenetycznym i/ lub metamorficznym. W wyniku tych procesów powstało wiele nowych, towarzyszących halitowi, minerałów epigenetycznych. W badanych skałach zubrowych, oprócz halitu, stwierdzono minerały ilaste, naniesione do cechsztyńskiego zbiornika sedymentacyjnego z otaczającego lądu. Na podstawie analizy rentgenograficznej najdrobniejszej frakcji osadu nierozpuszczalnego w wodzie, stwierdzono występowanie illitu i chlorytu. Illit może być słabo przeobrażonym minerałem pierwotnym, natomiast chloryt jest produktem wtórnych, postsedymentacyjnych przeobrażeń geochemicznych. Wyraźny refleks od płaszczyzny $d_{hkl} = 1,54$ Å wskazuje, że jest to chloryt trioktaedryczny. Oprócz minerałów ilastych, stwierdzono występowanie kwarcu, anhydrytu, magnezytu i hematytu. Minerały te wykształcone są w formie idiomorficznych lub/i subidiomorficznych kryształów. Ich wielkość waha się od setnych części milimetra do 2 mm. W składzie chemicznym soli ilastej, wydzielonej z warstwy zubru czerwonego,

wśród oznaczonych pierwiastków zdecydowanie przeważają sód i chlor (ponad 94% wag.). Pozostałe 6% wag. stanowią: siarczany (SO_4^{2}), wapń, magnez, glin, potas, żelazo oraz w bardzo małej ilości krzemionka (SiO_2) i brom.

Słowa kluczowe: minerały solne, sole ilaste, zuber czerwony, górny perm, cechsztyn, wysad solny Mogilno.

Abstract

Clayey-salt evaporites, called zubers, were deposited in the axial part of the Eastern European Zechstein (Upper Permian) basin . Zubers are the most characteristic rocks for the Polish province of Zechstein on the Polish Lowlands. As a result of strong subsidence, the rocks were buried down to the depth of several kilometers and afterwards subjected to diagenetic and metamorphic transformations. Consequently, many epigenetic minerals have developed in the presence of halite such as: anhydrite, quartz, magnezite and hematite. These minerals were developing mostly in the form of idiomorphic and/or sub-idiomorphic crystals from hundredths parts of millimeter up to 2 mm in size. In addition to halite, the main component found in zuber's rock was a clay matter, delivered into the Zechstein basin from the surrounding land. Based on the X-ray analysis of the finest water insoluble fractions, two clay minerals were identified: illite and chlorite. Illite could be a poorly transformed primary mineral, while chlorite is a secondary one, produced during post-sedimentation geochemical transformations. A clear reflex $d_{hkl} = 1.54$ Å indicates that it is a trioctaedral chlorite. In addition to clay minerals, the finest fraction also includes quartz, anhydrite, magnezite and hematite.

The chemical composition of clay salt, a component of the Red Zuber (Na4t) unit, is strongly dominated by sodium and chlorine among the identified elements (over 94 weight%). The remaining ca. 6 weight% includes: sulfates (SO_4^{2-}), calcium, magnesium, aluminum, potassium, iron and a small amount of silica (SiO_2) and bromo.

Key words: salt minerals, clayey salt, Red Zuber, Upper Permian, Zechstein, Mogilno salt dome.

WSTĘP

Wysad solny Mogilno leży w północno-zachodniej części niecki mogileńsko-łódzkiej, na obszarze struktury antyklinalnej Mogilna (Sokołowski, 1966; Dadlez i in., 2002), (Ryc. 1). Jednostka ta ma kształt elipsy, o wymiarach 25 km x 5 km (Drogowski, Tadych, 2006). Jej jądro tworzą dwa diapiry solne, z których jeden przebija się do powierzchni podkenozoicznej (Mizerski, 2014). Pierwotne sole cechsztyńskie zalegają w tym rejonie na głębokości około 6000 m (Sokołowski, 1966). Obecnie, w środkowej części antykliny Mogilna, zwierciadło solne znajduje się na głębokości od 210 m do 600 m.

Terminem *zuber* określa się skały przejściowe pomiędzy skałami ilastymi a solą kamienną. Według przyjętej klasyfikacji skał ilasto-solnych (Stasik, 1988), utwory te zawierają od 15% do 85% wag. NaCl. Oprócz występującego w ich składzie mineralnym podstawowego składnika, jakim jest halit, skały te zawierają ponadto allogeniczne i autigeniczne minerały ilaste: chloryt, illit smektyt/illit, pałygorskit i sepiolit (Manecki, Muszyński, 2008), a także kwarc, anhydryt, magnezyt, kalcyt, dolomit, hematyt, piryt, glaukonit (Hanczke, 1969; Wachowiak, 1998; Wachowiak, Pitera, 2013).

Zubry i sole ilaste są skałami charakterystycznymi dla polskiej prowincji cechsztynu. Osadziły się wraz z innymi skałami solnymi w górnym permie na obszarze środkowej Polski. W wyniku silnej subsydencji skały te zostały pogrzebane na głębokość kilku kilometrów i tam zostały poddane metamorfizmowi regionalnemu, który spowodował ich głębokie przeobrażenie. Kolejnym etapem było wyciśnięcie skał solnych ku powierzchni, gdzie przybrały formy planantyklin i antyklin (Ślizowski, 2005). Skały zubrowe występujące na omawianym obszarze są skałami przeobrażonymi, objętymi dodatkowo wtórną mineralizacją hydrotermalną (Ślizowski,



Ryc. 1. Mapa geologiczna Polski bez utworów kenozoiku (Dadlez i in., 2002) z zaznaczoną antykliną Mogilna. Objaśnienia: Pz - cechsztyn; Tk - kajper; J - jura; K₁ - kreda dolna; Ka₃-t - alb górny; Kcn+s - koniak i santon.

Fig. 1. Geological map of Poland without the Cenozoic rocks (Dadlez et al., 2002) with the Mogilno Anticline marked. Symbols: Pz - Zechstein; Tk - Keuper; J - Jurassic; K₁ – lower Cretaceous; Ka₃-t – upper Albian; Kcn+s - Coniacian and Santonian.



Ryc. 2. Lokalizacja otworu M-34 na tle wysadu solnego "Mogilno I" (Wachowiak, Pitera, 2013). Fig. 2. Localization of borehole no M-34 against "Mogilno I" salt dome (Wachowiak, Pitera, 2013).

2005). Nazwa "zuber czerwony" określa wydzielenie litostratygraficzne w profilu utworów cechsztynu środkowej Polski co nie oznacza, że wszystkie skały tego wydzielenia są zabarwione czerwonym pigmentem pochodzącym od tlenków (hematytu) i wodorotlenków żelaza (gethyt, lepidokrokit).

Utwory zubru czerwonego w polskich wysadach solnych (Mogilno, Kłodawa, Inowrocław), były przedmiotem wielu opracowań (m. in. Hanczke, 1969; Pawlikowski, Stasik, 1980; Wachowiak, 1998; Cebulak i in., 2003; Czapowski, Bukowski, 2002; Czapowski i in., 2002, 2003, 2006, 2008; Tomassi-Morawiec, Czapowski, 2006; Wachowiak i in., 2012; Wachowiak, Pitera, 2013). Jedną z prac traktującą o zubrach permskich jest obszerna pozycja pod redakcją Kazimierza Ślizowskiego z 2005 roku. Przedstawiono w niej m.in. charakterystykę petrologiczną skał zubrowych z Kopalni Soli "Kłodawa" oraz ocenę możliwości składowania odpadów promieniotwórczych w tej strukturze, jak i w innych polskich wysadach solnych.

Utwory zubru czerwonego zwanego również "hematytowym" oraz inne skały solne z profilu otworu M-34 złoża "Mogilno I" (Ryc. 3) były przedmiotem wcześniejszych badań (Wachowiak, Pitera 2013). Wskazują one, że występują tam zdublowane warstwy zubru czerwonego: na głębokości 719-740 m oraz w interwale głębokości 970-1006 m. W obydwu interwałach wydzielenie to jest stratygraficznie niekompletne, brakuje bowiem utworów stropowych. Ponadto typowy zuber czerwony (hematytowy), zawierający ił czerwonobrunatny, występuje zaledwie na kilkumetrowych odcinkach tych warstw.

Przedmiot i metody badań

Dwie próbki skał zubru czerwonego, o łącznej masie około 2 kg, zostały pobrane z rdzenia wiertniczego otworu badawczego M-34, z głębokości 722 m (próbka nr M-34/722) i 1000 m (próbka M-34/1000) (Ryc. 3). Próbki rozdrobniono mechanicznie, a następnie z każdej z nich pobrano do badań naważkę, którą zważono na wadze technicznej z dokładnością do 0,1 g. Do specjalnego naczynia, na którym zawieszono sita, wsypano kolejno próbki ww. skał i nalano wody destylowanej tak, by woda przykryła rozkruszoną skałę. Proces ich rozpuszczania (odprowadzania NaCl) odbywał się do momentu zaniku reakcji roztworu z azotanem srebra (AgNO₂). Otrzymany z każdej próbki wyjściowej osad części nierozpuszczalnych zdekantowano, wysuszono i zważono na wadze technicznej, z dokładnością do 0,01 g. Następnie poddano go działaniu ultradźwięków, co miało na celu oczyszczenie grubszych ziaren z oblepiającej je substancji ilastej i z takiego materiału pobrano około 50 g próbki (próba uśredniona) do



Ryc. 3. Profil litostratygraficzny otworu M-34 (Wachowiak, Pitera, 2013), z zaznaczonymi miejscami poboru próbek. *Fig. 3. Lithostratigraphic section of borehole no M-34 (Wachowiak, Pitera, 2013), with sampling places.*

dalszych badań analitycznych. W dalszej kolejności próbki te rozdzielano na frakcje ziarnowe za pomocą zestawu sit (> 1 mm; 1 - 0,5 mm; 0,5 - 0,25 mm; 0,25 - 0,1 mm, < 0,1 mm), po czym każdą z nich zważono i obliczono udział procentowy danej frakcji w całkowitej masie osadu nierozpuszczalnego w wodzie. Materiał poszczególnych frakcji poddano następnie obserwacjom przy użyciu lupy binokularnej SNZ-168, sprzężonej z kamerą cyfrową (pracowano przy powiększeniach x7,5; x10; x20; x30; x40; x50). Obserwacje te pozwoliły określić skład mineralny poszczególnych frakcji oraz udział procentowy poszczególnych faz mineralnych. Dokumentację fotograficzną obrazów uzyskanych z lupy binokularnej wykonano przy użyciu programu Panasis.

Najdrobniejszą frakcję, tj. < 0,1 mm, poddano badaniom XRD przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego PHILIPS

X'PERT PW 1729 z refleksyjnym monochromatorem grafitowym (promieniowanie CuK_a) Zakres pomiarowy wynosił 5-75° 2 Θ , napięcie lampy 35 kV, prąd lampy 30 mA, prędkość obrotu licznika scyntylacyjnego 2°/min. Dyfraktometr ten znajduje się na wyposażeniu Pracowni Rentgenograficznej Laboratorium Badań Fazowych, Strukturalnych i Teksturalnych WGGiOŚ AGH. Przy interpretacji dyfraktogramów wykorzystano program X-RAYAN oraz "Tablice do identyfikacji minerałów metodą rentgenograficzną" (red. Muszyński, Gaweł, 1992).

Do badań chemicznych wytypowano fragment skały zubru czerwonego z głębokości 722 m, który uprzednio roztarto w moździerzu agatowym. Analizowano zawartość następujących jonów: Na, Cl, Ca, Mg, K, Al, Fe, Br, SO₄, SiO₂. Badania te zostały wykonane w Laboratorium Hydrogeochemicznym Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH.



Ryc. 4. Zuber czerwony; głębokość 722 m, widok ogólny. Widoczne pomarańczowe ziarna halitu oraz brunatnoczerwone agregaty substancji ilastej. Próbka M-34/722.





Ryc. 5. Zuber czerwony; głęb. 1000 m (widok ogólny). Widoczne pomarańczowe ziarna halitu oraz czerwonobrunatne i szarozielone skupienia ilaste. Próbka M-34/1000.

Fig. 5. Red Zuber; the depth of 1000 m, general view. Orange grains of halite and red-brown and grey-green clay assemblage are observed. Sample No M-34/1000.

Wyniki badań

Próbka utworów zubru czerwonego nr M-34/722 makroskopowo ma zabarwienie szaro-pomarańczowo-brązowe (Ryc. 4). Tworzy ją masa solno-ilasta składająca się z drobno ziarnistego halitu oraz wymieszanego z nim iłu o barwie czerwonobrunatnej. W tak zbudowanym tle skały tkwią bezładnie rozmieszczone brązowopomarańczowe ziarna/kryształy halitu o wielkości od 2 mm do 10 mm oraz agregatowe skupienia substancji ilastej o barwie brunatnoczerwonej, które osiągają rozmiary od 1mm do 10 mm.

Próbka nr M-34/1000 posiada zabarwienie szaro-pomarańczowo-brunatne (Ryc. 5). W solno-ilastej masie tkwią bladopomarańczowe ziarna halitu, o rozmiarach rzędu 2-20 mm oraz skupienia minerałów ilastych, występujących w dwóch formach: jedne mają barwę czerwonobrunatną o lekkim odcieniu fioletowym i wielkość 1-15 mm, drugie są barwy szarozielonej, o wielkości 1-8 mm.

ANALIZA GRANULOMETRYCZNA NIEROZPUSZCZALNEGO W WODZIE RESIDUUM

próbka M-34/722 masa wyjściowa: 1106,00 g masa osadu (nierozpuszczalny w wodzie): 65,33 g

udział procentowy części nierozpuszczalnych [w % wag.]:

$$x = \frac{65,33 \ g}{1106,00 \ g} * 100\% = 5,91\% \ wag.$$

Udział części nierozpuszczalnych w badanej próbce wynosi **5,91%** wag. próbka M-34/1000 masa wyjściowa: 779,00 g masa osadu (nierozpuszczalny w wodzie): 193,83 g udział procentowy części nierozpuszczalnych [w % wag.]:

$$x = \frac{193,83 \ g}{779,00 \ g} * 100\% = 24,88\% \ wag.$$

Udział części nierozpuszczalnych w badanej próbce wynosi 24,88% wag. Wyniki uzyskane z badań sitowych i przeliczone na procentowy udział poszczególnych frakcji ziarnowych przedstawiono w tabeli 1 oraz na figurach 6 i 7. Daje się zauważyć duże zróżnicowanie udziału części nierozpuszczalnych pomiędzy analizowanymi próbkami zubrów, także w odniesieniu do poszczególnych frakcji. Zarówno w próbce nr M-34/722 jak i nr M-34/1000 zdecydowanie przeważa najdrobniejsza frakcja części nierozpuszczalnych, tj. < 0,1 mm.

| Tabela 1. Rozkład granulometryczny nierozpuszczalnego w wodzie residuum badanych próbek zubru czerwonego z otworu M-34 |
|---|
| Table 1. Grain size distribution of the water-insoluble residuum from analyzed Red Zuber samples from borehole no M-34. |

| Numer próbki | Części nierozpuszczalne (% wag.) | >1 mm (% wag.) | 1-05 mm (% wag.) | 0,5-0,25 mm (% wag.) | 0,25-0,1 mm (% wag.) | <0,1 mm (% wag.) |
|--------------|--|-------------------|---------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------|
| M-34/722 | 5,91 | 4,0 | 1,78 | 2,9 | 10,66 | 80,66 |
| M34/1000 | 24,88 | 24,84 | 5,26 | 4,66 | 8,9 | 56,34 |



Ryc. 6. Rozkład granulometryczny części nierozpuszczalnych w próbce nr M34/722. *Fig. 6. Grain size distribution of the water-insoluble residuum in the sample no M34/722.*



Ryc. 7. Rozkład granulometryczny części nierozpuszczalnych w próbce nr M34/1000. *Fig. 7. Grain size distribution of the water-insoluble residuum in the sample no M34/1000.*

OBSERWACJE PRZY UŻYCIU LUPY BINOKULARNEJ

Próbka nr M-34/722

Frakcja >1 mm stanowi 4% wag. części nierozpuszczalnych analizowanej próbki. Są to wyłącznie okruchy skał ilasto-węglanowo-kwarcowo-anhydrytowych.

Frakcja 1-0,5 mm - udział 1,78% wag.; materiał jest bardziej zróżnicowany pod względem składu mineralnego; około 90% obj. stanowią okruchy skał j.w., natomiast około 10% obj. tworzą ziarna kwarcu, hematytu i anhydrytu.

Frakcja 0,5-0,25 mm stanowi 2,9% wag. wyseparowanego materiału; wyraźnie maleje w nim udział okruchów skalnych (40% obj.), wzrasta natomiast ilość kwarcu (27% obj.), anhydrytu (27% obj.) i hematytu (5% obj.). Pojawiają się także węglany w ilości około 1% obj.

Frakcja 0,25-0,1 mm - udział tej frakcji wynosi 10,66% wag.; w jej składzie występuje: 35% obj. kwarcu, 30% obj. anhydrytu, 25% obj. okruchów skał oraz 10% obj. hematytu.

Frakcja <0,1 mm to największa pod względem udziału frakcja ziarnowa (80,66% wag.); makroskopowa (pod lupą) identyfikacja poszczególnych składników jest niemożliwa ze względu na zbyt małe rozmiary poszczególnych ziaren.

Próbka nr M-34/1000

Frakcja >1 mm skupia 24,84% wag. części nierozpuszczalnych, przy czym 95% obj. stanowią w niej okruchy skalne zbudowane z minerałów ilastych, kwarcu, anhydrytu i węglanów, a pozostałe 5% obj. przypada na mikrokrystaliczne agregaty anhydrytowo-kwarcowo-węglanowe.

Frakcja 1-0,5 mm - jej udział wynosi 5,26% wag., w tym 95% obj. stanowią okruchy skał j. w. a 5% obj. - kwarc.

Frakcja 0,5-0,25 mm stanowi 4,66% wag. części nierozpuszczalnych, na które składają się: okruchy skał (40% obj.), kwarc (30% obj.), anhydryt (27% obj.) oraz hematyt (3% obj.). Frakcja 0,25-0,1 mm - jej udział to 8,9% wag. części nierozpuszczalnych, z czego: 45% obj. stanowi kwarc, 30% obj. - anhydryt, 20% wag. - okruchy skał, 4% obj. - węglany, 1% obj. - hematyt.

Frakcja <0,1 mm - materiał reprezentujący tę najdrobniejszą frakcję poddano analizie XRD, gdyż na podstawie obserwacji pod lupą binokularną nie było możliwe określenie jej składu mineralnego.

Okruchy skalne (Ryc. 8) zaobserwowane w badanych próbkach zubrów mają brunatne zabarwienie, wykazują strukturę mikrokrystaliczną i teksturę nieuporządkowaną. Zbudowane są z bardzo drobnoziarnistego materiału, charakteryzującego się różnym stopniem obtoczenia. Najczęściej zbudowane są z węglanów, kwarcu, anhydrytu i minerałów ilastych.

Mikrokrystaliczne agregaty (obecne tylko w próbce nr M34/1000 - Ryc. 8) mają zabarwienie białoszare, zbudowane są głównie z mikrokrystalicznego anhydrytu z niewielką domieszką kwarcu i węglanów. Niekiedy są one poprzerastane idiomorficznymi kryształami kwarcu i magnezytu (Ryc. 8a).

Kwarc występuje w postaci idiomorficznych kryształów mających formę heksagonalnego słupa zakończonego obustronnie piramidą oraz zrostów bezbarwnych lub rdzawo zabarwionych osobników (Ryc. 9 i 11).

Anhydryt ma postać idiomorficznych i hipidiomorficznych, bezbarwnych kryształów o pokroju słupkowym i tabliczkowym (Ryc. 10).

Hematyt tworzy idiomorficznie wykształcone, czarne, tabliczkowe kryształy (Ryc. 11.). Występuje także w formie idiomorficznych, czarnych i rzadziej czerwonych, cienkich blaszek.

Węglany, głównie magnezyt, występują w bardzo małych ilościach, w postaci dobrze wykształconych idiomorficznych romboedrów o jasnobrązowej barwie (Ryc. 8).



Ryc. 8. Z lewej (a): okruch skalny pochodzący z próbki M-34/722 (średnica około 15 mm). Z prawej (b): mikrokrystaliczny agregat zbudowany z kwarcu, magnezytu i anhydrytu (wielkość około 10 mm; próbka M-34/1000).

Fig. 8. Rock clast from the sample No M-34/722 (diameter around 15 mm) – left side (a). Microcrystalline aggregate composed with Quartz, Magnesite and Anhydrite (size around 10 mm; sample No M-34/1000) – right side (b).



Ryc. 9. Z lewej (a): zrost żółtobrązowych, idiomorficznych kryształów kwarcu (wielkość około 1 mm; próbka M-34/1000). Z prawej (b): idiomorficzne, bezbarwne kryształy kwarcu (długość do 0,9 mm, średnica 0,3 mm; próbka M-34/1000).
Fig. 9. Intergrowth of idiomorphic yellow-brown crystals of Quartz (size around 1 mm; sample No M-34/1000) – left side (a). Idiomorphic colorless crystals of Quartz (0,9 mm in length, diameter 0,3 mm; sample No M34/1000) – right side (b).



Ryc. 10. Z lewej (a): idiomorficzny kryształ anhydrytu o pokroju słupkowym (średnica około 0,3 mm, długość słupka około 0,9 mm; próbka M-34/722). Z prawej (b): idiomorficzny, tabliczkowy kryształ anhydrytu o wielkości około 0,4 mm (próbka M34/722). *Fig. 10. Idiomorphic, prismatic crystal of Anhydrite (diameter around 0,3 mm, prism length around 0,9 mm; sample No M-34/722) – left side (a). Idiomorphic tabular crystal of Anhydrite around 0,4 mm in size (sample No M34/722) – right side (b).*



Ryc. 11. Z lewej (a): zrost dwóch idiomorficznych, tabliczkowych kryształów hematytu (wielkość około 0,9 mm; próbka nr M-34/722). Z prawej (b): zrost idiomorficznych kryształów kwarcu wielkości około 0,8 mm (próbka nr M34/722).
Fig. 11. Intergrowth of two idiomorphic tabular crystal of Hematite (size around 0,9 mm; sample No M-34/722) – left side (a). Intergrowth of idiomorphic crystals of Quartz around 0,8 mm in size (sample No M34/722) – right side (b).

ANALIZA RENTGENOGRAFICZNA (XRD)

Analizie rentgenograficznej XRD poddano materiał z frakcji najdrobniejszej (< 0,1 mm), nierozpuszczalnego w wodzie residuum, wydzielonego z próbki nr M-34/1000. Wyniki badań wskazują (Tab. 2, Ryc. 12), że w składzie mineralnym tej frakcji występują: chloryt, illit, kwarc, anhydryt, hematyt oraz magnezyt. Po glikolowaniu kształt krzywej rentgenograficznej nie uległ zmianie. Oznacza to, że nie występują tu mieszanopakietowe minerały ilaste, pęczniejące, typu illit/smektyt.

Tabela 2. Wyniki analizy rentgenograficznej części nierozpuszczalnych w wodzie, wydzielonych z utworów zubru czerwonego.Frakcja < 0,1 mm. Próbka nr M-34/1000. Objaśnienia: A - anhydryt, Chl - chloryt, H - hematyt, Il - illit, Mg - magnezyt, Q - kwarc.</td>**Table 2.** Results of XRD analyses of the water-insoluble residuum extracted from Red Zuber rocks. Sample No M-34/1000.Fraction < 0,1 mm. Symbols: A - Anhydrite, Chl - Chlorite, H - Hematite, Il - Illite, Mg - Magnesite, Q - Quartz.</td>

| Lp. | 20 | d _{hkl} | Ι | Faza min./ Mineral |
|-----|-------|------------------|-----|-----------------------|
| 1. | 6.18 | 14.299 | 5 | Chl |
| 2. | 8.82 | 10.027 | 7 | Il |
| 3. | 12.41 | 7.133 | 21 | Chl |
| 4. | 17.75 | 4.997 | 3 | Il |
| 5. | 18.71 | 4.742 | 6 | Chl |
| 6. | 19.33 | 4.593 | 1 | Chl |
| 7. | 19.80 | 4.485 | 2 | Il |
| 8. | 20.81 | 4.268 | 25 | Q |
| 9. | 22.90 | 3.883 | 1 | А |
| 10. | 23.76 | 3.744 | 1 | Il |
| 11. | 25.21 | 3.533 | 18 | Chl |
| 12. | 25.44 | 3.501 | 20 | А |
| 13. | 26.62 | 3.348 | 100 | Q, Il |
| 14. | 27.85 | 3.203 | 2 | Il |
| 15. | 29.83 | 2.995 | 1 | Il |
| 16. | 31.36 | 2.852 | 4 | Chl, A |
| 17. | 32.58 | 2.748 | 1 | Mg |
| 18. | 33.14 | 2.703 | 2 | Н |
| 19. | 34.82 | 2.576 | 3 | Chl, Il |
| 20. | 35.48 | 2.530 | 1 | Chl, H |
| 21. | 36.54 | 2.459 | 10 | Q, Chl, Il |
| 22. | 37.73 | 2.384 | 2 | Chl |
| 23. | 38.63 | 2.331 | 1 | А |
| 24. | 39.45 | 2.284 | 6 | Q |
| 25. | 40.27 | 2.240 | 3 | Q, Il |
| 26. | 40.85 | 2.209 | 1 | A, H |

| Lp. | 20 | d _{hkl} | Ι | Faza min./ Mineral |
|-----|-------|------------------|----|-----------------------|
| 27. | 41.35 | 2.183 | 2 | А |
| 28. | 42.42 | 2.131 | 6 | Q |
| 29. | 42.98 | 2.104 | 1 | A, Mg |
| 30. | 45.32 | 2.001 | 2 | Chl, Il |
| 31. | 45.78 | 1.982 | 2 | Q |
| 32. | 46.77 | 1.942 | 0 | A, Mg |
| 33. | 48.67 | 1.871 | 1 | Chl, A |
| 34. | 50.14 | 1.819 | 14 | Q |
| 35. | 51.62 | 1.771 | 2 | Mg |
| 36. | 52.84 | 1.733 | 0 | А |
| 37. | 53.89 | 1.701 | 2 | Mg, H |
| 38. | 54.87 | 1.673 | 3 | Q |
| 39. | 55.82 | 1.647 | 1 | А |
| 40. | 59.01 | 1.565 | 2 | Chl |
| 41. | 60.05 | 1.541 | 9 | Q, Chl |
| 42. | 61.79 | 1.501 | 2 | Chl, Il |
| 43. | 62.50 | 1.486 | 0 | A, H |
| 44. | 64.02 | 1.454 | 2 | Q, H |
| 45. | 65.71 | 1.421 | 1 | Q |
| 46. | 67.69 | 1.384 | 2 | Q |
| 47. | 68.23 | 1.375 | 5 | Q |
| 48. | 69.44 | 1.353 | 1 | Mg |
| 49. | 70.23 | 1.340 | 1 | Mg |
| 50. | 71.54 | 1.319 | 1 | Н |
| 51. | 72.69 | 1.301 | 0 | А |
| 52. | 73.46 | 1.289 | 2 | Q |



Ryc. 12. Dyfraktogram rentgenowski części nierozpuszczalnych w wodzie, frakcja < 0,1 mm. Próbka nr M-34/1000. Objaśnienia: 1 - chloryt; 2 - illit; 3 - kwarc; 4 - anhydryt; 5 - hematyt; 6 - magnezyt. *Fig. 12. X-Ray diffraction patterns of the water-insoluble residuum, fraction < 0,1 mm. Sample no M-34/1000. Symbols: 1 - Chlorite; 2 - Illite; 3 - Quartz; 4 - Anhydrite; 5 - Hematite; 6 - Magnesite.*



Ryc. 13. Diagram kołowy przedstawiający wyniki analizy chemicznej skały zubru czerwonego (Na4t). Próbka nr M-34/722.
Fig. 13. Chemical analyses results of Red Zuber rock (Na4t) presented in circular diagram. Sample No M-34/722.

ANALIZA CHEMICZNA

Surową próbkę skały zubru czerwonego o dużej zawartości halitu i małym udziale części nierozpuszczalnych w wodzie (próbka nr M34/722; Ryc. 4) poddano badaniom chemicznym. Wśród oznaczonych pierwiastków (Ryc. 13) zdecydowanie przeważają sód i chlor (łącznie ponad 94% wag.). Pozostałe 6% wag. stanowią: siarczany (SO_4^{2-}), wapń, magnez, glin, potas, żelazo oraz w bardzo małej ilości, na poziomie setnych części% wag. krzemionka (SiO_2) i brom.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

1. Utwory zubru czerwonego (hematytowego, Na4t) stwierdzono w profilu otworu M-34 na głębokościach 719-740 m i 970-1006 m. Są to utwory iłowo-solne o zmiennych proporcjach iłu do halitu. Skała posiada generalnie zabarwienie szaro-pomarańczowo-brązowe. Struktura skały jest niejednorodna i trudna do jednoznacznego zdefiniowania. Tło skały stanowi drobnoziarnista masa solno-ilasta (Ryc. 4 i 5), w której tkwią bezładnie rozmieszczone pomarańczowobrązowe monokryształy halitu o średnicy 2-20 mm oraz różnokształtne okruchy substancji ilastej wielkości 1-15 mm o strukturze mikroziarnistej o zabarwieniu czerwonobrunatnym i szarozielonym. Tekstura badanych skał zubrowych jest bezładna, nieuporządkowana.

2. Czerwonobrunatne zabarwienie iłu wywołuje rozproszony pigment tlenków żelaza, głównie hematytu (Fe_2O_3), co potwierdziły wyniki analizy chemicznej oraz badania rentgenograficzne (Tab. 2, Ryc. 12 i 13).

3. Zawartość nierozpuszczalnego w wodzie residuum w badanych próbkach waha się od 5,9% do 24,9% wag. Są to wartości zbliżone do wyników wcześniejszych badań mogileńskich utworów zubru czerwonego (Wachowiak. Pitera, 2013). Wyniki przedstawione w tabeli 1 oraz na figurach 6 i 7 wskazują, że zarówno w próbce nr M34/722 jak i nr M34/1000 przeważającym składnikiem ziarnowym części nierozpuszczalnych są ziarna frakcji < 0,1 mm (56-80% wag.). Udziały frakcji 0,1-1 mm w obu próbkach są zbliżone i nie przekraczają kilku procent wag. Udział frakcji najgrubszej > 1 mm jest zróżnicowany. W utworach zubru czerwonego z głębokości 722 m udział ten wynosi 4,0%, natomiast w próbce zubru z głębokości 1000 m udział frakcji najgrubszej jest znacznie wyższy i wynosi 24,8%. Jest to spowodowane dużym udziałem części nierozpuszczalnych w wodzie (24,4%), zbudowanych z twardych okruchów skał anhydrytowo-ilasto-węglanowych.

4. W składzie mineralnym zbadanych utworów zubru czerwonego zdecydowanie dominuje halit (75-94%). Pozostałą masę skały stanowią: minerały ilaste (chloryt trioktaedryczny -klinochlor i illit), kwarc, anhydryt, magnezyt i hematyt. Analiza XRD próbek glikolowanych jednoznacznie wykluczyła obecność faz pęczniejących z grupy smektytu oraz faz mieszanopakietowych illit/smektyt. Powyższa interpretacja składu fazowego utworów zubru czerwonego pokrywa się z wynikami wcześniejszych badań, zarówno w Kłodawie (Ślizowski, 2005) jak i w Mogilnie (Wachowiak, Pitera, 2013).

5. W składzie chemicznym soli ilastej wydzielonej z warstwy zubru czerwonego (próbka nr M-34/ 722, wśród oznaczonych pierwiastków zdecydowanie przeważają sód i chlor (ponad 94% wag.). Pozostałe 6% wag. stanowią: siarczany (SO_4^{2-}) , wapń, magnez, glin, potas, żelazo oraz w bardzo małej ilości krzemionka (SiO₂) i brom. Oznaczony w analizie chemicznej brom występujący w śladowych ilościach - 200 ppm nie tworzy własnego minerału, lecz występuje w postaci podstawień izomorficznych w halicie oraz w mniejszej ilości w minerałach ilastych.

6. Według przyjętej klasyfikacji skał ilasto-solnych (Stasik, 1988), próbkę zubru czerwonego z głębokości 722 m, o zawartości halitu wynoszącej 94,1% należy zaliczyć do soli ilastej, natomiast próbkę z głębokości 1000 m, o zawartości halitu 75,1% do typowego zubru.

7. Charakter petrograficzny i mineralny badanych skał zubrowych, w szczególności powszechna obecność idiomorficznie wykształconych kryształów anhydrytu, kwarcu, magnezytu i hematytu oraz obecność chlorytu trioktaedrycznego - klinochloru, wskazują na głębokie przeobrażenia diagenetyczne lub/i metamorficzne tych utworów. Procesy te prawdopodobnie nastąpiły na etapie głębokiego pogrzebania ewaporatów cechsztyńskich w warunkach podwyższonej temperatury i ciśnienia.

Podziękowania

Autorzy pragną podziękować Pani dr hab. Ewie Kmiecik oraz Panu mgr. inż. Wiesławowi Knapowi za umożliwienie i wykonanie analiz chemicznych.

Badania zostały wykonane i współfinansowane z badań statutowych nr 11.11.140.319.

SUMMARY AND CONCLUSIONS

1. Red zuber formations (hematite zuber, Na4t) were found in the profile of borehole M-34 at the depths of 722 m and 1000 m. The formations were of clayey-salt type, with varying clay and halite proportions. The rock structure was not uniform. Halite clusters displayed granoblastic structures, while clay aggregates were showing a micrograin structure, typical for sedimentary rocks. The texture of studied zuber rocks was irregular and unordered. The rock matrix consisted of fine grain/small crystalline salt and clay mass, generally in gray-orange-brown colours (Figs. 4 and 5). The matrix contained disorderly distributed orange-brown halite blasts, with the diameter of 2-20 mm, and diverse crumbs of clay substance, in red-brown and gray-green colours, 1-15 mm large.

2. The red-brown colour of clay was caused by the scattered iron oxide pigment, mainly of hematite (Fe_2O_3), as confirmed by the results of chemical analysis and X-ray testing (Table 2, Figs. 12 and 13).

3. The contents of water insoluble residuum ranged from 5.9 to 24.9% by weight, in the tested samples. Those values were similar to earlier results of the tests involving red zubers from the Mogilno Salt Mine (Wachowiak, Pitera, 2013). The results presented in Table 1 and Figs. 6 and 7 indicated that both samples, M34/722 and M34/1000, were dominated by grain components of insoluble parts, fraction < 0.1 mm (56-80% by weight). The proportions of fraction 0.1-1 mm were similar in both samples and did not exceed several per cent by weight. The proportions of the coarser fraction, > 1 mm, was changeable. In the red zuber originating from the depth of 722 m, the proportion of that fraction was 4.0%, while the proportion of the largest fraction was much higher in zuber collected from 1000 m and amounted to 24.8%. That was caused by a large share of water insoluble parts (24.4%), composed of hard chips of anhydrite-silt-carbonate rocks.

4. The mineral composition of red zuber was strongly dominated by halite (75-94%). The remaining rock mass contained clay minerals (trioctaedral chlorite - clinochlore and illite), quartz, anhydrite, magnesite, and hematite. The X-ray analysis of glycol samples clearly excluded the presence of swelling phases from the smectite group or mixed-package illite/smectite phases. Bromide, identified in trace quantities (0.02%, 200 ppm) in chemical analysis, did not create a separate mineral but rather occurred in the form of isomorphic substitutions in halite or in smaller quantities in silt minerals. This interpretation of red zuber's phase composition matches the results of previous studies concerning both Kłodawa (Ślizowski, 2005) and Mogilno (Wachowiak, Pitera, 2013) zubers.

5. According to the clayey-salt rock classification (Stasik, 1988), the red zuber sample from the depth of 722 m, with a 94% halite content, should be identified with clayey salt, while that from the depth of 1000 m, with a 74% halite content, with typical zuber.

6. The petrographic nature of zuber rocks, with their granoblastic structure of halite clusters and mineral composition, idiomorphically shaped crystals of quartz, magnesite, and hematite, with the presence of trioctaedral chlorite, indicated deep diagenetic and/or metamorphous transformations which probably occurred at the stage of deep burying of Zechstein evaporites, in the conditions of high temperature and pressure. That type of origin of the studied formations and their consequential petrographic-mineral nature allows us to say that the rocks are of metamorphic type.

LITERATURA / REFERENCES

- CEBULAK S., LANGIER-KUŹNIAROWA A., CZAPOWSKI G., BZOWSKA G., 2003. New Aspects of TA Application for Studies of Ca-Mg Carbonate Minerals Exemplified by Upper Permian Rocks. *Jour. of Thermal Analysis and Caloriomentry*, 72: 405-411.
- CZAPOWSKI G., BUKOWSKI K., 2002. Genesis of clayey salt (zuber) facies (Upper Permian and Middle Miocene case studies from Poland). 16th International Sedimentological Congress Abstract Volume (2002), Johannesburg 8–13 July: 71-72.
- CZAPOWSKI G., BUKOWSKI K., TOMASSI-MORAWIEC H., LANGER-KUŹNIAR A., PERYT T. M., 2003. Generation of Mixed Salt-Siliciclastic Rocks. *Abstracts Book of 22nd Meeting* of Sedimentology, Opatija, 17-19 Septemeber 2003: 38
- CZAPOWSKI G., BUKOWSKI K., TOMASSI-MORAWIEC H., 2006. The clayey salts of epicontinental and foredeep basins (examples of the Upper Permian and the Middle Miocene from Poland). Abstracts of RCMNS Interim Colloqium, 7-9 September, Parma, Italy. *Acta Naturalia de "L"Ateneo Parmense"*, 42 (2): A.16 SS.2. Parma.
- CZAPOWSKI G., LANGER-KUŹNIAR A., PERYT T. M., TOMAS-SI-MORAWIEC H., STARNAWSKA E., FIJAŁKOWSKA--MADER A., S. CEBULAK, MISIEK G., KOLONKO P., KOWALEWICZ W. M., WOWNIUK S., BUKOWSKI K., TO-BOŁA T., SKOWROŃSKI L., DOBROSZYCKA T., 2002. Geneza zubrów cechsztynu (górny perm) z obszaru Polski. Projekt KBN nr 9T12B 00219; 1-138. Warszawa.
- CZAPOWSKI G., TOMASSI-MORAWIEC H., LANGER-KUŹ-NIAROWA A., PERYT T. M., 2002. Salt facies evolution of declining evaporitic basin (history of the Upper Permian succession in Poland). 16th International Sedimentological Congress Abstract Volume (2002), Johannesburg 8–13 July: 73.
- CZAPOWSKI G., TOMASSI-MORAWIEC H., MISIEK G., 2008. Podział i występowanie górnopermskich skał zubrowych w Polsce. Gospodarka Surowcami Mineralnymi i Energią, 24 (3/2), (Przegląd Solny): 304-307.
- DADLEZ R., MAREK S., POKORSKI J. (red.) 1998. Atlas paleogeograficzny epikontynentalnego permu i mezozoiku w Polsce w skali 1:2 500 000. Państw. Inst. Geol. Warszawa.
- DADLEZ R., MAREK S., POKORSKI J., 2002. Mapa geologiczna Polski bez utworów kenozoiku 1: 1 000 000. Ministerstwo Środowiska i Państwowy Instytut Geologiczny, Wydawnictwo Kartograficzne Polskiej Agencji Ekologicznej, Warszawa.
- DROGOWSKI J., TADYCH J., 2006. Budowa geologiczna i zagospodarowanie wysadów solnych "Mogilno I" i "Góra" - stan aktualny i perspektywy. *Przegląd Geologiczny*, 54 (4): 306.

- MANECKI A., MUSZYŃSKI M. (red.), 2008. Przewodnik do petrografii. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków.
- KRZYWIEC P. 2006. Tektonika solna na Niżu Polskim wnioski z interpretacji danych sejsmicznych. *Przegląd. Geologiczny*, 54 (4): 303-304.
- KRZYWIEC P., 2006. Structural inversion of the Pomeranian and Kujavian segments of the Mid-Polish Trough – Lateran variations In timing and structural style. *Geological Quarterly*, 50: 151–168.
- MIZERSKI W., 2014. Geologia Polski. Wydanie 5 zm. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- MUSZYŃSKI M., GAWEŁ A., 1992. Tablice do identyfikacji minerałów metodą rentgenograficzną. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków.
- STASIK I., 1988. W sprawie nomenklatury, terminologii i nazewnictwa skał solnych. *Prz. Geol.*, 6.
- SOKOŁOWSKI J., 1966. Rola halokinezy w rozwoju osadów mezozoicznych i kenozoicznych struktury Mogilna i synklinorium mogileńsko-łódzkiego. Pr. Inst. Geol., 50, 112. Warszawa.
- ŚLIZOWSKI K. (red.), 2005. Badania laboratoryjne zubrów (iłowców solnych) dla oceny możliwości składowania odpadów promieniotwórczych w polskich wysadach solnych. Wydawnictwo IGSMiE PAN, Kraków.

PAWLIKOWSKI M., STASIK I., 1980. Studium nad zubrami Inowrocławia. *Prace Mineralogiczne*, 66: 35-43. Kom. Nauk Miner., PAN Kraków.

- TOMASSI-MORAWIEC H., CZAPOWSKI G., 2006. Brom w skałach ilasto-solnych cechsztynu Polski. Prz. Geol., 54 (6): 488-495.
 - WACHOWIAK J., 1988. Studium mineralogiczne skał chemicznych i silikoklastycznych wysadu solnego Kłodawa. Pr. Dokt., maszynopis, Arch. Katedry Geologii Złożowej i Górniczej: 1-171.
 - WACHOWIAK J., PAWLIKOWSKI M., WILKOSZ P. 2012. Litostratygrafia ewaporatów cechsztyńskich w centralnej i północno-zachodniej części wysadu solnego Mogilno, na podstawie danych z otworów Z-9 i Z-17. *Geology, Geophysics & Enviroment*, 38 (2): 115 – 151.
- WACHOWIAK J., PITERA H., 2013. Analiza mineralogiczno-petrograficzna skał solnych otworu M-34 w złożu "Mogilno I" pod kątem optymalnej eksploatacji soli kamiennej oraz przydatności kawerny poeksploatacyjnej do magazynowania i składowania substancji. Archiwum Wydziału GGiOŚ AGH i IKS Solino S.A. Inowrocław.