Mineralogiczno-petrograficzna charakterystyka utworów zubru brunatnego (Na3t) występujących w rejonie otworu M-34 w wysadzie solnym Mogilno

Mineralogical and petrographic characteristic of Brown Zuber deposits (Na3t) from the borehole M-34 of the Mogilno Salt Dome

Jacek WACHOWIAK¹, Lucyna NATKANIEC-NOWAK², Wojciech SMOLIŃSKI³

¹ Geosalt - Badania i Ekspertyzy Geologiczne Złóż Soli, ul. Rzepichy 42, 30-240 Kraków; psgs@agh.edu.pl

²Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Katedra Mineralogii, Petrografii i Geochemii, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; natkan@agh.edu.pl

³ Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Katedra Mineralogii, Petrografii i Geochemii, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; smolinski@opoczta.pl

Streszczenie

W profilu ewaporatów cechsztyńskich na Niżu Polskim utwory zubrowe występują w stropowej partii cyklotemu PZ3 (zuber Na3t) i w środkowej partii cyklotemu PZ4 (zuber Na4t) (Czapowski i in. 2008), gdzie w naturalnej, nie zaburzonej sekwencji tworzą kompleks skał iłowo-solnych o łącznej miąższości około 320-400 m (Wagner, 1994). W wysadach solnych, wypiętrzonych w wyniku procesów halokinetycznych z głębokości około 6000 m, miąższość ta jest bardzo zmienna. W wysadzie kłodawskim miąższość skał zubrowych ogniwa zubru brunatnego waha się od 80 do 140 metrów (Charysz, 1973). W profilu otworu badawczego M-34, odwierconego w wysadzie solnym Mogilno, skały zubru brunatnego stwierdzono w dwóch interwałach głębokości: 1063-1100 m oraz 1457-1468 m (Wachowiak, Pitera, 2013). Są to utwory iłowo-solne o zmiennej proporcji udziału halitu w stosunku do minerałów ilastych. W badanych próbkach zawartość halitu waha się od 78,6% wag. do 88,4% wag. Zawartość części trudno rozpuszczalnych w wodzie zmienia się od 21,4% wag. do 11,6% wag. Nierozpuszczalne w wodzie residuum jest zbudowane z takich minerałów jak: anhydryt, kwarc, magnezyt, dolomit, piryt oraz minerały ilaste (illit, chloryt), które zidentyfikowano na podstawie analizy rentgenograficznej. W składzie chemicznym skał zubru brunatnego dominują jony sodu i chloru, których sumaryczny udział wynosi 79% i 86% wag. Pozostałą masę

skały stanowią jony siarczanowe, węglanowe, wapń, magnez, glin, potas, żelazo, krzemionka oraz w minimalnej ilości inne pierwiastki występujące śladowo.

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

Abstract

Brown Zuber rocks (Na3t) occur in the upper part of the PZ3 cyclothem, creating nearly 80-140 m complex of claysalt rocks in the normal deposit succession of the Zechstein (PZ) evaporite profile of the Polish Lowlands (Charysz, 1973; Czapowski et al., 2008). In the salt domes formed by the halokinetic processes, the thickness of this complex is variable. Brown Zuber rocks were found in two depth intervals: 1063-1100 m and 1457-1468 m (Wachowiak, Pitera, 2013) in the profile of exploratory borehole M-34, drilled in the Mogilno Salt Dome. Those were clay-salt formations with changeable proportions of halite and clay minerals. Halite is the main rock-forming mineral, and the samples analysis demonstrated that its content ranges from 78,6 to 88,4 wt.%. The proportion of poorly water soluble parts varies from 21,4 to 11,6 wt.%. The insoluble residuum is composed of such minerals as: anhydrite, quartz, magnesite, pyrite, and clay minerals (illite and chlorite), identified on the basis of X-ray

analysis. Chemical composition of the Brown Zuber rocks is dominated by sodium (Na) and chlorine (Cl). The total proportion of these elements amounted 79 and 86 wt.% by weight. Sulfate ion (SO_4^{-2}) , calcium, magnesium, aluminum, potassium, iron and silica (SiO_2) equal the remaining wt.%. as well as a small amount of bromine was detected.

Key words: salt minerals, clayey salt, Brown Zuber, Upper Permian, Zechstein, Mogilno Salt Dome.

Wstęp

Wysadowe struktury solne są najbardziej charakterystycznymi elementami formacji cechsztyńsko-mezozoicznej Niżu Polskiego. W rejonie Bruzdy Środkowo-Polskiej naturalna, nie zaburzona sekwencja ewaporatów cechsztyńskich zalega na głębokości około 6 km (Wagner, 1994, Dadlez i in., 1998). W wyniku procesów halokinetycznych plastyczne masy soli cechsztyńskich, wykorzystując regionalne i lokalne dyslokacje tektoniczne, intrudowały w skały mezozoicznego nadkładu, częściowo lub całkowicie go przebijając, tworząc wysady solne (Ryc. 1). Jedną z kilkudziesięciu struktur tego typu, stwierdzonych na Niżu Polskim jest struktura solna Mogilna. Ma ona kształt elipsy o elongacji NW-SE i o długości około 25-30 km i szerokości 5-8 km (Sokołowski, 1966; Dadlez i in., 2002; Mizerski, 2014).

W północno-zachodniej części struktury sole cechsztyńskie, na odcinku długości około 8 km i szerokości około 1 km, całkowicie przebiły pokrywę mezozoiczną, tworząc wysad solny/zrąb solny Mogilno (Ryc. 2). Wysad zbudowany jest z ewaporatów cyklotemów PZ2, PZ3 i PZ4 (Drogowski, Tadych, 2006). Zwierciadło solne w wysadzie znajduje się na głębokości około 250 m i jest przykryte czapą gipsową oraz osadami trzeciorzędu i czwartorzędu.

Otwór M-34 zlokalizowany jest w południowo-wschodniej części wysadu solnego Mogilno (Ryc. 3). W rejonie otworu M-34 złoże ukształtowane jest przez dwie wypiętrzające się antykliny zbudowane z utworów cyklotemu PZ2, które przebiły utwory młodszych cyklotemów (PZ3 i PZ4), zamykając je w głębokiej synklinie pomiędzy tymi antyklinami (Wachowiak, Pitera, 2013). Poza solami starszymi PZ2,



Ryc. 1. Rozmieszczenie struktur solnych w centralnej części Bruzdy Środkowo-Polskiej (wg: Garlicki, Szybist, 1986; Dadlez i in. 1998, Wachowiak i in., 2012).

Fig. 1. Distribution of salt structures in the central part of the Mid-Polish Trough (from Garlicki, Szybist, 1986; Dadlez at al., 1998, Wachowiak at al., 2012).



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

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

reprezentowanymi głównie przez starszą sól kamienną (Na2), otwór M-34 przewierca kompletną sekwencję litostratygraficzną utworów ewaporatowych, począwszy od środkowej części cyklotemu PZ3, aż do środkowej części cyklotemu PZ4 (Ryc. 4, Wachowiak, Pitera, 2013). Sekwencja ta obejmuje następujące wydzielenia:

- młodsza sól kamienna dolna (Na3d), warstwy stropowe
- młodsza sól potasowa (K3)

- młodsza sól kamienna górna (Na3g)
- zuber brunatny (Na3t)
- sól podścielająca (Na4a₀)
- anhydryt pegmatytowy (A4a₀)
- najmłodsza sól kamienna (Na4)
- zuber czerwony (Na4t), warstwy spągowe

Utwory zubru brunatnego stwierdzono w dwóch interwałach głębokości: 1063-1100 m oraz 1457-1468 m.



Ryc. 3. Lokalizacja otworu M-34 na planie wysadu solnego Mogilno. *Fig. 3.* Localization of borehole no M-34 against Mogilno Salt Dome.



Ryc. 4. Profil litostratygraficzny otworu M-34 (Wachowiak, Pitera, 2013). *Fig. 4. Lithostratigraphic section of borehole no M-34 (Wachowiak, Pitera, 2013).*

PRZEDMIOT I METODY BADAŃ

Przedmiotem badań były skały terygeniczno-ewaporatowe wchodzące w skład wydzielenia zubru brunatnego. Do badań wytypowano dwie próbki o łącznej masie około 2 kg, pobrane z rdzenia wiertniczego z otworu M-34 z głębokości 1074 m (próbka M-34/1074) oraz 1451 m (próbka M-34/1451). Po wcześniejszym oczyszczeniu próbek przystąpiono do opisu i dokumentacji fotograficznej skał, zarówno w skali makroskopowej jak i w polu lupy binokularnej SNZ-168, sprzężonej z kamerą cyfrową (pracowano przy powiększeniach x10; x30; x40; x50). Do komputerowej obróbki zdjęć korzystano z programu Panasis. Wszystkie zdjęcia skalowano.

Po wykonaniu obserwacji makroskopowych i sporządzeniu dokumentacji fotograficznej skały rozdrobniono mechanicznie a następnie zważono na wadze technicznej z dokładnością do 0,1 g. W dalszej kolejności przygotowano naczynie o pojemności 10 litrów, do którego nalano wody destylowanej i wsypano naważki analizowanych próbek. Proces ich rozpuszczania odbywał się do momentu zaniku reakcji roztworu znad osadu z azotanem srebra (AgNO₃).

Otrzymany w wyniku rozpuszczania w wodzie skał solnych osad zdekantowano, wysuszono i zważono na wadze technicznej z dokładnością do 0,01 g. Pozwoliło to obliczyć udział procentowy części nierozpuszczalnych w stosunku do masy próbki wyjściowej. W kolejnym etapie wysuszone residuum rozdzielano na sitach na frakcje ziarnowe: 10-1 mm; 1-0,5 mm; 0,5-0,25 mm; 0,25-0,1 mm, < 0,1 mm. Każdą z tak uzyskanych frakcji zważono i obliczono jej udział procentowy w całej masie tego residuum. Poszczególne frakcje poddano obserwacjom przy użyciu lupy binokularnej w celu wstępnego określenia składu mineralnego.

Najdrobniejszą frakcję próbki M34/1074, tj. < 0,1 mm, poddano analizie rentgenograficznej (XRD) przy użyciu 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. Analiza XRD pozwoliła określić rodzaj minerałów ilastych, a także inne, towarzyszące im fazy mineralne. Następnie tę samą próbkę poddano glikolowaniu i wykonano powtórną analizę XRD. Badanie miało na celu stwierdzenie lub wykluczenie obecności minerałów pęczniejących typu smektyt lub mieszanopakietowych illit/smektyt. Analizę rentgenograficzną wykonano w Laboratorium Badań Fazowych, Strukturalnych i Teksturalnych Wydziału GGiOŚ AGH.

Na materiale z próbek M-34/1074 i M-34/1451 wykonano oznaczenia zawartości pierwiastków głównych i śladowych. Analizy chemiczne wykonano w Laboratorium Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej Wydziału GGiOŚ AGH. W próbkach przeznaczonych do badań chlorki oznaczono metodą argentometryczną. Pozostałe pierwiastki oznaczono metodą spektrometrii plazmowej przy zastosowaniu spektrometrów masowych: ICP OES Optima 7300 DV oraz ICP MS "Elan 6100", firmy Perkin-Elmer.

Wyniki badań

Próbka M34/1074 (Ryc. 5) – jest to skała o barwie szaropomarańczowej, o strukturze różnoziarnistej i teksturze nieuporządkowanej. Podstawową masę skały tworzy mieszanina halitu i minerałów ilastych. Halit tworzy nieregularne, pomarańczowe ziarna o wielkości od 1 mm do 5 mm oraz regularne, pomarańczowobrązowe kryształy o wyraźnym kubicznym pokroju i o wielkości do 10 mm. W skale widoczne są również skupienia bezbarwnej soli włóknistej, wielkości od 1 cm do 4 cm, występujące we wkładkach substancji ilastej. Minerały ilaste występują w formie mikrokrystalicznych agregatów, tworzących pojedyncze ziarna i gniazda wielkości od 1 mm do 25 mm.

Skład mineralny części nierozpuszczalnych w wodzie

Zawartość minerałów nierozpuszczalnych (trudno rozpuszczalnych) w wodzie w próbce M-34/1074 wynosi 21,4% wag. Rozkład granulometryczny nierozpuszczalnego w wo-



Ryc. 5. Fragment skały zubrowej. Zuber brunatny. Próbka M34/1074. Fig. 5. Block/piece of Brown Zuber rock. Sample No M34/1074.

dzie residuum zestawiono w Tabeli 1 oraz na histogramie (Ryc. 6).

- frakcja >1.0 mm 7, 52%,
- frakcja 1.0-0.5 mm 10,38%,
- frakcja 0.5-0.25 mm 8,76%,
- frakcja 0.25-0.1 mm 8,66%,
- frakcja < 0.1 mm 64,68%.

Frakcja >1.0 mm: główną treść frakcji (96% obj.) stanowią mikrokrystaliczne okruchy skał. Fragmenty skał, wielkości do 6 mm, są słabo obtoczone, ostrokrawędziste, o barwie szarej z rdzawymi nalotami. Budują je ziarna kwarcu, węglanów oraz minerały ilaste. Około 4% obj. stanowią zrosty idiomorficznych kryształów kwarcu (Ryc. 7). Sporadycznie trafiają się zrosty żółtobrązowych węglanów i siarczanów (anhydryt).

Frakcja 1.0-0.5 mm: około 84% obj. stanowią mikrokrystaliczne okruchy skał, o słabym stopniu obtoczenia, ostrokrawędziste, o szarej barwie; 6% obj. - bezbarwne lub żółtawe, idiomorficznie wykształcone kryształy kwarcu o wyraźnie zaznaczonym słupie heksagonalnym obustronnie zakończonym piramidą (Ryc. 7), a także ich zrosty; 7% obj. – węglany w postaci idio- i hipidiomorficznie wykształconych kryształów o żółtawym zabarwieniu. Analiza rentgenowska tych ostatnich wskazuje, że jest to magnezyt. Około 3% obj. stanowią bezbarwne, przezroczyste kryształy anhydrytu, występujące w formie/postaci idiomorficznie i hipidiomorficznie wykształconych słupków i tabliczek (Ryc. 7).

Frakcja 0.5-0.25 mm: w tej frakcji dominują kryształy magnezytu - około 50% obj. o idiomorficznym i hipidiomorficznym wykształceniu i o żółtobrunatnym zabarwieniu (Ryc. 8); 33% obj. stanowią słabo obtoczone okruchy skalne zbudowane z ziaren kwarcu, węglanów, anhydrytu i minerałów ilastych; 10% obj. to bezbarwne, idiomorficzne kryształy kwarcu; anhydryt (około 7% obj.) występuje w formie idioi hipidiomorficznych, bezbarwnych, przezroczystych kryształów o pokroju słupkowym i tabliczkowym.

Frakcja 0.25-0.1 mm: okruchy skalne i węglany stanowią w tej frakcji po 30% obj. udziału; anhydryt (15% obj.) ma pokrój słupkowy i tabliczkowy, natomiast w ilości 25% obj. obecne są pojedyncze, idiomorficzne kryształy kwarcu lub ich zrosty.

Frakcja < 0.1 mm: jakościowy skład mineralny tej frakcji rozpoznano na podstawie analizy rentgenograficznej. Z uzyskanych danych (Tab. 2 i Ryc. 9) wynika, iż w składzie fazowym tej próbki występują: kwarc, chloryt, minerał mieszanopakietowy illit/smektyt, magnezyt oraz śladowe ilości dolomitu i hematytu.

 Tabela 1. Rozkład granulometryczny części nierozpuszczalnych w wodzie (w % wag.), wydzielonych ze skały zubru brunatnego.

 Próbka M34/1074.

Table 1. Grain size distribution of the water-insoluble residue (wt%), extracted from the rock from the Brown Zuber unit. Sample M34/107.

Nr próbki/	>1 mm	1-0,5 mm	0,5-0,25 mm	0,25-0,1 mm	< 0,1 mm
Sample Number	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]
1074	7.52	10.38	8.76	8.66	64.68





Fig. 6. Histogram of grain size distribution of the water-insoluble residue extracted from the rock sample of the Brown Zuber unit. Sample M34/1074.



Ryc. 7. Z lewej: idiomorficznie wykształcone kryształy kwarcu o odcieniu pomarańczowym. Z prawej: idiomorficznie wykształcone kryształy anhydrytu o pokroju słupkowym i tabliczkowym. Próbka M-34/1074.

Fig. 7. On the left: idiomorphic, orange quartz crystals. On the right: idiomorphic, clear anhydrite crystals with a column and slab shape. Sample No M-34/1074.



Ryc. 8. Idiomorficzny kryształ magnezytu, próbka nr M-34/1074. *Fig. 8. Idiomorphic magnesite crystal, sample no. M-34/1074.*

Tabela. 2. Wyniki analizy rentgenograficznej próbki M-34/1074. *Table 2. Results of XRD-data analysis of the sample M-34/1074.*

Lp.	20	d _{hkl}	Ι	Faza mineralna/ Mineral
1.	6.21	14.234	2	Chl
2.	8.83	10.020	7	Il
3.	12.41	7.133	14	Chl
4.	17.75	4.996	3	Il/Sm
5.	18.72	4.740	4	Chl
6.	19.32	4.595	1	Chl
7.	19.79	4.485	2	Il
8.	20.82	4.267	23	Q
9.	22.88	3.886	1	Il/Sm
10.	23.80	3.738	1	Il/Sm
11.	25.09	3.550	9	Chl
12.	26.63	3.347	100	Q, Il/Sm
13.	27.83	3.206	1	Il/Sm

Lp.	20	d	Ι	Faza mineralna/
1.4	20.04	11K1		Mineral
14.	29.84	2.994	2	II/Sm
15.	30.39	2.942	0	D
16.	31.24	2.863	1	Il/Sm,Chl
17.	32.01	2.796	1	Il/Sm
18.	32.60	2.747	1	Mg
19.	34.93	2.568	3	Chl
20.	35.45	2.532	1	Chl
21.	36.54	2.459	8	Q
22.	37.72	2.385	2	Chl
23.	39.46	2.283	6	Q
24.	40.28	2.239	4	Q, Chl
25.	40.97	2.203	0	D
26.	42.42	2.131	7	Q, Mg
27.	45.29	2.002	1	Il/Sm,Chl
28.	45.75	1.983	3	Q
29.	48.19	1.888	1	Chl
30.	50.14	1.819	12	Q
31.	52.77	1.735	0	Chl
32.	53.88	1.702	1	H, Mg
33.	54.88	1.673	3	Q
34.	55.35	1.660	0	Chl
35.	57.33	1.607	0	Q
36.	58.96	1.566	0	Chl
37.	59.97	1543	7	Q
38.	60.42	1.532	1	Chl
39.	61.78	1.502	2	Il/Sm,Chl
40.	64.05	1.454	1	Q
41.	65.73	1.421	0	Chl
42.	67.69	1.384	1	Chl, Q
43.	68.23	1.375	4	Q
44.	69.41	1.354	1	Chl
45.	71.26	1.323	0	Chl
46.	74.63	1.289	1	0



Ryc. 9. Dyfraktogram rentgenowski nierozpuszczalnego w wodzie residuum z próbki M-34/1074 (frakcja <1 mm). Chl – chloryt, Il/Sm – illit/smektyt, Q – kwarc, H – hematyt, Mg – magnezyt, D – dolomit. *Fig. 9. X-ray diffraction pattern of the water-insoluble residuum from the sample M-34/1074 (fraction < 0,1 mm). Chl – chlorite, Il/Sm – illite/smectite, Q – quartz, H – hematite, Mg – magnesite, D – dolomite.*

Próbka M34/1451 (Ryc. 10) – reprezentuje skałę zubrową o szarobrunatnym zabarwieniu, o strukturze drobnoziarnistej, teksturze zbitej i nieuporządkowanej. Na powierzchni rdzenia widoczne są wżery po rozpuszczonych solach K-Mg oraz koncentracje tlenków żelaza, tzw. "śmietany" hematytowej, o cha-

rakterystycznym czerwonobrązowym zabarwieniu. Substancja ilasta ma zabarwienie szarozielone i jest rozmieszczona nierównomiernie, tworząc mikroziarniste skupienia wielkości od 5 mm do 20 mm. W tle skały widoczne są pojedyncze kryształy żółtobrązowego halitu o wielkości od 2 mm do 10 mm.



Ryc. 10. Fragment skały zubru brunatnego. Próbka nr M-34/1451. Po lewej - w skale widoczne wyługowania po solach K-Mg z nagromadzeniami związków żelaza. Po prawej – skała zubrowa w rozłamie poprzecznym rdzenia.

Fig. 10. Piece of Brown Zuber rock. Sample No M-34/1451. Pittings after potash salt and aggregates/ accumulation of the iron compounds (on the left), and a cross-section of the Brown Zuber core (on the right).

Skład mineralny części nierozpuszczalnych w wodzie

Zawartość minerałów nierozpuszczalnych (trudno rozpuszczalnych) w wodzie w próbce M-34/1451 wynosi 11,6% wag. Rozkład granulometryczny nierozpuszczalnego w wodzie residuum zestawiono w Tabeli 3 oraz na histogramie (Ryc. 11).

- frakcja >1.0 mm 8,58%,
- frakcja 1.0-0.5 mm 8,38%,
- frakcja 0.5-0.25 mm 12,50%,
- frakcja 0.25-0.1 mm 24,58%,
- frakcja < 0.1 mm 45,96%.

Frakcja >1 mm: 96% obj. tej frakcji stanowią drobnoziarniste okruchy skalne o wielkości do 9 mm. Okruchy są różnokształtne, ostrokrawędziste, o szarej barwie; 4% obj. stanowią zlepy drobnych węglanów o barwie żółtobrunatnej, drobnokrystaliczne zrosty kwarcu i anhydrytu oraz piryt, tworzący zrosty z materiałem okruchowym lub występujący w postaci ośmiościanów (Ryc. 12).

Frakcja 1-0.5 mm: drobnoziarniste okruchy skalne o ostrych krawędziach, o barwie szarej oraz brunatnej stanowią 90% obj. materiału tej frakcji. Około 6% obj. przypada na monokrystaliczny anhydryt, wykształcony w postaci bezbarwnych słupków i tabliczek. Pozostałe 4% obj. stanowią przezroczyste, bezbarwne kryształy kwarcu, wykształcone idiomorficznie w formie słupa heksagonalnego zakończonego piramidami.

Frakcja 0.5-0.25 mm: około 80% obj. to drobnoziarniste/ mikrokrystaliczne okruchy skalne, różnokształtne, ostrokrawędziste, o barwie szarej i brunatnej. Anhydryt stanowi około 15% obj., jest dobrze wykształcony, słupkowy lub tabliczkowy. Pojedyncze idio- oraz hipidiomorficzne kryształy węglanów o zabarwieniu brunatnym lub żółtym, bądź ich zrosty stanowią około 4% obj. próbki. Także kwarc (1% obj.) występuje w postaci idiomorficznych osobników oraz ich zrostów, najczęściej przezroczystych, bezbarwnych lub o pomarańczowym odcieniu (Ryc. 13). Obecne są ponadto niewielkie ilości pirytu (< 1% obj.), który występuje w postaci bipiramidalnych oktaedrów (Ryc. 12)

Frakcja 0.25-0.1 mm: około 30% obj. to szare, drobnoziarniste/mikrokrystaliczne, obtoczone okruchy skalne. Anhydryt obecny jest w ilości około 45% obj., głównie w formie bezbarwnych, przezroczystych słupków lub blaszek. Kwarc - około 15% obj. występuje w postaci pojedynczych, dobrze wykształconych, bezbarwnych osobników lub ich zrostów. Węglany - około 10% obj., występują w formie idiomorficznie i hipidiomorficznie wykształconych kryształów o barwie żółtobrunatnej, tworzących niekiedy polikrystaliczne agregaty. Piryt (< 1% obj.) tworzy dobrze wykształcone kryształy o pokroju ośmiościanów lub dwunastościanów pentagralnych.

 Tabela 3. Rozkład granulometryczny części nierozpuszczalnych w wodzie (w % wag.), wydzielonych ze skał zubru brunatnego.

 Próbka M-34/1451.

```
Table 3. Grain size distribution of the water-insoluble residue (wt.%), extracted from rooks of the Brown Zuber unit. Sample M-34/1451.
```

Nr próbki	óbki >1 mm 1-0,5 mm 0,5-0,25 m		0,5-0,25 mm	0,25-0,1 mm	< 0,1 mm	
Sample number	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	
1451	8,58	8.38	12,50	24,58	45,96	



Ryc. 11. Histogram rozkładu granulometrycznego części nierozpuszczalnych w wodzie wydzielonych ze skały zubru brunatnego. Próbka M-34/1451.

Fig. 11. Histogram of grain size distribution of the water-insoluble residue, extracted from the rock sample of the Brown Zuber unit. Sample M-34/1451.



Ryc. 12. Z lewej: zrost kryształów pirytu na skale anhydrytowo-węglanowo-ilastej. Z prawej: idiomorficzny kryształ pirytu o pokroju oktaedru. Próbka nr M-34/1451.
Fig. 12. On the left: intergrowth of pyrite crystals on the anhydrite-carbonate-clay rock. On the right: idiomorphic pyrite crystal with octahedral shape. Sample No M-34/1451.



Ryc. 13. Idiomorficznie wykształcone kryształy kwarcu o odcieniu pomarańczowym. Próbka nr M-34/1451. Fig. 13. Idiomorphic, orange quartz crystals. Sample No M-34/1451.

ANALIZA CHEMICZNA

Próbki skał zubru brunatnego: M-34/1074 i M-34/1451 poddano analizie chemicznej. W tabeli 4 zestawiono zawarto-

ści głównych pierwiastków w % wag. W tabeli 5 zestawiono zawartości pierwiastków śladowych w ppm.

Tabela. 4. Zawartość pierwiastków głównych w próbkach skał zubru brunatnego [w % wag.]. *Table 4. The content of the main elements in rock samples of the Brown Zuber unit [wt.%].*

Nr próbki/ Sample number	Ca	Mg	К	Fe	Na	Al	SiO ₂	SO4	Cl	CO ₂
M34/1074	2,15	1,91	0,31	0,19	30,83	1,25	11,54	2,79	48,19	1,52
M34/1451	1,82	1,61	0,26	0,42	33,58	1,01	4,87	3,73	52,6	1,18

Tabela 5. Zawartość pierwiastków śladowych w próbkach skał
zubru brunatnego w [ppm].Table 5. The content of trace elements in rock samples of the Brown
Zuber unit [ppm].

Pierwiastek/ element [mg/kg]	Próbka/ Sample M34/1074 [ppm]	Próbka/ Sample M34/1451 [ppm]
As	1,3	1,9
Ba	9,8	6,4
Cr	1,1	6,2
Cs	13,8	8,1
Cu	1,5	7,3
Li	10,9	18,1
Mn	11,3	8,1
Ni	0,9	4,2
Rb	5,8	6,1
Sn	3,8	5,2
Sr	111,5	88,3
Ti	14,4	10,3
V	7,9	12,6
Zn	7,3	6,3
Ag	3,5	2,3
Be	0,1	0,2
Bi	0,0	0,0
Br	73,2	61,3
Cd	0,0	0,0
Со	0,1	0,3
Ga	0,2	0,0
Hg	0,0	0,0
Ι	13,1	10,3
Мо	0,6	0,5
Pb	0,2	0,9
Sb	0,0	0,0
Se	2,1	0,9
Sn	0,4	0,0
Те	0,0	0,0
TI	0,0	0,0
U	0,2	0,1
V	8,3	11,2
W	0,7	0,5
Y	0,0	0,2
Zr	0,9	0,8

Z zestawienia wyników analizy pierwiastkowej wynika, że w składzie chemicznym próbek skał zubru brunatnego zdecydowanie przeważają sód i chlor. Ich sumaryczny udział wynosi 79% i 86% wag. Wskazuje to, że halit jest podstawowym składnikiem tych skał. Na uwagę zasługuje duży udział krzemionki (11,54% i 4,87%), co potwierdza znaczną domieszkę kwarcu w skałach zubrowych, obserwowaną pod lupą binokularną oraz na dyfraktogramie rentgenowskim. Dość duży dział jonów SO4, CO3 oraz wapnia i magnezu wynika z obecności anhydrytu i węglanów, co również zostało stwierdzone makroskopowo i w analizie rentgenograficznej. Pierwiastki takie jak: Al, Si, Ca, Mg, K, Fe są elementami budującymi minerały ilaste a ich udziały procentowe mogą wskazywać na dość dużą obecność tych składników w składzie mineralnym zubru brunatnego. Wśród pierwiastków śladowych zaznacza się duża zawartość strontu (111 ppm i 88 ppm) i bromu (73 ppm i 61 ppm). Na uwagę zasługują również zawartości cezu, litu, tytanu i irydu w ilości kilkunastu ppm. Pierwiastki szkodliwe, takie jak: arsen, chrom, ołów występują w śladowych ilościach, poniżej 2 ppm. Obecności rtęci, antymonu, telluru, bizmutu i kadmu nie stwierdzono.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Skały wydzielenia zubru brunatnego, pochodzące z rdzenia wiertniczego otworu M-34 posiadają zmienne zabarwienie, od szarobrunatnego o odcieniu zielonkawym do ciemnoszarego. W solno-ilastym tle skały często występują nieregularnie rozmieszczone idiomorficznie i hipidiomorficznie wykształcone kryształy halitu o wielkości do 10 mm, o zabarwieniu od jasnopomarańczowego do czerwonobrązowego. Niekiedy obecne są skupienia bezbarwnej lub bladopomarańczowej soli włóknistej, wielkości od 1cm do 4 cm.

Głównymi minerałami budującymi zubry są halit i minerały ilaste (chloryty oraz minerały mieszanopakietowe illit/ smektyt), występujące w różnych proporcjach. Zawartość części nierozpuszczalnych w badanych próbkach skał zubrowych wyniosła 21,4% wag. i 11,6% wag.

Nierozpuszczalne w wodzie residuum jest bardzo zróżnicowanie granulometrycznie. Ponad 70% wag. stanowi materiał frakcji < 0,25 mm. Udział frakcji grubszych (0,25-0,5 mm, 0,5-1 mm i >1 mm) waha się od kilku do kilkunastu procent wag.

Skład mineralny części nierozpuszczalnych w wodzie w obu próbkach jest podobny, ale poszczególne fazy występują w różnych proporcjach ilościowych. Są to:

- anhydryt,
- kwarc,
- minerały ilaste (chloryt, illit/smektyt),
- weglany (magnezyt, dolomit),
- piryt,
- hematyt.

<u>Anhydryt</u> – tworzy hipidiomorficznie lub/i idiomorficznie wykształcone kryształy o pokroju słupkowym i tabliczkowym, najczęściej bezbarwne, przezroczyste i mleczno-matowe. Jego udział procentowy zmienia się w zależności od rodzaju skały i frakcji ziarnowej. Cechą charakterystyczną jest to, że udział anhydrytu wzrasta wraz ze wzrostem udziału halitu w skale zubrowej.

<u>Kwarc</u> – tworzy kryształy o pokroju idiomorficznym, w postaci słupa heksagonalnego przeważnie obustronnie zakończonego piramidami. Osobniki te są przezroczyste lub lekko matowe, zazwyczaj bezbarwne, rzadziej zabarwione na pomarańczowo lub czerwono. Zabarwienie to wywołuje obecność domieszek pozastrukturalnych tlenkowych związków żelaza (hematytu). Kwarc występuje we wszystkich frakcjach ziarnowych obu badanych próbek. Największa ilość dobrze wykształconych osobników gromadzi się we frakcji 0,25-0,5 mm. We frakcji < 0,1 mm stwierdzono nieliczne, obtoczone ziarna kwarcu detrytycznego.

<u>Minerały ilaste</u> – obok halitu, są podstawowym składnikiem skał zubrowych. Tworzą kryptokrystaliczną masę, niemożliwą do identyfikacji w polu lupy binokularnej, a jedynie przy użyciu metody rentgenograficznej (XRD). Na podstawie tych badań zidentyfikowano obecność chlorytu (klinochlor) oraz minerałów mieszanopakietowych illit/smektyt.

<u>Węglany</u> – występują w obu próbkach; są reprezentowane głównie przez magnezyt, rzadziej dolomit. W większości frakcji ziarnowych stanowią od kilku do kilkudziesięciu procent obj. Występują w postaci idiomorficznie i hipidiomorficznie wykształconych kryształów i ich zrostów o zabarwieniu miodowożółtym.

<u>Piryt</u> – zaobserwowany został tylko we frakcjach < 0,25 mm w próbce M34/1451, gdzie jego udział nie przekracza 1% obj. Występuje w formie idiomorficznych kryształów lub ich zrostów (Ryc. 12).

<u>Hematyt</u> – występuje w ilościach śladowych w obu analizowanych próbkach skał, we frakcji ziarnowej 0,25-0,1 mm. Tworzy drobne formy blaszkowe o pokroju heksagonalnym i o zabarwieniu czerwonym, średnicy 0,1-0,25 mm oraz tabliczki i ich zrosty, również o pokroju heksagonalnym, o zabarwieniu czarnym z lekkim fioletowym odcieniem, wielkości do 0,5 mm.

Z powyższych badań wynika, że skały zubrowe zbudowane są z trzech różnych generacji minerałów: I – składniki procesu ewaporacji (halit, siarczany) II – składniki detrytyczne, naniesione z lądu (kwarc detrytyczny, okruchy skał); III – minerały wtórne, powstałe w wyniku późniejszych procesów postsedymentacyjnych (przeobrażone minerały ilaste – klinochlor, idiomorficznie wykształcone kryształy kwarcu, magnezytu, dolomitu, pirytu i hematytu). Większość pierwotnych minerałów budujących skały zubrowe uległa w większym lub mniejszym stopniu przeobrażeniu, w wyniku procesów hipergenicznych, hydrotermalnych, diagenetycznych lub/i metamorficznych na etapie głębokiego pogrzebania warstw ewaporatowych, które nastąpiło w wyniku silnej subsydencji w Bruździe Środkowo-Polskiej na przełomie permu i triasu (Krzywiec, 2006).

Dowodem potwierdzającym oddziaływanie na te skały wtórnych procesów przeobrażeń w warunkach podwyższonej temperatury i ciśnienia jest powszechna obecność autigenicznych kryształów kwarcu, magnezytu, dolomitu, hematytu, pirytu w formie idiomorficznie lub/i subidiomorficznie wykształconych osobników. Postacie idiomorficzne niektórych z nich, np. bipiramidalne kryształy kwarcu lub wrostki kryształów pirytu w kryształach węglanów i siarczanów (anhydrytu) to widoczny efekt procesu rekrystalizacji.

Podziękowania

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

Opracowanie zostało wykonane i współfinansowane z badań statutowych nr 11.11.140.319.

SUMMARY AND CONCLUSIONS

The rocks containing brown zuber separations, originating from the core collected from borehole M-34, displayed changeable coloration, from grey-brown with greenish hue to dark grey (Fig. 5 and 10). In the salt-clay background rocks, we could often discover irregularly distributed idiomorphically and hipidiomorphically developed halite crystals, in the sizes of up to 10 mm, and the colours from bright orange to red-brown. Sometimes, the concentrations of transparent or pale-orange fibrous salt, from 1 to 4 cm in size, were found.

The main minerals which built up zubers included halite and clay minerals (chlorites and mixed-package minerals: illite/smectite), occurring in various proportions. The contents of non-soluble parts of the examined zuber rock samples amounted to 21.4% by weight and 11.6% by weight.

The water insoluble residuum was highly diverse in granulometric terms. The fraction of <0.25 mm amounted to more than 70% by weight. The shares of coarser fractions (0.25-0.5 mm, 0.5-1 mm, and >1 mm) varied from several to about a dozen percent by weight.

The mineral composition of the water insoluble parts was similar in both samples, although particular phases occurred in various quantitative proportions. They were the following:

- anhydrite,
- quartz,
- clay minerals (chlorite, illite/smectite),
- carbonates (magnesite, dolomite),
- pyrite,
- hematite.

<u>Anhydrite</u> (Fig. 7) - created hipidiomorphically and/or idiomorphically developed crystals, in the shape of columns or tablets, mostly colourless, transparent, and milky turbid. The mineral's percentage share varied depending on the type of rock and grain fraction. It was characteristic that the share of anhydrite increased with the increase of halite's share in the zuber rock.

Quartz (Fig. 7 and 13) - created crystals with idiomorphic appearance, in the form of hexagonal column, mostly finished bilaterally with pyramids. Such specimens were either transparent or slightly turbid, usually colourless, and rarely orange or red. Colours were caused by the presence of the admixtures of non-structural oxide compounds of iron (hematite). Quartz occurred in all grain fractions of both studied samples. The largest quantity of well developed specimens was concentrated in fraction 0.25-0.5 mm. We found few rounded grains of detrital quartz in fraction <0.1 mm.

<u>Clay minerals</u> - were, next to halite, the basic components of zuber rocks. They created crypto-crystalline mass which could not be identified in the field of a binocular magnifying glass, but the mass was recognizable by the XRD method. Based on X-ray testing, the presence of chlorite (klinochlorite) was identified, as well as that of mixed-package minerals: illite/smectite.

<u>Carbonates</u> (Fig. 8) - occurred in both samples. They were mainly represented by magnesite and rarely by dolomite. Those constituted from several to several dozens percent by volume in the majority of grain fractions. They occurred in the form of idiomorphically and hipidiomorphically developed honey-yellow crystals and their clusters.

<u>Pyrite</u> (Fig. 12) - was observed only in fraction <0.25 mm, in sample M34/1451, where its share did not exceed 1% by volume. Pyrite occurred in the form of idiomorphic crystals or their clusters (Fig. 12).

<u>Hematite</u> occurred in trace quantities in both analyzed rock samples, in the grain fraction of 0.25-0.1 mm. The mineral created fine plate forms, in hexagonal shape and red colour, 0.1-0.25 mm in diameter, as well as tablets and clusters, also in hexagonal shape, black with slight violet hue, up to 0.5 mm in size.

We can infer from the examinations under discussion that zuber rocks were built of three various generations of minerals: I – evaporation process components (halite and sulphates) II – detrital components transported from land (detrital quartz and crushed rocks); and III – secondary minerals which developed as a result of later post-sedimentation processes (transformed clay minerals (klinochlorite) and idiomorphically developed quartz, magnesite, dolomite, pyrite, and hematite crystals). The majority of the original minerals which built up zuber rocks were transformed to some degree as a result of hypergenic, hydrothermal, diagenetic and/or metamorphic processes at the stage of deep burial of evaporite layers that occurred as a result of strong subsidence occurring in the Central Poland Furrow between the Permian and the Triassic (Krzywiec, 2006).

The proof confirming the influence of secondary transformation processes on those rocks, in the conditions of increased temperature and pressure, consists in the common presence of authigenic crystals of quartz, magnesite, dolomite, hematite, and pyrite, in the form of idiomorphically and/or sub-idiomorphically developed specimens. The idiomorphic forms of several of them, e.g. bi-pyramidal quartz crystals or the in-growths of pyrite crystals in the crystals of carbonates and sulphates (anhydrite), were the visible effects of the recrystallization process.

LITERATURA / REFERENCES

- CHARYSZ W., 1973. Cechsztyńskie piętro soli młodszych w regionie kujawskim. *Prace Geologiczne*, 75: 7-67.
- 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.

GAWEŁ A., MUSZYŃSKI M., 1992. Tablice do identyfikacji minerałów metodą rentgenograficzną. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków.

- 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.
- GARLICKIA., SZYBISTA., 1986. Osady salinarne polskiego cechsztynu z solami potasowo-magnezowymi. Gospodarka Surowcami Mineralnymi, 2: 391-404.
- MANECKI A., MUSZYŃSKI M. (red.), 2008. Przewodnik do petrografii. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków.
- MIZERSKI W., 2014. Geologia Polski. Wydanie 5 zm. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa.
- SOKOŁOWSKI J., 1966. Rola halokinezy w rozwoju osadów mezozoicznych i kenozoicznych struktury Mogilna i synklinorium mogileńsko - łódzkiego. *Pr. Inst. Geol.*, 50, 112. Warszawa.
- STASIK I., 1988. W sprawie nomenklatury, terminologii i nazewnictwa skał solnych. *Przegląd Geologiczny*, 6.
- WACHOWIAK J., PAWLIKOWSKI M., WILKOSZ P., 2012. Lithostratigraphy of Zechstein evaporites of the central and north-western parts of the Mogilno Salt Diapir, based on boreholes Z-9 and Z-17. *Geology, Geophysics & Environment*, 38 (2): 115-151.

WACHOWIAK J., 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 Kraków i IKS Solino S.A. Inowrocław.

WAGNER R., 1994. Stratygrafia i rozwój basenu cechsztyńskiego na Niżu Polskim. Pr. Państw. Inst. Geol., 146: 1-71.