

Streszczenie

Występowanie w środowisku naturalnym niebiesko lub fioletowo zabarwionych kryształów halitu od dawna budziło zainteresowanie środowisk naukowych. Wynika to z nielicznych ich nagromadzeń oraz niewyjaśnionych ostatecznie czynników, jakie doprowadziły do ich powstania.

W złożu kłodawskim tego typu sole są spotykane stosunkowo często. W ramach realizowanego od 2005 roku w Zakładzie Geologii Żyłowej i Górniczej WGGiOŚ AGH grantu KBN (nr 4 T12B 073 27) pt. *Sole niebieskie i ich znaczenie dla określenia geologiczno-górniczych warunków eksploatacji w wysadzie kłodawskim* wykonano szczegółową dokumentację dotychczas stwierdzonych wystąpień soli niebieskich oraz opróbowano je. Wystąpienia te, o bardzo zróżnicowanych petrologicznie i rozmiarowo formach, napotkano na prawie wszystkich poziomach kopalnianych, a ich obecność nie jest ograniczona do utworów określonego cyklotemu solnego. Największe pod względem rozmiarów i koncentracji halitu niebieskiego nagromadzenia stwierdzono w obrębie starszej soli kamiennej (Na2) i młodszej soli kamiennej (Na3). Mniejsze odsłonięcia są spotykane w najmłodszej soli kamiennej (Na4), utworach szarego ilitu solnego (T3), dolomitu płytowego (Ca3), anhidrytu głównego (A3), młodszej soli potasowej (K3) oraz zubrach (Na3t i Na4t).

Wspólną cechą wszystkich odsłonięć jest występowanie wraz z halitem niebieskim epigenetycznych soli potasowo-magnezowych (sylwin, karnalit, polihalit) lub halitu kryształowego. W większości odsłonięć były obserwowane wyraźne objawy tektoniki nieciągłej lub zjawiska związane z rekrystalizacją halitu i migracją roztworów wtórnych.

We wszystkich odsłonięciach halit niebieski makroskopowo wykazuje dużą zmienność kolorystyczną o różnym stopniu nasycenia i intensywności barw. W pojedynczych kryształach, nawet o intensywnym zabarwieniu, daje się zaobserwować niejednorodność barwy. Dotyczy to zarówno jej rozmieszczenia w obrębie kryształu, jak też jej odcienia oraz nasycenia. Najczęściej występuje ona w formie plamistych skupień, nieostrych i nieregularnych smug. Bardzo rzadko spotykane są kryształy o charakterystycznym zonalnym ułożeniu stref barwnych.

Przeprowadzone badania laboratoryjne wykazały, że monokryształy halitu niebieskiego posiadają miejscami anizotropię optyczną. Przejawiała się ona obecnością obszarów o zróżnicowanych kształtach, począwszy od słabo zaznaczających się form rozmytych i smużyстых, do bardziej intensywnych, często o wyraźnych, ostrych granicach. Wielkość i intensywność przejawów anizotropii optycznej wyraźnie koreluje się z odcieniem i nasycen-

niem barwy halitu. W kryształach ciemnoniebieskich objawy te są częściej spotykane i są bardziej intensywne niż w kryształach jasnoniebieskich, natomiast w halicie bezbarwnym zjawisk tych nie stwierdzono.

Anizotropię optyczną i z tym związane lokalne deformacje sieci krystalicznej barwnych kryształów halitu potwierdzają także badania strukturalne. Wykazały one korelację pomiędzy obniżeniem symetrii sieci a zabarwieniem halitu. Największe obniżenie symetrii regularnej sieci (m-3m) do holodrii układu jednoskośnego (2/m) zostało zaobserwowane w monokryształach halitu o granatowym zabarwieniu. Z badań strukturalnych wynika również, że w monokryształach halitu granatowego lub niebieskiego obserwuje się kontrakcję odległości pomiędzy pozycjami jonów Cl^- oraz Na^+ . W niektórych monokryształach o barwie niebieskiej ta odległość jest zwiększona, co sugeruje możliwość podstawienia jonów sodu przez np. jony potasu. W przypadku soli o barwie fioletowej stwierdzono zachowaną symetrię, typową dla nieznieszczonego bezbarwnego halitu, przy nieznacznym zwiększeniu parametrów sieci wskazujących na możliwość podstawiania jonów sodu przez jony potasu.

Na podstawie obserwacji mikroskopowych w świetle spolaryzowanym oraz SEM, a także badań inkluzji fluidalnych stwierdzono, że w kryształach niebieskiego i fioletowego halitu występują liczne wrostki mineralne, m.in.: sylwinu, karnalitu i trudnych do identyfikacji „mieszanin chlorku sodu i potasu”. Napotkano także siarczki żelaza o nietypowych formach wykształcenia, kryształy rombowej siarki S_8 oraz towarzyszące im niekiedy pojedyncze kryształy autigenicznego kwarcu. Minerale chlorkowe miały zawsze obłe kształty, często ze śladami wtórnych przeobrażeń i rozmywania, a także charakterystyczne obwódki reakcyjne.

Kryształy halitu niebieskiego charakteryzują się obecnością złożonych i nierównomiernie rozmieszczonych zespołów inkluzji fluidalnych. Wykazują one cechy typowe dla inkluzji wtórnych lub pseudowtórnych o zmiennych proporcjach fazy ciekłej do gazowej. Ich skład chemiczny jest także zmienny. W fazie gazowej stwierdzono dominację takich gazów, jak: CO_2 , CO , SO_2 , COS , O_2 , N_2 , CH_4 , C_3H_8 , aromatyczne węglowodory, a także różne mieszaniny trudnych do identyfikacji węglowodorów. Często spotykane są zespoły inkluzji wypełnione węglowodorami ciekłymi. Wskazują na to wyniki badań metodą spektroskopii ramanowskiej.

Przeprowadzone obserwacje w kopalni kłodawskiej oraz badania laboratoryjne wskazują, że procesy prowadzące do powstania utworów epigenetycznych i różnych odmian barwnych halitu były skomplikowane i zmienne w czasie. Bezsprzecznie są one związane z tektoniką nieciągłą i migracją roztworów wtórnych. Na obecnym etapie rozpoznania dają się wyróżnić trzy główne fazy ich powstawania różniące się składem chemicznym migrujących roztworów.

Summary

An occurrence of bluish or violet halite in natural environment attracted scientists' attention for many years. There are only a few accumulations of blue halite in the world and their origin is still unexplained.

In the Kłodawa salt deposit this type of halite occurs relatively often. Since 2005 a Scientific Grant KBN No. 4 T12B 073 27 entitled *Blue salts and their significance for geological and mining conditions of exploitation in the Kłodawa Salt Dome* has been carried out in the Department of Mining and Economic Geology (Faculty of Geology, Geophysics and Environmental Protection, University of Science and Technology, Cracow). A detailed documentation and sampling of all recognized occurrences of blue salts have been performed. The blue salt accumulations were diversified in size and petrologically. They have been observed in almost all mine levels. These blue salt accumulations could not be devoted to any specific salt cyclothems. The largest accumulations of blue halite have been found within the Older Rock Salts (Na2) and in the Younger Rock Salts (Na3). Smaller accumulations of the blue halite have been found within the Youngest Rock Salts (Na4), Grey Salt Clay (T3), Platy Dolomite (Ca3), Main Anhydrite (A3), Younger Potash Salt (K3) and clayey salt called Zuber (Na3t and Na4t).

A common feature of the outcrops is an occurrence of epigenetic potassium – magnesium salts (sylvinite, carnallite, polyhalite) or crystalline halite in the close vicinity of blue halite. For most of the outcrops a distinct signs of tectonical displacements have been observed together with symptoms of recrystallization phenomena and a migration of the secondary solutions.

Blue halite samples taken from the all outcrops, macroscopically reveal changeable colours, of various saturation and intensity. In single crystals even intensively coloured it is possible to observe not uniformed colour. This heterogeneity is expressed by a disposal of colour inside the crystal, as well as by the saturation and shade of the colour. Blue colour the most often occurs in form of spotted assemblages, unclear and irregular streaks. Crystals with characteristic zonal arrangement of colours are found very rarely.

In the laboratory study, the single crystals of blue halite revealed local birefringence. This birefringence is displayed by presence of diverse shaped areas changed from less marked forms in shapes of streaks and irregular spots to more intensive often with clear boundaries. Size and intensity of anisotropic area correlated with hue and intensity of blue halite colour. In dark blue crystals mentioned phenomena occur more often and are more in-

tensive than in light blue ones. On the contrary this phenomena was not noticed in colourless halite crystals.

The birefringence and local lattice deformations observed for blue crystals of halite were confirmed by crystal structure analysis. The analysis revealed a distinct correlation between the hue of halite and the deviation of space group symmetry from cubic F m-3m, typical for pure NaCl. The effect of symmetry reduction was the most considerable for navy blue halite. According to the results of crystal structure analysis for navy blue or blue halite samples it was possible to notice the contraction of $\text{Na}^+ - \text{Cl}^-$ distance. However for some single crystals of blue halite the distance between Na^+ and Cl^- ions was increased what could be influenced by a substitution of sodium ions by potassium ions. In the case of the violet halite samples, the symmetry of space group typical for pure NaCl was preserved, despite of minor increase in value of structural parameters.

On the base of microscopic study in polarized light, SEM analyses as well as fluid inclusion study has been stated that within blue and violet halite crystals there occur minerals inclusions of sylvite, carnallite and difficult to identify "mixtures of Na and K chlorides". In some places iron sulphides (nontypically developed) have been found and orthorhombic crystal of S_8 , accompanied by single crystal of authigenic quartz. Chloride minerals display always oval shapes with some traces of secondary alterations and crash out as well as presence of characteristic reaction rims.

Typical for blue halite crystals are occurrences of complex and randomly oriented fluidal inclusions. Their features are typical for secondary and pseudo-secondary inclusions with variable ratio of liquid phase to gaseous one. Their chemical composition is variable, as well. Within the gaseous phase predominate: CO_2 , CO, SO_2 , COS, O_2 , N_2 , CH_4 , C_3H_8 , aromatic hydrocarbons, and various mixtures of the hydrocarbons being difficult to identify. Very often some fluid inclusions assemblage filled with hydrocarbons occur. This has been stated due to results of the Raman spectroscopy study.

Observations carried out in the Kłodawa Salt Mine and the laboratory study show that the processes leading to the origin of epigenetic rocks and various shades of colour halite were complex and variable in time. No doubt that these processes are related to disjunctive deformations of rock and with migration of secondary solutions. At present there is possible to distinguish three main phases of the colour halite origin. These phases show different chemical composition of the migrating solution.