Badania mineralogiczno-petrograficzne i ługownicze prób soli ze złoża Sorkol (Kazachstan)

Mineralogical-petrographic and leaching tests of rock salt samples from the Sorkol deposit (Kazakhstan)

Justyna NOWIŃSKA-JARZĘBIŃSKA^{1,2}, Natalia WALCZAK-TORBA¹

¹Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Górnictwa Surowców Chemicznych"CHEMKOP" sp. z o.o., ul. J. Wybickiego 7,31-261 Kraków; ²Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków e-mail: justyna.k.nowinska@gmail.com, natalia.walczak91@gmail.com

¹ The Research and Development Centre for Mining of Chemical Raw Materials "CHEMKOP" Sp. z o.o., ul. J. Wybickiego 7,31-261 Cracow; ² AGH University of Science and Technology in Cracow, Faculty of Geology, Geophysics and Environmental Protection,

Al. Mickiewicza 30, 30-059 Cracow

e-mail: justyna.k.nowinska@gmail.com, natalia.walczak91@gmail.com

Streszczenie

Złoże soli kamiennej Sorkol znajduje się w południowowschodniej części Republiki Kazachstanu, w obwodzie żambylskim, w rejonie Sarysu. Obszar ten charakteryzuje się klimatem umiarkowanym, suchym, skrajnie kontynentalnym, o dużych amplitudach temperatur dobowych. Tak niekorzystne warunki klimatyczne doprowadziły do pustynnienia tego obszaru i znacząco przyspieszyły ewaporację płytkich zbiorników zasilanych przez wysoko zmineralizowane wody. Wszystko to poskutkowało powstaniem lokalnych salin na powierzchni. Badane sole znajdują się w basenie sedymentacyjnym Chu-Sarysu, w serii permskich ewaporatów na głębokości ok. 240 do ok. 520 m p.p.t., a ich łączna miąższość wynosi około 280 m. W skład tej serii wchodzi sól drobnokrystaliczna, po grubokrystaliczną, a cały profil jest mocno zanieczyszczony skonsolidowanymi minerałami ilastymi, nazywanymi lokalnie argillitem oraz wodorotlenkami żelaza, które znacząco wpłyną na eksploatację otworową tych soli. Sole ze złoża Sorkol posiadają zupełnie odmienne cechy fizyko-chemiczne niż dotychczas opisywane w literaturze polskiej sole ze złóż europejskich wieku permskiego.

Słowa kluczowe: złoże soli kamiennej Sorkol, argillit, badania mineralogiczno-petrograficzne, badania chemiczne, minerały ilaste

Abstract

The Sorkol rock salt deposit is located in the south-eastern part of the Republic of Kazakhstan, in the Zambyl district, the Sarysu region. This area is characterized by a temperate, dry, extremely continental climate with large diurnal temperature variations. Such extreme and unfavorable climatic conditions led to the desertification of this area and significantly accelerated the evaporation of shallow reservoirs fed by highly mineralized waters, which resulted in the formation of local salines. Analysed salts are located in the Chu-Sarysu sedimentary basin in a series of Permian evaporites at a depth of approx. 240 to approx. 520 m below sea level and the total thickness about 280 m. This series includes fine-crystalline salt to coarse-crystalline salt, but the whole salt series is heavily contaminated with consolidated clay minerals locally called argillite and also iron hydroxides, which will significantly affect the efficient exploitation of this deposit in the future. Salts from the Sorkol deposit have completely different features than the salts from European (Permian) deposits described so far in Polish literature.

Keywords: Sorkol rock salt deposit, argillite, mineralogical-petrographic analysis, chemical analysis, clay minerals

1. WSTĘP

Złoże soli kamiennej Sorkol znajduje się w południowowschodniej części Republiki Kazachstanu, w obwodzie żambylskim, którego stolicą jest miasto Taraz. Obwód żambylski jest podzielony na rejony, a omawiane złoże leży w obrębie rejonu Sarysu (Ryc. 1).

Klimat w tej części Kazachstanu można scharakteryzować jako umiarkowany, lecz suchy, skrajnie kontynentalny, o dużych amplitudach temperatur dobowych (Salnikov i inni, 2014). Takie warunki klimatyczne wpływają na wzmożoną ewaporację i postępujący proces pustynnienia, które prowadzą do okresowego zanikania jezior i powstawania lokalnych salin (profil geologiczny w rejonie złoża Sorkol rozpoczyna się od 40 cm soli, która jest podścielona iłem czerwonym wstępującym naprzemiennie z piaskowcami - Ryc. 3). Zazwyczaj barwa takich zbiorników jest seledynowo-zielonkawa, co wskazuje na obecność w solance dużej ilości jonów Fe²⁺(Ryc.1). W większości przypadków są to płytkie, wysychające okresowo zbiorniki zasilane przez wysoko zmineralizowane wody (od 0,45-0,75 g/l przy wysokim stanie wody do 5,5 g/l) rzeki Sarysu (Сарысу) oraz inne, lokalne dopływy (Pospelov, 2001). Rzeka Sarysu jest nazywana żółtą rzeką ze względu na dużą ilość transportowanego materiału terygenicznego pochodzenia górskiego jak i pustynnego.

2. Charakterystyka geologiczna rejonu złoża

Geologicznie jest to obszar zasięgu basenu sedymentacyjnego Chu-Sarysu, który jest drugim co do wielkości basenem sedymentacyjnym w Kazachstanie o przebiegu NW-SE, i powierzchni 160 000 km². Basen Chu-Sarysu wykazuje cechy basenu przedgórskiego (Abuov i inni, 2020). Basen pogłębia

1. INTRODUCTION

The Sorkol rock salt deposit is located in the south-eastern part of the Republic of Kazakhstan, in the Żambyl district, the capital of which is the Taraz city. The Żambyl district is divided into several regions, and the deposit lies in the Sarysu region (Fig. 1).

The climate in this part of Kazakhstan can be characterized as moderate, but dry, extremely continental, with large changes in the diurnal range of temperatures (Salnikov et al., 2014). Such climatic conditions contribute to increased evaporation and the progressive process of desertification, which lead to the periodic evaporation of lakes and which lead to form local salins (the geological profile in the Sorkol deposit begins with 40 cm of salt, which is lined with red clay ascending alternately with sandstones - Fig. 3). Typically, the colour of such basins is aquamarine-greenish, which indicates the presence of large amount of Fe²⁺ ions in the brine (Fig. 1). In most cases, these are shallow, periodically drying reservoirs fed by highly mineralized waters (from 0.45-0.75 g/l at high water level to 5.5 g/l) of the Sarysu River (Сарысу) and other local tributaries (Pospelov, 2001). The Sarysu river is called the yellow river due to a large amount of transported terrigenous material of mountain and desert origin.

2. Geological characteristics of the deposit area

Geologically, it is an area of the Chu-Sarysu sedimentary basin, which is the second largest sedimentary basin in Kazakhstan, with a course of NW-SE, and an area of 160,000 km². The Chu-Sarysu basin shows the features of the premountain basin (Abuov et al., 2020). The basin deepens towards the Karatau mountain massif and is filled with 5 km of



Ryc. 1. Lokalizacja basenu sedymentacyjnego Chu-Sarysu z uwzględnieniem podziału administracyjnego rejonu jego występowania (opracowanie autorskie) oraz zdjęcie satelitarne rejonu złoża Sorkol z widocznymi, okresowo wysychającymi jeziorami (źródło: GoogleMaps).

Fig. 1. Location of the Chu-Sarysu sedimentary basin, with the administrative division of the area (author's work) and a satellite image of the Sorkol deposit area with visible, periodically drying lakes (source: GoogleMaps).



Ryc. 2. Przekrój geologiczny przez basen sedymentacyjny Chu-Sarysu (Bykadorov i inni, 2003, w: Abuovi i inni, 2020 - zmieniony). Fig. 2. Geological cross-section through the Chu-Sarysu sedimentation basin (Bykadorov et al., 2003, in Abuovi et al., 2020 - modified).

się w kierunku masywu górskiego Karatau, a wypełniają go paleozoiczne osady o miąższości 5 km, które można podzielić na 3 sekwencje depozycyjne: lagunowe i marginalno-morskie warstwy solonośne famenu i wczesnego karbonu (od 500 do 800 m miąższości), węglonośne warstwy paraliczne i płytkomorskie wczesnego karbonu (od 500 do 2000 m miąższości) oraz aluwialno-jeziorne osady typu "red beds" środkowego karbonu do permu o miąższości 2,5 km., zawierające ponad 500 m permskich ewaporatów (Ryc. 2), które stanowią przedmiot niniejszych badań mineralogiczno-petrograficznych, chemicznych i ługowniczych (Bykadorov i inni, 2003).

Profil osadów tego rejonu (Ryc. 3), jak już wspomniano, rozpoczyna się od naskorupień soli kamiennej o miąższości 40 cm, którą podściela ił plastyczny i zwięzły. Następnie występują piaskowce żółte, czasem z czerwonawym żwirem. Taka seria przewarstwiających się osadów terygenicznych piaskowocowo-żwirowo-iłowcowych ma miąższość ok. 200 m. Bezpośrednio nad permskimi warstwami nadsolnymi zalega mułowiec (aleuryt) barwy czerwonej o strukturze drobnoziarnistej, warstwowany. Warstwy nadsolne permu są wykształcone jako czerwony, warstwowany, pelityczny argilit z cienkimi żyłkami anhydrytu wymieszanego z solą. Permska seria solonośna została stwierdzona na głębokości od ok. 240 do ok. 520 m p.p.t. o łącznej miąższości ok. 280 m (zgodnie profilem geologicznym złoża - Ryc. 3.). W skład tej serii wchodzi sól drobnokrystaliczna, czasem przechodząca w grubokrystaliczną, często z widocznymi przezroczystymi kryształami. Sól jest zbita, o barwie rdzawo-brunatnej, czasem brązowej i ciemnoszarej, w której można zaobserwować liczne wkładki, przerosty i smugi, bądź rozproszone fragmenty skał ilastych, wykształconych Palaeozoic sediments, which can be divided into 3 deposition sequences: lagoon and marginal-marine saline layers of Famennian and Early Carboniferous (from 500 to 800 m thick), carbon-bearing paralic layers and early Carboniferous plateau (500 to 2000 m thick) and alluvial lake sediments of the Middle Carboniferous to Permian type 2.5 km thick, containing over 500 m of Permian evaporites (Fig. 2), which are the subject of the present mineralogical-petrographic, chemical and leaching studies (Bykadorov et al., 2003).

The sedimentation profile of this region (Fig. 3) begins with rock salt crusts with a thickness of 40 cm, which are underlain by plastic and firm clay and yellow sandstones, sometimes with reddish gravel. This series of overlapping sand-gravel-clay sediments has a thickness of approx. 200 m. Directly above the Permian supra-saline layers, there is a red mudstone (aleurites) with a fine-grained structure, layered. The Permian supra-salt layers are formed as red, layered, pelitic argillite with thin veins of anhydrite mixed with salt. The Permian salt-bearing series was found at a depth of approx. 240 to approx. 520 m below sea level with a total thickness of approx. 280 m (according to the geological profile of the deposit - Fig. 3).

This series includes fine-crystalline salt, sometimes turning into coarse-crystalline salt, often with visible clear crystals. The salt is compact, rusty-brown, sometimes brown, and dark gray, in which numerous inserts, overgrowths, and streaks, or scattered fragments of clay rocks can be observed, formed as highly diagenized clay, compact (called argillite in local literature and studies).



Ryc. 3. Profil litologiczny otworu wiertniczego w rejonie złoża soli kamiennej Sorkol.Fig. 3. Lithological profile of the borehole in the Sorkol rock salt deposit.

jako silnie zdiagenezowany iłowiec, zwięzły (w lokalnej literaturze i opracowaniach nazywany argillitem). Za argility można przyjąć skały pelitowe, w których składzie jest co najmniej 50% minerałów ilastych lub wodorotlenków glinu. W nomenklaturze polskiej nie używa się jednak określenia argillit a ił lub iłowiec z domieszką wodorotlenków glinu. Skały alitowe do grupy, których zalicza się argilit uważa się za ogniwo pośrednie między utworami chemicznymi i ilastymi (Manecki i Muszyński, 2008). Bolewski i Parachoniak (1982) podają podobną definicję, tj. "silnie zdiagenezowane, nieplastyczne, pelityczne skały masywne - lub warstwowane - zawierające przynajmniej 50% minerałów ilastych lub wodorotlenków glinu. Nazwa ta pochodzi z języka francuskiego i stanowi odpowiednik polskiej nazwy ił (iłowiec), z tą różnicą, że odnosi się do skał zawierających zarówno minerały ilaste, jak i wodorotlenki glinu, a zatem obejmuje masywne skały ilasto-mułowe, ilaste i alitowe". Z racji użycia tej nazwy przez Inwestora, będzie ona stosowana w niniejszym artykule synonimicznie z iłowcem.

łowiec (argilit) jest tutaj opisywany jako skała twarda, pelityczna, zwięzła, ale czasem spękana, o barwie ciemnoszarej do brunatnej i brązowej. Cała seria solna jest mocno zanieczyszczona skałami ilastymi (argillitem), które wpływają niekorzystnie na współczynniki ługowania, a co za tym idzie zaburzają cały ten proces. W podłożu omawianej serii wydzielono permskie warstwy podsolne, które rozpoczynają się skałami ilastymi (argillitami) o teksturze słoistej, a od głębokości 526 m można zaobserwować tylko skały wapienne.

3. Metodyka

Dla skał serii solnej z wybranych głębokości wykonano analizy chemiczne oraz obserwacje mikroskopowe (lupa binokularna), opisano makroskopowo dostarczone rdzenie oraz wykonano podstawowe badania ługownicze, które pozwoliły określić szybkość ługowania na płaszczyźnie bocznej i stropowej, gęstość soli oraz zawartość części nierozpuszczalnych.

Testy prowadzono z użyciem czystej wody o temperaturze 20°C. Średnica próbek testowych wynosiła 60 mm, natomiast długość 100 mm. Próby testowe ważono przed i po ługowaniu. W celu obliczenia szybkości ługowania poziomego (bocznego) wycięto odpowiednie kształty próbek, tak aby duże powierzchnie były równoległe do osi rdzenia, natomiast w celu określenia szybkości ługowania stropowego (pionowego) próby przygotowano tak aby duże powierzchnie ługowane były prostopadłe do osi rdzenia. Pole powierzchni próbki policzono za pomocą oprogramowania komputerowego, na podstawie zeskalowanych skanów prób. Następnie powierzchnie dokładnie wyrównano poprzez oszlifowanie i oczyszczono, a następnie zaparafinowano w celu ochrony powierzchni nie przeznaczonych do ługowania, natomiast powierzchnia ługowana została odkryta. Testy na próbach prowadzono do ustabilizowania procesu ługowania, a odpo-

Pelitic rocks with the composition of at least 50% clay minerals or aluminum hydroxides can be taken as argillite. However, the Polish nomenclature does not use the term argillite or clay with an admixture of aluminum hydroxides. Alite rocks, the group of which includes argillite, are an intermediate link between chemical and clay formations (Manecki and Muszyński, 2008). Bolewski and Parachoniak (1982) give a similar definition, i.e., "highly diagenised, nonplastic, pelitic massive - or layered - rocks containing at least 50% clay minerals or aluminum hydroxides". This name comes from the French language and is equivalent to the Polish name clay (claystone) with the difference that it refers to rocks containing both clay minerals and aluminum hydroxides, and therefore includes massive clay-silt, clay, and allite rocks. Due to the use of this name by the Investor, it will be used in this article synonymously with the claystone. Claystone (argillite) is described here as a hard, pelitic, compact but sometimes cracked rock, dark gray to brown. The entire salt series is heavily contaminated with clay rocks (argillite), which adversely affect the leaching rates and thus disrupt the entire process. In the base of the mentioned series, Permian sub-salt layers were distinguished, which begin with clay rocks (argillite) with a grain texture, and deeper - from a depth of 526 m, only limestone rocks can be observed.

3. Methodology

For the salt series rocks from selected depths, chemical analyzes and microscopic observations (binocular magnifier) were performed. There were also macroscopic describes of cores and basic leaching tests performed. These studies allowed to determine the leaching rate on the lateral and horizontal plane, salt density, and content of insolubles.

Tests were conducted with pure water at 20°C. The diameter of the samples was 60 mm, and the length was 100 mm. The samples were weighed before and after leaching. To calculate the horizontal (lateral) leaching rate, the corresponding shapes of the samples were cut so that the large surfaces were parallel to the core axis, while to determine the top (vertical) leaching rate, the samples were prepared in the way, that the large leaching surfaces were perpendicular to the core axis.

The surface area of the sample was calculated using computer software based on scaled scans of the samples. The surfaces were then carefully sanded and cleaned and then waxed to protect non-leachable surfaces, while the leached surface was exposed. The tests were conducted until the leaching process stabilized, and the respective time was 21 minutes for all samples. The quality of the obtained surface was assessed after leaching by analyzing the size of the pits, the appearance of which is usually associated with mechanical damage to the core or the presence of easily soluble salts (Fig. 5)



Ryc. 4. Makroskopowe zdjęcia rdzeni wraz z wynikami analizy chemicznej. **Fig. 4.** Macroscopic photos of the cores with the results of chemical analysis

0,21

99,98

0,12

99,95

H_.O krystaliczna

 $\frac{\text{H}_2\text{O} \text{ crystalline}}{\text{suma/total}}$

0,35

99.98

wiedni czas wynosił 21 minut dla wszystkich prób. Jakość uzyskanej powierzchni oceniano po wyługowaniu, analizując wielkość wżerów, których wygląd jest związany zwykle z mechanicznymi uszkodzeniami rdzenia lub z obecnością soli łatwo rozpuszczalnych (Ryc. 5).

Próbki soli do obserwacji mikroskopowych rozpuszczono, a części nierozpuszczalne wysuszono na sączkach i poddano suchą pozostałość obserwacjom przy pomocy lupy binokularnej. Zawartość części nierozpuszczalnych oznaczono w sekcji rdzenia poddanej testom ługowania metodą procentową. Do każdego testu użyto ok. 300 g soli, fragmenty wysuszono, zważono i umieszczono na specjalnej siatce. Wszystkie roztwory z zawieszonymi i osadzonymi cząstkami przefiltrowano przez bibułę, przepłukano wodą w celu usunięcia jonów chlorkowych i wysuszono, na koniec ważąc suchą pozostałość.

Wyniki analizy chemicznej uzyskano od Inwestora, nie były one przedmiotem opracowania autorskiego.

4. Wyniki badań

Makroskopowo sole charakteryzowały się zróżnicowaną barwą, krystalicznością oraz zawartością części nierozpuszczalnych w postaci minerałów ilastych lub skały ilastej (argillitu) (Ryc. 4). Próba L-1 to sól kamienna barwy ciemnoszarej do brunatnej, która miejscami była przezroczysta a lokalnie mlecznobiała. Skała posiadała strukturę średnio do grubokrystalicznej, teksturę masywną, a ponadto była przerośnięta nieregularnymi agregatami iłowca (argillitu) oraz minerałami ilastymi barwy brunatnej. Sól z próby L-5 makroskopowo miała barwę szarą do ciemnoszarej, strukturę grubokrystaliczną. Ogólnie można było ją opisać jako sól czystą, bez widocznych zanieczyszczeń. Całkiem inaczej prezentowała się próba L-6, w której ilość zanieczyszczeń w postaci anhydrytu i iłowca (argillitu) była bardzo wysoka. Analizy chemiczne wskazują oprócz minerałów ilastych z tlenkami żelaza (koloidami żelazistymi) również dużą ilość siarczanów i magnezu. Zawartość NaCl waha się od ok. 91,5% - 96,5% czyli jest stosunkowo wysoka, biorąc pod uwagę obserwacje makroskopowe. Ponadto w skałach występują niewielkie domieszki siarczanów, max. do 3%, a także substancja niezidentyfikowana/amorficzna o zawartości max. 6%, która można zaliczyć do tlenków i wodorotlenków żelaza. Badane próby wymagają przeprowadzenia bardziej szczegółowej analizy mineralogicznej z wykorzystaniem metody XRD i SEM-EDS.

Bardzo ciekawym zjawiskiem zachodzącym w trakcie ługowania prób soli było powstawanie zielonkawo-szarego koloidu, który wraz z upływem czasu zmieniał barwę na brunatno-rdzawą, co doskonale widać w słoju z rozpuszczoną próbą L-6 (Ryc. 5). Po rozpuszczeniu prób, w częściach nierozpuszczalnych próby L-1 zaobserwowano liczne blaszkowate nagromadzenia minerałów o połysku metalicznym i barwie szaro-czarnej, które wymagają dalszych analiz w celu odpowiedThe samples of the salt for microscopic observation were dissolved and the insoluble matter was dried on filter paper and the dry residue was subjected to observation with a binocular magnifier. The content of insoluble matter was determined in the section of the core subjected to the leaching tests by the percentage method. Approx. 300 g of salt was used for each test, the pieces were dried, weighed, and placed on a special mesh. All the solutions with suspended and settled particles were filtered through paper, rinsed with water to remove chloride ions, dried, and finally weighted. The results of the chemical analysis were obtained from the Investor, they were not the subject of the author's study.

4. Results

Macroscopically, the salts differed in color, crystallinity, and the content of insoluble particles in the form of clay minerals or clay rock (argillite) (Fig. 4). The sample L-1 is a dark gray to brown rock salt which was transparent in places and locally milky white. The rock had a medium to coarse-crystalline structure, and massive texture, and was also overgrown with irregular aggregates of claystone (argillite) and brown clay minerals.

The salt from sample L-5 was macroscopically gray to dark gray, with a coarse-crystalline structure. In general, it could be described as pure salt, with no visible impurities. The L-6 sample was quite different, in which the number of impurities in the form of anhydrite and claystone (argillite) was very high. Chemical analyzes indicate, apart from clay minerals with iron oxides (ferric colloids), also many sulfates and magnesium. The content of NaCl ranges from approx. 91.5% - 96.5%, which is relatively high, considering the macroscopic observations. Moreover, the rocks contain small admixtures of sulphates, max. up to 3%, as well as an unidentified/amorphous substance with content of max. 6%, which can be classified as iron oxides and hydroxides. The investigated trials require a more detailed mineralogical analysis using the XRD and SEM-EDS methods.

A very interesting phenomenon occurring during the leaching of the salt samples was the formation of a greenish-gray colloid, which changed its colour to brown-rusty over time, which is visible in the jar with the dissolved L-6 sample (Fig. 5). After the dissolution of the samples, numerous lamellar accumulations of metallic, gray-black minerals were observed in the insoluble portions of sample L-1, which require further analysis for appropriate mineralogical identification (Fig. 5B). The observations were also given of salt fragments and salt contact with firm claystone (argillite) (Fig. 5 A, C, E).

The insoluble contribute significantly to the entire leaching process, particularly cavern formation, leaching rate, and cavern shape. Therefore, the content of these parts is



Ryc. 5. Obraz mikroskopowy (lupa binokularna) prób soli z iłowcem (argillitem). A - Próba L-1, widoczny materiał drobnoziarnisty, pelityczny barwy brunatno-beżowej w sąsiedztwie brunatnej soli kamiennej, powiększenie x5; B - Próba L-1, blaszkowaty minerał o połysku metalicznym, powiększenie x7, C - Próba L-1, powierzchnia szarej soli kamiennej z widocznymi wtrąceniami tlenków żelaza; D - Próba L-5, przypuszczalnie minerały z grupy siarczanów w sąsiedztwie szarego materiału pelitycznego, powiększenie x1; E - Próba L-6, kryształ soli o barwie bursztynowo-czerwonej, silnie zanieczyszczona rozproszonymi tlenkami żelaza oraz iłowcem (argillitem), powiększenie x1, F- Próba L-6, koloidy żelaziste, kłaczkowate nagromadzenia wymieszane z okruchami iłowca (argillitu), powiększenie x7.

Fig. 5. Microscopic image (binocular magnifier) of salt samples with claystone (argillite). A - Test L-1, visible fine-grained, pelitic material of a brown-beige colour in the vicinity of brown rock salt, magnification x5; B - Test L-1, a lamellar mineral with a metallic luster, magnification x7, C - Test L-1, surface of gray rock salt with visible iron oxide inclusions; D - Test L-5, presumed sulfate minerals adjacent to gray, pelitic material, x1 magnification; E - Test L-6, amber-red salt crystal, heavily contaminated with dispersed iron oxides and claystone (argillite), magnification x1, F- Test L-6, ferric colloids, flocculent accumulations mixed with claystone (argillite) crumbs, magnification x7.



Ryc. 6. Skany prób przed i po ługowaniu stropowym oraz bocznym **Fig. 6.** Scans of samples before and after vertical and horizontal leaching.

niej identyfikacji mineralogicznej (Ryc. 5B). Obserwacjom podano również fragmenty soli i kontaktu soli ze zwięzłym iłowcem (argillitem) (Ryc. 5 A, C, E).

Części nierozpuszczalne wpływają znacząco na cały proces ługowania, szczególnie na tworzenie wrębu kawerny, szybkość ługowania i kształt komory. Dlatego zawartość tych części jest specjalnie określana w laboratorium na próbach rdzenia bez kruszenia próby przed testem. Analiza chemiczna nie ma tutaj zastosowania, ponieważ jest niemiarodajna pod względem ilości części nierozpuszczalnych powstających w trakcie właściwego ługowania (analizy chemiczne prowadzone są na próbach uśrednionych i sproszkowanych).

Testowane sole L-5 i L-6 zasadniczo nie wykazują dużych zawartości części nierozpuszczalnych, co w przypadku próby L-6 w ogóle nie wynika z obserwacji makroskopowych. Największa zawartość części nierozpuszczalnych - aż 18,8% występuje w próbie L-1. Wartości szybkości ługowania stropowego i bocznego są zróżnicowane (Tabela 1). Wyższe wartości prędkości ługowania są cechą charakteryzującą dane złoże soli i wynikają ze specyficznej struktury soli krystalicznej oraz zawartości i kształtu części nierozpuszczalnych. Grubokrystaliczne sole o niskiej zawartości, np. piasku anhydrytowego, ługują się znacznie wolniej niż w przypadku soli z małymi kawałkami iłowca (argillitu), które "wypadając" podczas testu powodują przyspieszoną utratę masy badanej próbki, a tym samym zwiększają prędkość ługowania poprzez zwiększenie ługowanej powierzchni.

Wyjątkiem jest tutaj sól L6 z interwału 425,47-425,87 m p.p.m., która ma zdecydowanie inne właściwości, co widać w parametrach ługowania. Zaobserwowano znaczną redukcję szybkości ługowania zarówno stropowo (3,8 mm/h), jak i bocznie (4,2 mm/h). Sól ta charakteryzuje się wyraźnie ciemnym kolorem, od brązowego do czerwono-brązowego. Podczas ługowania soli zauważono, że rozpuszcza się w nietypowy sposób. Na powierzchni próbki powstało coś w rodzaju warstwy żelowej, zielono-brązowej, która z czasem utlenia się do brązowo-szarej. Bardzo prawdopodobne, że są to koloidalne związki żelaza. Liczba części nierozpuszczalnych jest klasyfikowana tylko na poziomie 3%, ponadto nie zaobserwowano rozproszonej materii organicznej i bitumu. Analiza chemiczna wykazała również wysoką zawartość SO_4 i Mg.

Trudności w trakcie ługowania próby L-6 spowodowane są tym, że pokrywa się ona galaretowatym filmem, który uniemożliwia dalsze rozpuszczanie skały solnej. Jak się okazuje, części nierozpuszczalne w postaci fragmentów iłowca (argillitu) i być może piasku anhydrytowego nie są tutaj problematyczne, a wręcz katalizują proces ługowania, co doskonale widać na przykładzie próby L-1. Skała zawiera w sobie duże, ostrokrawędziste fragmenty iłowca (argillitu), które odrywają się w trakcie ługowania od całej próbki zwiększając tym samym ługowaną powierzchnię i przyspieszając cały proces. especially determined in the laboratory on core trials without crushing the sample before the test. Chemical analysis is not applicable here because it is unreliable in terms of the number of insoluble particles formed during the proper leaching (chemical analyzes are carried out on averaged and powdered samples).

The samples L-5 and L-6 did not show high content of insoluble parts, which in the case of the L-6 sample, does not result from macroscopic observations at all. The highest content of insoluble parts - as much as 18.8% occurs in the L-1 sample. The values of the vertical and horizontal leaching rates are different (Table 1). Higher values of the leaching rate are a characteristic of a given salt deposit and result from the specific structure of the crystalline salt as well as the content and shape of the insoluble matter. Coarse-crystalline salts with a low content, e.g., anhydrite sand, leach much slower than in the case of salts with small pieces of claystone (argillite), which "fall out" during the test, cause accelerated weight loss of the test sample, and thus increase the leaching rate by increasing the leached surface.

The exception here is the L6 sample from the interval 425.47-425.87 m below sea level, which has different properties, which can be seen in the leaching parameters. A significant reduction in the leaching rate was observed both from the vertical (3.8 mm/h) and the horizontal (4.2 mm/h). This salt is dark in colour, ranging from brown to reddishbrown. During the leaching of the salt, it was observed to dissolve unusually. A kind of green-brown gel layer has formed on the surface of the sample, which oxidizes to brown, or gray over time. They are very likely to be colloidal iron compounds. The number of insoluble parts is classified only at the level of 3%, moreover, dispersed organic matter and bitumen were not observed. Chemical analysis also showed a high content of SO₄ and Mg.

Difficulties in leaching the L-6 sample are caused of it becomes covered with a gelatinous film that prevents further dissolution of the salt rock. As it turns out, the insoluble parts in the form of fragments of claytone (argillite) and perhaps anhydrite sand are not problematic here and even catalyze the leaching process, which can be seen in the L-1 test. The rock contains large, sharp-edged fragments of claystone (argillite), which detach from the entire sample during leaching, thereby increasing the leached surface and accelerating the entire process.

5. CONCLUSIONS

All the mineralogical-petrographic, chemical, and leaching studies were used by the authors to initially present the rocks from the salt bed in the pre-mountain basin of Chu-Sarysu. It should be emphasized here that the overriding aim of the research is to present the salts formed during the evapo-

				1				1
Nr próbki	Głębokość pobrania próbki [m. p.p.t]	Lugowanie (*)	Czas ługowania [min]	Gęstość objętościowa [g/cm³]	Współczynnik ługowania [mm/h]	Współczynnik szybkości (s/b)	Części nierozpuszczalne [%]	Stan powierzchni Uwagi
L1	277,30- 277,50	V	21	2,16	15,7	1,9	18,8	Dobra, małe niewyługowane wyspy, małe wżery
		Н	21	2,16	8,4			Dobra, liczne niewyługowane wysepki, ogromne wżery
L5	395,08- 395,37	V	21	2,10	20,1	2,9	1,6	Bardzo dobra, bardzo małe niewyługowane wyspy, brak wżerów
		Н	21	2,10	7			Bardzo dobra, bardzo małe niewyługowane wyspy i wżery
L6	425,47- 425,87	V	21	2,20	3,8	0,9	3,0	Zła, liczne niewyługowane wysepki i wżery
		Н	21	2,18	4,2			Zła, liczne niewyługowane wysepki i wżery

Tab. 1. Wyniki ługowania prób skał solnych ze złoża Sorkol

*V-stropowe, H-boczne

Sample No.	Sample collec- tion depth [m. p.p.t]	Leaching (*)	Leachingtime [min]	Bulkdensity [g/cm ³]	Leachingrate [mm/h]	Leaching rate ratio (s/b)	Insoluble- parts[%]	Surface condition Comments
L1	277,30- 277,50	V	21	2,16	15,7	1,9	18,8	Good, little non-leached islands, little pits
		Н	21	2,16	8,4			Good, lots of non-leached islands, huge pits
L5	395,08- 395,37	V	21	2,10	20,1	2.0	1.6	Very good, very small non- leached islands, no pitting
		Н	21 2,1		7	2,9	1,0	Very good, very small non- leached islands and pits
L6	425,47- 425,87	V	21	2,20	3,8	0.0	3,0	Bad, numerous non-leached islands and pits
		Н	21	2,18	4,2	0,9		Bad, numerous non-leached islands and pits

Tab. 1. Results of leaching of salt rocks from the Sorkol deposit.

*V-vertical, H-horizontal

5. WNIOSKI

Całość badań mineralogiczno-petrograficznych, chemicznych i ługowniczych posłużyła autorkom do wstępnego zaprezentowania skał pochodzących z pokładu soli w basenie przedgórskim, jakim jest Chu-Sarysu. Należy tutaj podkreślić, że nadrzędnym celem badań jest zaprezentowanie soli powstających w trakcie ewaporacji słonego jeziora, w warunkach suchego klimatu kontynentalnego, które znacznie różnią się od soli tego samego wieku spotykanych w Polsce.

Przebadane sole w wybranych interwałach wykazywały duże zanieczyszczenie materiałem ilastym, który jest wykształcony jako zdiagenezowany ilowiec, nazywany również przez lokalnych geologów argilitem. Ten pelityczny, bardzo twardy składnik skał serii solnej wpływa na współczynniki ługowania, a także może być znacznym utrudnieniem w trakcie eksploatacji otworowej, ze względu na jego nagromadzenie na dnie komory - czyli zmniejszenie jej objętości nawet o połowę. Jeżeli chodzi jednak o samo rozpuszczanie soli to skała bogata w większe fragmenty argilitu wykazuje wysokie współczynniki ługowania, tak jak to zaobserwowano w solach próby L-5. Jest to związane z przyspieszeniem ługowania poprzez wypadanie większych fragmentów skał w trakcie badania, co powoduje nagłe zwiększenie ługowanej powierzchni. Niestety obecność takich skał powoduje zazwyczaj nieregularne rozługowania komory, co wpływa niekorzystanie na jej kształt i stateczność, wiąże się to również ze zmniejszeniem jej objętości i trudny do przewidzenia przebieg całego procesu ługowania. Na szczęście w komorach eksploatacyjnych ma to mniejsze znaczenie niż w przypadku komór magazynowych. Ponadto, jeżeli w ługowanej komorze dojdzie do oberwania większego fragmentu takiej skały to wtedy może ona uszkodzić rury ługownicze. Profil geologiczny wskazywał na obecność w solach złoża Sorkol zarówno większych warstw, o miąższości nawet 15 m, jak i wkładek 5-10 cm, bądź iłowców wykształconych w formie rozproszonej, co w ogólnym rozrachunku pokazywało, że złoże jest bardzo zanieczyszczone, a warunki jego eksploatacji są niekorzystne.

Jak wykazały obserwacje i badania **koloidalne związki** żelaza mają istotny, negatywny wpływ na ługowanie skały solnej poprzez tworzenie galaretowatego koloidu, który znacząco utrudnia ten proces oraz może doprowadzić do uszkodzenia infrastruktury ługowniczej przy eksploatacji tej serii solnej. Takie koloidy żelaziste wręcz zatrzymywały całe ługowanie, a kłaczkowaty koloid pęczniał i zwisał z powierzchni rdzenia zatrzymując w sobie drobny materiał ilasty. Stężona solanka utrzymywała się na dnie słoja, a ta, która mogłaby jeszcze wyługować sól zatrzymywała się na galaretowatej powierzchni i nie penetrowała próbki. Następnie koloid, z upływem czasu wyraźnie się utleniał i jego barwa z szaro-zielonej przechodziła w różowo-rdzawo-brunatną. Można powiedzieć, że jeśli roztwór nie jest dotleniony, a w trakcie ewaporacji żeration of a salty lake in the conditions of a dry continental climate, which are significantly different from the salts of the same age found in Poland.

The tested salts in selected intervals showed high contamination with clay material, which is formed as a diagenized claystone, also called argillite by local geologists. This pelitic, very hard component of the salt series rocks affects the leaching rates and can also be a significant obstacle during borehole exploitation due to its accumulation at the bottom of the cavern - by reducing its volume by up to half. However, in terms of salt dissolution itself, a rock rich in larger argillite fragments exhibits high leaching rates, as observed in the salts of sample L-5. This is, connected with acceleration of leaching process by larger rock fragments falling off during the test, resulting in a sudden increase in the leached area. Unfortunately, the presence of such rocks usually causes irregular leaching of the cavern, which adversely affects its shape and stability, it is also associated with a reduction of its volume, so the entire leaching process is difficult to predict. Fortunately, it matters less in the operating caverns than in the storage caverns. Moreover, if a larger fragment of such rock breaks in the leaching cavern, then it can damage the leaching pipes. The geological profile indicated the presence in the salts of the Sorkol deposit of both larger layers, up to 15 m thick, and 5-10 cm inserts, or scattered claystones, which in general showed that the deposit was very contaminated, and the conditions of its exploitation are unfavorable.

Observations and tests of colloidal substance have shown that iron compounds have a significant, negative effect on the leaching of rock salt by creating a gelatinous colloid, which significantly hinders this process and may damage the leaching infrastructure during leaching operations. Such ferric colloids stopped all leaching, and the flocculent colloid swelled and hung from the surface of the core, retaining fine claystone material. Concentrated brine lingered at the bottom of the jar, and any unsaturated brine that might have leached out salt was stopped by the gelatinous surface and did not penetrate the sample. Then the colloid oxidized with time and its colour changed from gray-green to pink-rusty-brown. It can be said that if the solution is not oxygenated and the iron in it oxidizes during evaporation, the sediment can change colour from green to red-brown depending on the iron (III) oxide content, as observed in jars leached with the L-6 test. Such minerals are also formed during intensive weathering in dry climates and are probably present in the salt rocks of the Sorkol deposit.

Formulating further conclusions and defining detailed chemical formulas and nomenclature of ferrous colloids as well as the chemical and mineralogical composition of claystone (argillites) forming insoluble parts in salt will be poslazo w nim zawarte ulega utlenianiu, to osad może zmienić kolor od zielonego do czerwono-brązowego, w zależności od zawartości tlenku żelaza (III), tak jak to zaobserwowano w słojach z rozługowaną próbą L-6. Takie minerały tworzą się również w trakcie intensywnego wietrzenia w suchym klimacie i zapewne są obecne w skałach solnych ze złoża Sorkol.

Sformułowanie dalej idących wniosków oraz określenie szczegółowych wzorów chemicznych i nazewnictwa koloidów żelazistych oraz składu chemicznego i mineralogicznego iłowców (argilitów) tworzących części nierozpuszczalne w soli możliwe będzie dopiero po wykonaniu analiz mineralogiczno-petrograficznych z wykorzystaniem mikroskopu polaryzacyjnego, dyfraktometrii rentgenowskiej oraz obserwacji za pomocą SEM-EDS.

LITERATURA/REFERENCES

- ABUOV Y., SEISENBAYEV N., LEE W., 2020. CO, storage potential in sedimentary basins of Kazakhstan. International Journal of Greenhouse Gas Control, 103, 103186,
- BOLEWKI A., PARACHONIAK W., 1982. Petrografia. Wydanie drugie, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 299 pp.
- BYKADOROV V. A. BUSH V.A, FEDORENKO O.A., FILIPPO-VA, I. B. MILETENKO, N.V., PUCHAKOV V.N., SMIRNOV A.V, UZHKENOV B.S., VOLOZH Y.A., 2003. Ordovician -Permian palaeogeography of Central Eurasia: Development of Palaeozoic petroleum-bearing basin. Journal of Petroleum Geology, 26 (3):325-350
- DANE od Inwestora (2020) profil geologiczny, wyniki analiz chemicznych, rdzenie wiertnicze.

sible only after mineralogical and petrographic analyzes using a polarizing microscope, X-ray diffraction and observation with SEM-EDS.

- KOSOWSKI T., CHROMIK M., NOWIŃSKA J., WALCZAK N., GARDEŁA A., GIEREK M., WRONA P., 2020. Raport końcowy z badań geomechanicznych, ługowania oraz chemicznych dla skał solnych z otworu na złożu Sorkol. Ośrodek Badawczo--Rozwojowy Górnictwa Surowców Chemicznych"CHEMKOP" sp. z o.o.
- MANECKI A., MUSZYŃSKI M., 2008. Przewodnik do petrografii. Wydawnctwo AGH, Kraków.
- POSPELOV E.M., 2001. Geograficheskienazvaniyamira. Toponimicheskijslovar. Wydawnictwo AST - Astrel' - Russkieslovari.
- SALNIKOV V. TURULINA G., POLYAKOVA S., PETROVA, Y., SKAKOVA, A., 2014. Climate change in Kazakhstan during the past 70 years. Quaternary International, 358:77-82.