



QUO VADIS SAL

KŁODAWA-UNIEJÓW, 11.10 - 13.10.2023

Wysadowe złoża soli – ich rola w polityce energetycznej The importance of Salt-Dome Deposits in the Energy Policy



Zakres tematyczny/ Symposium Topics:

- 1. Zagadnienia wiodące / Key Topics
 - o Tektonika solna / Salt Tectonics
 - Tektonika wysadowych struktur solnych / Tectonics of salt diapirs and salt pillows
 - Tektonika pokładowo-fałdowych złóż soli / Tectonics of bedded salt deposits
 - Podziemne magazynowanie i składowanie w złożach soli / Underground Storage in Salt Deposits
 - Sól a bezpieczeństwo energetyczne kawernowe magazyny weglowodorów nowoczesne techniki budowy, zabezpieczenia i eksploatacji / Importance of rock salt in energy security: hydrocarbons storage in salt caverns; modern methods of storage-facility construction, safety measures for underground storage and operation
 - Zielona energia kawernowe magazyny w złożach soli jako akumulatory energii (wodór, powietrze) / Green Energy storage in salt caverns (hydrogen and air storage facilities
- 2. Pozostałe zagadnienia / Other topics
 - Klasyczne i nowoczesne techniki badań złóż soli / Modern techniques in studies of salt structures and salt deposits
 - Zagrożenia geologiczno-górnicze i środowiskowe towarzyszące eksploatacji złóż solnych / *Geological, mining and environmental hazards in salt extraction*
 - o Zagospodarowanie zasolonych wód kopalnianych / Brine and saline water management
 - o Gospodarka solą w Polsce i na świecie / Rock salt economy in Poland and abroad



Organizatorzy/ The Organizers

Polskie Stowarzyszenie Górnictwa Solnego

Kopalnia Soli "Kłodawa" S.A.

Partnerzy/ The Partners



CFT Polska Sp. z o.o.



GWE POL-BUD Sp. z o.o.



KGHM Polska Miedź S.A.





UOS Drilling

KGHM Metraco S.A.

Kopalnia Soli "Wieliczka" S.A.





Komitet Naukowy/ Scientific Committee

prof. dr hab. inż. Aleksander Garlicki – AGH Kraków dr hab. inż. Krzysztof Bukowski – AGH Kraków dr hab. Grzegorz Czapowski – PIG-PIB Warszawa dr hab. inż. Katarzyna Cyran – AGH Kraków dr hab. inż. Tomasz Toboła – AGH Kraków

Komitet Organizacyjny/ Organizing Committee

dr inż. Jacek Wachowiak – Polskie Stowarzyszenie Górnictwa Solnego mgr inż. Damian Kurdek – Kopalnia Soli "Kłodawa" S.A. mgr inż. Natalia Walczak-Torba mgr inż. Grażyna Meisel – IGSMiE PAN, Kraków

Redakcja tomu konferencyjnego/ Editors

mgr inż. Natalia Walczak-Torba

PROGRAM SYMPOZJUM

SYMPOSIUM PROGRAMME

Środa, 11.10.2023 Wednesday, 11.10.2023		
14:00	Wycieczka terenowa do Kopalni Soli Kłodawa - trasa profesjonalna geologiczno- górnicza Field Trip One: underground Kłodawa Salt Mine – professional geological and mining route	
18:00	Rejestracja uczestników Sympozjum na Zamku w Uniejowie Registration of the Participants at the Uniejów Castle	
20:00	Ice Breaking Party na Zamku w Uniejowie – spotkania indywidualne Ice Breaking Party at the Uniejów Castle	
	Czwartek, 12.10.2023 <i>Thursday, 12.10.2023</i>	
8:30 - 9:00	Rejestracja uczestników Sympozjum na Zamku w Uniejowie Registration of the Participants at the Uniejów Castle	
9:00 – 9:20	Powitanie Gości przez: • Gospodarza – Prezesa Zarządu Kopalni Soli "Kłodawa" S.A. • Organizatora – Prezesa Polskiego Stowarzyszenia Górnictwa Solnego <i>Welcome adresses by:</i> • Host – President of the Management Board of the Kłodawa Salt Mine • Organiser – Polish Salt Mining Association President	
Kawernowe ma Cavern store	09:20 - 11:00 - I SESJA REFERATOWA Ist ORAL SESSION agazyny w złożach soli- nowoczesne techniki budowy, zabezpieczenia i eksploat age facilities in salt deposits; modern methods of storage-facility construction, safety measures fo underground storage and operation	racji /
09:20 - 09:40	WACŁAW ANDRUSIKIEWICZ. O możliwościach wypełniania kawern poługowniczych soli kamiennej. On the possibilities of filling post-ploughing caverns with rock salt.	15
09:40 - 10:00	SEBASTIAAN N.G.C. VAN DER KLAUW, CHRISTIAN FRITZE, STEPHAN PFEIFER, ANDREAS JOCKEL. Eksploatacja otworowa jako potencjalna metoda wydobycia głęboko zalegających złóż soli potasowych w Polsce. Solution mining technology – a potential mining method for deeply buried potash deposits in Poland.	16

10:00 - 10:20	MARIUSZ CHROMIK, WALDEMAR KORZENIOWSKI. Ocena wpływu parametrów i konfiguracji nisz w technologii Jet-Cavern (JC) na zwiększenie efektywności ługowania kawern solnych. Evaluation of the impact of parameters and configuration of niches in the Jet-Cavern (JC) technology on increasing the leaching efficency of salt caverns.	25	
10:20 - 10:40	LUKAS POLLOK, MAXIMILIAN SCHNEIDER, EVELYN SUCHI, YORK FISCHER, VOLKER GUNDELACH, GUNDA ROOS, THIES BEILECKE, CHRISTIAN BUXBAUM-CONRADI, MICHAEL WARSITZKA, MAXIMILIAN SCHOLZE, RALF HOLLÄNDER. Od badań geologicznych po model 3D i niezawodne planowanie kopalni w celu odzyskiwania odpadów radioaktywnych z kopalni Asse II. <i>From geological exploration towards 3D model and reliable mine planning for the</i> <i>retrieval of radioactive waste from the Asse II mine.</i>	31	
10:40 - 11:00	PIOTR MROZIŃSKI, PAWEŁ WILKOSZ, MARIUSZ CHROMIK. Zastosowanie azotu jako medium izolacyjnego w procesie budowy komór magazynowych metodą podziemnego ługowania poprzez otwory wiertnicze. The use of nitrogen as an insulating medium in the process of building storage caverns, the metod of underground borehole leaching proces.	34	
11:00 - 11:40	Przerwa kawowa i sesja posterowa Coffee break and Poster Session		
	11:40 - 12:40 - II SESJA REFERATOWA		
	II nd ORAL SESSION		
Kawernowe ma	Kawernowe magazyny w złożach soli- nowoczesne techniki budowy, zabezpieczenia i eksploatacji /		
Cavern storage facilities in salt deposits; modern methods of storage-facility construction, safety measures for			
Cavern store	age facilities in salt deposits; modern methods of storage-facility construction, safety measures for	acji / r	
Cavern store	agasyny w monaeth sont nowoenestie ecentrik baeowy, naoenpreenena rekspioae age facilities in salt deposits; modern methods of storage-facility construction, safety measures for underground storage and operation	acji / r	
Cavern store 11:40 - 12:00	age facilities in salt deposits; modern methods of storage-facility construction, safety measures for underground storage and operation PAUL LEHMANN, THOMAS RICHTER, CHRISTIAN ABMUTH. Praktyczne przykłady badań geofizycznych GPR i otworowych badań georadarowych do oceny strukturalnej i zasobowej złóż kopalń soli. Practical examples of geophysical GPR and borehole radar investigations for the structural and resource assessment of salt mine deposits.	acji / r 37	
Cavern store 11:40 - 12:00 12:00 - 12:20	 Agazyny w Zionach son Howoencone teenman bacowy, zabenprecisional rekspone age facilities in salt deposits; modern methods of storage-facility construction, safety measures for underground storage and operation PAUL LEHMANN, THOMAS RICHTER, CHRISTIAN ABMUTH. Praktyczne przykłady badań geofizycznych GPR i otworowych badań georadarowych do oceny strukturalnej i zasobowej złóż kopalń soli. Practical examples of geophysical GPR and borehole radar investigations for the structural and resource assessment of salt mine deposits. MARIUSZ CHROMIK, TOMASZ NOWAK, TOMASZ KUBACKA, ALEKSANDRA BASIURA, JÓZEF BIENIASZ. Zagospodarowanie wysadów solnych w Polsce na podstawie działalności Ośrodka Badawczo- Rozwojowego Górnictwa Surowców Chemicznych "CHEMKOP" Sp. z o.o. Development of the salt domes in Poland, based on the activities of the Research and Development Centre for Mining Chemical Raw Materials "CHEMKOP" Ltd. 	acji / r 37 41	

13:00 - 14:20

Obiad na Zamku w Uniejowie Lunch at the Uniejów Castle

14:20 - 16:00 - III SESJA REFERATOWA III rd ORAL SESSION Tektonika wysadowych i pokładowo-fałdowych struktur solnych oraz pokładowych złóż soli / <i>Tectonics of salt diapirs, salt pillows and bedded salt deposits</i> Zagrożenia geologiczno-górnicze i środowiskowe towarzyszące eksploatacji złóż soli / <i>Geological,</i> <i>mining, and environmental hazards accompanying salt extraction</i>		
14:20 - 14:40	PIOTR KRZYWIEC, ŁUKASZ SŁONKA, MARK G. ROWAN, PAWEŁ MARZEC, KAMIL CICHOSTĘPSKI, KAJA PIETSCH, ROBERT SPRINGMAN, SCOTT BOYER. Przewieszki (skrzydła) solne związane z wysadami solnymi w basenie polskim – perspektywa sejsmiczna. <i>Salt overhangs (wings) associated with salt diapirs within the polish basin – seismic</i> <i>perspective.</i>	49
14:40 - 15:00	KATARZYNA CYRAN, MICHAŁ KOWALSKI. Stateczność filarów w polu kawernowym. <i>Stability of pillars in the cavern field</i>	53
15:00 - 15:20	THOMAS KIEßLING, ANDREAS JOCKEL, SEBASTIAAN N.G.C. van der KLAUW, TILL POPP, RALF-MICHAEL GÜNTHER. Zapobieganie szkodliwym skutkom wydobycia soli kamiennej i soli potasowych poprzez zastosowanie badań geologicznych i techniki modelowania złóż, wraz z wykorzystaniem analizy geomechanicznej i wyników modelowania do planowania działalności górniczej. Prevention of hazardous impact from rock salt and potash mining by application of geological exploration and deposit modelling followed by application of geotechnical analysis and modelling results for mine planning.	55
15:20 - 15:40	JÓZEF BIENIASZ, JAKUB PIETRAS, DAMIAN KURDEK. Monitoring deformacji poeksploatacyjnych wewnątrz górotworu na horyzoncie stropowej półki ochronnej KS "Kłodawa". Monitoring of post-mining deformations inside the rock mass on the horizon of the roof protective ledge in KS "Kłodawa".	68
15:40 - 16:00	YURYIJ V. SADOVYI, ANATOLIY R. GALAMAY, KRZYSZTOF BUKOWSKI. Technologiczne i środowiskowe skutki likwidacji kopalni soli z zastosowaniem podsadzki hydraulicznej (kopalnia Kałusz, Ukraina). Technological and environmental consequences of the liquidation of a salt mine using liquid backfill (Kalush mine, Ukraine).	70
16:00 - 16:40	Przerwa kawowa i sesja posterowa Coffee break and Poster Session	

16:40 - 18:00 - IV SESJA REFERATOWA $IV^{\pi b}$ ORAL SESSION Klasyczne i nowoczesne techniki badań złóż soli / Classic and modern techniques in studies of salt structures and salt deposits		
16:40 – 17:00	GRZEGORZ CZAPOWSKI, KRZYSZTOF BUKOWSKI, TOMASZ TOBOŁA, HANNA TOMASSI-MORAWIEC. Charakterystyka geochemiczno-mineralogiczna zubrów mioceńskich w Polsce. Geochemistry and mineralogy of miocene zuber rocks in Poland.	72
17:00 – 17:20	RAFAŁ SKUPIO, KATARZYNA DRABIK, ANNA PRZELASKOWSKA, JOLANTA KLAJA, ANDRZEJ URBANIEC. Nowoczesne metody badania utworów solnych w warunkach laboratoryjnych. <i>Modern laboratory methods of salt formations research</i> .	73
17:20 – 17:40	JACEK WACHOWIAK. Sprawozdanie z XIV wyprawy PSGS. Morze Martwe - Jordania 2023. Report from the 14 th expedition of the Polish Salt Mining Association: Dead Sea – Jordan, 2023.	-
17:40 - 18:00	MATEUSZ SZATKO. GWE Passion for Progress.	-
18:00	Podsumowanie i zakończenie pierwszego dnia Sympozjum Summary of the first day of Symposium	
19:00	Uroczysta kolacja na Zamku w Uniejowie Gala Dinner in Uniejów Castle	
Piątek, 13.10.2023 <i>Friday, 13.10.2023</i>		
	09:00 - 10:20 - V SESJA REFERATOWA	
	V^{7b} ORAL SESSION	
Klasyczne i nowoczesne techniki badań złóż soli / Classic and modern techniques in studies of salt structures and salt deposits		
09:00 - 09:20	JOANNA JAWORSKA, PRZEMYSŁAW NIEDZIELSKI. Skład chemiczny soli spożywczych – sole kłodawskie na tle tak zwanych soli morskich. Chemical composition of the commercial table salts – rock salt from Kłodawa in comparison with so-called sea salts.	86
09:20 - 09:40	JOANNA JAWORSKA, PRZEMYSŁAW NIEDZIELSKI, WACŁAW STASZCZAK. Skład chemiczny kłodawskich soli kamiennych – porównanie składu soli spożywczej z próbkami soli pobranymi ze złoża Chemical composition of Kłodawa rock salts – a comparison of the composition of table salt with salt samples from the deposit.	87

09:40 - 10:00	GRZEGORZ CZAPOWSKI, MARTA HODBOD. Obszar przedsudecki zagłębiem potasowym w Polsce. Fore-sudetic area as the potash district in Poland	88
10:00 - 10:20	ANDRIJ POBEREZHSKYY, OKSANA STUPKA, IHOR MYKHAILOVSKYI. Geologia złoża soli kamiennej Tereblyan i perspektywy jego rozwoju (Zakarpacie, Ukraina). Geology of Tereblyan rock salt deposit and prospects of its management (Back- Carpathians, Ukraine).	89
10:20 – 10:40	Przerwa kawowa i sesja posterowa Coffee break and Poster Session	
10:40 - 11:40 - VI SESJA REFERATOWA <i>VTth</i> OR <i>AL SESSION</i> Klasyczne i nowoczesne techniki badań złóż soli / <i>Classic and modern techniques in studies of salt structures</i> <i>and salt deposits</i>		
10:40 - 11:00	PIOTR KRZYWIEC, ALEKSANDRA ARNDT, KRZYSZTOF BUKOWSKI, JERZY PRZYBYŁO, RAFAŁ ZADAK. Najwcześniejsze opisy kopalni soli w Wieliczce autorstwa Konrada Celtisa, Georga von Logau i Wawrzyńca Korwina. Earliest descriptions of Wieliczka salt mine by Konrad Celtis, Georg von Logau and Wawrzyniec Korwin.	93
11:00 - 11:40	WALDEMAR MARCINIAK, JANUSZ KOŁODZIEJSKI. Historia i eksploatacja Kopalni Soli Kłodawa S.A. History and exploitation in Kłodawa Salt Mine.	-
11:40 – 12:20	Przygotowanie do wyjazdu do Kopalni Soli Kłodawa Preparation for the trip to Kłodawa Salt Mine	
12:20 - 13:00	Przejazd do Kopalni Soli Kłodawa (autokar lub transport indywidualny) Transfer to Kłodawa Salt Mine by coach or own car	
13:00 - 14:00	Obiad w Domu Górnika Kopalni Soli Kłodawa Lunch at the Kłodawa Miner's House	
14:30 – 19:00	Wycieczka terenowa do Kopalni Soli Kłodawa – trasa turystyczna Field Trip Two: underground Kłodawa Salt Mine – tourist route	
19:30	Pożegnalna biesiada górnicza w Domu Górnika Kopalni Soli Kłodawa Farewell Dinner at the Kłodawa Miner's House	
	Sobota, 14.10.2023 Saturday, 14.10.2023	
07:00 - 09:00	Śniadanie i pożegnanie gości Breakfast and farewell	

POSTERY

POSTERS

ALEKSANDRA BASIURA, STANISŁAW BRAŃKA, MARIUSZ CHROMIK, PAULINA CYRAN, ANDRZEJ GARDEŁA, MAŁGORZATA GIEREK, TOMASZ NOWAK. Zagraniczne projekty badawcze zrealizowane przez ośrodek badawczo- rozwojowy górnictwa surowców chemicznych "CHEMKOP" Sp. z o.o. Foreign research projects implemented by the research and development center of mining of chemical raw materials "CHEMKOP" Ltd.	95
 JACEK CHEŁMIŃSKI, ŁUKASZ NOWACKI, GRZEGORZ CZAPOWSKI, ADAM WÓJCICKI, MARTA ADAMUSZEK, EWA SZYNKARUK. Model 3D budowy geologicznej złoża soli kamiennej Zatoka Pucka (północna Polska) podstawą prognozowania lokalizacji kawern magazynowych. 3D geological model of Puck Bay rock salt deposit (northern Poland) – a tool for future location of storage caverns. 	105
KATARZYNA DRABIK, RAFAŁ SKUPIO. Zastosowanie rentgenowskiej tomografii komputerowej w badaniach skał. Application of X-Ray computed tomography in the study of rocks.	108
CHRISTIAN FRITZE, STEPHAN PFEIFER, CHRISTIAN ABMUTH, ANDREAS JOCKEL. Wydobycie soli potasowej w regionie południowy Harz (Turyngia/Niemcy) – ramy strukturalne South Harz Potash District i jego przyszłe możliwości eksploatacji. Potash exploration in the South Harz Region (Thuringia / Germany) – structural framework of the South Harz Potash District and future mining opportunities.	-
SYLWIA KOWALSKA. Specjalistyczne analizy składu mineralnego osadów powstających w instalacjach eksploatacyjnych. Specialistic analyses of the mineral composition of deposits formed in operating installations.	113
IHOR BAGRIY, ANDRIY POBEREZHSKYY, NINEL MASLUN, OKSANA STUPKA, IRYNA SUPRUN, OLEKSANDRA ZUBAL, IAROSLAV KRYL. Interpretacja geologiczna czasoprzestrzennego rozmieszczenia formacji i magazynów naftowo-wodorowych i solnych na Ukrainie. Geological interpretation of the spatial-temporal distribution of petroleum – hydrogen and salt-bearing formations and reservoirs in Ukraine.	116
MICHAEL SCHRAMM. Modelowanie termodynamiczne rozkładu bromku między solanką a halitem, kainitem i karnalitem przy użyciu danych uzyskanych z eksperymentów laboratoryjnych. <i>Thermodynamic modeling of bromide distribution between brine and halite, kainite and carnallite,</i> <i>using data derived from laboratory experiments.</i>	121
MICHAEL MERTINEIT, MICHAEL SCHRAMM, RAPHAEL DLUGOSCH, LISA RICHTER, STEFAN KAUFHOLD, IDA EPKENHANS, JOACHIM STAHLMANN. Zawartość fluidów w silnie nachylonych i płasko ułożonych skałach solnych: pierwsze wyniki relaksometrii NMR i spektrometrii IR na stosunkowo dużych próbach skał. <i>Fluid content in steeply inclined and flat-bedded rock salt: first results of NMR-Relaxometry and IR-</i> <i>Spectrometry on relatively large rock samples.</i>	128



Streszczenia referatów

Abstracts of oral presentations

w kolejności wystąpień

in order of presentation

O MOŻLIWOŚCIACH WYPEŁNIANIA KAWERN POŁUGOWNICZYCH SOLI KAMIENNEJ

ON THE POSSIBILITIES OF FILLING POST-PLOUGHING CAVERNS WITH ROCK SALT

Wacław ANDRUSIKIEWICZ¹

¹AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Lądowej i Gospodarki Zasobami, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków e-mail: <u>andrus@agh.edu.pl</u>

Kawerny solne powstają w wyniku ługowania soli przy pomocy wody lub nienasyconych solanek. W wyniku tego procesu powstają pustki o kubaturze kilkuset tysięcy m³, a nawet ponad milion m³. Często uzyskane pustki przeznacza się na magazyny węglowodorów i gazów, ale ich żywotność nie jest nieograniczona w czasie z uwagi na właściwości reologiczne soli. Ze względów geomechanicznych kawerny wypełnia się solanką nasyconą, co pozwala na ograniczenie konwergencji komór, jednak jej nie zatrzymuje. Uwięziona w kawernach solanka zawiera sól stanowiącą ok. 15% objętości kawerny.

W artykule zarysowano możliwości odzyskania znacznej części solanki w różnych technologiach wypełniania kawern materiałem, który zastąpi solankę. Materiał ten często jest odpadem, który może być zagospodarowany w kawernie; w przeciwnym wypadku trafi na składowisko powierzchniowe z wszelkimi tego konsekwencjami środowiskowymi i ekonomicznymi. Wskazano kierunki przyszłych badań, które rokują powodzenie omawianych działań w kierunku związanym z ochroną środowiska.

Słowa kluczowe: kawerny solne, odzysk solanki, wypełnianie kawern

Salt caverns are formed by leaching salt with water or unsaturated brines. As a result of this process, voids with a volume of several hundred thousand m3 and even over a million m³ are formed. The voids obtained are often used as storages for hydrocarbons and gases, but their lifetime is not unlimited due to the rheological properties of the salt. For geomechanical reasons, the caverns are filled with saturated brine, which allows to limit the convergence of the chambers, but does not stop it. The brine trapped in caverns contains salt constituting approx. 15% of the volume of the cavern. The article outlines the possibilities of recovering a significant part of brine in various technologies of filling caverns with a material that will replace brine. This material is often waste that can be managed in a cavern; otherwise, it will end up in a surface landfill with all its environmental and economic consequences. The directions of future research, which promise the success of the discussed activities in the direction related to environmental protection, have been indicated.

Keywords: salt caverns, brine recovery, filling caverns

Referat opublikowany w formie artykułu w Przeglądzie Solnym 2023

Full text published in Salt Review 2023

EKSPLOATACJA OTWOROWA JAKO POTENCJALNA METODA WYDOBYCIA GŁĘBOKO ZALEGAJĄCYCH ZŁÓŻ SOLI POTASOWYCH W POLSCE

Solution Mining Technology – A Potential Mining Method for Deeply Buried Potash Deposits in Poland

Sebastiaan N.G.C. van der KLAUW¹, Christian FRITZE¹, Stephan PFEIFER¹, Andreas JOCKEL¹

¹ERCOSPLAN Ingenieurgesellschaft Geotechnik und Bergbau mbH e-mail: <u>mining@ercosplan.com</u>

W niniejszej pracy zostanie omówiona technologia wydobycia otworowego soli potasowych oraz jej potencjał zastosowania w głęboko zalegających złożach w Polsce. Przedstawione zostaną warunki i ograniczenia tej metody a także przeprowadzony zostanie krótki przegląd dostępnych złóż soli potasowych w kraju. Celem analizy jest określenie obszarów w Polsce, gdzie ta technologia może być skutecznie wykorzystywana do wydobycia solanek zawierających potas, a także ewentualnie magnez, z podziemnych złóż soli.

W skrócie, metoda otworowego wydobycia soli potasowych polega na sprowadzeniu wody lub solanki (rozpuszczalnika) na poziom złoża, pozwalając na rozpuszczenie potasu i innych minerałów solnych ze złoża, a następnie wydobyciu powstałej solanki z utworzonej pod ziemią kawerny. Na powierzchni solanka jest przetwarzana w celu uzyskania nadającego się do sprzedaży produktu potasowego w postaci chlorku potasu (MOP) o zawartości K₂O większej niż 60% lub w postaci siarczanu potasu (SOP) o zawartości K₂O większej niż 50%. Wyzwaniem jest efektywne połączenie operacji wydobycia otworowego i przetwarzania solanek, w celu osiągnięcia ekonomicznie opłacalnego procesu.

Warunkiem osiągnięcia wydajności w procesie ekstrakcji soli metodą otworową jest uzyskanie stosunkowo wysokiej zawartości potasu w wytworzonej solance. Aby tak się stało, określona ilość rozpuszczalnika musi wejść w kontakt z odpowiednią ilością soli mineralnych zawierających potas, podczas całego okresu eksploatacji kawerny. W tym celu należy rozpuścić w rozpuszczalniku znaczną ilość (> 35%) minerałów obecnych w złożu (nie tylko minerałów zawierających potas, ale często też halitu (NaCl)). W ten sposób w pozostałościach po rozpuszczeniu rozwinie się odpowiednia porowatość, umożliwiając wymianę rozpuszczalnika i powstałej na powierzchni rozpuszczania solanki, w przeciwnym razie pozostałe nierozpuszczone minerały rozpadną się i opadną na dno kawerny w miarę jej powstawania. Wymóg ten zwykle nie stanowi problemu w przypadku skał z dominacją sylwinu (KCl), karnalitu (KCl·MgCl₂·6H₂O) czy nawet kainitu (KCl·MgSO₄·2,75H₂O), ale wyklucza to eksploatację ługowanie skał, w których dominuje polihalit (K2SO4·MgSO4·2CaSO4·2H2O). Gdy nawet niewielka ilość polihalitu rozpuści się w wodzie, dochodzi do nasycenia anhydrytem (CaSO₄). Rezultatem jest rozpuszczenie się jeszcze większej ilości polihalitu; równocześnie dochodzi do krystalizacji anhydrytu na powierzchni rozpuszczania a sam proces znacznie spowalnia. Niemożliwe jest wówczas osiągnięcie w rozsądnym czasie wymaganego wysokiego stężenia potasu w wyprodukowanej solance.

Aby doprowadzić wodę lub solankę do poziomu złoża, konieczne jest utworzenie drogi w dół poprzez wywiercenie otworu z powierzchni do tego poziomu. Wydobywanie solanki natomiast wymaga utworzenia innej drogi, ponieważ powietrze, gaz, woda lub solanka muszą wypierać solankę wypełniającą kawernę i jednocześnie zapobiegać powstaniu próżni w kawernie. Można

to osiągnąć łącząc powierzchnię terenu z kawerną dwoma oddzielnymi otworami wiertniczymi lub łącząc je jednym odwiertem, który ma co najmniej dwie oddzielne ścieżki. Wiercenie jednego lub większej liczby otworów w celu utworzenia ścieżki transportu dla wody lub solanki w znacznym stopniu obciąża finanse operacji wiertniczych, zwłaszcza w przypadku złóż, które znajdują się głęboko pod powierzchnią ziemi. Dlatego też należy w pełni poznać geologię złoża, aby mieć pewność, że otwór wiertniczy kawerny pozwoli na rozpuszczenie określonej minimalnej objętości złoża w trakcie całego procesu wydobycia otworowego. Grubość złoża to czynnik, który może wpłynąć na potencjalną objętość złoża dostępną dla każdego otworu wiertniczego kawerny, co może potencjalnie umożliwić większe objętości w procesie wydobycia dla złoży o większej grubości. Kolejnym czynnikiem do uwzględnienia jest rozwijanie się boczne kawerny nad obszarem złoża, z dala od pierwotnego otworu wiertniczego. Z biegiem czasu i w zależności od grubości złoża, powstaje kawerna o dużej średnicy, co z kolei może wpłynąć na odpowiednio większą część złoża. Aby to osiągnąć, należy kontrolować wzrost kawerny ku górze, co osiąga się poprzez wstrzykiwanie wody lub solanki o mniejszej gestości niż powstająca solanka produkcyjna. Osiąga się to poprzez zastosowanie warstwy ekranizującej "koca", czyli medium o mniejszej gęstości niż woda i mającego niewielką lub żadną zdolność do rozpuszczania minerałów złoża osadzie. W roli "koca" zazwyczaj występuje ciecz węglowodorowa, gaz azotowy lub powietrze. Jednakże, w zależności od składu rozpuszczalnika, można zastosować również naturalną barierę (kołdrę), na przykład skałę solną, której dany rodzaj rozpuszczalnika może praktycznie nie rozpuszczać. W złożach z wkładkami przenikaniem się poziomów o różnym składzie mineralnym zastosowanie naturalnej warstwy ekranizującej może ograniczyć grubość eksploatacyjną złoża.

Ponieważ wiercenie otworów jest głównym elementem generującym koszty, kluczowe jest ustalenie, ile kawern musi działać jednocześnie, aby uzyskać odpowiednią ilość potasu w solance przeznaczonej do zakładów przetwórczych oraz osiągnąć planowaną roczną produkcję. To kwestia kluczowa z perspektywy ekonomii realizowanych operacji. Liczba otworów produkcyjnych niezbędnych do osiągnięcia określonej rocznej produkcji zależy od natężenia przepływu przez komorę, rzeczywistej średniej zawartości potasu osiągniętej w solance produkcyjnej oraz efektywności procesu jej przetwarzania. Natężenie przepływu nad kawerną oraz zawartość potasu w solance produkcyjnej są ze sobą powiązane i wpływają na siebie. Są one uzależnione od czasu retencji rozpuszczalnika na powierzchni rozpuszczania oraz od dostępnego efektywnego obszaru rozpuszczania na tej powierzchni. W tym kontekście- jeśli natężenie przepływu w systemie kawern maleje, a czas dostępny dla rozpuszczalnika do oddziaływania z minerałami zawierającymi potas na powierzchni rozpuszczania się wydłuża, i przy założeniu, że brak jest dalszych zmian w systemie wydobywania, nastąpi wzrost zawartości potasu w solance produkcyjnej. Teoretycznie, przy bardzo niskich prędkościach przepływu oraz przy określonej temperaturze, można osiągnąć nasyconą potasem solankę produkcyjną. Przy tak niskich prędkościach przepływu, liczba kawern, które muszą być jednocześnie eksploatowane, aby wyprodukować odpowiednią objętość wysokogatunkowej solanki, która umożliwi osiągnięcie planowanej rocznej produkcji, będzie bardzo duża, co poprzez wiercenie otworów zwiększy koszty w ramach projektu. Przy wyższych prędkościach przepływu, czas retencji rozpuszczalnika w kawernie jest krótszy, co skutkuje niższą zawartością potasu w solance produkcyjnej. Ponownie, aby uzyskać wystarczającą ilość potasu w solance produkcyjnej w ilości potrzebnej do osiągnięcia zaplanowanej rocznej produkcji, konieczne jest jej wydobycie z większej liczby kawern. Efektywność przetwarzania solanki o niższej jakości jest niższa w porównaniu z przetwarzaniem solanki o wyższej zawartości potasu. Dlatego też konieczne jest znalezienie optymalnej równowagi między średnią szybkością przepływu nad kawerną, uzależnioną od mineralogii złoża i mieści się gdzieś między 20 m3/h a 55 m3/h, a dostępną efektywną powierzchnią rozpuszczania (średnicą kawerny) wewnątrz kawerny. Ta równowaga jest niezbędna do uzyskania solanki produkcyjnej o zawartości potasu zbliżonej do, ale wciąż niższej niż nasycenie potasem.

Wielkość kawerny, w której prowadzona jest eksploatacja, ma istotny wpływ na ekonomię całego projektu wydobycia soli potasowych metodą otworową. Wpływa ona zarówno na liczbę otworów wiertniczych, które trzeba wykonać na początku operacji oraz podczas trwającej eksploatacji. Długość życia kawerny, efektywna powierzchnia rozpuszczania soli oraz natężenie przepływu solanki produkcyjnej to kluczowe czynniki, które wpływają na ten proces i decydują o jego opłacalności. Do jakiej wielkości (średnicy) rozwija się kawernę, zależy od jej krótko-i długoterminowej stateczności, ocenianej za pomocą modelowania geomechanicznego. W mniejszym stopniu uwzględnia się również czas potrzebny na przygotowanie kawerny do produkcji. Dla głęboko zalegających złóż, technika wydobycia otworowego posiada kilka zalet w porównaniu z konwencjonalną techniką górnictwa podziemnego, zwłaszcza jeśli chodzi o modelowanie geomechaniczne oraz interpretację wyników związanych ze statecznością krótko-i długoterminową. Oto one:

- W operacjach wydobycia otworowego nie wymaga się obecności personelu do prac pod ziemią, wskaźniki bezpieczeństwa dotyczące interpretacji wyników modelowania geomechanicznego w kontekście stabilności krótkoterminowej mogą więc być niższe niż w przypadku konwencjonalnego górnictwa podziemnego. Rurociągi w odwiertach mogą ulec uszkodzeniu z powodu niestateczności stropu, co może skutkować koniecznością dodatkowych prac przy kawernie lub w najgorszym przypadku, jej porzuceniem, jednak nie ma ryzyka utraty ludzkiego życia.
- W trakcie eksploatacji lub nawet po jej zakończeniu, kolumna rur prowadzące od kawerny do powierzchni generuje ciśnienie hydrostatyczne lub litostatyczne co najmniej równe z tym na poziomie kawerny. W porównaniu z konwencjonalnymi podziemnymi komorami górniczymi wypelnionymi powietrzem, ciśnienie hydrostatyczne/litostatyczne kawern eksploatowanych otworowo, podczas pracy na równoważnych głębokościach skutkuje niższymi naprężeniami różnicowymi.

Z tego powodu techniki wydobycia otworowego mogą być nadal stosowane z relatywnie wysoką efektywnością w głęboko zalegających złożach, gdzie analiza geomechaniczna sugeruje, że w tradycyjnym górnictwie podziemnym możliwe byłoby jedynie minimalne wydobycie ze względów bezpieczeństwa.

Kolejnym atutem wydobycia otworowego w porównaniu do tradycyjnego wydobycia podziemnego w glęboko zalegających złożach jest wpływ gradientu geotermalnego, który skutkuje wyższymi temperaturami w glębszych warstwach złoża. W przypadku operacji wydobycia otworowego jest to korzystne, ponieważ tempo rozpuszczania większości minerałów soli zwiększa się wraz ze wzrostem temperatury, a saturację solanki potasem osiąga się przy wyższych stężeniach potasu w solance. Dzięki temu możliwe jest eksploatowanie kawern w glęboko zalegających złożach przy wyższych prędkościach przepływu, co pozwala na uzyskanie wyższego stężenia potasu w solance produkcyjnej w porównaniu z kawernami eksploatowanymi w podobnych złożach na mniejszych glębokościach. W przypadku konwencjonalnych operacji górniczych pod ziemią wyższe temperatury w złożu nie są korzystne, ponieważ wiążą się z koniecznością dodatkowych inwestycji w system wentylacyjny.

Na podstawie wcześniejszych sekcji można wyciągnąć następujące wnioski dotyczące ograniczeń związanych z głębinową eksploatacją kopalń soli potasowej:

• Złoże powinno składać się z soli potaso- i/lub magnezonośnych, tj. minerałów takich jak sylwin, karnalit lub kainit, w połączeniu z halitem. Inne fazy mineralne mogą

występować, lecz ich wpływ na operację wydobycia otworowego wymaga dalszych badań.

- Średnia grubość pojedynczej warstwy złoża powinna wynosić ponad 2 m. Im grubsza warstwa, tym lepiej; jednakże możliwe jest wydobycie kilku takich warstw z jednego otworu kawernowego.
- By dokładnie oszacować, ile materiału złożowego można wydobyć z jednego lub więcej otworów kawernowych, niezbędne jest wykorzystanie informacji z odwiertów, które są oddalone od siebie o kilkaset metrów. Te dane pozwalają przewidzieć grubość i skład mineralny złoża między tymi odwiertami jeszcze przed rozpoczęciem eksploatacji.

Większość rentownych złóż soli kamiennej i soli potasowych w Polsce osadziła się podczas okresu cechsztynu (późny perm, około 255 milionów lat temu). Osady solonośne sedymentowały w obszarze europejskiego basenu permskiego, rozciągającego się na obszarze około 700 000 km² w północnej części Europy Środkowej, od wschodniej Anglii na zachodzie aż po Litwę na wschodzie. Osady solne w Polsce są podzielone na cztery cyklotemy (PZ1 do PZ4), z przewagą skał solnych w cyklotemach dolnych i środkowych. Cyklotemy od Z5 do Z7 zidentyfikowane w Niemczech uważane są za podcykle górnego cyklotemu PZ4 w Polsce. W obszarze obejmującym północną i centralną Polskę (do około 60% powierzchni kraju), skały solne tych cyklotemów mogą osiągać grubość nawet do 1400 m. Sole potasu i magnezu o znaczeniu ekonomicznym, takie jak sylwin, karnalit i polihalit, występują w dolnych trzech cyklotemach (PZ1 do PZ3).

Większość złóż pokładowych z poziomo zalegającymi warstwami soli o minimalnym lub umiarkowanym wpływie tektoniki, występują na Wschodniej Platformie Prekambryjskiej na północnym wschodzie oraz monoklinie przedsudeckiej i niecki północnosudeckiej na południowym zachodzie basen cechsztyńskiego. W centralnej części basenu cechsztyńskiego w Polsce, w rejonie antyklinorium środkowopolskiego z przyległymi synklinami, biegnącego od północnego zachodu na południowy wschód, warstwy soli uległy tektonicznym przekształceniom.

W drugiej połowie XX wieku przeprowadzono wiele prac geologicznych w poszukiwaniu zasobów soli kamiennych, soli potasowych i magnezowych. Odkryto wówczas liczne złoża, które poddano dalszym badaniom i eksploracji, jednak z uwagi na zróżnicowany stopień ich zaawansowania, wiedza na temat struktury geologicznej tych złóż jest ograniczona. W wyniku wiercenia otworów badawczych napotkano złoża soli potasowych i magnezowych na głębokościach sięgających od 700 do 1800 metrów poniżej powierzchni ziemi. Wśród minerałów zawierających potas i magnez zidentyfikowano sylwin, karnalit, polihalit, a także w mniejszych ilościach kieseryt (MgSO4·H2O), kainit, heksahydrat (MgSO4·6H2O) i langbeinit (K2SO4·2MgSO4) (Czapowski & Bukowski, 2013; Czapowski et al., 2020).

Zasoby historyczne Źródła historyczne, w których zasoby soli potasowych oszacowano zgodnie z normami obowiązującymi w tamtym czasie, zostały zgłoszono tylko dla kilku złóż soli kamiennej.

W obszarze Zatoki Puckiej na Wschodniej Platformie Prekambryjskiej, w ramach cyklotemu PZ1, zidentyfikowano warstwy siarczanów potasu i magnezu na głębokościach przekraczających 1000 metrów. Warstwy mają grubość kilkudziesięciu metrów i występują w kilku otworach wiertniczych, w czterech różnych podobszarach o łącznej powierzchni wynoszącej około 18 km². Złoże jest pokładowe z warstwami ułożonymi prawe poziomo, z minimalnym wpływem tektoniki. Głównym minerałem zawierającym potas i magnez jest polihalit (15,6% K₂O), natomiast karnalit występuje w mniejszych ilościach. Dla całego złoża zgłoszono historyczne

zasoby wynoszące od 600 milionów ton z minimalną zawartością 7,7% K₂O do maksymalnej zawartości 13,7% K₂O (Państwowa Służba Geologiczna, 2022).

W odniesieniu do Struktury Solnej Kłodawa, znajdującej się w Antyklinorium Środkowopolskim, zidentyfikowano minerały soli zawierające potas i magnez w cyklotemach PZ2 i PZ3. W cyklotemie PZ3 występuje karnalit zawierający kieseryt (8,5% K₂O; 8,1% MgO), którego warstwy osiągają miąższość od 15 do 30 m. Na podstawie badań geologicznych zgłoszono historyczne zasoby wynoszące około 90 milionów ton karnalitu (Czapowski & Bukowski, 2010).

Oprócz tych bardziej intensywnie badanych złóż, działania w zakresie historycznej prospekcji i eksploracji wykazały obecność potencjalnych złóż soli potasowych na Wschodniej Platformie Prekambryjskiej (np. Żelazna Góra), w Antyklinorium Środkowopolskim (np. Inowrocław, Góra, Mogilno), a także na monoklinie przedsudeckiej (np. Zielona Góra-Kożuchów, Nowa Sól-Otyń).

Dla złóż pokładowych, potencjał soli potasowych i magnezowych szacuje się na około 3,64 miliarda ton. Najbardziej znaczące zasoby soli potasowych i magnezowych odnaleziono na Wschodniej Platformie Prekambryjskiej na głębokościach od 700 do 1800 m, w monoklinie przedsudeckiej na głębokościach od 900 do 1800 m oraz w niecce północnosudeckiej na głębokościach od 970 do 1800 m, na obszarze ogółem wynoszącym 466 km² (Czapowski & Bukowski, 2013). Dla różnych złóż, średnia miąższość warstw zawierających sole potasu i magnezu wynosi od 2 do 7 m, podczas gdy średnia zawartość K₂O waha się od 4 do 9%.

Biorac pod uwage ograniczenia wynikające z wydobywania otworowego głęboko zalegających złóż, skomplikowane struktury solne w Antyklinorium Srodkowopolskim nie stanowią głównego obiektu zainteresowania, ze względu na brak możliwości wiarygodnej ekstrapolacji wartości miąższości i zawartości minerałów w odległości od otworu wiertniczego, przecinającego dane złoże. W obrębie skomplikowanych struktur solnych, istnieje ryzyko, że nie będzie możliwe uzyskanie dostępu do wystarczającej objętości złoża za pomocą otworu wiertniczego. Stanowi to problem, ponieważ aby operacja była opłacalna, potrzebna jest określona ilości solanki produkcyjnej zawierająca dostateczną ilość potasu. W kontekście poszukiwań złóż odpowiednich do wydobycia otworowego, najlepsze warunki występują w obszarach, gdzie występują złoża pokładowe z warstwami soli zalegającymi poziomo, niezaangażowane tektonicznie, na przykład takie jak na Wschodniej Platformie Prekambryjskiej, w monoklinie przedsudeckiej oraz w niecce północnosudeckiej. Złoża zdominowane przez polihalit, takie jak to w Zatoce Puckiej, oraz inne złoża o podobnym składzie mineralnym, nie nadają się do wydobycia otworowego. Jeśli jednak uwzględnimy średnie zawartości K2O między 4% a 9%, to najlepsze opcje do rozważenia pojawiają się tam, gdzie głównym minerałem zawierającym potas i magnez jest karnalit. Bez dokładnego przeanalizowania wszystkich dostępnych danych nie można jednak wykluczyć, że istnieją również złoża z dominacją sylwinu, które też mogą nadawać się do wydobycia otworowego.

This presentation will first discuss the solution mining technology for potash salts to define boundary conditions for its application also for deeply buried deposits. This will be followed by a brief overview of potash deposits in Poland. The boundary conditions for solution mining will then be used to infer where in Poland solution mining technology can be applied for the economic extraction of potassium- and possibly magnesium-bearing brines from the salt deposits in the underground.

In a nutshell, the technique of solution mining of potash salts is to bring down water or brine (solvent) towards the deposit level, let this material dissolve the potassium and possibly other salt minerals from the deposit, and then extract the resulting production brine back towards the surface from the cavern developing in the underground. At the surface, the production brine is processed to a saleable potash product, either a Muriate of Potash (MOP) with $K_2O > 60\%$ or a Sulphate of Potash (SOP) with $K_2O > 50\%$. The challenge is to combine the solution mining and brine processing operations in such as way that an overall efficient and economically viable process can be obtained.

An important boundary condition for an overall efficient operation is that a relatively high potassium content is reached in the production brine by solution mining. The prerequisite for this to happen is that a given volume of solvent is able to get into contact with an adequate amount of potash-bearing salt minerals over the lifetime of the cavern operation. To achieve this, a significant (> 35%) volume of the minerals within the deposit (not only the potassium-bearing minerals, but usually also halite (NaCl)) has to be dissolved by the solvent. This way, either an adequate porosity develops within the dissolution residues to allow for an exchange of solvent and production brine at the dissolution face, or the remaining non-dissolved minerals disaggregate and fall from the dissolution face to the bottom of the developing cavern. This requirement is usually not a problem within deposit rocks dominated by either sylvite (KCl), carnallite (KCl·MgCl₂·6H₂O) or even kainite (KCl·MgSO4·2.75H₂O), but this precludes the solution mining of rocks dominated by the mineral polybalite (K₂SO₄·MgSO₄·2CaSO₄·2H₂O). As soon as a small amount of polybalite dissolves in water, the saturation of anhydrite (CaSO₄) is reached. At this point more polybalite will dissolve, but this is accompanied by the crystallisation of anhydrite at the dissolution face and the dissolution process will slow down dramatically. It is then not possible to achieve the required high Kconcentrations in the production brine within a reasonable amount of time.

To bring water or brine down to the deposit level, a pathway from the surface to the deposit level is necessary, requiring the drilling of a hole from the surface down to that level. The extraction of the brine requires another pathway, because either air/gas, water or brine has to displace the brine that is removed from the underground to prevent the development of a vacuum in the underground cavern. This is achieved by either connecting the surface to the cavern with two separate drill holes or by connecting both with one drill hole, which has at least two separate pathways. Drilling of the hole(s) to provide the pathways for water/brine transport is a major cost factor for a solution mining operation, especially for deeply buried deposits. Therefore, the geology of the deposit has to be known well enough to be certain that a cavern drill hole will, over its operation time, allow the solution mining operation to dissolve a certain minimum volume of the deposit. One factor influencing the available deposit volume per cavern drill hole is the thickness of the deposit, with potentially larger volumes available for solution mining in deposits with larger thicknesses. Another factor is the lateral cavern development over the deposit area, away from the drill hole, which results, over time and at a given deposit thickness, in a cavern with a large diameter influencing a correspondingly large volume of the deposit. To achieve this, the upward development of a cavern, which is predetermined by injection of water/brine with a lower density than the resulting production brine, has to be controlled. This is accomplished by using a "blanket", which is a medium with a lower density than water and has no or minimal capacity to dissolve any of the deposit minerals. Usually, a liquid hydrocarbon product, nitrogen gas or air is used as a blanket material. However, depending on the composition of the solvent, a natural blanket consisting of a salt rock that hardly dissolves in this solvent can also be used. In deposits with an interlayering of horizons with different mineral compositions, the use of a natural blanket can limit the mineable thickness of the deposit.

Since the drilling of cavern drill holes is a major cost factor, the number of simultaneously operating caverns required to reach an adequate amount of K in the brine brought to the processing plant to achieve a defined annual production is important for the economics of the operation. The number of cavern drill holes that are required to achieve a defined annual production depends on the flow rate over the cavern, the actual average K-content achieved in the production brine and the efficiency of the brine processing. The flow rate over the cavern and K-content of the production brine, however, are not independent, but are related to the retention time of the solvent at the dissolution face and the effective available area for dissolution at that face. For a defined dissolution area, the reduction of the flow through a cavern system and the increase in time for the solvent to react with potash-bearing minerals at the dissolution face will lead, under the assumption of no further changes to the solution mining system, to an increase in the K-content of the production brine. At very low flow rates, it is theoretically possible to achieve a K-saturated production brine at a given temperature. At such low flow rates, however, the number of caverns that need to be

operated simultaneously to produce an adequate volume of this high-grade brine to achieve the planned annual production will be very large, increasing the project drilling costs. At higher flow rates, the retention time of the solvent in the cavern is shorter and the K-content of the production brine will be lower. Again, in order to have sufficient K in the overall production brine to achieve the planned annual production, more caverns have to produce brine. The processing of this low-grade brine has a lower efficiency compared to processing brine with a higher K-content. Therefore, an optimum balance has to be found between the average flow rate over a cavern, depending on the mineralogy of the deposit and being somewhere between 20 m^3/h and 55 m^3/h , and the available effective dissolution area (cavern diameter) available within the cavern to obtain a production brine with a K-content that is close to, but still below K-saturation.

Taking into consideration the factors of cavern lifetime, effective dissolution area and average production brine flow rate, the cavern size influences the economics of a solution mining project due to the number of required drill holes at the start and during continuous operation. To which size (diameter) a cavern is developed, depends on the short-term and long-term stability of the cavern, evaluated by rock mechanical modelling, and needs to consider, to a lesser degree, how much time it would take to prepare a cavern for production. Especially for deeply buried deposits, the solution mining technique has some advantages over the conventional underground mining technique when it comes to the rock mechanical modelling and interpretation of the results related to short- and long-term stability:

- As no personnel are required for underground work in a solution mining operation, the safety factors for the interpretation of the rock mechanical modelling results regarding short-term stability can be lower for solution mining compared to conventional underground mining. Downhole piping might get damaged due to minor roof instability, requiring additional work on the cavern or, in the worst case, abandonment of a cavern, but there is no risk of loss of human life.
- During operation or even after abandonment of a cavern, the solvent or production brine column from the cavern to surface has at least a hydrostatic/halmostatic pressure at the cavern level. Compared to air-filled conventional underground mining rooms, the hydrostatic/halmostatic pressure for an operation at comparable depths results in a smaller differential stress around the mine opening for the solution mining cavern.

For these reasons, solution mining techniques can still be applied with a relatively high recovery ratio in deeply buried deposits, where rock mechanical modelling suggests that only very low recovery ratios would be feasible for a safe conventional underground mining operation.

A further advantage of solution mining compared to conventional underground mining in deeply buried deposits stems from the geothermal gradient, which results in relatively high deposit temperatures at greater depths. For a solution mining operation, this is advantageous as the dissolution rate of most salt minerals increases at higher temperatures and also the K-saturation of the brine is reached at higher K-concentrations in the brine. This allows caverns in deeply buried deposits to be operated at higher flow rates, achieving higher K-concentration in the production brine compared to caverns operated within similar deposits at shallower depths. For a conventional underground mining operation, higher deposit temperatures are not advantageous as they require additional investment for ventilation.

From the previous sections, the following boundary conditions for the mining of deeply buried potash deposits can be derived:

- The deposit should consist of the potassium- and/or magnesium-bearing salt minerals sylvite, carnallite or kainite in combination with halite. Other phases can be present, but their influence on the solution mining operation has to be investigated during further studies.
- The average thickness of a single deposit layer should exceed 2 m. The thicker the layer the better; however, it is feasible to mine several such layers from a cavern drill hole.

• It has to be possible to use information from drill holes that are several 100 m apart to predict the thickness and mineral composition of the deposit between these drill holes in order to evaluate in advance how much deposit material can be extracted from one or more cavern drill holes.

Most of the economically interesting rock salt and potash deposits in Poland were deposited during the Zechstein (Late Permian, approx. 255 milion years ago). The salt-bearing sediments were deposited within the European Permian Basin, which extends across an area of approx. 700,000 km² in northern Central Europe, from eastern England in the west to Lithuania in the east. The salt-bearing sediments are divided into four cycles (PZ1 to PZ4) in Poland, with the salt rocks dominating in the lower and middle cycles. The cycles Z5 to Z7 identified in Germany are considered subdivisions of the upper PZ4 cycle in Poland. In northern and central Poland (below about 60% of the country), the salt rocks of these cycles can reach a thickness of up to 1,400 m. Potassium and magnesium salts of economic interest: sylvinite, carnallitite and polyhalitite have been reported in the lower 3 cycles (PZ1 to PZ3).

Mostly horizontally layered salt deposits with minimal to moderate tectonic overprint occur on the East European Precambrian Platform in the northeast as well as within the Peri Sudetic Monocline and the North Sudetic Depression in the southwest of areas with Zechstein-aged salts in Poland. In the central part of the area with Zechstein-aged salts in Poland, within the NW-SE striking Central Polish Anticlinorium and within accompanying synclines, the salt is present in tectonically overprinted salt structures.

As part of several geological prospection campaigns in the second half of the 20th century, besides several deposits with rock salt, deposits with potassium and magnesium salts were found and these have been further explored with different intensities. The knowledge about the overall geological structure of these deposits is usually minimal. The exploration drill holes intersected potassium and magnesium salts at depths between 700 and 1,800 m. As potassium- and magnesium-bearing minerals, sylvite, carnallite, polyhalite and also minor amounts of kieserite (MgSO4 \cdot H₂O), kainite, hexahydrite (MgSO4 \cdot GH₂O) and langbeinite (K₂SO4 \cdot 2MgSO4) have been reported (Czapowski & Bukowski, 2013; Czapowski et al., 2020).

Historical resources estimated according to the standards used at the time of exploration have been reported only for a few of these deposits.

In the general area of Puck Bay on the East European Precambrian Platform, potassium and magnesium sulphate horizons have been identified within the PZ1 cycle at depths greater than 1,000 m and with a thickness of several tenths of metres in several drill holes within four sub-areas with a total area of about 18 km². The deposit is considered to be horizontally layered with minimal tectonic overprint. The main potassium- and magnesium-bearing mineral is polyhalite (15.6% K₂O) with carnallite present in minor amounts. For the whole deposit, historical resources of 600 million metric tonnes with 7.7% K₂O at minimum and 13.7% K₂O at maximum have been reported (Państwowa Służba Geologiczna, 2022).

Regarding the Kłodawa Salt Structure located in the Central Polish Anticlinorium, potassium- and magnesium-bearing salt minerals have been identified in the cycles PZ2 and PZ3. The kieserite-bearing carnallitite (8.5% K₂O; 8.1% MgO) within the PZ3 cycle may have a thickness of between 15 and 30 m. Based on geological exploration, historical resources amounting to about 90 million metric tonnes of carnallitite have been reported (Czapowski & Bukowski, 2010).

Besides these more intensely explored deposits, the historical prospection and exploration efforts have identified further potential potash deposits in the East European Precambrian Platform (e.g. Żelazna Góra), the Central Polish Anticlinorium (e.g. Inowrocław, Góra, Mogilno) as well as in the the Peri Sudetic Monocline (e.g. Zielona Góra-Kożuchów, Nowa Sól-Otyń).

For deposits considered to be more or less horizontally layered and with minor tectonic overprint, the potential for potassium and magnesium salts is estimated to be in the range of 3.64 billion metric tonnes. The most significant occurrences have been found in the East European Precambrian Platform at depths between 700 and 1,800 m, in the Peri Sudetic Monocline at depths between 900 and 1,800 m and in the North Sudetic Depression at depths

between 970 and 1,800 m over an area totalling 466 km² (Czapowski \mathcal{C} Bukowski, 2013). For the different deposits, the average thickness of the potassium and magnesium salt-bearing layers ranges between 2 and 7 m, whereas the average K₂O content varies between 4 and 9%.

Taking into account the boundary conditions inferred for the solution mining of deeply buried deposits, the tectonically complex salt structures present in the Central Polish Anticlinorium are not a prime target, because there is no potential to reliably extrapolate thickness and mineral grade a distance away from a drill hole intersecting the deposit. Within these structures, there is a high risk that it will not be possible to access an adequate volume of the deposit via a cavern drill hole to produce enough production brine with sufficient K-content for an overall economically viable operation. In this respect, the best options to define a deposit suitable for solution mining occur in areas where the deposits are considered to be more or less horizontally layered and with minor tectonic overprint as present in the East European Precambrian Platform, the Peri Sudetic Monocline and the North Sudetic Depression. The polyhalite-dominated deposit that has been defined in Puck Bay and all other polyhalite-dominated deposits are not suitable for solution mining in these areas are probably present where carnallite is the main potassium- and magnesium-bearing mineral of the deposit. Without having reviewed all available data in detail, however, it cannot be ruled out that sylvite-dominated deposits suitable for solution mining can also be defined.

Referat będzie opublikowany w formie artykułu w Przeglądzie Solnym 2024

Full text will be published in Salt Review 2024

LITERATURA/*REFERENCES:*

- CZAPOWSKI G., BUKOWSKI K., 2010. Geology and resources of salt deposits in Poland: the state of the art. Geological Quarterly, 2010, 54 (4): 509–518.
- CZAPOWSKI G., BUKOWSKI K., 2013. Potencjał zasobowy soli kamiennej i soli potasowych w Polsce a perspektywy jego wykorzystania. Górnictwo Odkrywkowe, 54 (2): 74 – 84.
- CZAPOWSKI G., BUKOWSKI K., MAZUREK S., 2020. Sól kamienna (rock salt, salt, halites) i sole potasowo-magnezowe (potash salts, potassium salts, potassium-magnesium salts). W: Bilans perspektywicznych zasobów kopalin Polski wg stanuna 31.12.2018 r. (red. Szamałek K., Szuflicki M., Mizerski W.): 218–232. PIG-PIB, Warszawa.
- PAŃSTWOWA SŁUŻBA GEOLOGICZNA, 2022. BILANS ZASOBÓW ZŁÓŻ KOPALIN W POLSCE wg stanu na 31 XII 2021 r. PIG-PIB, Warszawa.

OCENA WPŁYWU PARAMETRÓW I KONFIGURACJI NISZ W TECHNOLOGII JET–CAVERN (JC) NA ZWIĘKSZENIE EFEKTYWNOŚCI ŁUGOWANIA KAWERN SOLNYCH

EVALUATION OF THE IMPACT OF PARAMETERS AND CONFIGURATION OF NICHES IN THE JET-CAVERN (JC) TECHNOLOGY ON INCREASING THE LEACHING EFFICIENCY OF SALT CAVERNS

Mariusz CHROMIK^{1, 2}, Waldemar KORZENIOWSKI²

¹Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Górnictwa Surowców Chemicznych "CHEMKOP" Sp. z o.o. ul. J. Wybickiego 7, 31 - 261 Kraków e-mail: <u>mariusz.chromik@chemkop.pl</u>

²AGH - Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Lądowej i Gospodarki Zasobami, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków. e-mail: <u>walkor@agh.edu.pl</u>

Metoda ługowania kawern solnych Jet-Cavern (JC) polega na ulepszeniu klasycznego procesu ługowania, poprzez uprzednie wykonanie nisz w górotworze solnym. Nisza lub nisze wycinane są przez wysokociśnieniowy strumień wody, dzięki odpowiedniej dyszy zainstalowanej w głowicy połączonej z przewodem wiertniczym. Głowica obraca się wokół osi otworu, a z dyszy w kierunku poprzecznym do pobocznicy otworu wiertniczego wypływa wysokociśnieniowy strumień wody. Schemat koncepcyjny metody przedstawiono na **Ryc. 1**.



Ryc.1. Schemat poglądowy technologii JET-CAVERN *Fig.1.* The JET-CAVERN technology scheme

Na podstawie wcześniejszych symulacji numerycznych autorzy wykazali zalety technologii JC zwłaszcza w odniesieniu do ługowania wrębu oraz pierwszej fazy ługowania po jego wykonaniu, **Ryc. 2** i **3**.



Ryc.2. Porównanie kształtów po etapie lugowania wrębu klasycznego i z wykorzystaniem metody Jet-Cavern

Fig.2. Comparison of shapes after the classical sump leaching stage and using the Jet-Cavern method



Ryc.3. Porównanie kształtów po I Fazie po wyługowaniu wrębu metodą klasyczną i z wykorzystaniem metody Jet-Cavern

Fig.3. Comparison of shapes after Phase I after sump leaching stage using the classic method and using the Jet-Cavern method

Kolejny etap badań przeprowadzonych w warunkach laboratoryjnych, pozwolił określić wpływ konfiguracji i wielkości pola powierzchni kontaktu czynnika ługującego z powierzchnią ługowaną soli na efektywność procesu ługowania. Statyczne testy ługownicze przeprowadzono na trzech różnych typach soli kamiennej: różowej, kryształowej i spiżowej (zielonej), pobranych ze złóż z kopalni Kłodawa (różowa) i Wieliczka (kryształowa i spiżowa).

Metoda badawcza polegała na przygotowaniu 48 solnych próbek sześciennych o boku 10 cm. Dla każdego rodzaju soli przygotowano serie referencyjne składająca się z 6 próbek oraz 14 serii próbek zmodyfikowanych, w których wykonano nisze różniące się następującymi parametrami: zasięgiem (głębokością), kątem nachylenia, wysokością, liczbą nisz, rozstawem (odległością między niszami). Dla każdej konfiguracji nisz określono:

- postęp ługowania (k_m) ,
- szybkość ługowania (ω),
- gęstość solanki (*ρs*),
- ilość części nierozpuszczalnych (N).

Testy wykonano zgodnie z metodyką wyznaczania bocznego współczynnika ługowania, co wynika z faktu, że zgodnie z założeniami przedstawianej metody JC nisze wykonywane są w pobocznicy otworu wiertniczego. Wykonanie nisz zmienia zasadniczo rodzaj ługowania przy wyznaczaniu współczynnika bocznego, ponieważ przechodzimy z ługowania bocznego do ługowania stropowo-bocznego. Pobocznica otworu i powierzchnia boczna niszy będą ługowane w systemie bocznym, natomiast powierzchnia stropowa niszy będzie ługowała się w systemie stropowym, powierzchnia spagowa niszy nie będzie ługowała się, **Ryc. 4**.



Ryc.4. Ułożenie próbki i kierunek przemieszczania się powierzchni ługowanej dla próbek zmodyfikowanych

Fig.4. Sample orientation and direction of leached surface movement for modified samples

W wyniku przeprowadzonych badań określono wpływ wybranych parametrów niszy na efektywność procesu ługowania. Zależności sprawdzano dla zasięgu, wysokości, kąta nachylenia, ilości i rozstawu nisz. Zależności te przedstawiono na **Ryc. 5** - **Ryc. 9**.



Ryc.5. Wpływ zasięgu niszy na postęp ługowania *Fig.5.* Effect of niche extent on leaching progress



Ryc.6. Wpływ kąta nachylenia niszy na postęp lugowania

Fig.6. Effect of niche inclination angle on leaching progress



Ryc.7. Wpływ wysokości niszy na postęp ługowania

Fig.7. Effect of niche height on leaching progress



Ryc.8. Wpływ liczby nisz na postęp ługowania

Fig.8. Effect of the number of niches on leaching progress



Ryc.9. Wpływ rozstawu nisz na postęp ługowania

Fig.9. Effect of niche spacing on leaching progress

Głównymi parametrami geometrycznymi, które poprawiają proces ługowania pojedynczej niszy są: wysokość i zasięg. Większy zasięg znacząco zwiększa powierzchnie ługowaną, natomiast w niszach wysokich następuje lepszy odpływ powstałej solanki. Najkorzystniejszym parametrem wpływającym na cały proces ługowania jest liczba zastosowanych nisz. Przy wykonaniu więcej niż dwóch nisz znaczący wpływ ma ich rozstawienie, zbyt bliskie ich zlokalizowanie względem siebie, po pewnym czasie zredukuje ich wpływ.

Wykazano, że zaproponowana metoda JC, pozwala zarówno przyspieszyć tempo pozyskiwania projektowanej komory, jak również uzyskać korzystniejszy kształt z punktu widzenia długotrwałego użytkowania kawern. Wykonanie jednej niszy średnio zwiększa postęp ługowania o **ok. 15%**, a wykonanie 2 nisz o **ok. 30%**.

Słowa kluczowe: górnictwo solne, kawerny, ługowanie kawern, badania ługownicze soli, technologia Jet-Cavern, JC, nisza, strumień wysokociśnieniowy, górnictwo otworowe, efektywność

The Jet-Cavern (JC) method of leaching salt caverns consists in improving the standard leaching process by making niches in the salt rock mass. The niche or niches are cut by a high pressure water jet, thanks to the appropriate nozzle installed in the head connected to the drill string. The head rotates around the axis of the hole, and a high-pressure water jet flows from the nozzle in a direction transverse to the side of the borehole. The conceptual diagram of the method is shown in **Fig. 1**.

Based on previous numerical simulations, the authors showed the advantages of the JC technology, especially with regard to sump leaching and the first phase of leaching after sump leaching, **Fig. 2** and **Fig. 3**. The next stage of research conducted under laboratory conditions allowed to determine the influence of the configuration and size of the contact surface area of the leaching medium with the leached salt surface on the effectiveness of the leaching process. Static leaching tests were carried out on three different types of rock salt: pink, crystal and green, taken from deposits in the Kłodawa (pink) and Wieliczka mines (crystal and green) mines.

The research method consisted of the preparation of 48 salt cubic samples with a side of 10 cm. For each type of salt, reference series were prepared, consisting of 6 samples and 14 series of modified samples, in which niches were made that differed in the following parameters: extent, angle of inclination, height, number of niches, spacing (distance between niches). For each niche configuration, the following is specified:

- leaching progress (*k*_m),
- leaching rate (ω),
- brine density (ρ_s),
- insolubles content (N).

The tests were carried out according to the methodology for determining the horizontal leaching coefficient, which results from the fact that, in accordance with the assumptions of the presented JC method, niches are made in the well. The creation of niches fundamentally changes the type of leach in determining the horizontal leaching coefficient because we are going from side leach to top side leach. The side of the hole and the side surface of the niche will be leached in the side system, while the roof surface of the niche will be leached in the floor system, the bottom surface of the niche will not leach, **Fig. 4**.

As a result of the research conducted, the influence of selected niche parameters on the efficiency of the leaching process was determined. The relationships were checked for extent, height, angle of inclination, number, and spacing of niches. These relationships are shown in **Figs. 5** and **9**.

The main geometric parameters that improve the leaching process of a single niche are height and extent. The greater range significantly increases the leached surface, while in the high niches there is a better outflow of the resulting brine. The most favourable parameter that affects the entire leaching process is the number of niches used. When making more than two niches, their spacing has a significant impact; locating them too close to each other will reduce their impact after some time.

It has been shown that the proposed JC method allows both accelerating the rate of obtaining the designed cavern and obtaining a more favorable shape from the point of view of long-term use of the caverns. Making one niche increases the leaching progress by about 15% on average, and making two niches by about 30%.

Keywords: salt mining, caverns, cavern leaching, salt leaching tests, Jet-Cavern technology, JC, niche, high pressure jet, drilling, efficiency

FROM GEOLOGICAL EXPLORATION TOWARDS A 3D MODEL AND RELIABLE MINE PLANNING FOR THE RETRIEVAL OF RADIOACTIVE WASTE FROM THE ASSE II MINE

Lukas POLLOK¹, Maximilian SCHNEIDER¹, Evelyn SUCHI¹, York FISCHER¹, Volker GUNDELACH¹, Gunda ROOS¹, Thies BEILECKE¹, Christian BUXBAUM-CONRADI², Michael WARSITZKA², Maximilian SCHOLZE², Ralf HOLLÄNDER²

> ¹Federal Institute for Geosciences and Natural Resources (BGR) e-mail: <u>lukas.pollok@bgr.de</u>

² Federal Company for Radioactive Waste Disposal (BGE)

The former Asse II salt mine in Lower Saxony, Germany, was used from 1965 to 1995 as an underground laboratory for handling and storing radioactive waste in salt repositories. During that time, about 126.000 barrels of low- and intermediate-level radioactive waste were placed in 13 chambers. Due to concerns about stability, the mine has to be decommissioned and the radioactive waste has to be retrieved in accordance with legal requirements. To facilitate this process, a new mine and shaft are planned for retrieval.

Detailed geological information about the salt structure is essential for the construction of the new facilities. Extensive exploration using drill core investigations, borehole measurements, ground penetrating radar, and a 3D seismic survey was conducted to enhance knowledge of the Asse salt structure. Five of the six planned surface boreholes have been successfully completed, providing valuable geological data. Additionally, a total of eight underground exploration boreholes have been drilled from two levels, positioned where the new shaft will be connected with the existing mine. (**Fig. 1**).



Fig. 1. The Asse II mine with its shaft 2, the planned shaft 5 location (red column), drill sites of surface and underground drill holes (yellow columns). Emplacement chambers are indicated in red. The vertical cross section

shows the general geology in the area of the existing mining buildings (modified after Pollok et al. 2022, BGE 2022).

The results of the drilling campaign indicated a highly complex internal structure with folded Zechstein 3 and Zechstein 4 layers in the central part (**Fig. 2**), which contradicted previous assumptions. Furthermore, an accumulation of main anhydrite blocks was detected in the upper southern part of the salt structure. The impact of compressional tectonics on the formation of the salt structure is clearly evident in the intricate structures observed in both the overburden and caprock as well in the formation of a salt wing on the southern flank. The caprock consists of layers originating from the Zechstein and Upper Buntsandstein formations. The salt structure narrows considerably to the southeast, which posed challenges for the new mine's design and available space. These findings have been substantiated by the results obtained from the 3D seismic survey (**Fig. 3**), providing a comprehensive understanding of the complex geological processes at play.



Fig. 2. High resolution 3D model with complex folded Zechstein layers and the planned location of the new shaft 5.



Fig. 3. 3D seismic results in the area of the planned shaft 5 enable accurate interpretation of the salt structure flanks and top as well as overburden structures.

The study concludes that planning in complex salt structures, such as for waste repositories, should rely on sitespecific geoscientific data. The availability of geophysical, geological, and mineralogical-geochemical exploration methods for rock salt allowed the interpretation of geological data and the construction of a high resolution 3D geological model. In summary, the research in the Asse salt structure demonstrated the importance of comprehensive geoscientific investigations for the planning of radioactive waste retrieval.

Referat będzie opublikowany w formie artykułu w Przeglądzie Solnym 2024

Full text will be published in Salt Review 2024

LITERATURA/*REFERENCES:*

- POLLOK, L., SABNOWSKI, A., HENNEBERG, M., PUSCH, M., GUNDELACH, V., THIEMEYER, T., BEILECKE, T. & HOLLÄNDER, R. (2022): Progress in the geoscientific exploration of the Asse salt structure as a base for the construction of a new mine for the retrieval of radioactive waste from the Asse II mine. (In: de Bresser, J.H.P., Drury, M.R., Fokker, P.A., Gazzani, M., Hangx, S.J.T., Niemeijer, A.R. & Spiers, C.J. (Hrsg.)). Mechanical Behaviour of Salt X, 5.7.-8.7.2022, Utrecht. 467-475; (CRC Press). DOI:10.1201/9781003295808
- BGE (2022): Risswerk der Schachtanlage Asse II. Bundesgesellschaft für Endlagerung; Remlingen.

ZASTOSOWANIE AZOTU JAKO MEDIUM IZOLACYJNEGO W PROCESIE BUDOWY KOMÓR MAGAZYNOWYCH METODA PODZIEMNEGO ŁUGOWANIA POPRZEZ OTWORY WIERTNICZE

THE USE OF NITROGEN AS AN INSULATING MEDIUM IN THE PROCESS OF BUILDING STORAGE CAVERNS, THE METHOD OF UNDERGROUND BOREHOLE LEACHING PROCESS

Piotr MROZIŃSKI1, Paweł WILKOSZ2, Mariusz CHROMIK1

¹Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Górnictwa Surowców Chemicznych "CHEMKOP" Sp. z o.o. ul. J. Wybickiego 7, 31 - 261 Kraków; e-mail: <u>mariusz.chromik@chemkop.pl</u>

> ²Gas Storage Poland Sp. z o.o., ul. Wschowska 8, 01-239 Warszawa. e-mail: <u>pawel.wilkosz@gas-storage.pl</u>

Metoda budowy komór magazynowych z użyciem azotu jako medium izolującego strop ługowanej strefy komory po raz pierwszy w Polsce w skali przemysłowej zastosowano w Kawernowym Podziemnym Magazynie Gazu (KPMG) Kosakowo. Jest to jedyny w Polsce podziemny magazyn gazu zlokalizowany w pokładzie soli kamiennej, pozostałe magazyny wykonano na wysadach solnych. Autorzy w referacie przedstawią przyczyny wykorzystania azotu, zastosowaną technologie ługowania soli w KPMG, korzyści i perspektywy z jej zastosowania.

W trakcie ługowania soli powstaje solanka, którą należy zagospodarować, poprzez wykorzystanie w przemyśle chemicznym lub zrzucając do morza lub w określonych przypadkach do rzek. W przypadku KPMG brak odbiorów przemysłowych zobligował Inwestora do odprowadzania solanki do Zatoki Puckiej.

Technologia ługowania soli metodą otworową polega za zapuszczeniu dwóch współosiowych kolumn rur wydobywczych do otworu, które tworzą trzy przestrzenie (**Ryc. 1**). Rury podwieszone są w głowicy ługowniczej, przestrzeń 1 i 2 służą do zatłaczania wody i odbioru solanki, w zależności, którą przestrzenią zatłaczana jest woda mówimy o obiegu prawym lub lewym. Komory ługowane są etapami, o różnej wysokości strefy ługowanej, którą uzyskuje się poprzez zatłoczenie do przestrzeni 3 medium izolującego.



Ryc.1. Schemat poglądowy głowicy ługowniczej *Fig.1.* Schematic diagram of the leaching wellhead

Do budowy komór można używać dwóch rodzajów medium izolującego. Pierwszym z nich jest olej, w przypadku polskich doświadczeń jest to olej solarowy. Drugim rozwiązaniem jest stosowanie gazów takich jak azot. Wady i zalety tych mediów zostały omówione przez autorów w niniejszym referacie.

Zastosowanie azotu w KPMG Kosakowo podyktowane było względami ekologicznymi, ponieważ azot w przeciwieństwie do oleju solarowego jest substancją obojętną. Nawet niewielkie ilości oleju solarowego, które mógłby dostać się do Zatoki Puckiej negatywnie wpłynąłby na jej ekosystem.

Opisana powyżej technologia ługowania soli w przypadku zastosowania azotu, wygląda identycznie, a różnica dotyczy wytwarzania, magazynowania i opomiarowania azotu wykorzystywanego w trakcie ługowania. Instalacja napowierzchniowa zakładu górniczego musi posiadać: układ magazynowania ciekłego azotu w postaci zbiornika kriogenicznego, układ przetłaczania skroplonego azotu (pompa kriogeniczna), układ odparowania skroplonego azotu (parownica wysokociśnieniowa). Na schemacie (**Ryc. 2**) przedstawiono proces ługowania soli z użyciem azotu.



Ryc.2. Budowa komory magazynowej w procesie ługowania – prawy obieg *Fig.2. Construction of the storage cavern in the leaching process - right circulation*

Praktyczne wykorzystanie azotu w KPMG Kosakowo wykazało, że ługowanie soli z użyciem azotu jest przede wszystkim bardziej przyjazne środowisku naturalnemu oraz znacząco tańsze od oleju solarowego przy założeniu budowy kilku komór. W obu tych technologiach możliwe jest ponowne wykorzystanie medium, choć więcej można odzyskać oleju. Gęstość azotu jest znacznie mniejsza niż oleju w skutek czego mniejsza jest wysokość strefy eksploatacji, dla tych samych warunków hydraulicznych w otworze.

Słowa kluczowe: górnictwo solne, kawerny magazynowe, ługowanie kawern, azot, olej solarowy, Zatoka Pucka

The method of building storage caverns using nitrogen as a medium insulating the top of the leached zone of the caverns was applied for the first time in Poland on an industrial scale in the Cavern Underground Gas Storage Kosakowo (CUGS). It is the only underground gas storage facility in Poland located in the deck of rock salt, the other storage facilities are located on salt domes. In the paper, the authors will present the reasons for the use of nitrogen, the salt leaching technology used in CUGS, the benefits and prospects of its use.

In the process of leaching salt, brine is formed, which must be managed by use in the chemical industry or by discharge into the sea or, in certain cases, into rivers. In the case of CUGS, the lack of industrial acceptances obliged the Investor to discharge brine to Puck Bay.

The borehole salt leaching technology consists in running two coaxial tubings into the borehole, which create three spaces (**Fig. 1**). The pipes are suspended in the leaching wellhead, space 1 and 2 are used for water injection and brine collection, depending on which space the water is injected, we are talking about the right or revers circuit. The caverns are leached in stages, with a different height of the leached zone, which is obtained by injecting an insulating medium into space 3.

Two types of insulating medium can be used to build the caverns. The first is oil, in the case of Polish experience it is solar oil. The second solution is to use gases such as nitrogen. The advantages and disadvantages of these media have been discussed by the authors in this paper.

The use of nitrogen in the CUGS Kosakowo was dictated by ecological considerations, because nitrogen, unlike solar oil, is an inert substance. Even small amounts of solar oil that could get into the Puck Bay would negatively affect its ecosystem.

The salt leaching technology described above in the case of nitrogen application looks identical, and the difference concerns the production, storage and measurement of nitrogen used during leaching. The surface installation of a mining plant must be equipped with: a liquid nitrogen storage system in the form of a cryogenic tank, a liquefied nitrogen pumping system (cryogenic pump), a liquefied nitrogen evaporation system (high-pressure evaporator). The diagram (**Fig. 2**) shows the salt leaching process using nitrogen.

The practical use of nitrogen in the CUGS Kosakowo has shown that salt leaching with the use of nitrogen is, above all, more environmentally friendly and significantly cheaper than solar oil, assuming the construction of several caverns. In both of these technologies, it is possible to reuse the medium, although more oil can be recovered. The density of nitrogen is much lower than that of oil, and as a result, the height of the exploitation zone is lower, for the same hydraulic conditions in the borehole.

Key words: salt mining, storage caverns, cavern leaching, nitrogen, solar oil, Puck Bay
WARZELNIA SOLI W KGHM POLSKA MIEDŹ S.A. - MRZONKA CZY REALNA RZECZYWISTOŚĆ?

SALT WORKS IN KGHM POLSKA MIEDŹ S.A. - FANTASY OR REAL REALITY?

Wacław ANDRUSIKIEWICZ¹

¹AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Inżynierii Lądowej i Gospodarki Zasobami, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków e-mail: <u>andrus@agh.edu.pl</u>

W czerwcu 2023 r. w przestrzeni publicznej pojawiła się informacja, że KGHM Polska Miedź S.A. przystępuje do opracowania studium wykonalności budowy nowoczesnej warzelni soli o zdolności produkcyjnej do 1 mln Mg rocznie (np. https://nettg.pl/gornictwo/197560/gornictwo-kghm-mysli-o-budowie-nowoczesnej-warzelni-soli). Inwestycja niewątpliwie potrzebna, zarówno od strony gospodarczej, jak i środowiskowej. Jednak upowszechnione informacje na temat tej inwestycji w świetle dotychczasowych działań wykonanych w tym zakresie przez KGHM, w kręgach zorientowanych w tej tematyce, budzi pewne zdziwienie. Dlaczego? O tym poniżej.

Na przełomie lat 2011/2022 na zlecenie ZG "Polkowice-Sieroszowice" pod kierunkiem autora niniejszych słów zostało wykonane opracowanie pt. "Wybór optymalnego modelu warzenia soli i pozyskiwania solanki dla warzelni 300 000 do 600 000 Mg w KGHM Polska Miedź S.A. oraz studium wykonalności zadania budowy warzelni soli o wydajności od 300 do 600 tysięcy Mg soli na rok i czystości 99,5% do 99,95% NaCl". Może się wydawać, że rozwiązanie jest gotowe. No prawie. Z racji upływu dekady wymagające pewnych aktualizacji, ale co do zasady – jest. Tymczasem jak wynika z informacji prasowych władze KGHM chcą podjąć temat "od zera", zdradzając przy tym kilka szczegółów. I jak to zwykle bywa, diabeł tkwi w szczegółach.

Lokalizacja warzelni - na terenie Huty Miedzi Głogów?

Lokalizacja warzelni na ternie Huty Miedzi Głogów obciążona jest wieloma zagrożeniami, a nawet wykluczeniami. Po pierwsze, szacuje się, że dla zakładanej wydajności warzelni (1 mln Mg soli/rok) konieczny jest teren o powierzchni ok. 9-11 ha, którego na terenie HMG nie ma. Rozpatrywane w przeszłości 3 lokalizacje na terenie huty (vide: cytowane opracowanie) okazywały się być powierzchniami zbyt małymi (max. niespełna 5 ha). W przypadku największej działki jej nieregularny kształt istotnie utrudniał optymalizację ciągów technologicznych. Pozostałe lokalizacje, o powierzchni ok. 2 ha każda, leżały albo w strefie zagrożenia powodziowego, albo w strefie negatywnego oddziaływania huty na środowisko (a to wyklucza w tej lokalizacji produkcję soli spożywczej). Druga negatywna przesłanka to odległość huty od kopalni – w linii prostej jest to ok. 15 km. Odległość nie wydaje się być niebotyczna, ale w grę wchodzi poprowadzenie co najmniej jednego rurociągu, w większości po gruntach prywatnych. A do tego sam rurociąg jest obiektem mogącym potencjalne oddziaływać negatywnie na środowisko. Po trzecie – media. Niezbędna energia elektryczna w ilości ok. 15 MW prawdopodobnie jest w zasięgu huty (wymaga rozpoznania). Para technologiczna o ciśnieniu 3,5 – 10,0 bar w ilości ok. 15 Mg/h już jednak może być problematyczna, gdyż nadwyżki pary huta posiada tylko w okresie letnim. Ponadto zarówno w przypadku linii energetycznej jak i parowej warzelnia będzie najprawdopodobniej na końcu układu tych czynników, co może wpłynąć na niestabilność jej pracy. Po czwarte – istotnym elementem jest dostępna infrastruktura drogowa i kolejowa, która we wcześniejszych rozważaniach nie była analizowana z przyczyn jak wyżej. O ile na terenie Huty Miedzi Głogów istnieje układ drogowy i kolejowy, trudno sobie jednak wyobrazić jego przepustowość, zwłaszcza po terenie samej huty. W związku z tym prawdopodobnie zajdzie konieczność budowy odrębnego układu drogowego do warzelni, jak i dodatkowa rozbudowa istniejącego układu torowego.

Jedynym plusem tej lokalizacji jest dostęp do wody chłodniczej dzięki bezpośredniemu sąsiedztwu Odry i ewentualne spuszczanie do niej wody pochłodniczej. Szacuje się, że zapotrzebowanie na wodę chłodniczą wyniesie ok. 250 m³/godz.

Analizując plusy i minusy tej lokalizacji, wydaje się ona być nietrafioną.

Zasilanie Warzelni, czyli solanka

Aby można było mówić o procesie warzenia soli, należy zabezpieczyć solankę o zawartości co najmniej 305 g NaCl/dcm³. Aby wyprodukować 1 mln Mg/rok soli warzonej – a takie są plany – należy doprowadzić ok. 3,3 mln m³/rok solanki o wskazanym nasyceniu. Tylko skąd ją wziąć? W chwili obecnej ZG "Polkowice-Sieroszowice" pompuje ok. 20 mln m³ wód dołowych (40 m³/min), w których ładunek soli nie przekracza ok. 150 g/dcm³. Hipotetycznie można rozpatrywać możliwość dosycenia wód dołowych solą z bieżącej eksploatacji, na co potrzeba ok. 530 tys. Mg soli. Problem jednak w tym, że aktualnie kopalnia fedruje niespełna 200 tys. Mg soli rocznie i nic nie wskazuje na to, by w nieodległej przyszłości miało to się zmienić. W związku z tym produkcja 1 mln Mg soli warzonej stoi pod dużym znakiem zapytania. Na marginesie – te "brakujące" 530 tys. Mg soli to w co najmniej 80% byłaby sól handlowa, więc wykorzystanie jej na potrzeby dosycania solanki z ekonomicznego punktu widzenia jest działaniem co najmniej wątpliwym.

Ochrona środowiska

Produkcja soli warzonej nie jest procesem bezodpadowym. Z dotychczasowej wiedzy wynika, że solankę należy oczyścić z jonów wapnia i magnezu, co jest zabiegiem standardowym. W związku z tym powstaną szlamy w ilości ok. 60 tys. m³/rok, zawierające CaCO₃, Mg(OH)₂, NaCl. Ponadto solanka z kopalni "Polkowice-Sieroszowice" niesie w sobie ładunek metali ciężkich, które również muszą zostać usunięte przed procesem warzenia. Ilość powstałych stąd odpadów w tej chwili jest trudna do określenia, gdyż zależy od ilości usuniętych związków oraz wykorzystanej do tego celu technologii. Kolejne odpady (np. odsoliny) powstaną bezpośrednio w procesie warzenia soli. Ich ilość i jakość będą uzależnione od metody pozyskiwania soli warzonej. Ponadto należy uwzględnić zanieczyszczenie powietrza solą np. z procesu suszenia soli. Wszystkie powstałe w procesie produkcyjnym odpady będą wymagały odpowiedniego zagospodarowania (prawdopodobnie pojawią się też odpady zaliczane do niebezpiecznych) i wydaje się być mało prawdopodobnym wdrożenie z sukcesem gospodarki obiegu zamkniętego (GOZ).

Podsumowanie

Doniesienia prasowe mają to do siebie, że często przekazywana informacja nie koniecznie jest merytorycznie poprawna. W przytoczonej notatce prasowej pojawia się informacja, że planowana inwestycja "...zmniejszy zasolenie wód technologicznych KGHM i pozwoli na uzyskanie neutralnej dla środowiska wody pozbawionej soli i zanieczyszczeń...". No to w końcu tylko zmniejszy zasolenie wód, czy całkowicie wyeliminuje sól z wody? Znając realia, ładunek soli będzie zmniejszony, gdyż całkowite oczyszczenie wód dołowych z soli jest raczej niemożliwe.

"…Warzelnia soli to dla KGHM przełomowa inwestycja pod wieloma względami…" – to słowa prezesa KGHM Tomasza Zdzikota. Nasuwa się pytanie – dlaczego przez minione 10 lat nie uczyniono nic, mając wskazane gotowe rozwiązanie. Co więcej, pilotujące temat METRACO nie widziało w przedstawionej ponad 10 lat temu koncepcji ani strony biznesowej, ani środowiskowej. Cóż, można się tylko cieszyć, że zmienił się punkt widzenia. Jednak pytanie czy planowana inwestycja to mrzonka czy realna rzeczywistość nadal pozostaje bez odpowiedzi, którą przyniesie czas.

Słowa kluczowe: zasolone wody dołowe, warzelnia soli, ochrona środowiska

In June 2023, information appeared in the public space that KGHM Polska Miedź S.A. proceeds to develop a feasibility study for the construction of a modern salt works with a production capacity of up to 1 million Mg per year (e.g. https://nettg.pl/gornictwo/197560/gornictwo-kghm-mysli-o-budowie-nowoczesnaj-warzelni-soli). The investment is undoubtedly needed, both from the economic and environmental point of view. However, the dissemination of information about this investment in the light of the activities carried out so far by KGHM in this area, in circles versed in this subject, raises some surprise. Why? About it below.

At the turn of 2011/2022, at the request of the Polkowice-Sieroszowice mine, under the direction of the author of these words, a study entitled "Selection of the optimal model of salt brewing and brine extraction for 300,000 to 600,000 Mg saltworks in KGHM Polska Miedź S.A. and a feasibility study for the construction of a salt works with a capacity of 300,000 to 600,000 Mg of salt per year and a purity of 99.5% to 99.95% NaCl". It may seem that the solution is ready. Almost. Due to the passing of the decade, it requires some updating, but in principle - it is. Meanwhile, according to press releases, the authorities of KGHM want to take up the topic "from scratch", revealing a few details at the same time. And as usual, the devil is in the details.

Location of the brewhouse - in the area of the Głogów Copper Smelter?

The location of the brewhouse in the area of the Glogów Copper Smelter is burdened with many threats and even exclusions. Firstly, it is estimated that the assumed capacity of the brewhouse (1 million Mg of salt/year) requires an area of approx. 9-11 ha, which is not available on the premises of the smelter. The three locations considered in the past within the steelworks (see: the cited study) turned out to be too small (max. less than 5 ha). In the case of the largest plot, its irregular shape significantly hindered the optimization of technological lines. The other locations, with an area of approx. 2 ha each, were located either in the flood hazard zone or in the zone of the steelworks' negative impact on the environment (which excludes the production of table salt in this location). The second negative premise is the distance of the steelworks from the mine - in a straight line it is about 15 km. The distance does not seem to be sky-high, but at least one pipeline, mostly on private land, is at stake. Moreover, the pipeline itself is an object that can potentially have a negative impact on the environment. Third, the media. The necessary electricity in the amount of approx. 15 MW is probably within the reach of the steelworks (requires exploration). However, technological steam with a pressure of 3.5 - 10.0 bar and an amount of approx. 15 Mg/h may be problematic, as the smelter has excess steam only in the summer. In addition, for both the power and steam lines, the brewhouse will most likely be at the end of these factors, which can make it unstable. Fourthly, an important element is the available road and rail infrastructure, which was not analyzed in the previous considerations for the reasons mentioned above. While there is a road and railway system in the area of the Glogów smelter, it is difficult to imagine its capacity, especially in the area of the smelter itself. Therefore, it will probably be necessary to build a separate road system to the brewhouse, as well as additional expansion of the existing track system.

The only advantage of this location is the access to cooling water due to the immediate vicinity of the Oder River and possible discharge of cooling water into it. It is estimated that the demand for cooling water will amount to approx. 250 m3/h.

Analyzing the pros and cons of this location, it seems to be missed.

Supplying the Brewhouse, i.e. brine

In order to be able to talk about the salt brewing process, brine with a content of at least 305 g NaCl/dcm3 must be secured. In order to produce 1 million Mg/year of evaporated salt - and these are the plans - approx. 3.3 million m3/year of brine with the indicated saturation must be supplied. But where to get it? At present, the Polkowice-Sieroszowice mine pumps approx. 20 million m3 of underground water (40 m3/min), in which the salt load does not exceed approx. 150 g/dcm3. Hypothetically, it is possible to saturate the mine waters with salt from the current exploitation, for which approx. 530 thousand. Mg of salt. The problem, however, is that the mine currently produces less than 200,000. Mg of salt per year and there is no indication that this will change in the near future. Therefore, the production of 1 million Mg of evaporated salt is a big question mark. By the way these "missing" 530 thousand. At least 80% of the salt would be commercial salt, so using it for the purpose of brine saturation is at least questionable from an economic point of view.

Environmental Protection

The production of evaporated salt is not a waste-free process. The current knowledge shows that the brine should be cleaned of calcium and magnesium ions, which is a standard procedure. As a result, sludge will be produced in the amount of approx. 60 thousand. m3/year, containing CaCO3, Mg(OH)2, NaCl. In addition, the brine from the Polkowice-Sieroszowice mine carries a load of heavy metals, which must also be removed before the brewing process. The amount of waste generated here is currently difficult to determine, because it depends on the amount of compounds removed and the technology used for this purpose. Further waste (e.g. desalination) will be generated directly in the salt brewing process. Their quantity and quality will depend on the method of obtaining evaporated salt. In addition, air pollution with salt, e.g. from the salt drying process, should be taken into account. All waste generated in the production process will require proper management (probably there will also be hazardous waste) and it seems unlikely that a successful implementation of the circular economy (CE) will occur.

Summary

Press reports are characterized by the fact that often the information provided is not necessarily factually correct. The press release quoted states that the planned investment "...will reduce the salinity of KGHM's process waters and will allow for environmentally neutral water free of salts and pollutants...". So, in the end, it will only reduce the salinity of the waters, or will it completely eliminate the salt from the water? Knowing the realities, the salt load will be reduced, as it is rather impossible to completely remove salt from underground waters.

"... The Saltworks is a breakthrough investment for KGHM in many respects..." – these are the words of the President of KGHM, Tomasz Zdzikot. The question arises - why over the past 10 years nothing has been done with the indicated ready-made solution. What's more, METRACO, which was piloting the project, saw neither the business nor the environmental side of the concept presented over 10 years ago. Well, one can only be glad that the point of view has changed. However, the question whether the planned investment is a pipe dream or a real reality still remains unanswered, which time will bring.

Key words: saline mine waters, salt works, environmental protection

ZAGOSPODAROWANIE WYSADÓW SOLNYCH W POLSCE, NA PODSTAWIE DZIAŁALNOŚCI Ośrodka Badawczo-Rozwojowego Górnictwa Surowców Chemicznych CHEMKOP

Development of salt domes in Poland, based on the activities of the Research and Development Centre for Mining Chemical Raw Materials CHEMKOP

Mariusz CHROMIK¹, Tomasz NOWAK¹, Tomasz KUBACKA¹, Aleksandra BASIURA¹, Józef BIENIASZ¹

¹Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Górnictwa Surowców Chemicznych "CHEMKOP" Sp z o.o. ul. J. Wybickiego 7, 31 - 261 Kraków

e-mail: mariusz.chromik@chemkop.pl

Od początku swojej działalności CHEMKOP funkcjonował jako niezależny ośrodek badawczy, projektowy i konsultacyjny wspierający przemysł górniczy, koncentrując się na stałym rozwoju i wdrażaniu nowych technologii, nowych produktów i nowych zastosowań dla złóż surowców chemicznych. Posiadając rozległe doświadczenie zgromadzone na przestrzeni ponad 60 lat, Ośrodek posiada stale poszerzającą się zaawansowaną wiedzę techniczną i technologiczną dotyczącą kompleksowego wykonywania prac związanych z poszukiwaniem, rozpoznawaniem i dokumentowaniem złóż kopalin dla celów eksploatacji oraz podziemnego bezzbiornikowego magazynowania substancji.

W Polsce na koniec roku 2022 udokumentowano 10 złóż soli kamiennej na 8 wysadach solnych. Eksploatacja prowadzona jest na trzech wysadach (Mogilno, Góra, Kłodawa). Wstępnie rozpoznano trzy złoża (Damasławek, Rogoźno, Kłodawa), szczegółowo dwa (Lubień, Łanięta) a na dwóch zaniechano eksploatacji (Mogilno II, Wapno) (Czapowski, 2022). Eksploatacji soli prowadzona jest metodą otworową na wysadach Góra i Mogilno, a na wysadzie Kłodawa działa podziemna kopalnia soli. Na wysadzie Góra znajduje się Podziemny Magazyn Ropy i Paliwa (PMRiP), a na wysadzie Mogilno Kawernowy Podziemny Magazyn Gazu (KPMG).

W zależności od stopnia rozpoznania budowy geologicznej wysadu istnieją dwie ścieżki koncesyjne. Pierwsza dotyczy sytuacji, w której budowa geologiczna rozpoznana jest w stopniu wystarczającym do realizacji inwestycji, a druga gdy konieczne jest wykonanie dodatkowych geologicznych prac rozpoznawczych. W zależności od planowanego zagospodarowania wysadu też istnieją dwie ścieżki. Pierwsza dotyczy budowy kopalni w celu eksploatacji soli, gdzie niezbędna jest tylko koncesja na wydobycie soli. Druga dotyczy bezzbiornikowego magazynowania substancji, gdzie niezbędne jest koncesja na wydobycie soli i koncesja na bezzbiornikowe magazynowanie.

Niezależnie od planowanej inwestycji, w trakcie jej prowadzenia należy przestrzegać określonych standardów bezpieczeństwa:

- Rozmieszczenie komór w siatce musi uwzględniać maksymalne średnice komór i wynikające z nich calizny ochronne (półki i filary),
- Komory magazynowe dla zapewnienia długotrwałej szczelności i stateczności muszą posiadać kopułę i szyję o odpowiedniej długości,

- W trakcie ługowania soli wykonywane muszą być pomiary echometryczne rozwoju kształtu komory,
- Ciśnienie na bucie ostatniej cementowanej kolumny (eksploatacyjnej) nie może przekraczać wartości ciśnienia bezpiecznego ustalonego w trakcie badania szczelności cementacji tej kolumny,
- · Komory magazynowe przed eksploatacją muszą przejść badania szczelności,
- Komory magazynowe gazu musza być wyposażone w kolumnę wydobywczą z zaworem bezpieczeństwa,
- Ciśnienie minimalne panujące w komorze magazynowej gazu ziemnego musi przekraczać gradient 0,0045 MPa/m, natomiast ciśnienie maksymalne nie powinno przekraczać gradientu 0,0158 MPa/m (Fernandez i Guarascio, 1998).
- Warunki geotechniczne, w których zlokalizowany jest otwór muszą być stabilne, aby nie doszło do jego uszkodzenia (osuwiska, obszary sejsmiczne itp.)

W swojej długiej działalności specjaliści CHEMKOPu brali udział w przygotowaniu i realizacji inwestycji na wszystkich zagospodarowanych wysadach solnych w Polsce. Na podstawie zdobytej wiedzy i doświadczenia w referacie tym zostaną omówione najważniejsze dokumentacje, badania i pomiary na etapie przygotowania i prowadzenia inwestycji dotyczące części górniczej.

Słowa kluczowe: górnictwo solne, wysady solne, ługowanie soli, komory magazynowe, CHEMKOP

From the beginning of its activity, CHEMKOP has functioned as an independent research, design and consulting center supporting the mining industry, focusing on the constant development and implementation of new technologies, new products and new applications for chemical raw material deposits. With extensive experience accumulated over more than 60 years, the Center has constantly expanding advanced technical and technological knowledge regarding the comprehensive performance of works related to the exploration, recognition and documentation of mineral deposits for the purposes of exploitation and underground non-reservoir storage of substances.

In Poland, at the end of 2022, 10 rock salt deposits were documented in 8 salt domes. Exploitation is carried out on three diapirs (Mogilno, Góra, Kłodawa). Initially, three deposits were identified (Damasławek, Rogoźno, Kłodawa), two in detail (Lubień, Łanieta) and exploitation was abandoned in two of them (Mogilno II, Wapno) (Czapowski, 2022). Salt mining is carried out using the leaching method in the Góra and Mogilno diapirs, and an underground salt mine operates in the Kłodawa dome. On the Góra dome there is the Underground Storage of Crude Oil and Fuels (USCOF), and on the Mogilno dome there is the Caverns Underground Gas Storage (CUGS).

Depending on the degree of recognition of the geological structure of the diapir, there are two concession paths. The first one concerns the situation in which the geological structure is identified sufficiently to implement the investment, and the second one concerns the situation when it is necessary to perform additional geological reconnaissance work. Depending on the planned development of the dome, there are two paths.. The first concerns the construction of a mine for salt exploitation, where only a salt mining concessions is required. The second one concerns the tankless storage of substances, where a concessions for salt extraction and a concessions for tankless storage are required.

Regardless of the planned investment, certain safety standards must be observed during its implementation:

- The arrangement of caverns in the grid must take into account the maximum diameters of the caverns and the resulting protective surfaces (shelves and pillars),
- To ensure long-term tightness and stability, storage caverns must have a dome and a neck of appropriate length,
- During salt leaching, echometric measurements of the development of the cavern shape must be performed,
- The pressure on the shoe of the last cemented column (last casing) cannot exceed the safe pressure determined during the cementation tightness test of this column,
- Before operation, storage caverns must undergo tightness tests,
- Gas storage caverns must be equipped with an extraction column with a safety valve,
- The minimum pressure in the natural gas storage caverns must exceed the gradient of 0.0045 MPa/m, while the maximum pressure should not exceed the gradient of 0.0158 MPa/m (Fernandez and Guarascio, 1998).
- The geotechnical conditions in which the well is located must be stable to prevent it from being damaged (landslides, seismic areas, etc.)

Throughout their long history, CHEMKOP specialists have participated in the preparation and implementation of investments in all developed salt domes in Poland. Based on the acquired knowledge and experience, this paper will discuss the most important documentation, research and measurements at the stage of preparation and implementation of the investment regarding the mining part.

Key words: salt mining, salt domes, salt leaching, caverns, CHEMKOP

LITERATURA/*REFERENCES:*

- CZAPOWSKI G., (2022). Sól kamienna, Bilans Zasobów Złóż Kopalin w Polsce, PIG-PIB, 83-86.
- FERNANDEZ G. i GUARASCIO M. (1998). Cavern Designe, Safety and Environmental Adequacy. Guidelines for Safety Assessment of Salt Caverns. Rome, Italy : Manual of SMRI Fall 1998 Technical Class, 1998

PRACTICAL EXAMPLES OF GEOPHYSICAL GPR AND BOREHOLE RADAR INVESTIGATIONS FOR THE STRUCTURAL AND RESOURCE ASSESSMENT OF SALT MINE DEPOSITS

Paul LEHMANN¹, Thomas RICHTER¹, Christian ABMUTH²

¹Bo-Ra-tec GmbH, Weimar (Germany),

²Ercosplan Ingenieurgesellschaft Geotechnik u. Bergbau mbH, Erfurt (Germany)

Abstract

The efficiency and safety of salt mining is largely dependent on the most comprehensive knowledge about the geologic setting of the salt deposit including its stratigraphic boundaries and its structural features. The common investigation method of probing via drilling or interpolation and extrapolation from outcrops can leave large uncertainties between the sampling points especially in difficult salt mechanical situations. Geophysical methods, especially ground penetrating radar and borehole radar provide a very suitable, non-destructive tool to comprehensively investigate salt deposits, as especially halite, but also potash deposits allow significant penetration ranges mostly of several decameters and more to close these gaps.

We present various examples of the efficient application of GPR and BH radar surveys in German salt mines for the assessment of the remaining deposit thickness over large areas both from the floor and roof of existing drifts and from vertical or (sub-)horizontal boreholes into the undeveloped rock mass.

Motivation

Salt mining continues to play an important role in the supply and production of agricultural fertilizer, road salt as well as the food and chemical industry, among others. Hence, the efficiency and productivity of mining in existing salt deposits is of great importance to the mining industry. The resource losses and resulting financial losses connected to uncertainties in the remaining volumes of the salt deposit can be immense and thus present a motivational factor for better sampling and exploration methods to provide a more comprehensive picture of the real situation of the salt deposit.

The commonly used method of direct probing via drilling of boreholes and the interpolation or extrapolation from direct observations of outcrops in already excavated areas of the mine can leave large uncertainties between these discrete sampling points. Especially in difficult rock mechanical situations of faulting and folding combined with diagenetically varying deposit thicknesses, the complexity of the situation can easily be misinterpreted simply because of a shortage of sampling points.

Geophysical methods provide a suitable and (mostly) non-destructive tool to close these knowledge gaps by comprehensively investigating salt deposits, as radar waves can travel great distances of up several meters to more than 100 m in dry salt, depending on the center frequency of the radar antenna and on the type of salt rock (Thierbach, 1994).

We present selected examples of geophysical investigations using Ground Penetrating Radar (GPR) and Borehole Radar (BHR) surveys in a rock salt mine in the South of Germany.

Radar surveys

The salt mine in Heilbronn has been producing Triassic rock salt since 1883 in a horizontal deposit of a thickness of 5 to 25 m at about 150 to 200 m depth using room and pillar mining.

Surface-based GPR surveys

Between 2014 and 2021 we conducted several radar surveys with the goal of determining the remaining deposit thickness in different areas of the mine, at a total profile length of more than 6 km. In most of these areas the room and pillar mining left a remaining safety slab above and below of several meters thickness. However, this areal thickness was only assumed from extrapolation and interpolation between discrete spots where the slab thickness was controlled via drilling. The special challenge in this mine arose from local impurities of the salt rock layer, as it featured irregularly distributed local inhomogeneities in the form of anhydritic inclusions of few decimeters width. When the drilling hit such an inclusion amidst the thicker salt layer the interpretation and interpolation of the salt volume than it actually was.

An area-wide radar survey would be able to differentiate between these locally limited inclusions and the contiguous layer boundary at greater depths, as seen in the exemplary radargrams in **Figures 2** and **3**.

Part of the survey was done by GPR measurements on the floor and roofs of existing drifts and rooms. The radar antennas of different center frequencies between 100 and 400 MHz were moved along several parallel profiles. According to the specific design of the shielded radar antennas the emitted radar waves travel mainly into the rock mass below (floor-based survey) or above (roof-based survey) where they are reflected by layer boundaries (of different dielectric properties) like the anhydrite limiting the deposit from above and below. The anhydrite presents an almost perfect reflector, so the depth of that reflector can be surmised from the two-way travel time of the reflected radar wave, assuming a generally valid radar wave velocity of 0.114 m/s in this Triassic rock salt.



Fig. 1. GPR antennas pulled behind vehicle during floor-based survey (left) and attached to a gantry crane for roof-based survey (right).



Fig. 2. Processed and marked radargram of a floor-based GPR survey with a 200 MHz antenna with marking of the anhydritic boundary below (green) as well as locally limited anhydrite inclusions (cyan). The bars represent the results of verification drillings.



Fig. 3. Marked radargram with locally limited anhydrite inclusions (cyan) and verification drilling that encountered inclusion (red) within the salt rock.

Separate surveys in the mine were aimed at detecting signs of spalling of the walls and roofs of parts of the mine where this common salt mechanical phenomenon was known or suspected to happen. The advantage of radar in this case is based on the clear reflectivity of cracks, fissures and already fully spalled slabs. Radar measurements can thus not only follow the extent of cracks in the rock mass, if spalling is already apparent at the surface but can also see if similar looking cracks and fissures have formed beneath the surface before they break through to the surface. The systematic search for these signs using non-destructive method of GPR presents a great value to the safety of ongoing mining operations.

Borehole radar surveys

In another area at the edges of the excavated mine the salt layer thickness was expected to decrease to few meters as the deposit gradually peters out between the anhydritic strata. Since there was no existing drift or room to measure from using the more bulky surface GPR antenna systems, the investigation was conducted using borehole radar antennas from long horizontal boreholes of up to 300 m length. While the experienced drilling team tried to keep the path of all boreholes within the wedged salt layer, some of the boreholes partially hit and crossed the anhydrite and could not be continued to the full planned length. For the radar investigation the parts where borehole entered the anhydrite could not be used, since the anhydrite rock (in most cases) fully attenuates the radar signal, so no information about layer boundaries can be deduced from the radar data.

As the boreholes were slightly inclined upwards (3° to 5°) the borehole probes had to be moved in the borehole using custom-built anchored pulley system with a rope to pull the probes in and the cable winch to pull it back out during measurement, as seen in **Fig. 4**. This way large horizontal borehole depths of up to 500 m and under special conditions also in longer horizontal holes can be investigated with cable-bound borehole logging or radar systems.



Fig. 4. Rope and cable winches to move the radar probes inside a deep horizontal borehole during measurement.



Fig. 5. Radargram of the 100 MHz borehole radar antenna with marked reflections from Base Anhydrite (blue) from below and Anhydrite Bank (red) from above.

The radar data showed clear reflections from the Base Anhydrite from below, which showed as a somewhat irregular, not continuous reflection signal close to the borehole, as well as the clearer, more significant and continuous reflection from the Anhydrite Bank at a greater distance from above the borehole (**Fig. 5**). These differences in the reflection signal characteristics can be explained with the different properties of the lower Base Anhydrite, which has more brittle, broken-up composition whereas the Anhydrite Bank features a solid slab-like contiguous body. These known differences facilitate the more certain interpretation and differentiation between reflections coming from below and above in a radargram that shows reflections from all sides around the borehole, as the borehole antenna emits and receives radar waves omnidirectionally.

Conclusion

Radar technology, either applied as GPR from surfaces of excavated drifts and rooms of a salt mine or applied from boreholes with special borehole sized antennas, can provide valuable and comprehensive insight into the geological structure of the investigated rock mass. The great advantage arises from its easy and fast applicability, as several hundreds to thousands of meters can be investigated in one work shift, as well as its simple data processing which can yield instructive 2D or even 3D representations of the rock mass in short time. Radar works best in low-conductivity materials like dry salt achieving penetration depths of tens to hundreds of meters, depending on the frequency of the radar system. However, its use can be severely limited in high-conductivity rock types like anhydrite or also if the salt is affected by moisture or brine, as their physical properties severely attenuate or even completely absorb the energy of the radar waves. In the latter case radar can successfully be applied for the detection of suspected moisture zones in the otherwise dry salt body.

The examples presented here merely covered measurements in Triassic rock salts of the Muschelkalk series, which were of lower quality and pureness, thus reducing penetration depths to few tens of meters. It needs to be pointed out, however, that in older Permian salt series of the Zechstein era, the salt conditions in Europe are usually even more favorable for the radar technology as they easily yield radar penetration depths of up to 100 m and more.

Referat będzie opublikowany w formie artykułu w Przeglądzie Solnym 2024

Full text will be published in Salt Review 2024

LITERATURA/REFERENCES:

THIERBACH, Rudolf. Twenty years of ground-probing radar in salt and potash mines. In: *Fifth International Conference on Ground Penetrating Radar*. European Association of Geoscientists & Engineers, 1994. S. cp-300-00069.

PRZEWIESZKI (SKRZYDŁA) SOLNE ZWIĄZANE Z WYSADAMI SOLNYMI W BASENIE POLSKIM – PERSPEKTYWA SEJSMICZNA

SALT OVERHANGS (WINGS) ASSOCIATED WITH SALT DIAPIRS WITHIN THE POLISH BASIN – SEISMIC PERSPECTIVE

Piotr KRZYWIEC¹, Łukasz SŁONKA¹, Mark G. ROWAN², Paweł MARZEC³, Kamil CICHOSTĘPSKI³, Kaja PIETSCH³, Robert SPRINGMAN⁴, Scott BOYER⁴

¹Instytut Nauk Geologicznych Polskiej Akademii Nauk e-mail: <u>piotr.krzywiec@twarda.pan.pl</u>, <u>lukasz.slonka@twarda.pan.pl</u>

> ²Rowan Consulting, Inc. e-mail: <u>mgrowan@frii.com</u>

³Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH e-mail: <u>marzec@agh.edu.pl</u>, <u>kcichy@agh.edu.pl</u>, <u>pietsch@agh.edu.pl</u>

> ⁴GTSeis e-mail: <u>rspringman@gtseis.com</u>, <u>sboyer@gtseis.com</u>

Skrzydła czy też przewieszki solne są znane z wielu basenów osadowych, w obrębie których rozwinęły się diapiry solne (Jackson & Hudec, 2017; Hudec & Jackson, 2011). Formować się one mogą tak na etapie ekstensji w związku z ekstruzją utworów solnych / ewaporatowych na powierzchnię terenu poprzez system uskoków normalnych powstałych w nadkładzie ewaporatów (np. Krzywiec, 2004; Kukla i in., 2008; Mohr i in., 2008), bądź też w trakcie regionalnej kompresji w obrębie stref orogenicznych jak to ma miejsce np. w górach Zagros w Iranie (np. Bukowski 2020, Hassanpour i in., 2020; Talbot, 1998; Talbot i Aftabi, 2004; Talbot i Pohjola, 2009; Zavada i in., 2021). Przewieszki solne powstałe na etapie ekstensji mogą ulec dalszych deformacjom w trakcie inwersji basenów osadowych wywołanej zmianą regionalnego ekstensyjnego pola naprężeń na kompresyjne. Z tego typu sytuacją mamy do czynienia w obrębie basenu poludniowopermskiego, w skład którego wchodzą m.in. basen północnoniemiecki i basen polski (Hudec, 2004; Krzywiec, 2004; Rowan and Krzywiec, 2014; Pharaoh i in., 2010).

W obrębie basenu polskiego dane sejsmiczne zobrazowały liczne diapir solne, którym towarzyszą przewieszki solne, takie jak wysad Kłodawy (Ryc. 1), wysad Gopła (Ryc. 2), wysad Mogilna, wysad Szamotuł czy wysady strefy Drawno-Człopa. Analiza danych sejsmicznych pokazała, że część tych przewieszek rozwinęła się na skutek powierzchniowych ekstruzji cechsztyńskich ewaporatów w trakcie późnotriasowej ekstensji w obrębie basenu polskiego. Dodatkowym, pośrednim dowodem na ekstruzje solne jest obecność utworów ewaporatowych w górnym triasie, które mogły powstać w efekcie rozpuszczania i redepozycji ewaporatów cechsztynu (por. Krzywiec i in., 2017). Przewieszki solne powstałe w ten sposób zostały następnie niezgodnie przykryte przez utwory najwyższego triasu i jury. Drugim mechanizmem powstawania przewieszek solnych mogła być delaminacje triasowej pokrywy osadowej na etapie późnokredowej inwersji basenu polskiego i lateralne przemieszczenie ewaporatów cechsztynu. Poziomem odkłucia byłyby w tym przypadku górnotriasowe ewaporaty. Tego typu przewieszki solne charakteryzują się stałą miąższością utworów najwyższego triasu ponad nimi i brakiem niezgodności kątowej na kontakcie z tymi utworami, jednak ze względu na zróżnicowaną jakość danych sejsmicznych nie zawsze da się to jednoznacznie rozstrzygnąć. Pomocne tu mogą być archiwalne dane sejsmiczne po reprocessingu wykonanym z wykorzystaniem najnowszych algorytmów przetwarzania oraz opartym o wiarygodne modele strukturalno-prędkościowe.

Interpretacja danych sejsmicznych z rejonu Kłodawy wykonana została w ramach projektu SALT WING realizowanego w ramach statutowej działalności badawczej Instytutu Nauk Geologicznych PAN.



Ryc. 1. Przewieszka solna wysadu Kłodawa, niezgodnie przykryta przez osady najwyższego triasu i jury (por. Krzywiec, 2004; 2012; Krzywiec i in. 2017).

Fig. 1. Salt overhang of the Kłodawa diapir, unconformably covered by the uppermost Triassic and Jurassic strata (cf. Krzywiec, 2004; 2012; Krzywiec i in. 2017).



Ryc. 2. Przewieszka solna wysadu Gopło, rozwinięta w obrębie utworów górnego triasu (por. Krzywiec i in. 2017).

Fig. 2. Salt overhang of the Gopło diapir developed within the Upper Triassic strata (por. Krzywiec i in. 2017).

Salt wings or overhangs are well known from numerous sedimentary basins within which salt diapirs developed (Jackson & Hudec, 2017; Hudec & Jackson, 2011). They could be formed during extension due to surface extrusion of salt / evaporitic deposits along systems of suprasalt normal faults (e.g., Krzywiec, 2004; Kukla et al., 2008; Mohr et al., 2008), or during regional compression within orogenic zones such as Zagros Mountains in Iran (e.g., Bukowski 2020, Hassanpour et al., 2020; Talbot, 1998; Talbot and Aftabi, 2004; Talbot i Pohjola, 2009; Zavada et al., 2021). Salt overhangs for during extension could be further deformed during inversion of sedimentary basins triggered by change of regional stress field from extension to compression. This has taken place within the South Permian Basin within which North German Basin and the Polish Basin are located (e.g., Hudec, 2004; Krzywiec, 2004; Rowan and Krzywiec, 2014; Pharaoh et al., 2010).

Seismic data acquired in the Polish Basin imaged numerous salt diapirs and associated salt overhangs, such as for example Kłodawa diapir (**Fig. 1**), Gopło diapir (**Fig. 2**), Mogilno diapir, Szamotuły diapir oraz Drawno-Człopa diapirs. Interpretation of seismic data proved that some of these salt overhangs have been formed during late Triassic extension within the Polish Basin. Indirect proof of this are Upper Triassic evaporites that could have been formed due to dissolution and redeposition of Zechstein evaporites (cf. Krzywiec et al., 2017). Such salt overhangs have been then unconformably covered by the uppermost Triassic and Jurassic deposits. Another mechanism that might have led to formation of salt overhangs was delamination of the Upper Triassic sedimentary cover during the Late Cretaceous inversion of the Polish Basin and associated lateral migration of Zechstein evaporites. Upper Triassic evaporites could have acted as preferred detachment level for such delamination. Sch salt overhangs are characterized by constant thickness of the uppermost Triassic strata above them and lack of angular unconformity at their top, although often, due to low quality of seismic imaging, it is not possible to unequivocally interpret these features. Advanced reprocessing of legacy data based on the newest processing algorithms and reliable structural-velocity models could significantly improve seismic imaging of salt overhangs and surrounding strata.

Interpretation of seismic data from the Kłodawa area was completed within the SALT WING Research.

Referat będzie opublikowany w formie artykułu w Przeglądzie Solnym 2024

Full text will be published in Salt Review 2024

LITERATURA/*REFERENCES:*

- BUKOWSKI K. (2020). Procesy geomorfologiczne na wybranych wysadach soli w pasie fałdowo-nasuwczym gór Zagros w Iranie. Przegląd Geologiczny, 68(3): 167–177.
- HASSANPOUR J., YASSAGHI A., MUÑOZ J.A., JAHANI S. (2020). Salt tectonics in a double salt-source layer setting (Eastern Persian Gulf, Iran): Insights from interpretation of seismic profiles and sequential cross-section restoration. Basin Research, 33, 159–185
- HUDEC M. (2004) Salt intrusions: time for a comeback? [in]: P. J. Post, D. L. Olson, K. T. Lyons, S. L. Palmes, P. F. Harrison, and N. C. Rosen (Eds.), Salt-sediment interactions and hydrocarbon prospectivity: concepts, applications and case studies for the 21st Century: 24th Annual GCSSEPM Foundation Bob F. Perkins Research Conference, 119-132.
- HUDEC, M.R., JACKSON M.P.A. (2011) The salt mine: A digital atlas of salt tectonics: The University of Texas at Austin, Bureau of Economic Geology, Udden Book Series No. 5, AAPG Memoir 99.
- JACKSON M.P.A., HUDEC, M.R. (2017) Salt Tectonics: Principles and Practice. Cambridge University Press.

- KRZYWIEC P. (2004). Triassic evolution of the Kłodawa salt structure: basementcontrolled salt tectonics within the Mid-Polish Trough (central Poland). Geological Quarterly. 48(2): 123-134.
- KRZYWIEC P. (2012). Mesozoic and Cenozoic evolution of salt structures within the Polish Basin – an overview. [in]: Alsop G.I., Archer S.G., Hartley A.J. Grant N.T., Hodgkinson R., (red.), Salt Tectonics, Sediments and Prospectivity. Geological Society, London, Special Publications, 363, 381–394.
- KRZYWIEC P., PERYT T.M., KIERSNOWSKI H., POMIANOWSKI P., CZAPOWSKI G., KWOLEK K., (2017). Permo-Triassic evaporites of the Polish Basin and their bearing on the tectonic evolution and hydrocarbon system, an overview. [w]: Soto J., Flinch J., Tari G. (red.), Permo-Triassic Salt Provinces of Europe, North Africa and the Central Atlantic: Tectonics and Hydrocarbon Potential, 243-261. Elsevier.
- KUKLA, P. A., J. L. URAI, M. MOHR (2008) Dynamics of salt structures. [In]: R. Littke, U. Bayer, D. Gajewski, and S. Nelskamp, eds., Dynamics of complex intracontinental basins: The Central European Basin System: Springer-Verlag, 291–306.
- MOHR M., J. K. WARREN, P. KUKLA, J. L. URAI, & A. IRMEN (2007) Subsurface seismic record of salt glaciers in an extensional intracontinental setting (Late Triassic of northwestern Germany). Geology, 35, 963-966.
- PHARAOH, T., M. DUSAR, M. GELUK, F. KOCKEL, C. KRAWCZYK, P. KRZYWIEC, M. SCHECK-WENDEROTH, H. THYBO, O. VEJBÆK, J. D. VAN WEES, (2010) Tectonic evolution. In J. C. Doornenbal, and A. G. Stevenson, eds., Petroleum geological atlas of the Southern Permian Basin area: EAGE Publications, 25–57.
- ROWAN, M. KRZYWIEC, P. (2014). The Szamotuły salt diapir and Mid-Polish Trough: Decoupling during both Triassic-Jurassic rifting and Alpine inversion. Interpretation, 2 (4), SM1–SM18, doi: 10.1190/INT-2014-0028.1.
- TALBOT C.J. (1998). Extrusions of Hormuz salt in Iran. [w]: Blundell D.J. & Scott A.C. (red.) Lyell: The Past is the Key to the Present. Geological Society, London, Special Publications, 143. 315-334.
- TALBOT C.J., AFTABI P. (2004). Geology and models of salt extrusion at Qum Kuh, central Iran. Journal of the Geological Society, London, 161: 321–334.
- TALBOT C.J., POHJOLA V., 2009, Subaerial salt extrusions in Iran as analogues of ice sheets, streams, and glaciers. Earth-Science Reviews, 97: 167–195.
- ZAVADA P., BRUTHANS J., ADINEH S., WARSITZKA M., ZARE M., 2021, Composition and deformation patterns of the caprock on salt extrusions in southern Iran – Field study on the Karmostaj and Siah Taq diapirs. Journal of Structural Geology, 151, 104422.

STATECZNOŚĆ FILARÓW W POLU KAWERNOWYM

STABILITY OF PILLARS IN THE CAVERN FIELD

Katarzyna CYRAN^{1,2}, Michał KOWALSKI¹

¹Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Inżynierii Lądowej i Gospodarki Zasobami, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

²e-mail: kcyran@agh.edu.pl

W kontekście ciągle rosnącego popytu na energię, podziemne magazynowanie ropy, gazu, wodoru i sprężonego powietrza w kawernach solnych jest bezpieczne i ekonomiczne. Znaczna pojemność magazynowa, długi okres eksploatacji i elastyczność cykli wytłaczania i zatłaczania to główne zalety kawern magazynowych w złożach soli kamiennej. W związku ze znacznym zapotrzebowaniem na nowe kawerny magazynowe, ważną kwestią jest racjonalne planowanie pól kawernowych, które zapewni ekonomiczne wykorzystanie złóż soli kamiennej oraz zapewni bezpieczeństwo ich użytkowania. Jednym z głównych aspektów w planowaniu i budowie pól kawernowych jest ustalenie średnicy filara między kawernami. Pole kawernowe składa się z kilku lub kilkunastu kawern oddzielonych od siebie filarami między kawernowymi. Odpowiednio dobrana średnica filara zapewnia utrzymanie stateczności i zapobiega tworzeniu się połączeń hydraulicznych pomiędzy kawernami. Na stateczność filarów międzykomorowych wpływają następujące czynniki: parametry mechaniczne i reologiczne utworów, kryteria stateczności soli kamiennej, zmiany ciśnienia w kawernie podczas cykli wytłaczania i zatłaczania. Jeżeli filar między sąsiednimi kawernami jest za wąski, może dojść do utworzenia połączenia hydraulicznego pomiędzy sąsiednimi kawernami, a nawet zniszczenia filara czy kawerny. Natomiast, jeżeli filar jest za szeroki, część zasobów soli kamiennej zostanie utracona.

W artykule przedstawiono analizę wpływu średnicy filara między kawernami na stateczność kawern i pola kawernowego o różnej liczbie kawern. Badano także wpływ kształtu kawern na stateczność pola kawernowego. Analizę przeprowadzono metodami modelowania numerycznego biorąc pod uwagę następujące czynniki: przemieszczenia, naprężenia von Mises, stopień wytężenia oraz współczynnik bezpieczeństwa.

Słowa kluczowe: kawerny magazynowe w złożach soli kamiennej, filary międzykomorowe, pole kawernowe, stateczność kawern magazynowych

In the context of the continuously growing demand for energy, underground storage of oil, gas, hydrogen, and compressed air in the salt caverns is both safe and cost-effective. Significant storage capacity, long operation time, and flexibility in the injection and withdrawal cycles are the main advantages of storage caverns in the rock salt formations. Given the considerable demand for new storage caverns, a crucial aspect is the rational planning of cavern fields, ensuring the economical use of rock salt deposits while guaranteeing their safe operation. One of the key aspects in the planning and construction of cavern fields is determining the diameter of the pillar between the caverns. A cavern field consists of several to a dozen or so caverns separated by pillars. A properly chosen pillar diameter ensures stability and prevents the formation of hydraulic connections between the adjacent caverns. The stability of pillars is influenced by the following factors: mechanical and rheological parameters of rocks, stability criteria of rock salt, and pressure changes in the cavern during injection and withdrawal cycles. If the pillar is too

narrow, it may lead to the creation of a hydraulic connection between the adjacent caverns, and even the failure of the pillar or cavern. Conversely, if the pillar is too wide, the rock salt resources are waisted.

The article presents an analysis of the influence of the diameter of the pillar between the caverns on the stability of the caverns and the cavern field with a different number of caverns. The cavern shape influence on the stability of the cavern field was also examined. The analysis was conducted using numerical modelling methods, taking into account the following factors: displacements, von Mises stresses, strength/stress ratio, and safety factor.

Keywords: storage caverns in rock salt deposits, pillars between adjacent caverns, cavern field, stability of storage caverns

Referat będzie opublikowany w formie artykułu w Przeglądzie Solnym 2024 *Full text will be published in Salt Review* 2024 ZAPOBIEGANIE SZKODLIWYM SKUTKOM WYDOBYCIA SOLI KAMIENNEJ I SOLI POTASOWYCH POPRZEZ ZASTOSOWANIE BADAŃ GEOLOGICZNYCH I TECHNIKI MODELOWANIA ZŁÓŻ, WRAZ Z WYKORZYSTANIEM ANALIZY GEOMECHANICZNEJ I WYNIKÓW MODELOWANIA DO PLANOWANIA DZIAŁALNOŚCI GÓRNICZEJ

PREVENTION OF HAZARDOUS IMPACT FROM ROCK SALT AND POTASH MINING BY APPLICATION OF GEOLOGICAL EXPLORATION AND DEPOSIT MODELLING FOLLOWED BY APPLICATION OF GEOTECHNICAL ANALYSIS AND MODELLING RESULTS FOR MINE PLANNING

Thomas KIEßLING¹, Andreas JOCKEL¹, Sebastiaan N.G.C. van der KLAUW¹, Till POPP², Ralf-Michael GÜNTHER²

> ¹ERCOSPLAN Ingenieurgesellschaft Geotechnik und Bergbau mbH e-mail: <u>mining@ercosplan.com</u>

> > ²Institut für Gebirgsmechanik GmbH e-mail: <u>office@ifg-leipzig.de</u>

Większość rentownych złóż soli kamiennej i soli potasowych w Polsce osadziła się w okresie cechsztynu (późny perm, ok. 255 mln lat temu). Osady solonośne sedymentowały w europejskim basenie permskim, który rozciąga się na obszarze ok. 700 000 km² w północnej części Europy Środkowej, od wschodniej Anglii na zachodzie po Litwę na wschodzie. Osady solne są w Polsce podzielone na cztery cyklotemy (PZ1 do PZ4), przy czym skały solne dominują w cyklotemach dolnym i środkowym. Cyklotemy od Z5 do Z7 zidentyfikowane w Niemczech są uważane za pododdziały górnego cyklotemu PZ4 w Polsce. W północnej i środkowej Polsce (do około 60% powierzchni kraju) skały solne tych cyklotemów mogą osiągać grubość do 1400 m. Rentowne złoża soli potasowych i magnezowych, takie jak sylwin, karnalit i polihalit, występują w dolnych trzech cyklach (PZ1 do PZ3).

Ponadto sekwencje soli kamiennej o grubości do 300 m osadzały się w zapadlisku przedkarpackim w południowej Polsce w okresie miocenu. Te mioceńskie sole kamienne, które osadziły się w lokalnych obszarach blisko powierzchni ziemi, stanowiły podstawę wydobycia soli kamiennej przez wiele lat.

W Polsce, większość złóż pokładowych z poziomo zalegającymi warstwami soli o minimalnym lub umiarkowanym wpływie tektoniki, występuje na Wschodnioeuropejskiej Platformie Prekambryjskiej na północnym wschodzie oraz monoklinie przedsudeckiej i niecki północnosudeckiej na południowym zachodzie basenu cechsztyńskiego. W centralnej części basenu cechsztyńskiego, w rejonie antyklinorium środkowopolskiego o kierunku NW-SE, oraz w towarzyszących mu synklinach, sól występuje w strukturach solnych poddanych wpływom tektonicznym. Struktury solne wykorzystywane są do wydobycia soli kamiennej (np. Kopalnia Kłodawa) lub do magazynowania węglowodorów (np. Mogilno).

W trakcie prac poszukiwawczych przeprowadzonych w drugiej połowie XX w. odkryto nie tylko złoża soli kamiennej, ale także złoża soli potasowych i magnezowych. Złoża te z różną intensywnością były dalej eksplorowane. Wiedza na temat ogólnej struktury geologicznej tych złóż jest jednak minimalna. Otwory poszukiwawcze przecinały sole potasowe i magnezowe na

głębokościach od 700 do 1800 m. Sylwin, karnalit, polihalit i również niewielkie ilości kizerytu (MgSO4·H2O), kainitu, heksahydrytu (MgSO4·6H₂O) i langbeinitu (K2SO4·2MgSO₄) zostały zidentyfikowane jako minerały zawierające potas i magnez (Czapowski i Bukowski, 2013; Czapowski et al., 2020). Źródła historyczne, oszacowane zgodnie ze standardami stosowanymi w czasie eksploracji, zostały zgłoszone tylko dla kilku złóż soli kamiennej.

W obszarze Zatoki Puckiej na Wschodnioeuropejskiej Platformie Prekambryjskiej, w ramach cyklotemu PZ1, zidentyfikowano warstwy siarczanów potasu i magnezu na głębokościach przekraczających 1000 metrów. Warstwy mają grubość kilkudziesięciu metrów i występują w kilku otworach wiertniczych, w czterech różnych podobszarach o łącznej powierzchni wynoszącej około 18 km². Złoże jest pokładowe z warstwami ułożonymi prawe poziomo, z minimalnym wpływem tektoniki. Głównym minerałem zawierającym potas i magnez jest polihalit (15,6% K₂O) z karnalitem obecnym w niewielkich ilościach. Dla całego złoża zgłoszono źródła historyczne wynoszące od 600 milionów ton z minimalną zawartością 7,7% K₂O do maksymalnej zawartości 13,7% K₂O (Państwowa Służba Geologiczna, 2022).

W odniesieniu do Struktury Solnej Kłodawa, znajdującej się w Antyklinorium Środkowopolskim, zidentyfikowano minerały soli zawierające potas i magnez w cyklotemach PZ2 i PZ3. Karnalit zawierający kieseryt (8,5% K₂O; 8,1% MgO) w cyklu PZ3 może mieć grubość od 15 do 30 m. Na podstawie badań geologicznych zgłoszono źródła historyczne wynoszące około 90 milionów ton karnalitu (Czapowski & Bukowski, 2010).

Oprócz tych intensywniej eksplorowanych złóż, w ramach poszukiwań historycznych zidentyfikowano dalsze potencjalne złoża soli potasowych na Wschodnioeuropejskiej Platformie Prekambryjskiej (np. Żelazna Góra), w antyklinorium środkowopolskim (np. Inowrocław, Góra, Mogilno), a także na monoklinie przedsudeckiej (np. Zielona Góra-Kożuchów, Nowa Sól-Otyń).

Dla złóż pokładowych z poziomo zalegającymi warstwami soli o minimalnym lub umiarkowanym wpływie tektoniki, potencjał soli potasowych i magnezowych szacuje się na około 3,64 miliarda ton. Najbardziej znaczące zasoby soli potasowych i magnezowych odnaleziono na Wschodnioeuropejskiej Platformie Prekambryjskiej na głębokościach od 700 do 1800 m, w monoklinie przedsudeckiej na głębokościach od 900 do 1800 m oraz w niecce północnosudeckiej na głębokościach od 970 do 1800 m, na obszarze ogółem wynoszącym 466 km² (Czapowski & Bukowski, 2013). Dla różnych złóż, średnia miąższość warstw zawierających sole potasu i magnezu wynosi od 2 do 7 m, podczas gdy średnia zawartość K2O waha się od 4 do 9%.

Podczas gdy istnieje obszerna wiedza na temat konwencjonalnego wydobycia podziemnego i wydobycia otworowego soli kamiennej, złoża potasowo-magnezowe nie były dotąd eksplorowane ani wykorzystywane do celów górniczych. Dlatego też zaleca się korzystanie z doświadczenia w eksploatacji i przetwarzaniu podobnych złóż znajdujących się w sąsiednich Niemczech.

Jak w przypadku każdego innego rodzaju złoża, najważniejszymi czynnikami umożliwiającymi bezpieczną, ekonomiczną i, co nie mniej ważne, zrównoważoną eksploatację złoża są:

- Sytuacja geologiczna i hydrogeologiczna złóż i otaczających je formacji skalnych (sekwencja litostratygraficzna, warunki depozycji, mineralizacja, klasyfikacja hydrogeologiczna i strukturalno-geologiczna warstw)
- Fizyczne i mechaniczne właściwości poszczególnych warstw (obszaru górniczego, barier hydrogeologicznych w obszarze górniczym i otoczeniu)
- Różnice w gradientach temperatury w różnych lokalizacjach, stany naprężenia, dynamika wód gruntowych itp.

 Ramy polityczne i prawne: np. przepisy górnicze, BHP, ochrona środowiska i ochrona przyrody, przepisy dotyczące podatków, opłat i ceł, ale także stabilność systemów politycznych, akceptacja społeczna czy czynniki logistyczne, takie jak np. dostępność szlaków energetycznych, wodnych i transportowych

Oprócz tych czynników, które dotyczą wszystkich złóż, należy uwzględnić konkretne czynniki dotyczące złóż soli kamiennej, a zwłaszcza złóż soli potasowych i magnezowych. Do tych czynników należą wysoka rozpuszczalność soli, specyficzne właściwości mechaniczne i reologiczne soli potasowych i magnezowych, wybór metody przeróbki, na którą duży wpływ ma forma wydobytej soli (tj. stała czy ciekła), oraz zarządzanie płynnymi i stałymi odpadami, które gromadzą się podczas przeróbki (Rauche, 2015).

W związku z kosztami i stratami górniczymi, jakich należy się spodziewać w przypadku konwencjonalnego górnictwa podziemnego, może powstać domniemanie, że wiele złóż potasowych jest predystynowanych do wydobywania techniką otworową, między innymi ze względu na korzystniejsze warunki rozpuszczania w głębokościach większych niż 800 m i związane z tym temperatury in situ wynoszące około 40 do 60°C. Jednakże, aby przeprowadzić precyzyjną ocenę wykonalności i ekonomicznej opłacalności procesu wydobycia, nie jest uzasadnione podejmowanie szybkich decyzji opierających się na odosobnionych czynnikach, takich jak głębokość złoża czy początkowe inwestycje kapitałowe (CAPEX).

Zamiast tego zaleca się przeprowadzenie kompleksowej oceny opartej na wpływie wszystkich czynników i dziedzin specjalistycznych, zwykle również opartej na badaniach materiałowych. Podczas gdy społeczno-ekonomiczne warunki można określić i opisać bez dodatkowych badań technicznych, określenie hydrogeologicznych warunków i właściwości materiałowych skał wiąże się z dużym wysiłkiem, który przynosi pozytywne rezultaty tylko wtedy, gdy prowadzona jest ukierunkowana na cel i profesjonalna eksploracja złoża.

Zważywszy na założenia wynikające z lub oparte na regionalnych badaniach geologicznych, konieczne jest ustalenie odpowiedniego programu eksploracyjnego dostosowanego do charakterystyki złoża. Zgodnie z typowymi procedurami międzynarodowymi jest to realizowane głównie poprzez etapowe badanie złoża, przy czym badania powinny odpowiadać wymaganiom norm międzynarodowych (np. NI 43-101¹, Kod JORC², Kod PERC³):

• Poszukiwania (zwykle przeprowadzane już w ramach kompleksowego, zainicjowanego przez państwo badania ogólnokrajowego)

¹CSA (2016): Krajowy Instrument 43-101. Standardy Ujawniania Projektów Mineralnych. Kanadyjscy Administratorzy Papierów Wartościowych (CSA). Wprowadzenie w życie 9 maja 2016 roku.

CSA (2011): Formularz 43-101F1 Raport Techniczny. Kanadyjscy Administratorzy Papierów Wartościowych (CSA). Wprowadzenie w życie 30 czerwca 2011 roku.

CSA (2016): Polityka Towarzysząca 43-101CP do Krajowego Instrumentu 43-101. Standardy Ujawniania Projektów Mineralnych. Kanadyjscy Administratorzy Papierów Wartościowych (CSA). Wprowadzenie w życie 9 maja 2016 roku.

² JORC (2012): Kodeks Wykazywania Wyników Prac Geologicznych i Zasobów Złóż Rud Metali Australii i Oceanii– Kodeks JORC, wydanie 2012. - Wspólny Komitet Rezerw Złoża Kopalni Instytutu Górnictwa i Hutnictwa Australii i Oceanii, Australijski Instytut Specjalistów z Dziedziny Nauk o Ziemi, Rada Surowców Mineralnych [kopalin stałych] Australii. 20 grudnia 2012 roku

³ PERC (2015): Code for Reporting of Exploration Results, Mineral Resources and Mineral Reserves. Pan-European Reserves and Resources Reporting Committee (PERC)

PERC (2015): Kodeks Raportowania Wyników Poszukiwań, Zasobów Mineralnych i Złóż Rudy. Paneuropejski Kodeks Rezerw i Zasobów (PERC).

- Wstępne poszukiwania (poprzez skoncentrowanie działań poszukiwawczych na potencjalnie obiecującym obszarze)
- Szczegółowe poszukiwania (skupienie odpowiednich działań poszukiwawczych na wcześniej wybranej części złoża)
- Eksploracja podziemna podczas wydobycia

Ogólnie rzecz biorąc, w trakcie procesu eksploracji możliwe jest wykorzystanie odwiertów oraz różnych technik geofizycznych, zarówno w odwiertach jak i badaniach powierzchniowych, takich jak grawimetria, metody geoelektryczne oraz sejsmika 2D i 3D, na wszystkich etapach eksploracji (Rauche, 2015). Wiedza zdobyta w każdym przypadku musi być oceniana pod kątem dalszego rozwoju projektu i, jeśli to konieczne, brana pod uwagę przy planowaniu dalszych działań poszukiwawczych.

W celu uzyskania odpowiednich tj. w dużej mierze nienaruszonych próbek do niezbędnych badań materiałowych, w złożu zwykle wierci się otwory. Podczas pobierania próbek rdzeni wiertniczych, należy uwzględnić warunki dotyczące przeprowadzanych badań. Należą do nich analizy chemiczno-mineralogiczne, które najlepiej jest wykonywać za pośrednictwem odpowiednio doświadczonych i akredytowanych instytucji, badania laboratoryjne mające na celu określenie właściwości fizycznych i mechanicznych skał oraz specjalne testy rozpuszczania, które pozwalają sprawdzić możliwość wydobycia roztworowego. Dodatkowo przeprowadza się testy dotyczące przetwarzania soli. Ze względu na wysoką rozpuszczalność soli potasowych w roztworach wodnych, należy przywiązywać dużą wagę do zapewnienia wystarczającego nasycenia stosowanej płuczki wiertniczej wiertniczej. Stosunkowo niska wytrzymałość skał solnych wymaga użycia odpowiedniego sprzętu i metod wiercenia. Aby chronić wody gruntowe i osady soli, w otwory wiertnicze należy włożyć osłonę/ ochronę i ją zacementować. Nawet jeśli wokół wywierconych otworów pozostanie strefa bez wydobycia, to w przypadku późniejszego tradycyjnego wydobycia podziemnego, będą one zawsze zapieczętowane i odpowiednio uszczelnione.

Sama interpretacja wyników badań geologicznych nie jest wystarczająca do dalszego planowania wydobycia. Oprócz tego, na podstawie modelu stratygraficznego złoża i parametrów geofizycznych określonych przy użyciu próbek ze złoża należy wyprowadzić następujące elementy:

- Model geologiczno-hydrogeologiczny barier / warstw ochronnych w ścianie wiszącej i ściance złoża
- Opracowanie parametrów wydobycia podziemnego, w tym wybór odpowiedniej metody wydobycia
- Model mechanicznych właściwości skał do obliczeniowego potwierdzenia integralności warstw ochronnych
- Prognoza osiadania się terenu, na etapie operacyjnym i pooperacyjnym
- Podejmuje się te działania w celu zapewnienia odpowiedniego zabezpieczenia:
- · Pracowników przed obrywem skał, poważnymi awariami lub nawet wybuchem
- Akwenów przed poważnymi uszkodzeniami, zanieczyszczeniem lub nawet niezdolnością do użytkowania
- Powierzchni ziemi i jej mieszkańców przed niepożądanym osiadaniem się, lub wstrząsami w postaci zdarzeń sejsmicznych, lub wybuchów.
- Złoża przed awarią warstw ochronnych i związanym z nią wnikaniem gazu lub solanek do złoża, a także przed wynikającymi z tego ograniczeniami wydobycia lub nawet zakończeniem eksploatacji złoża.

Od początku wydobycia soli potasowych obserwowane były problemy z filarami, a nawet wybuchy skalne lub zdarzenia sejsmiczne, wynikające z niewłaściwego określenia parametrów wydobycia podziemnego oraz braku wystarczającej wiedzy na temat właściwości geomechanicznych (John & Schicht, 2022; Gimm & Pforr, 1961; Ahorner, 1989; Minkley, 1998; Malovichko et al., 1999; Malovichko et al., 2001). Oprócz nieodwracalnego uszkodzenia złoża i zagrożenia dla pracowników i ludności zamieszkującej w okolicy eksplorowanego złoża, warstwy ochronne mogą być również narażone na nadmierne naprężenia z powodu awarii lub nadmiernego osiadania na podstawie niewłaściwego wymiarowania, co może prowadzić do napływu wody lub solanki do złoża, co z kolei może prowadzić do całkowitego zakończenia działalności górniczej. Niektóre spektakularne przypadki powodzi kopalni miały miejsce w Niemczech (Bergmannsverein "Staßfurt, Wiege des Kalibergbaus"e. V., 2002), Kanada (Minkley, 2004) lub górna Kama (Rosja); (Van Sambeek, 2000; ERCOSPLAN, 2007).

Wbrew założeniu, że zjawiska sejsmiczne lub awarie wnęk górniczych, a nawet zapadliska, są zwykle związane z przekroczeniem granic wymiarowania tradycyjnych kopalni podziemnych, istnieją przypadki awarii związanych z zapadliskami nad kawernami wydobywczymi, które sięgają nawet głębokości 1000 m (Monaghan, 2014; Minkley & Lüdeling, 2020). Tych sytuacji można było uniknąć, stosując odpowiednie planowanie i wymiarowanie.

Cechą szczególną skał solnych, którą należy wziąć pod uwagę podczas określania parametrów geofizycznych, jest ich nieliniowe zachowanie wytrzymałościowe i wytrzymałość resztkowa, przy czym wytrzymałość zależy w dużej mierze od minimalnego naprężenia głównego, prędkości odkształcenia i temperatury.

Ponadto ważnym punktem jest pojawienie się mikropęknięć, którym towarzyszy wzrost przepuszczalności. Rozwój mikropęknięć mierzy się wzrostem objętości (dylatacja), który następuje na długo przed osiągnięciem maksymalnej wytrzymałości.

Te cechy są badane w odpowiednim laboratorium w kontrolowanym odkształcaniem trójosiowym teście kompresji (test TCC). Odbywa się on z wysoką, stałą szybkością odkształcania, aż do osiągnięcia wytrzymałości resztkowej, która zwykle występuje przy odkształceniach osiowych wynoszących około 20% przy różnych ciśnieniach okólnych.

Typowa seria testów jest przeprowadzana przy prędkości odkształcenia wynoszącej:

$\dot{\varepsilon} = 1 \cdot 10^{-5} \cdot s^{-1}$

Przyjmuje się, że temperatura testu musi być dostosowana do temperatury in situ, na przykład T = 50°C. Jednakże, jeśli pożądane jest gorące wydobycie solanki, test można również przeprowadzić przy temperaturze solanki wynoszącej 80°C. Typowa seria testowa składa się z około 7 testów przy ciśnieniu wynoszącym od 0,2 MPa do 20 MPa.

Główny nacisk kładzie się tu na niskie ciśnienie, ponieważ wytrzymałość jest najniższa, a w takich warunkach dylatancja soli zaczyna się wcześnie. Parametry wytrzymałości i dylatacji wymagane do opisania zmian w mechanicznej charakterystyce skał można uzyskać na podstawie krzywych testowych.

Do odkształceń zależnych od czasu wymagane jest tak zwane pełzanie w stanie ustalonym.

Pełzanie można podzielić na trzy fazy, które należy wziąć pod uwagę przy projektowaniu testu:

1. Pełzanie pierwotne, które nie ma znaczenia w wydobyciu otworowym i odgrywa rolę tylko w przypadku gwałtownych zmian naprężenia wywołanych tradycyjnym wydobyciem podziemnym (np. eksploatacja w systemie filarowo-komorowym).

- 2. Druga faza pełzania, zwana również pełzaniem ustalonym, jest istotna dla wszystkich długotrwałych procesów deformacji, takich jak konwergencja kawern czy zapadliska podziemne i powierzchniowe.
- 3. Trzecia faza pełzania, nazywana także pełzaniem zniszczeniowym, opisuje związek między dylatancją a uszkodzeniem, np. filarów.

Dla pełnego określenia parametrów konieczne jest przeprowadzenie około 6-10 testów TCC przy różnicy naprężeń między 4 a 20 MPa. Pomiar najlepiej przeprowadza się przy użyciu technologii wieloetapowej, aby zwiększyć liczbę wyników testów przy tej samej liczbie próbek testowych. Zwiększając liczbę wyników, możliwe staje się dokładniejsze formułowanie stwierdzeń, ponieważ testy pełzania zazwyczaj zawsze wykazują rozbieżność wyników (Karimi-Jafari et al., 2008).

Ponieważ pełzanie w stanie ustalonym jest silnie zależne od temperatury, zazwyczaj określa się także energię aktywacji. W tym celu zmianę temperatury przeprowadza się przy stałym obciążeniu po okresie testowym wynoszącym około 60 dni. Energię aktywacji można uzyskać z oceny szybkości pełzania w 2 różnych temperaturach (Salzer i in., 2015).

Określone w ten sposób parametry geomechaniczne są wykorzystywane do ustalenia wymiarowania kopalni, a następnie modelu mechanicznego skały. Należy zauważyć, że późniejsze modelowanie mechaniczne skał wymaga użycia modeli numerycznych zdolnych do odtworzenia specyficznych cech soli potasowych. W ostatnich dziesięcioleciach wykorzystywano do tego celu wysoce abstrakcyjne, ręcznie dostosowywane modele 2D. Nawet jeśli umożliwiają one prezentację 3D, wyniki mogą zostać szybko przeszacowane, co może prowadzić do błędnych interpretacji.

W Niemczech, w ciągu ostatnich 15 lat, opracowano kompleksowe modele numeryczne 3D. Modele te opierają się na realistycznych prognozach dotyczących odkształceń i rozwoju naprężeń. Obejmują również oceny przekształcenia naprężeń. Dodatkowo uwzględniają naprężenia występujące na filarach oraz bariery w stropie, ponadto analizują zjawiska sejsmiczne i osiadanie powierzchni. Podstawowym warunkiem jest, aby model używany do analizy geomechanicznej odpowiednio odwzorowywał zjawiska pełzania, dylatacji, uszkodzeń oraz pękania. Model ten powinien także uwzględniać zachowanie materiału po wystąpieniu uszkodzeń i integrować te elementy w zamkniętym podejściu. Na przykład, porównując sół kamienną i karnalit, wykazują one różne zachowanie deformacyjne w miejscu występowania. Sół kamienna ma tendencję do wykazywania plastycznego zachowania pod wysokim naprężeniem, podczas gdy karnalit skłania się ku kruchemu pękaniu. Zastosowane podejścia materiałowe w Instytucie Mechaniki Górskiej zostały zaprojektowane w sposób unikalny, aby sprostać tym skomplikowanym wymaganiom (Günther et al., 2015; Günther, 2009).

Dzięki opisanej procedurze można zaplanować bezpieczne i zrównoważone wydobycie złóż soli i soli potasowych przy użyciu nowoczesnych metod planowania, które opierają się na doświadczeniach zdobytych przez ponad 170 lat wydobycia soli potasowych i ponad 500 lat wydobycia soli kamiennej w Niemczech (Rauche, 2015). Planowanie skoncentrowane na celach, uwzględniające geologiczne i geomechaniczne cechy złóż soli potasowych, jest zalecane niezależnie od wybranej metody wydobycia. Aby ustalić optymalne parametry wydobycia złoża, konieczne jest takie wszechstronne podejście, które uwzględnia wymiarowanie filarów oraz modelowanie mechaniczne skał. To jest niezbędne zarówno w przypadku tradycyjnych metod górnictwa, jak i przy wydobyciu za pomocą kawern w metodzie otworowej.

Most of the economically interesting rock salt and potash deposits in Poland were deposited during the Zechstein (Late Permian, approx. 255 milion years ago). The salt-bearing sediments were deposited within the European Permian Basin, which extends across an area of approx. 700,000 km² in northern Central Europe, from eastern England in the west to Lithuania in the east. The salt-bearing sediments are divided into four cycles (PZ1 to PZ4) in Poland, with the salt rocks dominating in the lower and middle cycles. The cycles Z5 to Z7 identified in Germany are considered subdivisions of the upper PZ4 cycle in Poland. In northern and central Poland (below about 60% of the country), the salt rocks of these cycles can reach a thickness of up to 1,400 m. Potassium and magnesium salts of economic interest: sylvinite, carnallitite and polyhalitite have been reported in the lower 3 cycles (PZ1 to PZ3).

In addition, up to 300 m thick rock salt sequences were deposited within the Carpathian Foredeep Depression in southern Poland during the Miocene. These Miocene rock salts, which are locally deposited close to the earth's surface, formed the basis of rock salt mining, which was active over a long period of time.

Mostly horizontally layered salt deposits with minimal to moderate tectonic overprint occur on the East European Precambrian Platform in the northeast as well as within the Peri Sudetic Monocline and the North Sudetic Depression in the southwest of areas with Zechstein-aged salts in Poland. In the central part of the area with Zechstein-aged salts in Poland, within the NW-SE striking Central Polish Anticlinorium and within accompanying synclines, the salt is present in tectonically overprinted salt structures. Salt structures are used for rock salt mining (e.g. Kłodawa Mine) or for hydrocarbon storage (e.g. Mogilno).

As part of several geological prospection campaigns in the second half of the 20th century, besides several deposits with rock salt, deposits with potassium and magnesium salts were found and these have been further explored with different intensities. The knowledge about the overall geological structure of these deposits is usually minimal. The exploration drill holes intersected potassium and magnesium salts at depths between 700 and 1,800 m. As potassium- and magnesium-bearing minerals, sylvite, carnallite, polyhalite and also minor amounts of kieserite (MgSO4 \cdot H₂O), kainite, hexahydrite (MgSO4 \cdot 6H₂O) and langbeinite (K₂SO4 \cdot 2MgSO4) have been reported (Czapowski & Bukowski, 2013; Czapowski et al., 2020).

Historical resources estimated according to the standards used at the time of exploration have been reported only for a few of these deposits.

In the general area of Puck Bay on the East European Precambrian Platform, potassium and magnesium sulphate horizons have been identified within the PZ1 cycle at depths greater than 1,000 m and with a thickness of several tenths of metres in several drill holes within four sub-areas with a total area of about 18 km². The deposit is considered to be horizontally layered with minimal tectonic overprint. The main potassium- and magnesium-bearing mineral is polyhalite (15.6% K₂O) with carnallite present in minor amounts. For the whole deposit, historical resources of 600 million metric tonnes with 7.7% K₂O at minimum and 13.7% K₂O at maximum have been reported (Państwowa Służba Geologiczna, 2022).

Regarding the Kłodawa Salt Structure located in the Central Polish Anticlinorium, potassium- and magnesium-bearing salt minerals have been identified in the cycles PZ2 and PZ3. The kieserite-bearing carnallitite (8.5% K₂O; 8.1% MgO) within the PZ3 cycle may have a thickness of between 15 and 30 m. Based on geological exploration, historical resources amounting to about 90 million metric tonnes of carnallitite have been reported (Czapowski & Bukowski, 2010).

Besides these more intensely explored deposits, the historical prospection and exploration efforts have identified further potential potash deposits in the East European Precambrian Platform (e.g. Żelazna Góra), the Central Polish Anticlinorium (e.g. Inowrocław, Góra, Mogilno) as well as in the the Peri Sudetic Monocline (e.g. Zielona Góra-Kożuchów, Nowa Sól-Otyń).

For deposits considered to be more or less horizontally layered and with minor tectonic overprint, the potential for potassium and magnesium salts is estimated to be in the range of 3.64 billion metric tonnes. The most significant occurrences have been found in the East European Precambrian Platform at depths between 700 and 1,800 m,

in the Peri Sudetic Monocline at depths between 900 and 1,800 m and in the North Sudetic Depression at depths between 970 and 1,800 m over an area totalling 466 km² (Czapowski & Bukowski, 2013). For the different deposits, the average thickness of the potassium and magnesium salt-bearing layers ranges between 2 and 7 m, whereas the average K₂O content varies between 4 and 9%.

While extensive experience is available for the conventional underground mining and solution mining of rock salt, the existing potassium-magnesium deposits have not been developed or used for mining, so that it is advisable to fall back on experience in the extraction and processing of the fundamentally comparable deposits in neighbouring Germany.

Like for any other type of deposit, the most important factors that enable safe, economical and, last but not least, sustainable exploitation of a deposit are:

- The geological and hydrogeological situation of the deposits and the rock formations surrounding the deposits (lithostratigraphic sequence, depositional conditions, mineralisation, hydrogeological and structural-geological classification of the strata)
- Physical and rock mechanical properties of the relevant rock horizons (rocks of the mining horizon, rocks of the hydrogeological barriers in the hanging wall and footwall of the extraction horizon, rocks of the overlying rock mass)
- The locally differing temperature gradients, stress states, groundwater dynamics, etc.
- Political and legal framework: e.g. mining regulations, health and work safety, envi-ronmental protection and nature conservation, regulations on taxes, levies and customs duties, but also the stability of the political systems, social acceptance or logistical factors, such as e.g. the availability of energy, water and transport routes

In addition to these factors, which apply to all deposits, specific factors must be taken into account for rock salt deposits and, in particular for potassium-magnesium salt deposits. These include the high water solubility of the salt rocks, the specific rock mechanical and rheological behaviour of the potassium-magnesium salts, the selection of the processing method, which is strongly influenced by the form of the extracted salt (solid vs liquid), and the management of the liquid and solid residues that accrue during processing (Rauche, 2015).

In connection with the costs and mining losses to be expected for conventional underground mining, the presumption may arise that many potash deposits are predestined for solution mining, not least because of the more favourable dissolution conditions at depths greater than 800 m and the associated in situ temperatures of approx. 40 to 60°C. However, in order to comprehensively assess the feasibility and economic viability of extraction, hasty decisions regarding the extraction method made by considering isolated assessment factors (e.g. depth, initial CAPEX) are not expedient.

Instead, a comprehensive assessment based on the influence of all factors and specialist disciplines, which is usually also based on material investigations, is recommended. While socio-economic framework conditions can generally be determined and described without additional technical investigations, the determination of the geological-hydrogeological framework conditions and the material properties of the rocks is associated with a considerable effort, which only leads to success if there is a target-oriented and professional exploration of the deposit.

Taking into consideration the assumptions to be expected or based on regional geological conclusions, an exploration programme adapted to the formation of the deposit must be determined. In accordance with typical

international procedures, this is mostly realised by a phased exploration of the deposit, whereby the investigations should correspond to the requirements of international standards (e.g. NI 43-101⁴, JORC Code⁵, PERC Code⁶):

- Prospecting (usually already carried out as part of a comprehensive, state-initiated country-wide survey)
- Preliminary exploration (by concentrating the exploration measures in a potentially promising area)
- Detailed exploration (focusing of suitable exploration measures on a pre-selected part of the deposit
- Underground exploration during mining

In general, during all phases of exploration, the use of drill holes combined with borehole geophysical methods and/or geophysical surface investigations (gravimetry, geoelectrics, 2D and 3D seismic) is possible (Rauche, 2015). The knowledge gained in each case must be evaluated with regard to further project development and, if necessary, taken into account when planning further exploration measures.

In order to obtain adequate, i.e. largely intact samples for the necessary material investiga-tions, drill holes are usually drilled into the deposit. When extracting drill cores, the requirements of the investigations to be carried out, such as chemical-mineralogical analyses, preferably by appropriately experienced and accredited institutions, laboratory investiga-tions to determine physical and rock mechanical properties, special dissolution tests to check the possibility of solution mining as well as tests for the processing of the salt need to be taken into account. Due to the high solubility of potash salts in aqueous solutions/ suspensions, great importance must be attached to ensuring sufficient saturation of the drilling fluid used. The comparatively low strength of salt rocks requires the use of suitable equipment and drilling methods. To protect the groundwater and the salt deposits, casing needs to be inserted into the drill holes and cemented. Even if a no-extraction zone is left around the drill holes, at least in the case of subsequent conventional underground mining of the deposit, they must always be documented and properly sealed.

A mere interpretation of the geological exploration results is not sufficient for further ex-traction planning. Instead, the following should be derived based on a stratigraphic model of the deposit and on the geophysical parameters determined using samples from the deposit:

- A geological and hydrogeological model of the barriers/protective layers in the hanging wall and footwall of the deposit
- A dimensioning of the underground mining parameters, including the selection of an appropriate extraction method
- A rock mechanical model for the computational proof of the integrity of the protective layers
- A subsidence forecast, for the operational and post-operational phase
- This is for the protection of:
- Employees from a rock fall or major failure events or even a rock burst
- Aquifers from serious damage or even unfitness for use or pollution
- The earth's surface and its inhabitants against impermissible subsidence or shocks in the form of seismic events or rock bursts

⁴ CSA (2016): National Instrument 43-101. Standards of Disclosure for Mineral Projects. Canadian Securities Administrators (CSA). Effective 09 May 2016.

CSA (2011): Form 43-101F1 Technical Report. Canadian Securities Administrators (CSA). Effective 30 June 2011.

CSA (2016): Companion Policy 43-101CP to National Instrument 43-101. Standards of Disclosure for Mineral Projects. Canadian Securities Administrators (CSA). Effective 09 May 2016.

⁵ JORC (2012): Australasian Code for Reporting of Mineral Resources and Ore Reserves – The JORC Code 2012 Edition.- The Joint Ore Reserves Committee of the Australasian Institute of Mining and Metallurgy and the Australian Institute of Geoscientists and the Minerals Council of Australia. 20 December 2012.

⁶ PERC (2015): Code for Reporting of Exploration Results, Mineral Resources and Mineral Reserves. Pan-European Reserves and Resources Reporting Committee (PERC)

• The deposit from a failure of the protective layers and the associated inflow of gas or brines into the deposit, as well as from the resulting restrictions on mining or even the abandonment of the deposit

Since the beginning of potash mining, there have been signs of failure from pillars or even rock bursts or seismic events due to the incorrect dimensioning of the underground mining parameters or insufficient knowledge of the geophysical properties (John & Schicht, 2022; Gimm Pforr, 1961; Ahorner, 1989; Minkley, 1998; Malovichko et al., 1999; Malovichko et al., 2001). In addition to the irreparable damage to the deposit and the danger to the employees and the inhabitants on the surface, the protective layers can also be subjected to excessive stress due to failure or excessive subsidence based on incorrect dimensioning, which can lead to water or brine inflow into the deposit, which can in turn lead to the complete loss of the mining operation. Some spectacular cases of mine flooding have occurred in Germany (Bergmannsverein "Staßfurt, Wiege des Kalibergbaus" e. V., 2002), Canada (Minkley, 2004) or the Upper Kama (Russia) (Van Sambeek, 2000; ERCOSPLAN, 2007).

Contrary to the assumption that seismic events or failure phenomena of mining cavities or even sinkholes are a phenomenon of exceeding the dimensioning limits of conventional underground mining, there are prominent examples of failure cases with sinkholes above solution mining caverns that are at up to 1,000 m depths (Monaghan, 2014; Minkley & Lüdeling, 2020), which could have been prevented with sound planning and dimensioning.

A special feature of the salt rocks that must be taken into account when determining the geophysical parameters: they have a non-linear strength and residual strength behaviour, in which the strength depends heavily on the minimum principal stress, the strain rate and the temperature.

In addition, an important point is the appearance of microcracks, which are accompanied by an increase in permeability. The development of microcracks is measured by an increase in volume (dilatancy), which occurs well before the maximum strength is reached.

These characteristics are examined in a suitable testing facility in a deformation-controlled triaxial compression test (TCC test). This is done at a high, constant strain rate until the residual strength is reached, which typically occurs with axial deformations of around 20% at different confining pressures.

A typical series of tests is carried out with a deformation rate of

$\dot{\varepsilon} = 1 \cdot 10^{-5} \cdot s^{-1}$

The test temperature must be adjusted to the in-situ temperature, e.g. $T = 50^{\circ}C$. However, if a hot solution mining is desired, the test can also be carried out with a T_{brine} of 80°C. A typical test series consists of approx. 7 tests between 0.2 MPa and 20 MPa confining pressure.

The focus here is on the low confining pressures, since the strength is lowest and the dilatancy sets in early under such conditions. The strength and dilatancy parameters required for the material models for describing the changes in the rock mechanical behaviour can be obtained from the test curves.

The so-called steady-state creep is required for the time-dependent deformations.

Creep can be divided into 3 phases, which must be taken into account when designing the test:

1. Primary creep, which is irrelevant in solution mining and only plays a role in conventional underground mining-induced rapid stress shifts (e.g. extraction faces in room & pillar mining).

2. Secondary creep, also called stationary creep, is relevant for all long-term deformation processes, e.g. cavity convergence or underground subsidence and subsidence at the surface.

3. Tertiary creep, also called creep rupture, for describing the connection between dilatancy and the failure of e.g. pillars.

Approx. 6-10 TCC tests at differential stresses between 4 and 20 MPa are required for a complete parameter determination. The measurement is ideally carried out using multi-stage technology in order to increase the number of test results with the same number of test specimens. With an increasing number of results, more accurate statements are possible, since creep tests usually always show a scatter (Karimi-Jafari et al., 2008).

Since steady-state creep is also strongly temperature-dependent, the activation energy is usually also determined. For this purpose, a temperature change is carried out at a constant load after a test period of around 60 days. The activation energy can be derived from the evaluation of the creep rates at the 2 different temperatures (Salzer et al., 2015).

The geophysical parameters determined in this way are used to set up a mine dimensioning, and subsequently a rock mechanical model. It should be noted that the subsequent rock mechanical modelling requires numerical models that are able to reproduce the specific characteristics of potash salt. In the past decades, highly abstract, manually adjusted 2D models have been used for this purpose. Even if these enable a 3D representation, the re-sults may quickly be overestimated, which can lead to misinterpretations.

In Germany, integrated 3D numerical models that are based on a realistic prediction of the deformation and stress development and the associated assessment of the stress redistribution, stress on the pillar and hanging wall barriers, seismic events and surface subsidence, have been developed over the past 15 years. The basic prerequisite for this is that the material model used for the geomechanical analysis appropriately depicts the phenomena of creep, dilatancy, damage, fracture and post-fracture behaviour and takes them into account in a closed approach. At the same time, for example, rock salt and carnallitite differ in terms of in-situ deformation behaviour in that rock salt exhibits plastic behaviour at high levels of restraint, while carnallitite tends towards brittle fracture. The state-of-the-art material approaches used at Institut für Gebirgsmechanik meet these complex requirements in a unique way (Günther et al., 2015; Günther, 2009).

With the help of the procedure explained, it is possible to plan a safe and sustainable ex-traction of potash and salt deposits using modern planning methods that are based on experience from more than 170 years of potash mining and more than 500 years of rock salt mining in Germany (Rauche, 2015). Such target-oriented planning, taking into account the geological and geotechnical characteristics of potash deposits, is recommended regardless of the choice of extraction method, since pillar dimensioning and rock mechanical modelling are also required for solution mining caverns to determine the optimal extraction parameters of the deposit.

Referat będzie opublikowany w formie artykułu w Przeglądzie Solnym 2024

Full text will be published in Salt Review 2024

LITERATURA/ REFERENCES:

- AHORNER L., 1991. Entstehung und Ablauf des Gebirgsschlages bei Völkershausen am 13. März 1989 aus seismologischer Sicht. Kali '91 - Second International Potash Technology Conference. Hamburg, 26 – 29 May 1991.
- BERGMANNSVEREIN "STABFURT, WIEGE DES KALIVERGBAUS" E.V., 2002. Geschichte des Staßfurter Salzbergbaus und der Staßfurter Kaliindustrie in der Zeit von 1952 – 2002.
- CZAPOWSKI G., BUKOWSKI K., 2010. Geology and resources of salt deposits in Poland: the state of the art. Geological Quarterly, 2010, 54 (4): 509–518.
- CZAPOWSKI G., BUKOWSKI K., 2013. Potencjał zasobowy soli kamiennej i soli potasowych w Polsce a perspektywy jego wykorzystania. Górnictwo Odkrywkowe, 54 (2): 74 – 84.

- CZAPOWSKI G., BUKOWSKI K., MAZUREK S., 2020. Sól kamienna (rock salt, salt, halites) i sole potasowo-magnezowe (potash salts, potassium salts, potassium-magnesium salts). W: Bilans perspektywicznych zasobów kopalin Polski wg stanuna 31.12.2018 r. (red. Szamałek K., Szuflicki M., Mizerski W.): 218–232. PIG-PIB, Warszawa.
- ERCOSPLAN, 2007. Expert statement on the environmental impact of flooding Mine BKPRU-1. In: LSE (ed.): Prospectus Initial Public Offering (IPO) JSC URALKALI. London Stock Exchange Group, Alternative Investment Market, Exhibit B, Executive Summary, English Version 12-18, London, 12 October 2007.
- GIMM W., PFORR H., 1961. Gebirgsschläge im Kalibergbau unter Berücksichtigung von Erfahrungen des Kohle und Erzbergbaus. FFH Freiberger Forschungshefte, A 173, Akademie Verlag Berlin, 1961.
- GÜNTHER R.-M., 2009. Erweiterter Dehnungs-Verfestigungs-Ansatz -Phänomenologisches Stoffmodell für duktile Salzgesteine zur Beschreibung primären, sekundären und tertiären Kriechens (Dissertation). TU Bergakademie Freiberg, Freiberg.
- GÜNTHER R.-M., SALZER K., POPP T., LÜDELING C. (2015). Steady state-creep of rock salt Improved Approaches for Lab Determination and Modelling. Rock Mechanics and Rock Engineering, 48 (6): 2603-2613.
- JOHN S., SCHICHT T., 2022. Kombinierte VSP- und Oberflächenhybridseismik zur Salzhangerkundung am Fallbeispiel von zwei Kavernenstandorten in den Niederlanden. 70 Years of Potash Engineering Made in Erfurt – 30 Years of Experience Worldwide International Symposium, Erfurt, 06 – 08 October 2022.
- KARIMI-JAFARI M., BÉREST P., BROUARD B., 2008. Subsidence, Sinkholes and Craters above Salt Caverns. SMRI Spring 2008 Technical Conference, Porto, Portugal.
- MALOVICHKO A.A., SHULAKOV D.Y., SABIROV R.H., GHILYOV M.V., FOMINYKH V.I., 1999. Ground and seismic control of a large-scale emergency at a potash mine. Proc. 101st Annual Gen. Meeting of the Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum, Calgary, 02 – 05 May 1999.
- MALOVICHKO A.A., SABIROV R.H., MYNKA Y.V., 2001. Seismological monitoring in the system of comprehensive control at Upper Kama Potash Mines. Exkurs.f. u. Veröffentl. GGW, 211, Berlin, 2001, 5-27 5-35.
- MINKLEY W., 1998. Zum Herdmechanismus von großen seismischen Ereignissen im Kalibergbau. Geologisches Jahrbuch, E 55, 1998, 69 84.
- MINKLEY W., 2004. Gebirgsmechanische Beschreibung von Entfestigung und Sprödbrucherscheinungen im Carnallitit. Schriftenreihe des Instituts für Gebirgsmechanik GmbH, Heft 1, Shaker Verlag, Aachen, 2004, 200 Seiten.
- MINKLEY W., LÜDELING C., 2020. Sinkholes over Deep Caverns. In: Konietzky, H. (Hrsg.), 49. Geomechanik-Kolloquium. Veröffentlichungen des Instituts für Geotechnik der TU Bergakademie Freiberg, Heft 2020-4.
- MONAGHAN J., 2014. Images of Giant Russian Sinkhole Linked to Uralkali Mining Accident Published Online. The Moscow Times. https://www.themoscowtimes.com/2014/11/21/images-of-giant-russian-sinkholelinked-to-uralkali-mining-accident-published-online-a41611; Last accessed: 14 June 2023.
- PAŃSTWOWA SŁUŻBA GEOLOGICZNA, 2022. BILANS ZASOBÓW ZŁÓŻ KOPALIN W POLSCE wg stanu na 31 XII 2021 r. PIG-PIB, Warszawa.

- RAUCHE H., 2015. Die Kaliindustrie im 21. Jahrhundert Stand der Technik bei der Rohstoffgewinnung und der Rohstoffaufbereitung sowie bei der Entsorgung der dabei anfallenden Rückstände. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015.
- SALZER K., GÜNTHER R.-M., MINKLEY W., NAUMANN D., POPP T., HAMPEL A., LUX K.-H., HERCHEN K., DÜSTERLOH U., ARGÜELLO J.G., HANSEN F., 2015. Joint project III on the comparison of constitutive models for the mechanical behavior of rock salt II: Extensive laboratory test program with clean salt from WIPP. Mechanical Behaviour of Salt VIII, Ed.: L. Roberts, CRC Press 2015, pp. 3–12.
- VAN SAMBEEK L.L., 2000. An introduction to subsidence over salt and potash mining facilities. In: Proceedings, Fall 2000 Meeting SMRI Solution Mining Research Institute, San Antonio, Texas, 15 – 18 October 2000, 10p.

MONITORING DEFORMACJI POEKSPLOATACYJNYCH WEWNĄTRZ GÓROTWORU NA HORYZONCIE STROPOWEJ PÓŁKI OCHRONNEJ W KS "KŁODAWA"

MONITORING OF POST-MINING DEFORMATIONS INSIDE THE ROCK MASS ON THE HORIZON OF THE ROOF PROTECTIVE LEDGE IN KS "KLODAWA"

Józef BIENIASZ¹, Jakub PIETRAS¹, Damian KURDEK²

¹Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Górnictwa Surowców Chemicznych "CHEMKOP" Sp. z o.o. ul. Wybickiego 7, 31-261 Kraków e-mail: jozef.bieniasz@chemkop.pl, jakub.pietras@chemkop.pl

> ²Kopalnia Soli "KŁODAWA" S.A. al. 1000-lecia 2, 62-650 Kłodawa e-mail: <u>dkurdek@sol-klodawa.com.pl</u>

Wieloletnia eksploatacja wysadowego złoża kłodawskiego spowodowała powstanie w górotworze pustek poeksploatacyjnych, rozmieszczonych w kilku polach eksploatacji. Pustki te są źródłem deformacji obserwowanych wewnątrz pól eksploatacji, w otaczającym je górotworze oraz na powierzchni terenu nad kopalnią. Obserwacje tych zjawisk mają kluczowe znaczenie dla bezpieczeństwa prowadzonej nadal eksploatacji oraz infrastruktury kopalnianej i zabudowy powierzchni terenu. Rejestracja oddziaływań poeksploatacyjnych polega generalnie na systematycznym, cyklicznym pomiarze przemieszczeń przestrzennych w funkcji czasu zarówno w układach lokalnych wyrobisk i pól eksploatacyjnych, jak też w ujęciu globalnym całej kopalni.

W ostatnim dwudziestoleciu system monitoringu oddziaływania wyrobisk wzbogacono o tworzoną sukcesywnie sieć przestrzenną do obserwacji deformacji na horyzoncie spągu stropowej półki ochronnej nad kopalnią. Jej konstrukcja pozwala mierzyć przemieszczenia pionowe nad głównymi polami eksploatacji, odkształcenia liniowe na wydzielonych liniach obserwacyjnych i zaciskanie wytypowanych komór na najwyższych poziomach eksploatacyjnych. W budowie sieci i sposobie jej pomiaru zastosowano nowe, przetestowane uprzednio, rozwiązania dotyczące m.in. formy i sposobu stabilizacji znaków pomiarowych, łączenia różnych metod pomiarów niwelacyjnych oraz sposobu nawiązania wysokościowego sieci. Przydatność i poprawne funkcjonowanie zastosowanych rozwiązań potwierdził pierwszy, krótki interwał obserwacji sieci z lat 2014-2017.

Wyniki uzyskane z obecnego cyklu pomiarowego w 2023 r. odniesione do pomiarów wcześniejszych, pokazują tworzenie się wewnątrz górotworu na horyzoncie spągu półki ochronnej nad kopalnią swoistego układu przemieszczeń pionowych i poziomych skorelowanego z układem pól eksploatacyjnych. Po rozbudowie sieci w latach 2018-19 obejmuje ona znacznie większy niż pierwotnie obszar górotworu pod półką stropową, co sprawia że uzyskiwane wyniki są bardziej reprezentatywne dla całej kopalni. Wyliczone ze znacznie dłuższego obecnie interwału obserwacyjnego wskaźniki deformacji interpretowane łącznie z wynikami pomiarów powierzchni terenu pozwalają na pełniejszą kontrolę deformacji strefy górotworu nad wyrobiskami kopalni.

Słowa kluczowe: górotwór, pola eksploatacji, pomiary deformacji, przemieszczenia

Long-term exploitation of the Kłodawa dome deposit resulted in the formation of post-mining voids in the rock mass, located in several fields of exploitation. These cavities are the source of deformations observed inside the exploitation fields, in the surrounding rock mass and on the surface above the mine. Observations of these phenomena are of key importance for the safety of the ongoing exploitation as well as the mine infrastructure and development of the land surface. The registration of post-mining impacts generally consists in systematic, cyclical measurement of spatial displacements as a function of time, both in local excavations and mining fields, as well as in the global perspective of the entire mine.

In the last twenty years, the excavation impact monitoring system was enriched with a successively created spatial network for observing deformations on the horizon of the floor of the protective roof shelf above the mine. Its construction allows to measure vertical displacements over the main fields of exploitation, linear deformations on separate observation lines and tightening of selected chambers at the highest exploitation levels. In the construction of the network and the method of its measurement, new, previously tested, solutions were used, e.g. the form and method of stabilizing measurement marks, combining different methods of leveling measurements and the method of establishing the height of the network. The usefulness and correct functioning of the applied solutions was confirmed by the first, short network observation interval from 2014-2017.

The results obtained from the current measurement cycle in 2023, compared to earlier measurements, show the formation inside the rock mass on the horizon of the bottom of the protective ledge above the mine of a specific system of vertical and horizontal displacements correlated with the layout of the mining fields. After the expansion of the network in 2018-19, it covers a much larger area of the rock mass under the roof shelf than originally, which makes the results more representative for the entire mine. Calculated from a much longer observation interval, the deformation indices, interpreted together with the results of land surface measurements, allow for a more complete control of the deformation of the rock mass zone above the mine workings.

Keywords: rock mass, fields of exploitation, measurements of deformations, displacements

Referat będzie opublikowany w formie artykułu w Przeglądzie Solnym 2024 *Full text will be published in Salt Review* 2024

TECHNOLOGICZNE I ŚRODOWISKOWE SKUTKI LIKWIDACJI KOPALNI SOLI z zastosowaniem podsadzki hydraulicznej (Kopalnia Kałusz, Ukraina)

Technological and environmental consequences of the liquidation of a salt mine using liquid backfill (Kalush mine, Ukraine)

Yuryij V. SADOVYI¹, Anatoliy R. GALAMAY², Krzysztof BUKOWSKI³

¹State Institution State Scientific Research and Design Institute of Basic Chemistry (NIOCHIM), Kharkiv, Ukraine,

e-mail: <u>ysadovyi@gmail.com</u>

²Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals, NAS of Ukraine, Lviv, Ukraine, e-mail: <u>galamaytolik@ukr.net</u>

³Faculty of Geology, Geophysics and Environmental Protection, AGH University of Science and Technology, 30059 Kraków, Poland e-mail: <u>buk@agh.edu.pl</u>

Złoża soli potasowo-magnezowych w Kałuszu na Ukrainie charakteryzują się złożonym składem polimineralnym i wysoką zawartością składnika terygenicznego, głównie we frakcji ilastej. Skały te są podatne na absorpcję wilgoci z powietrza górniczego oraz pęcznienie, co prowadzi do zmniejszenia wytrzymałości solnych skał i powstawania osuwisk i obrywów w kopalniach podziemnych. Przeprowadzone obserwacje w kopalniach oraz dane z licznych eksperymentów laboratoryjnych dotyczących różnych typów skał występujących na złożu wykazały, że wytrzymałość tych skał znacznie spada wraz ze wzrostem ich wilgotności. Może to być spowodowane zarówno dopływem cieplejszego wilgotnego powietrza latem, które jest zatłaczane do kopalni w celu wentylacji, przez infiltrację wód gruntowych o różnym pochodzeniu i mineralizacji, jak również wysoki udział składnika ilastego.

W wyniku prowadzenia hydraulicznego podsadzania wyrobisk kopalni Kałusz specjalnie przygotowanym szlamem składającym się z odpadów osadów produkcyjnych oraz nasyconych wysoko stężonych solanek nie zlikwidowano podstawy dopływu wód podziemnych, a tym samym nie zahamowano rozwoju zjawisk krasowych. W wyniku tego, po ponad 30 latach od likwidacji kopalni, górotwór ulega ciągłemu niszczeniu. W kontekście przyszłej eksploatacji złoża soli na Podkarpaciu Ukraińskim, istotne jest podjęcie skutecznych działań w celu lokalizacji dawnych wyrobisk. Ponadto, aby uniknąć dalszych procesów zapadania terenu i zagrożeń dla otoczenia, likwidacja wyrobisk podziemnych poprzez zatapianie wymaga dokładnej analizy warunków geologicznych i szczelnej izolacji hydrogeologicznej głównej części kopalni.

Słowa kluczowe: eksploatacja soli potasowo-magnezowych, wpływ na środowisko, Kałusz, Ukraina

The potassium-magnesium salt deposits in Kalush, Ukraine, are characterized by a complex polymetallic composition and a high content of terrigenous components, mainly in the clay fraction. These rocks are susceptible to moisture absorption from the underground air and swelling, leading to a decrease in the strength of salt rocks and the formation of landslides and collapse in underground mines. Observations conducted in the mines and data from numerous laboratory experiments on various types of rocks found in the deposit have shown that the strength of these rocks significantly decreases with increasing moisture content. This can be caused by the supply of warmer

moist air pumped into the mine for ventilation in the summer, the infiltration of groundwater with different origins and mineralization.

As a result of the hydraulic backfilling of workings in the mines of Kalush, using specially prepared slurry consisting of waste sediment and highly concentrated brines, groundwater inflow was not eliminated. Thus, the development of karst phenomena was not halted. Consequently, over 30 years after the closure of the mine, the rock mass continues to deteriorate. In the context of future salt deposit exploitation in the Ukrainian Subcarpathian region, it is essential to take effective measures to locate the former excavations. Furthermore, to prevent further ground subsidence and environmental threats, the closure of underground workings through flooding requires a thorough analysis of the geological conditions and watertight hydrogeological isolation of the main part of the mine.

Keywords: exploitation of potassium-magnesium salts, impact on the environment, Kalush, Ukraine

Referat opublikowany w formie artykułu w Przeglądzie Solnym 2023 *Full text published in Salt Review* 2023

CHARAKTERYSTYKA GEOCHEMICZNO-MINERALOGICZNA ZUBRÓW MIOCEŃSKICH W Polsce

GEOCHEMISTRY AND MINERALOGY OF MIOCENE ZUBER ROCKS IN POLAND

Grzegorz CZAPOWSKI¹, Krzysztof BUKOWSKI², Tomasz TOBOŁA², Hanna TOMASSI-MORAWIEC¹

¹Panśtwowy Instytut Geologiczny-Państwowy Instytut Badawczy, Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa: e-mail:<u>grzegorz.czapowski@pgi.gov.pl</u>

² Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków: e-mail:<u>buk@agh.edu.pl</u>

Skały solne typu zubrów (udział substancji ilastej w przedziale 15-85%) stanowią istotny składnik profilu środkowomioceskich utworów ewaporatrowych formacji z Wieliczki w południowej Polsce. Badania geochemiczne i petrologiczne 43 próbek tych utworów, pobranych w wyrobiskach kopalń soli w Bochni i Wieliczce oraz z rdzeni 3 otworów wiertniczych (Z-1 i nr 42 koło Łężkowic i H-11 w Wieliczce) wykazały ich niską przydatność jako kopaliny zarówno do pozyskiwania solanki jak i pierwiastków śladowych. Wysoki udział wapnia (3,61-5,03%), siarki i krzemionki (22,32-27,66%), związany z występowaniem węglanów i siarczanów wapnia (gips, anhydryt) i substancji ilastej (>15%; illit, smektyt, chloryty), detrytycznego kwarcu i skaleni (analcym), eliminuje zubry jako sól drogową czy konsumpcyjną.

Spośród 26 oznaczonych pierwiastków śladowych największy udział (średnio ok. 0,03-0,08%) w zubrach ma stront, zawartość pozostałych jest bardzo niska (średnio <0,007%),

Skład mineralny zubrów mioceńskich jest dość bogaty. Obok dominującego halitu, siarczanów wapnia, substancji ilastej i materiału detrytycznego występują: węglany (dolomit, kalcyt, ankeryt, magnezyt), siarczany (baryt, bassanit, celestyn), siarczki (piryt, markasyt, sfaleryt), rutyl, cyrkon, muskowit, biotyt i chalcedon.

Słowa kluczowe: geochemia, mineralogia, zubry, miocen, Polska

Salt rocks of zuber type (clay matter content of 15-85%) are the valid component within the profile of Middle Miocene evaporitic Wieliczka Formatin in southern Poland. Geochemical and petrological studies of 43 zuber samples taken from the galleries of salt mines in Wieliczka and Bochnia and from cores of 3 wells (Z-1 and no 42 at Leżkowice and H-11 in Wieliczka) evidenced the useless of these rock for both brine and trace elements production. High content of calcium (3.61-5.03%), sulphur and silica (22.32-27.66%),connected with calcium bicarbonates and sulphates (gypsum, anhydrite) and of clay matter (>15%; illite, smectite, chlorites) as well as occurrence of detritic quartz and feldspars (analcime) eliminate zubers as road and consumption salt.

Among 26 detected trace elements only strontium has higher content (average ca. 0.03-0.08%) but the other ones occur in a very low amount (average < 0.007%),

Mineral composition of zubers is relatively rich. Dominant minerals are halite, clay minerals, calcium sulphates and detritic grains but also are found carbonates (dolomite, calcite, ankerite, magnesite), sulphates (barite, bassanite, celestine), sulphides (pyrite, marcasite, sphalerite), rutile, zircon, muscovite, biotite i chalcedony.

Key words: geochemistry, mineralogy, zubers, Miocene, Poland

Referat opublikowany w formie artykułu w Przeglądzie Solnym 2023 *Full text published in Salt Review* 2023
NOWOCZESNE METODY BADANIA UTWORÓW SOLNYCH W WARUNKACH LABORATORYJNYCH

MODERN LABORATORY METHODS OF SALT FORMATIONS RESEARCH

Rafał SKUPIO¹, Katarzyna DRABIK¹, Anna PRZELASKOWSKA¹, Jolanta KLAJA¹ Andrzej URBANIEC¹

¹Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy e-mail: <u>skupio@inig.pl</u>

Wstęp

Temat pracy jest dedykowany zastosowaniu nowoczesnych metod badawczych w analizie utworów solnych. Utwory te mogą występować w szerokim spektrum odmian, w zależności od rodzaju i ilości zawartych w nich domieszek, które w dużym stopniu mogą wpływać na zróżnicowanie ich właściwości. Przy definiowaniu poszczególnych odmian soli największe znaczenie mają takie cechy jak: wielkość i sposób rozmieszczenia kryształów, wtrącenia innych minerałów (np. anhydrytu), stopień zailenia, obecność struktur sedymentacyjnych (np. laminacji), stopień deformacji, barwa, a także szereg innych czynników. W niniejszej pracy zaprezentowane zostały specjalistyczne metody badawcze wraz z uzyskanymi wynikami: rentgenowska tomografia komputerowa (CT), pomiar porowatości metodą piknometryczną, magnetyczny rezonans jądrowy (NMR), analiza składu mineralnego metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz analiza składu chemicznego metodą fluorescencji rentgenowskiej (XRF).

Materiał badawczy i jego przygotowanie

Do przeprowadzenia badań zastosowano materiał w postaci rdzeni wiertniczych, pochodzący z dwóch różniących się formacji solonośnych: mioceńskiej i cechsztyńskiej. Analizowane utwory mioceńskie, cechowały się obecnością jasnoszarych, zwięzłych mułowców z dosyć grubymi (tj. o szerokości ok. 1 cm) żyłami anhydrytu oraz z cienkimi warstewkami soli drobnokrystalicznej. Badane sole cechsztyńskie cechowały się drobnymi kryształami oraz obecnością regularnych lamin białego anhydrytu. Miąższość warstewek soli wynosi 7-11 mm, a lamin anhydrytowych ok. 1 mm. Co ciekawe, w bliskim sąsiedztwie lamin anhydrytowych kryształki soli są mniejsze (poniżej 0,5 mm) i ciemniejsze, a w środkowej części warstewki solnej kryształy są wyraźnie większe, do 1 mm. W próbce dostrzegalne są również pojedyncze gruzły anhydrytu o średnicy poniżej 1 mm.

Przy wyborze próbek do przeprowadzenia badań starano się zwrócić uwagę na różnorodność budowy geologicznej, układ warstw oraz zmiany litologii. W wyznaczonych punktach rdzeni odwiercono mniejsze rdzeniki o średnicy 1 cala oraz pobrano próbki w postaci okruchów na badań składu mineralnego i chemicznego. Na **Ryc. 1** zaprezentowano obrazy przykładowego odcinka rdzenia z formacji solnych o znacznym udziale anhydrytu oraz minerałów ilastych, kolejno przedstawiono zdjęcie rdzenia, jego obraz z tomografii komputerowej oraz obraz rdzenika po odwierceniu.



Ryc.1. Przykład soli mioceńskiej (próbka 1M): a – fotografia, b – obraz CT, c – obraz CT wyciętego rdzenika

Fig.1. Example of Miocene salt (sample 1M): a - photo, b - CT image, c - CT image of the plug

Wyniki badań wraz z opisem metod badawczych

Do przeprowadzenia pomiarów tomografii komputerowej (CT) wykorzystano tomografi rentgenowski RXCT firmy Geotek, zoptymalizowany do badania skał. Rentgenowska tomografia komputerowa jest nieniszczącą metodą pozwalającą na wizualizację wewnętrznej struktury badanych obiektów. W geologii tego typu badania stosowane są już od roku 1974 (Dohnalik i Kaczmarczyk, 2019). Urządzenie to pozawala na badanie całych rdzeni wiertniczych o średnicy do 15 cm oraz długości do 150 cm. Rozdzielczość otrzymywanych obrazów wynosi od 26 do 300 μ m, stąd też możliwe jest stosowanie urządzenia do wykonywania pomiarów na małych próbkach. Do przedstawienia wyników w postaci przekrojów 2D przez próbkę wykorzystuje się program Imagej (Fiji), natomiast do obrazowania 3D wewnętrznej struktury porowej oraz szkieletu skalnego stosowany jest program Avizo 3DPro. Badania CT przeprowadzono na pięciu próbkach (trzech próbkach soli mioceńskich i dwóch próbkach soli cechsztyńskich). Próbki soli mioceńskich (**Ryc.2**.) cechowały się porowatościami określonymi metodą CT na poziomie: 1M = 3,2 %, 2M = 1,83 % oraz 3M = 0,96 %. Próbki soli cechsztyńskich charakteryzowały się niższymi porowatościami na poziomie: 1C = 0,57% i 2C = 0,08 %. Wyniki uzyskano przy rozdzielczości 29 μ m.



Ryc.2. Wyniki obrazowania próbek soli mioceńskich: 1M, 2M i 3M. *Fig.2. Miocene salt samples imaging results: 1M, 2M and 3M.*

Standardowe badania porowatości wykonano na podstawie pomiarów objętości i gęstości objętościowej z zastosowaniem metody Archimedesa (zanurzenie w rtęci) oraz oszacowania gęstości szkieletowej przy wykorzystaniu piknometru helowego AccuPyc II 1340. Niemniej jednak te wyniki rozszerzono o pomiary z zastosowaniem magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), co pozwoliło na uzyskanie informacji o przestrzeni porowej zajętej przez solankę z inkluzji i określenie porowatości całkowitej próbki w stanie "native". Do przeprowadzenia badań wytypowano trzy próbki skał mioceńskich. Ich porowatości całkowite wynosiły: 4M = 1,91%, 5M = 2,66% i 6M = 2,53%, z czego część porowatości dotyczyła solanki zamkniętej w inkluzjach, która oscylowała w granicach 0,5 %. Wyniki przedstawiono w **Tab 1**.

Tab. 1. Wyniki pomiarów gęstości i porowatości helowej oraz NMR

Lp.	Nr próbki	Gęstość obj. (g/cm³)	Gęstość szkiel. (g/cm³)	Kp _{HEL} [%]	Kp _{nmr} [%]	Kpc [%]
1	4M	2,131	2,161	1,39	0,52	1,91
2	5M	2,116	2,164	2,22	0,44	2,66
3	6M	2,118	2,164	2,13	0,40	2,53

Tab.1. Results of density, porosity and NMR measurements

Ilościowy skład mineralny (XRD) określono metodą Rietvelda przy pomocy programu komputerowego SIROQUANT. Pomiary ilościowe wykonane zostały na aparacie X'Pert Pro firmy Panalytical wyposażonym w nowoczesny licznik paskowy X'Celerator. Z uwagi na niską twardość soli oraz jej rozpuszczalność opracowano nową preparatykę. W procedurze zmniejszono czas mielenia próbek oraz znacznie zmniejszono liczbę obrotów młynka planetarnego, wstępnie zmieloną próbkę domielono na mokro w mikromłynku i pozostawiono do wyschnięcia. Badania przeprowadzono dla trzech próbek soli mioceńskich i trzech próbek soli cechsztyńskich. Wyniki zestawiono w **Tab. 2**.

Tab.2.	Wyniki	pomiarów	składu	minera	lnego XRD.
--------	--------	----------	--------	--------	------------

	pr	Q	D	Α	Gy	Bs	Ha	m+l	Suma
	pi.	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
ue	1M	2.3		27	4.3	6.8	59.6		100.0
ioc.	XM	5.4	4.6	11.7	0.9		75.6	1.8	100.0
ع	2M	0.9	2.3	45.4			51.4		100.0
zt.	AC	0.8		99.2			0.0		100.0
chs	1C	0.6	2	15.6			81.8		100.0
e e	BC		2.1	13.2			84.7		100.0

Tab.2. XRD mineral composition measurement results.

Objaśnienia: Q - kwarc, 33-1161; D - dolomit, 36-426; A - anhydryt, 37-1496; Gy-gips, 33-311; Bs-bassanit, 33-310; Ha-halit, 5-628; m+I – mika illit

Pomiary składu chemicznego soli wykonano z zastosowaniem przenośnego spektrometru Tracer 5g firmy Bruker (Skupio, 2014, Bruker, 2019). Aparat ten jest standardowo wykorzystywany do określania składu chemicznego skał, jak również interpretacji litologicznej i korelacji chemostratygraficznej na podstawie wybranych pierwiastków (Rowe i in., 2012). Zakres pomiarowy urządzenia pozwala na detekcję maksymalnie 49 pierwiastków, od sodu do uranu (Skupio, 2021). Badania składu chemicznego przeprowadzono na tych samych próbkach, na których wykonano analizy składu mineralnego XRD. Zmielone próbki umieszczono w prasie hydraulicznej i wykonano pastylki w celu uzyskania jednorodnych próbek o podobnej gęstości. Pomiary przeprowadzono w atmosferze helu dla uzyskania informacji na temat zawartości sodu. Wyniki pomiarów składu chemicznego dla pierwiastków głównych zestawiono w **Tab. 3**.

Tab. 3. Wyniki pomiarów składu chemicznego XRF – pierwiastki główne (% wagowy)

	pr.	SiO2	CaO	Na2O	MgO	AI2O3	K2O	Fe2O3	S	Cl	P2O5	TiO2	V2O5
ne	1M	4.38	7.99	25.55	0.03	1.27	0.13	0.27	7.84	37.59	0.10	0.03	0.22
ioce	XM	13.89	2.83	30.60	0.63	3.99	0.34	0.71	2.51	42.70	0.07	0.09	0.06
Е	2M	2.10	12.17	22.77	0.15	0.60	0.08	0.21	10.95	33.50	0.13	0.01	0.30
εzt.	AC		40.49	0.03			0.02	0.01	22.63	0.16	0.25		
chs	1C	5.66	4.39	28.22	0.21	2.41	0.13	0.07	4.90	45.61	0.08	0.02	0.15
ce	BC	2.23	3.68	36.88		0.83	0.05	0.03	4.15	49.52	0.08	0.01	0.14

Tab. 3. Results of the chemical composition of XRF - main elements (weight %)

Podsumowanie

W niniejszej pracy przedstawiono wybrane nowoczesne metody badania skał, wraz z ich dostosowaniem do analizy utworów solnych, które ze względu na swój charakter wymagają specyficznego podejścia. Tomografia komputerowa pozwoliła na zobrazowanie wewnętrznej struktury pozyskanych rdzeni oraz na wykonanie analizy przestrzeni porowej na odwierconych próbkach. Interpretacja obrazów СТ umożliwiła również wyznaczenie przebiegu szczelin/spękań oraz identyfikację domieszek anhydrytu i minerałów ilastych wewnątrz próbek. Pomiary porowatości z zastosowaniem metody NMR stanowiły również źródło informacji o solance występującej w inkluzjach. Ilościowe badania składu chemicznego i mineralnego umożliwiły określenie domieszek minerałów występujących w warstwach solnych, w tym wskazanie próbek, w których dominowały anhydryty. Z uwagi na rozprężanie i pękanie soli po wydobyciu na powierzchnię, należy mieć na uwadze iż wartości porowatości mogą być znacznie zawyżone. W związku z tym najbardziej optymalne jest wykonywanie całego zestawu badań laboratoryjnych na "świeżym" materiale.

Introduction

The subject of the work is dedicated to the use of modern research methods in the analysis of salt formations. These formations can occur in a broad spectrum of varieties, depending on the type and amount of admixtures contained in them, which to a large extent, can affect the diversification of their properties. When defining individual types of salt, the essential features are size and arrangement of crystals, inclusions of other minerals (e.g., anhydrite), content of clay minerals, presence of sedimentary structures (e.g., lamination), degree of deformation, color, as well as several other factors. This paper presents specialized research methods along with the obtained results: X-ray computed tomography (CT), porosity measurement by pycnometer, nuclear magnetic resonance (NMR), analysis of the mineral composition by X-ray diffraction (XRD), and analysis of the chemical composition by X-ray fluorescence (XRF)

Material and its preparation

The material in the form of drill cores from two different salt-bearing formations: Miocene and Zechstein, was used for the study. The analyzed Miocene deposits were characterized by the presence of light grey, dense mudstones with quite thick (about 1 cm wide) anhydrite veins and thin layers of fine-crystalline salt. The studied Zechstein

salts were characterized by fine crystals and the presence of regular laminae of white anhydrite. The thickness of the salt layers is 7-11 mm, and that of the anhydrite laminae is about 1 mm. What is interesting, in the close vicinity of the anhydrite laminae, the salt crystals are smaller (less than 0.5 mm) and darker, and in the middle part of the salt layer, the crystals are more significant, up to 1 mm. Single anhydrite nodules with a diameter of less than 1 mm are also visible in the sample.

When selecting samples for testing, attention was paid to the diversity of the geological structure, the arrangement of layers, and changes in lithology. 1-inch diameter core-plugs were drilled at chosen points of the core and smaller fragments were taken for mineral and chemical analysis. **Fig. 1** presents salt core section images with a significant share of anhydrite and clay minerals, followed by a photo of the core and computed tomography images.

Methods and results

The computed tomography (CT) measurements were performed using a Geotek RXCT X-ray tomograph optimized for rock examination. X-ray computed tomography is a non-destructive method that allows visualization of the internal structure of the objects. In geology, this type of research has been used since 1974 (Dohnalik and Kaczmarczyk, 2019). This device allows testing entire drill cores with a diameter of up to 15 cm and a length of up to 150 cm. The resolution of the obtained images is from 26 to 300 µm; therefore, it is possible to use the device to perform measurements on small samples. Imagej (Fiji) software is used to present the results in the form of 2D cross-sections through the sample, while Avizo 3DPro software is used for 3D imaging of the internal pore structure and rock matrix. CT measurements were performed on five samples (three samples of Miocene salts and two samples of Zechstein salts). The samples of Miocene salts (**Fig.2**) were characterized by porosities determined by the CT method at the following levels: 1M = 3.2%, 2M = 1.83% and 3M = 0.96%. Zechstein salt samples were obtained if 1C = 0.57% and 2C = 0.08%. The results were obtained at a resolution of 29 µm.

Standard porosity tests were performed based on bulk volume and bulk density measurements using the Archimedes method (mercury immersion) and grain density estimation using the AccuPyc II 1340 helium pycnometer. However, these results were extended to measurements using nuclear magnetic resonance (NMR), which allowed obtaining information about the pore space occupied by brine from inclusions and determining the total porosity of the sample in the native state. Three samples of Miocene rocks were selected for the study. Their total porosities were: 4M = 1.91%, 5M = 2.66% and 6M = 2.53%. A part of porosity that oscillated around 0.5% were connected to the brine enclosed in inclusions. The results are presented in **Tab. 1**.

The quantitative mineral composition (XRD) was determined by the Rietveld method using the SIROQUANT software. Quantitative measurements were made on the X'Pert Pro by Panalytical, equipped with the modern X'Celerator bar counter. Due to the low hardness of the salt and its solubility, a new preparation method was developed. In the procedure, the time of grinding the samples and mill speed were significantly reduced. The pre-ground sample was wet-milled in a micro-mill and left to dry. The tests were carried out for three samples of Miocene salts and three samples of Zechstein salts. The results are summarized in **Tab. 2**.

Measurements of the chemical composition of salts were made using a portable Bruker Tracer 5g spectrometer (Skupio, 2014, Bruker, 2019). This apparatus is typically used to determine the chemical composition of rocks, as well as lithological interpretation and chemostratigraphic correlation based on selected elements (Rowe et al., 2012). The range of the device allows the detection of up to 49 elements, from sodium to uranium (Skupio, 2021). Chemical composition tests were carried out on the same samples on which XRD mineral composition analyzes were performed. The samples were placed in a hydraulic press to make pellets to obtain homogeneous samples of similar density. Measurements were made in a helium atmosphere to acquire information on the sodium content. The results of chemical composition measurements for the main elements are summarized in **Tab. 3**.

Summary

This paper presents selected modern methods of rock testing, along with their adaptation to the analysis of salt formations, which, due to their nature, require a specific approach. Computed tomography made it possible to visualize the obtained cores' internal structure and to analyze the pore space on the drilled samples. Interpretation of CT images also enabled the determination of the course of fractures/cracks and the identification of admixtures of anhydrite and clay minerals inside the samples. Porosity measurements using the NMR method were also a source of information about the brine present in the inclusions. Quantitative studies of the chemical and mineral composition made it possible to determine the admixtures of minerals present in the salt layers, including the identification of samples in which anhydrite was dominant. Due to the expansion and cracking of the salt after extraction to the surface, it is essential to remember that the porosity values may be significantly overestimated. Therefore, it is most optimal to perform the entire set of laboratory tests on "fresh" material.

Referat będzie opublikowany w formie artykułu w Przeglądzie Solnym 2024

Full text will be published in Salt Review 2024

LITERATURA/*REFERENCES:*

- www.bruker.com, dostęp: styczeń 2013 i wrzesień 2019
- ROWE H., HUGHES N., ROBINSON K., 2012. The quantification and application of handheld energy-dispersive x-ray fluorescence (ED-XRF) in mudrock chemostratigraphy and geochemistry. Chemical Geology 324-325 pp. 122-131.
- SKUPIO R. 2021. Określanie składu chemicznego i mineralnego skał z wykorzystaniem przenośnego spektrometru XRF pracującego w atmosferze helu. Nafta-Gaz, 4, 227-234.
- SKUPIO R. 2014. Wykorzystanie przenośnego spektrometru XRF do pomiarów składu chemicznego skał. Nafta-Gaz, 11, 771-777.
- DOHNALIK M., KACZMARCZYK J., 2019 Pomiary dwuenergetycznej tomografii (Dual Energy CT) w celu badania skał. Nafta–Gaz, 2: 83-88; DOI:10.18668/NG.2019.02.03.

SKŁAD CHEMICZNY SOLI SPOŻYWCZYCH — SOLE KŁODAWSKIE NA TLE TAK ZWANYCH SOLI MORSKICH

CHEMICAL COMPOSITION OF COMMERCIAL TABLE SALTS - ROCK SALT FROM KLODAWA IN COMPARISON WITH SO-CALLED SEA SALTS

Joanna JAWORSKA¹, Przemysław NIEDZIELSKI²

¹Instytut Geologii UAM, e-mail: <u>veronika@amu.edu.pl</u>,

²Wydział Chemii UAM, e-mail: <u>przemysław.niedzielski@amu.edu.pl</u>

Przebadano skład chemiczny 6 soli spożywczych: (1) jednej soli pochodzenia kopalnego, reprezentowanej przez białą sól kamienną z Kłodawy) oraz (2) pięciu soli pozyskiwanych współcześnie (tzw. soli morskich), reprezentowanych przez sole morskie z Francji, Portugalii, Włoch i Izraela oraz jedną sól nie-morską z Peru. W badaniach soli porównano zawartość 15 pierwiastków chemicznych — 4 makroelementów: Ca, Mg, K, S oraz 11 mikroelementów: Si, P, Zn, Cd, Pb, Ni, Fe, Cr, Cu, Al., Mn.

Słowa kluczowe: sól spożywcza, sól morska, sól kamienna, analiza chemiczna, makroi mikroelementy

The chemical composition of 6 brands of commercial table salt was examined: (1) ancient salt, represented by white rock salt from Kłodawa, and (2) modern salt, represented by so-called sea salts from France, Portugal, Italy, and Israel, as well as one non-sea salt from Peru. When testing the salts, a comparison was made of the content of 15 chemical elements: 4 macroelements (Ca, Mg, K, and S) and 11 microelements (Si, P, Zn, Cd, Pb, Ni, Fe, Cr, Cu, Al, and Mn).

Key words: commercial table salt, sea salt, rock salt, chemical analysis, macro- and microelements

Referat opublikowany w formie artykułu w Przeglądzie Solnym 2023 *Full text published in Salt Review* 2023

SKŁAD CHEMICZNY KŁODAWSKICH SOLI KAMIENNYCH — PORÓWNANIE SKŁADU SOLI SPOŻYWCZEJ Z PRÓBKAMI SOLI POBRANYMI ZE ZŁOŻA

CHEMICAL COMPOSITION OF KLODAWA ROCK SALTS — A COMPARISON OF THE COMPOSITION OF TABLE SALT WITH SALT SAMPLES FROM THE DEPOSIT

Joanna JAWORSKA¹, Przemysław NIEDZIELSKI², Wacław STASZCZAK³

¹Instytut Geologii UAM, e-mail: <u>veronika@amu.edu.pl</u>

²Wydział Chemii UAM, e-mail: <u>przemysław.niedzielski@amu.edu.pl</u>

³Kopalnia Soli Kłodawa SA, e-mail: <u>wstaszczak@sol-klodawa.com.pl</u>

Przebadano skład chemiczny soli kamiennych pochodzących z Kopalni Soli "Kłodawa" S.A.: (1) jednej soli spożywczej białej zakupionej w sklepie oraz (2) pięciu próbek soli pochodzących bezpośrednio ze złoża. W badaniach soli porównano zawartość 15 pierwiastków chemicznych — 4 makroelementów: Ca, Mg, K, S oraz 11 mikroelementów: Si, P, Zn, Cd, Pb, Ni, Fe, Cr, Cu, Al, Mn. Dodatkowo uzyskane wyniki analiz chemicznych soli kamiennych porównano z dostępnymi w literaturze badaniami geochemicznymi: soli kamiennych PZ2 z Kłodawy i Mogilna oraz z soli spożywczych himalajskich (białych) i soli morskich z Francji.

Słowa kluczowe: sól kamienna, Kłodawa, makro- i mikroelementy, analiza porównawcza.

The chemical composition of rock salts from the Kłodawa Salt Mine was analyzed: (1) one white table salt bought in a store and (2) five salt samples coming directly from the deposit. The test of the salt compared the content of 15 chemical elements - 4 macroelements: Ca, Mg, K, and S, and 11 microelements: Si, P, Zn, Cd, Pb, Ni, Fe, Cr, Cu, Al, and Mn. In addition, the results obtained from the chemical analysis of rock salts have been compared with the geochemical studies available in the literature: PZ2 rock salt from Kłodawa and Mogilno, as well as white Himalayan edible salt and sea salt from France."

Key words: rock salt, Kłodawa, macro- and microelements, comparative analysis.

Referat opublikowany w formie artykułu w Przeglądzie Solnym 2023 *Full text published in Salt Review* 2023

OBSZAR PRZEDSUDECKI ZAGŁĘBIEM POTASOWYM W POLSCE

Fore-Sudetic area as the potash district in Poland

Grzegorz CZAPOWSKI¹, Marta HODBOD¹

¹Państwowy Instytut Geologiczny-Państwowy Instytut Badawczy, Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; e-mail: <u>grzegorz.czapowski@pgi.gov.pl</u>, <u>marta.hodbod@pgi.gov.pl</u>

Osady potasonośne, zbudowane głównie z chlorkowych mineralów potasu i magnezu jak sylwin i karnalit, wyróżniane są w randze formacji w profilach evaporatowych trzech cyklotemów cechsztynu (górny perm) na obszarze Polski. Największy obszar zajmują utwory formacji starszej soli potasowej (K2, cyklotem Stassfurt [PZ2]) i młodszej soli potasowej (K3, cyklotem Leine [PZ3]), zaś osady formacji najstarszej soli potasowej (K1, cyklotem Werra [PZ1]) stwierdzono tylko lokalnie na obszarze północnej Polski. Pokłady soli K2 i K3, o miąższości >2 m, występujące na głębokości do 2 km na obszarze przedsudeckim uznano za najbardziej perspektywiczne zasobowo i przydatne do przyszłej eksploatacji metodą ługowania podziemnego. Skały starszej soli potasowej (K2) tworzą zasoby przewidywane 7 obszarów perspektywicznych (wyznaczone 98 otworami wiertniczymi) o sumarycznej wielkości 3,2 mld Mg i łącznej powierzchni 454 km². Z kolei utwory młodszej soli potasowej (K3) tworzą zasoby przewidywane 6 obszarów perspektywicznych (wyznaczonych na podstawie 23 otworów wiertniczych) wielkości 288,8 mln Mg i o sumarycznej powierzchni >60 km². Tym samym obszar przedsudecki charakteryzuje wysoki potencjał zasobowy soli potasowych, na który składa się 13 obszarów perspektywicznych o zasobach przewidywanych oszacowanych na 3,53 mld Mg kopaliny i łącznej powierzchni niemal 514 km². Wstępne szacunki możliwej do pozyskania ilości K₂O w tych zasobach (przyjmując niską średnią zawartość K₂O wynoszącą 1%) wskazują na 35,32 mln Mg.

Słowa kluczowe: sole potasowo-magnezowe, potencjalne zasoby, perm, obszar przedsudecki, Polska

The potash-bearing deposits, composed mainly of chloride K-Mg minerals such as sylvine and carnallite, are distinguished as formations in successions of three cyclothems of the Zechstein (Upper Permian) evaporates in Poland. The most extended are the Older Potash (K2, Stassfurt [PZ2] cyclothem) and the Younger Potash (K3, Leine [PZ3] cyclothem) Formations and the deposits of the Oldest Potash (K1, Werra [PZ1] cyclothem) Formation were documented only locally in the northern Poland. The seams of K2 and K3 deposits, over 2 m thick and occurred at the depth to 2 km in the Fore-Sudetic area, are considered as the most prospective resources for future mining (recommended a relatively cheap exploitation by underground leaching). The Older Potash (K2) deposits compose the predicted reserves of 7 prospective areas (defined by 98 wells) with total volume estimated for 3.2 bln Mg and total area of 454 km². The Younger Potash (K3) rocks constitute 6 areas (contoured by 23 wells) with the predicted reserves of 288.8 mln Mg and the total area over 60 km². So, the Fore-Sudetic area has a quite high resource potential of potash salts, offering 13 prospective areas with the total predicted reserves of 3.53 bln Mg and their total surface up to 514 km². Preliminary calculation of possible K₂O amount in these reserves (assuming a low average K₂O content at 1%) suggests 35.32 mln Mg of potassium oxide.

Key words: potash salts, potential reserves, Permian, Fore-Sudetic area, Poland

Referat opublikowany w formie artykułu w Przeglądzie Solnym 2023

Full text published in Salt Review 2023

Geologia złoża soli kamiennej Tereblyan i perspektywy jego rozwoju (Zakarpacie, Ukraina)

GEOLOGY OF TEREBLYAN ROCK SALT DEPOSIT AND PROSPECTS OF ITS MANAGEMENT (BACK-CARPATHIANS, UKRAINE)

Andrij POBEREZHSKYY¹, Oksana STUPKA¹, Ihor MYKHAILOVSKYI¹

¹Instytut Geologii i Geochemi paliw kopalnych NAN Ukrainy, ul. Nakova, 3a, Lviv, Ukraina,79060 e-mail: <u>andrij.poberezhskyy@gmail.com</u>, <u>stupkaoksana@gmail.com</u>, <u>igormykhailovskyi@ukr.net</u>

Pierwsze dane o znalezieniu soli na terenie złoża Tereblyan pochodzą z końca XVIII - początku XIX wieku, kiedy wydobywano sól w płytkich kopalniach i studniach. Złoże soli kamiennej Tereblyan zostało po raz pierwszy zbadane w 1955 roku. Znajduje się na wschodnich obrzeżach wsi Tereblya, powiat Tyaczowski, obwód Zakarpacki. Jego powierzchnia wynosi 75,9 ha. Złoże było eksplorowane jako baza surowcowa do produkcji sody i miało być zagospodarowane metodą podziemnego ługowania. Złoże zlokalizowane jest w obrębie obniżenia Sołotwińskiego we wschodniej części obniżenia Zakarpackiego. Budowa geologiczna złoża obejmuje utwory środkowego miocenu (badeńskie), na które nałożone są utwory czwartorzędowe (**Ryc. 1**).

The Tereblyan salt deposit, located in the salt Terebla salt dome in the Back-Carpathian Trough, is known from XVII century and was exploited until beginning of XIC century in shallow shafts and wells. In 1995 it was documented as the mineral deposit planned for future leaching for soda production. The Middle Miocene deposits, composed of rock salts, clayey salts, salty clay, clays and salt-clay breccias, build the recognized top part of the dome salt body (to 700 m depth). The salts, being the industrial part of the deposit, belongs to the II-nd usage category (average content: NaCl – 88.75 %, Ca – 0.328%, Mg – 0.022%, SO4 – 0.706%, K – 0.014%, insolubles – 10.36%) but they are classified as a consumption salt because of high insoluble admixture. The estimated reserves of the priority deposits area (0.031 km²) are 15 535 thousands Mg but the potential exploiting reserves were calculated for 6 214 thousands Mg (40%).



Ryc. 1. Mapa geologiczna depresjii Sołotwyno Obniżenia Zakarpackiego, gdzie znajduje się złoże soli kamiennej Tereblyan (skala 1:200 000) [1]. Objaśnienia: 1 - formacja baskhewska: iły, warstwy argilitu, piaskowce, zlepieńce (90-300 m), 2 - formacja tereswińska: mikowe iły, warstwy piaskowców, zlepieńców, tufy o kwaśnym składzie, soczewki węglowe (510-900 m), 3 - formacja sołotwyńska: argility wapienne, mułowce, piaskowce, soczewki tufów (180-800 m), 4 - formacja tereblińska: argility, mułowce, sól kamienna, gips, anhydryty, piaskowce (100-1000 m), 5 - formacja nowoselycka: tufy dacytów, ryodacytów, warstwy argilitów, margli, piaskowców tufowych (100-500 m) 6 - formacja tereszulska: zlepieńce i brekcje z warstwami argilitów, mułowców i piaskowców, 7 - formacja wulchiwczycka: piaskowce, zlepieńce, flisz cienki (300-400 m), 8 - formacje tisalska i puchiwska: margle z przekładkami wapieni, argilitów i piaskowców oraz drobnymi przewarstwienia rytmicznego fliszu (do 400 m), 9 i 10 - formacje pereczyńska, pryborżawska i swalawska: wapienie białe, szare, różowe, masywne z krzemiennymi soczewkami, warstwy margli (do 250 m), 11- struktury solne w Zakarpaciu: 1 – sołotwińska, 2 – tereswińska, 3 – krugla, 4 – tereblańska, 5 i 6 – ołeksandrowska, 7 – daniliwska, 8 – baranowska, 9 – wodycka, 10 – baszkiewska, 11 – solana, 12 – niżonowoselitska, 13 – górnonowoselitska, 14 – wulcziwiecka.

Fig. 1. Geological map of Solotwyno depression within the Back-Carpathian Trough with position of Tereblyan rock salt deposit (scale 1:200 000) [1]. Captions: 1 - Bashkevo formation: clays, argilites, sandstones, conglomertaes (90-300 m), 2 - Teresvin formation: mica clays, sandstones, conglomerates, acidic tuffs, lignite lenses (510-900 m), 3 - Solotvino formation: carbonate argilites, siltstones, sandstosnes, tuff lenses (180-800 m), 4 - Tereblin formaction: argilites, siltstones, rock salt, gypsum, anhydrites, sandstones (100-1000 m), 5 - Novoselyck formation: dacitic and ryodacitic tuffs, beds of argilites, marls and tuffitic sandstones, (100-500 m) 6 - Tereshul formation: conglomerates and breccias with beds of argilites, siltstones and sandstones, 7 - Vulchyvchik formation: sandstones, conglomerates, thin flysh (300-400 m), 8 - Tisal and Putchiv formations: marls with interbeds of carbonates, argilites and sandstones and of thin interlayers of rthythmic flysh (up 400 m), 9 and 10 - Pertchyn, Pryboshav and Svalav formations: white, grey and pink massive carbonates with chert lenses, marl beds (up 250 m), 11- salt structures of Beck-Carpathian area: 1 - Solotvyno, 2 - Teresvin, 3 - Krugla, 4 - Tereblin, 5 and

6 – Ołeksandrov,7 – Danylivsk, 8 – Baranov, 9 – Wodyck, 10 – Baskhev, 11 – Solana, 12 – Nyzhnyonovoselytsk, 13 – Verkhnyonovoselytsk, 14 – Wulchiweck.

BUDOWA GEOLOGICZNA

Wysad solny Tereblyan ma w planie kształt podkowy, wypukłą stroną skierowaną na północ. Wychodnie złoża soli można prześledzić w północno-zachodniej i północno-wschodniej części "podkowy". Wymiary wychodni solnych to 440 x 200 m i 330 x 90 m.

Dane geofizyczne wskazują na położenie stropu złoża soli kamiennej Tereblyan w północnej części wysadu na głębokości 500 m, a w części południowej prześledzono jego położenie tylko do głębokości 250 m; słabo zbadane są wschodnie i zachodnie części wysadu. Z danych z głębokich poszukiwawczych odwiertów naftowych i gazowych wynika, że strop złoża soli na głębokościach 500-700 m jest stromo nachylony.

Na strukturę wewnętrzną wysadu (dane z otworów poszukiwawczych) składają serie soli kamiennej przewarstwione iłami międzysolnymi typu glinki argilitowej oraz brekcjami ilasto-solnymi.

Sól kamienna złoża jest masywna, ziarnista, szara i ciemnoszara. Wielkość kryształów halitu waha się od 5 do 15 mm. Obok soli masywnej występuje sól słabozwięzła. Stwierdzono także obecność soli włóknistej w spękaniach warstw i w obrębie zasolonych iłów. Sól charakteryzuje się znacznym stopniem zanieczyszczenia materiałem ilastym, co przejawia się obecnością drobnych rozproszonych cząstek w kryształach halitu oraz w formie różnej wielkości inkluzji. Miąższość warstw soli kamiennej waha się od kilku metrów do 150 m. Sól "czysta" (bez zaileń) jest stosunkowo rzadka, grubość jej warstw to kilka cm do 5 m.

CHARAKTERYSTYKA KOPALINY I ZASOBY

Ze względu na ilość domieszek w obrębie złoża Tereblyan wyróżnia się następujące rodzaje soli kamiennej:

- sól czysta, półprzezroczysta lub śnieżnobiała, jej rozprzestrzenienie w złożu jest słabo poznane, ma formę warstw o miąższości od kilkudziesięciu centymetrów do 5 m, występujących wśród zanieczyszczonej soli. Zawartość NaCl w takiej soli wynosi co najmniej 98%.
- sól szara lub ciemnoszara, nierównomiernie zanieczyszczona materiałem ilastym w postaci drobnych skupień i rzadziej - małych wtrąceń o wielkości do 5-10 mmrozproszonych w masie soli. Oprócz ilu sól zawiera drobne wtrącenia szaro-białego anhydrytu o wielkości od kilku milimetrów do 10-15 mm. Liczba wtrąceń anhydrytu w soli zwykle wzrasta wraz ze wzrostem udziału ilu. Ten rodzaj soli dominuje w pokładzie złożowym, miąższość jej warstw waha się od 1-2 m do 180 m. Zawartość NaCl waha się od 80% do 98%.
- brekcje ilasto-solne składają się z kanciastych lub zaokrąglonych klastów ciemnoszarych iłów argilitowych spojonych ziarnistą, rzadko włóknistą solą. Występują w nich szarobiałe inkluzje anhydrytu. Zawartość NaCl w brekcji waha się od 55% do 90%.

Brekcja występuje w postaci soczewek i warstw o miąższości od kilkudziesięciu centymetrów do 120 m. W brekcji zwykle dominuje sól. Wyróżnia się brekcje zwięzłe i luźne. Brekcje w ogólnej objętości pokładu złożowego stanowią około 20%, dla nich, podobnie jak dla zanieczyszczonej soli, charakterystyczna jest obecność wtrąceń szarobiałego anhydrytu.

Oprócz skał solnych ciało solne złoża obejmuje soczewki i warstwy ciemnoszarych iłów podobnych do argillitu, grubości od 0,5 m do 60 m. Skały ilaste stanowią około 15% całkowitej objętości złoża soli.

W obrębie złoża stopień zanieczyszczenia solą cząstkami ilów i warstwami ilów międzysolnych jest bardzo zróżnicowany. Warstwy soli, brekcji ilasto-solnych i ilów argilitopodobnych występują przemiennie. Ogólnie warstwy ilaste stanowią 15,5% objętości złoża solnego. Najczystsze sole znajdują się w północno-zachodniej części obszaru podpowierzchniowego złoża.

Opisany rodzaj skał, budujących złoże, można wiązać z ich powstawaniem w lagunach solnych w warunkach klimatu gorącego, z nierównomiernym rozmieszczeniem materiału terygenicznego, co doprowadziło do nagromadzenia się przewarstwień osadów chlorkowych z domieszką ilu i ilastych. Powstawanie brekcji ilasto-solnych, zawierających duże kanciaste klasty iłu można wytłumaczyć jedynie czynnikami, a mianowicie kruszeniem i mieszaniem z solą warstw iłów śródsolnych w podczas wypiętrzania się wysadu solnego.

Powstawanie włóknistej soli jest wynikiem jej wtórnej krystalizacji z roztworów, które wypełniły puste przestrzenie szczelin.

Srednia zawartość składników w osadach (NaCl – główny składnik soli kamiennej, szkodliwych zanieczyszczeń – Ca, Mg, SO₄, K, a także zawartości pozostałości nierozpuszczalnych, które są bardzo ważnym wskaźnikiem przy przetwarzaniu kopaliny na sól kuchenną) jest następująca: NaCl – 88,75 %; Ca – 0,328%; Mg – 0,022%; SO₄ – 0,706%; K – 0,014%; nierozpuszczalna pozostałość – 10,36%.

Według wszystkich wskaźników fizykochemicznych kopalina ze złoża Tereblyan należy do soli do przetwórstwa przemysłowego drugiego gatunku i nadaje do wykorzystywania w różnych gałęziach przemysłu: metalurgicznym, naftowo-gazowym, energetycznym, chemicznym, celulozowo-papierniczym, włókienniczym itp.

Sól kamienna ze złoża Tereblyan nie nadaje się do produkcji soli kuchennej ze względu na dużą zawartość pozostałości nierozpuszczalnych. W tym celu konieczne jest wzbogacanie kopaliny w celu uzyskania kategorii soli jadalnej.

Szacunkowe zasoby obszaru priorytetowego złoża (3,1 ha) wynoszą 15 535 tys. t. Uwzględniając straty projektowe i eksploatacyjne, rezerwy wydobywcze tego obszaru oceniono na 6 214 tys. t (40%).

Referat będzie opublikowany w formie artykułu w Przeglądzie Solnym 2024

Full text will be published in Salt Review 2024

LITERATURA/*REFERENCES:*

 Państwowa mapa geologiczna Ukrainy. Skala 1:200 000. Seria Karpacka. Rachowska grupa arkuszy. (2009). M-34 XXXVI (Chust), L-34-VI (Baya Mare), M-35-XXX (Nadvirna), L-35-I (Vicheu-de-Sous), Kijów.

NAJWCZEŚNIEJSZE OPISY KOPALNI SOLI W WIELICZCE AUTORSTWA KONRADA Celtisa, Georga von Logau i Wawrzyńca Korwina

EARLIEST DESCRIPTIONS OF WIELICZKA SALT MINE BY KONRAD CELTIS, GEORG VON LOGAU AND WAWRZYNIEC KORWIN

Piotr KRZYWIEC¹, Aleksandra ARNDT², Krzysztof BUKOWSKI³, Jerzy PRZYBYŁO⁴, Rafał ZADAK⁵

¹Instytut Nauk Geologicznych Polskiej Akademii Nauk e-mail: <u>piotr.krzywiec@twarda.pan.pl</u>

²Instytut Filologii Klasycznej Uniwersytet Adama Mickiewicza w Poznaniu e-mail: <u>a arndt@amu.edu.pl</u>

³Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska Akademia Górniczo-Hutnicza im Stanisława Staszica w Krakowie e-mail: <u>buk@agh.edu.pl</u>

> ⁴Kopalnia Soli Wieliczka (emeryt) e-mail: <u>grapher@op.pl</u>

⁵Muzeum Żup Krakowskich e-mail: <u>r.zadak@muzeum.wieliczka.pl</u>

Kopalnie w Wieliczce i Bochni bez wątpienia należą do jednych z najlepiej znanych na świecie miejsc wydobycia soli, często wspominanych w geologicznej literaturze przedmiotu (np. Jackson and Hudec, 2017). Znane od stuleci, wzbudzały wielkie zainteresowanie i były często opisywane przez odwiedzających je podróżników i przyrodników (Gawęda, 1958; Keckowa, 1969; Maślankiewicz, 1965; Rybarski, 1932; Smaroń, 1983). Pierwsze opisy kopalni soli rejonu krakowskiego zostały opublikowane w XVI wieku. Najobszerniejszym z nich, i bez wątpienia najszerzej znanym, jest poemat Adama Schrötera (1553, 1564), tłumaczony i analizowany przez wielu autorów (Bugaj, 1999; Döpp, 2019; Krzywiec i Arndt, 2022; Piestrak, 1901). Oprócz poematu Schrötera w XVI stuleciu opublikowane zostały opisy kopalni w Wieliczce i Bochni autorstwa Wawrzyńca Korwina (1502), Georga von Logau (1541), Jodocusa Willicha (1543), Konrada Celtisa (1582) i Joachima Watta (1582). Opisy Willicha i Watta zostały szczegółowo omówione przez A. Smaroń (1982), poniżej omówione zostaną opisy Celtisa, Logaua i Korwina (por. Smaroń, 1983).

Najstarszy opis kopalni soli w Wieliczce powstał w końcu XV wieku (**Ryc. 1**). Jego autorem jest **Konrad Celtis**, urodzony 1 lutego 1459 roku w miejscowości Wipfeld pod Würzburgiem, zmarły 4 lutego 1508 roku w Wiedniu, niemiecki humanista, nauczyciel uniwersytecki, poeta nowołaciński i wydawca. Celtis studiował w Kolonii i w Heidelbergu, gdzie uzyskał magisterium. W 1487 roku cesarz Fryderyk III uwieńczył go wawrzynem poetyckim i nadał mu stopień doktora. Rok później Celtis przybył do Krakowa, gdzie studiował matematykę, astronomię oraz nauki przyrodnicze, prowadząc jednocześnie pozauniwersyteckie wykłady z retoryki i poetyki. W trakcie pobytu w Krakowie poznał m.in. Wawrzyńca Korwina i włoskiego humanistę Filipa Kallimacha. Miasto opuścił w 1490 roku. Wiele jego utworów zawiera reminiscencje z pobytu w Polsce, m.in. opis kopalni soli w Wieliczce pt. *Salinaria ad Janum Terinum* (**Ryc. 1**), wydrukowany około sto lat po jego powstaniu w kompendium historyczno-literackim dotyczącym Polski, opracowanym przez Jana Pistoriusa (1582). Poetycki opis wielickiej saliny, ujęty w dwadzieścia siedem dystychów elegijnych, dedykował Celtis Johannesowi Mathie de Zommerfeldowi. Na

treść utworu składają się w znacznej mierze wrażenia, jakie wyniósł autor ze swojego pobytu w kopalni. Najbardziej dojmującym spośród nich okazują się wszechogarniające ciemności. Celem oddania ich natury i specyfiki odwołał się do dwóch alternatywnych "światów przedstawionych" – z jednej strony do przyrody ziemskiej i kosmicznej, z drugiej zaś do wierzeń antycznych Greków - w kontekście ich komponentów świetlnych. Co tyczy się pierwszego z owych światów, zwrócił uwagę na niewidoczność w mrocznej kopalni konstelacji gwiezdnych, które na powierzchni ziemi umożliwiają orientację w terenie po zachodzie słońca. Odwołania do mitologii Hellenów umożliwiły mu z kolei zdefiniowanie Wieliczki jako czeluści Tartaru, pozostającej poza zasięgiem bóstw "światłonośnych", solarnych (Apollo), lunarnych (Artemida) itd. Matrycę mitologiczną wykorzystał Celtis również do przedstawienia własnej wyprawy w kategoriach wyczynów godnych wielkich herosów, Herkulesa i Tezeusza. Celtisowa relacja z pobytu w salinie, jakkolwiek mało konkretna, pełna poetyckich uniesień, zawiera także kilka szczegółów technicznych, odzwierciedlających XV-wieczne realia kopalniane; mowa tu o pochodniach rozpraszających mrok, o podziemnej pracy zwierząt, a dalej - o sposobie przemieszczania się w głąb i z powrotem do góry przy pomocy sznura. Wielicka eskapada jawiła się Celtisowi groźną i niebezpieczną, co znalazło swój wyraz także w jego reakcjach fizjologicznych (drżenie serca). Ponury ton swoich "impresji kopalnianych" zrównoważył końcową zachętą do adresata, tristia pelle mero, 'przepędź smutki winem'.

Kolejny wierszowany opis kopalni wyszedł spod pióra Georga von Logau (Georgiusa Logusa) (Ryc. 2). Twórca ten, pochodzący ze śląskiego rodu arystokratycznego, urodzony przed 1500 rokiem i zmarły w 1553 roku we Wrocławiu, pobierał nauki w kilku uniwersyteckich ośrodkach europejskich - w Krakowie, Wiedniu i Bolonii, wreszcie w Padwie, gdzie napisał doktorat z zakresu prawa. Przez pewien czas przebywał również w Rzymie, utrzymując tam relacje z wiodącymi uczonymi epoki. Poza kształceniem się działał również w środowisku dyplomatycznym jako sekretarz króla Ferdynanda I z dynastii Habsburgów. Od czasów młodzieńczych von Logau pisywał utwory poetyckie i zawierał kontakty z przedstawicielami świata literatury, m.in. podczas pobytu w Wiedniu przyłączył się do kręgu literackiego Joachima Vadiana (1484-1551) – szwajcarskiego humanisty i geografa, który w komentarzu do rzymskiego dziela De situ orbis, 'O położeniu świata', autorstwa Pomponiusza Meli (I wiek po Chr.), zawarł opis oglądanych uprzednio przez siebie kopalni w Bochni i Wieliczce. Także von Logau miał okazję w 1540 roku zwiedzić salinę wielicką. Pokłosiem tej wyprawy stał się 52-wersowy utwór poetycki o kopalni, Ad Severinum Bonerum Biczensem & Salinarum Regni Poloniae Praefectum. De Salinis Vuieliczensibus. Jak wynika z tytułu, twórca dedykował go ówczesnemu dyrektorowi Wieliczki, Sewerynowi Bonerowi, któremu poświęcił zresztą jeszcze oddzielny utwór pochwalny (w samej elogii wzmiankuje również kopalniane bogactwa). Obydwa te dziełka, wraz z psalmami, listami etc. kilku innych autorów, wydane zostały w 1541 roku we Wrocławiu (vide: Bibliografia), ówczesnym miejscu stałego pobytu poety. Rozpatrywane na tle spuścizny pozostałych "poetów wielickich" doby renesansu (Korwin, Schröter i Celtis), impresje von Logaua z podziemnej eskapady nie odznaczają się specjalną oryginalnością, przynajmniej jeśli idzie o frekwencję odwołań do mitologii antycznej. Relację twórcy wyróżnia natomiast położenie akcentu na ogromne rozmiary poszczególnych części kopalni – komór, sieci dróg etc. – oraz urządzeń do ekstrakcji soli warzonej.

Autorem kolejnego opisu kopalni wielickich jest **Wawrzyniec Korwin**, urodzony przed 1470 rokiem w Środzie Śląskiej, zmarły 21 lipca 1527 roku, humanista, poeta nowołaciński, pedagog, geograf, pisarz miejski, miłośnik filozofii neoplatońskiej, autor podręczników (**Ryc. 3**). Po ukończeniu szkoły w Środzie Śląskiej Korwin w 1484 roku rozpoczął studia na Uniwersytecie Krakowskim, gdzie studiował na wydziale sztuk wyzwolonych. W 1486 roku uzyskał stopień bakałarza, a w 1489 roku magisterium. W Krakowie poznał Konrada Celtisa (uczęszczał na jego zajęcia z poetyki) oraz Mikołaja Kopernika. W latach 1489–1494 Korwin wykładał w Akademii

Krakowskiej m.in. astronomię, filozofię, geografię, retorykę, literaturę grecką oraz literaturę rzymską. Ostatnie lata życia spędził we Wrocławiu i Świdnicy. Korwin opracowywał podręczniki humanistycznej poetyki i retoryki – jednym z nich był Hortulus elegantiarum, 'Ogródek elegancji', wydany po raz pierwszy w Krakowie w 1502 roku. Dzieło to zyskało wielką popularność, do 1520 roku miało aż 25 wydań. Zawarta w nim jest oda De Polonia & eius Capitoli Cracovia, sławiąca uroki Polski, ze szczególnym uwzględnieniem ówczesnej stolicy, Krakowa, i przyległych do niej terenów, w tym saliny w Wieliczce (por. Łanowski, 1962); Korwin poświęcił jej pięć z dwudziestu pięciu strof w drugiej części utworu (**Ryc. 2**). Obok niej przedstawia jeszcze dwie inne kopalnie - miedzi i olowiu (obszar Gór Świętokrzyskich), stanowi to istotne wzbogacenie poetyckiego pejzażu górniczego w stosunku do pieśni Celtisa. Poza tym jednak Korwinowy opis wielickiej saliny wykazuje pewne punkty styczne z opisem niemieckiego poety. Należą do nich w pierwszej kolejności skojarzenia podziemnych wyrobisk z mitologicznym piekłem Greków, Tartarem. Podobnie jak poprzednik definiuje też Korwin salinę w kategoriach miejsca mrocznego, którego nie oświetlają nigdy promienie słoneczne. W dalszej części opisu, niejako znowu "wzorem Celtisa", odkrywa twórca przed odbiorcami tajniki pracy górniczej: mówi o "gorzkich skałach solnych", wydobywanych na powierzchnię ziemi za pomocą "wielkiego kołowrotu", oraz o oczyszczaniu soli poprzez jej podgrzewanie. Odmienny niż w przypadku Celtisa jest natomiast wydźwięk jego ody. O ile autor Salinaria... zaprezentował wielicką kopalnię z własnej perspektywy renesansowego "turysty", o tyle w ujęciu Korwina urosła ona do rangi jednego z największych walorów naszego kraju.

The salt mines at Wieliczka and Bochnia are undoubtedly among some of the world's best-known salt mining sites, often mentioned in the geological literature (e.g. Jackson and Hudec, 2017). Known for centuries, they aroused great interest and were often described by visiting travelers and naturalists (Gawęda, 1958; Keckowa, 1969; Maślankiewicz, 1965; Rybarski, 1932; Smaroń, 1983). The first descriptions of the salt mines of the Cracow region were published in the 16th century. The most extensive of these, and undoubtedly the most widely known, is a poem by Adam Schröter (1553, 1564), which has been translated and analyzed by many authors (Bugaj, 1999; Döpp, 2019; Krzywiec and Arndt, 2022; Piestrak, 1901). In addition to Schröter's poem, other texts containing descriptions of mines in Wieliczka and Bochnia were published in the 16th century by Lawrence Corvinus (1502), Georg von Logau (1541), Jodocus Willich (1543), Konrad Celtis (1582) and Joachim Watt (1582). Willich's and Watt's descriptions have been thoroughly analysed by A. Smaroń (1982), below analysed are descriptions by Celtis, Logau and Corvinus (cf. Smaroń, 1983).

The oldest description of the Wieliczka salt mine was written in the late 15th century (Fig. 1). Its author is Konrad Celtis, born February 1, 1459 in Wipfeld near Würzburg, died February 4, 1508 in Vienna, a German humanist, university teacher, New Latin poet and publisher. Celtis studied in Cologne and Heidelberg, where he received his master's degree. In 1487 Emperor Frederick III crowned him with the laurel of poetry and gave him a doctorate. In 1488 Celtis arrived in Krakow, where he studied mathematics, astronomy and natural sciences, while giving non-university lectures on rhetoric and poetics. During his stay in Krakow he met, among others, Lawrence Corvinus and the Italian humanist Callimachus. Celtis left Krakow in 1490. Many of his works contain reminiscences of his stay in Poland, including a description of the Wieliczka salt mine entitled Salinaria ad Janum Terinum (Fig. 1), printed about a century after its creation in a historical and literary compendium on Poland compiled by Jan Pistorius (1582). Celtis dedicated his poetic description of the Wieliczka salt mine, framed in twenty-seven elegiac couplets, to Johannes Mathie de Zommerfeld. The content of the work consists largely of the impressions the author gained from his stay in the mine. The most acute of these turns out to be the all-encompassing darkness. In order to convey their nature and peculiarities, he referred to two alternative "settings", on the one hand to earthly and cosmic nature, and on the other to the beliefs of the ancient Greeks, in the context of their light components. Regarding the first of these worlds, he drew attention to the invisibility in the dark mine of star constellations, which on the earth's surface enable orientation in the terrain after sunset. References

to Greek mythology, in turn, enabled him to define Wieliczka as the depths of Tartarus, beyond the reach of "lightbearing" deities, solar (Apollo), lunar (Artemis) and so on. The mythological matrix was also used by Celtis to present his own expedition in terms of feats worthy of the great heroes, Hercules and Theseus. Celtis' account of his sojourn in the mine, however vague and full of poetic exultation, also contains several technical details reflecting 15th-century mine realities; there is mention of torches to dispel the darkness, underground animal labor, and further the method of moving into the depths and back up again using a rope. The Wieliczka escapade appeared threatening and dangerous to Celtis, which was also reflected in his physiological reactions (heart trembling). He offset the somber tone of his 'mine impressions' with a final exhortation to the addressee, tristia pelle mero, 'chase away sorrows with wine'.

Another rhymed description of a mine came from the pen of **Georg von Logau** (Georgius Logius) (Fig. 2). Von Logau, from a Silesian aristocratic family, born before 1500 and dying in 1553 in Breslau, received his education at several European university centres - in Cracow, Vienna and Bologna, and finally in Padua, where he wrote his doctorate in law. He also spent some time in Rome, maintaining relations with the leading scholars of the time there. In addition to his education, he was also active in diplomatic circles as secretary to King Ferdinand I of the Habsburg dynasty. From his youth, von Logau wrote poetry and made contacts with literary figures, for example, during his stay in Vienna he joined the literary circle of Joachim Vadian (1484-1551), the Swiss humanist and geographer, who included in his commentary on the Roman work De situ orbis, "Description of the world', by Pomponius Mela (1st century AD), a description of the mines he had previously seen in Bochnia and Wieliczka. Also von Logau had the opportunity to visit the Wieliczka salt mine in 1540. The aftermath of this expedition resulted in a 52-verse poetic work about the mine, Ad Severinum Bonerum Biczensem & Salinarum Regni Poloniae Praefectum. De Salinis Vuieliczensibus. As can be seen from the title, the author dedicated it to the then director of Wieliczka, Seweryn Boner, to whom, incidentally, he also dedicated a separate work in praise (in the elogy itself he also mentions the mine's riches). Both of these works, together with psalms, letters etc. by several other authors, were published in 1541 in Wrocław (vide: Bibliography), the poet's permanent residence at the time. Considered against the background of the legacy of other " poets writing about Wieliczka" of the Renaissance (Korwin, Schröter and Celtis), von Logau's impressions from his underground escapade are not particularly original, at least as far as the frequency of references to ancient mythology is concerned. The author's account, however, is distinguished by its emphasis on the enormous size of the individual parts of the mine – the chambers, the road network, etc. – and the jigs for the extraction of brewed salt.

The author of another description of the mines of Wieliczka is **Wawrzyniec Korwin**, born before 1470 in Środa Śląska, died July 21, 1527, a humanist, Neo-latin poet, educator, geographer, city writer, lover of Neoplatonic philosophy, author of textbooks (Fig. 3). After graduating from school in Sroda Sląska, Korwin entered the University of Cracow in 1484, where he studied at the Faculty of Liberal Arts. He earned a bachelor's degree in 1486 and a master's degree in 1489. In Krakow he met Konrad Celtis (attended his classes in poetics) and Nicolaus Copernicus. Between 1489 and 1494, Corvin taught astronomy, philosophy, geography, rhetoric, Greek literature and Roman literature, among other subjects, at the Krakow Academy. He spent the last years of his life in Wrocław and Swidnica. Corvin compiled textbooks on humanistic poetics and rhetoric, one of which was Hortulus elegantiarum, 'The Small Garden of Elegance', first published in Krakow in 1502. The work gained great popularity, and by 1520 had as many as 25 editions. It contains an ode celebrating the beauties of Poland, with particular emphasis on the capital of the time, Krakow, and its adjacent areas, including the Wieliczka salt mine (cf. Łanowski, 1962); Korwin devotes five of the twenty-five strophes in the second part of the work (Fig. 2). In addition to it, he depicts two other mines: copper and lead (the area of the Holy Cross Mountains); this constitutes a significant enrichment of the poetic mining landscape in relation to Celtis' song. Beyond this, however, Corvinus' description of the Wieliczka salina shows some points of contact with the German poet's description. These include, first of all, the association of the underground workings with the mythological hell of the Greeks, Tartarus. Like his predecessor, Korwin also defines the mine in terms of a dark place that is never illuminated by sunlight. Later in the description, as if again "following the example of Celtis", the creator reveals to the audience the secrets of mining work: he speaks of "bitter salt rocks," brought to the earth's surface by means of a "great turnstile" and the purification of salt by heating it. Different from Celtis, however, is the tone of his

ode. While the author of Salinaria... presented the Wieliczka mine from his own perspective as a Renaissance "tourist," in Celtis' account it has grown to become one of our country's greatest assets.

170 POLONIC.	ARVNI KERVIVI,				
CONRADI CE	LTIS PROTVCII				
Ed or wogsnik	SALINARIA.				
	AD				
IANVM	TERINVM.				
TANE canens gelidis repetebam fupe fub anuris:	Quas neg luxifluns collufirat lumine Phabus,				
Forte tuum veris ustern merfum effe profundo:	Cum loue candenti fugis hine Cyllenius ales:				
Multaig de umbrosis ceduntur saxa cauernis:	Nec Veneris flamma ruilant hor orte remoto:				
Vel faltem poter si paneit mandare: ualeto	Plaufira nec undivages il : monfirant a quora noulis,				
Cettes, compensas i reasture domos. Sed redy fuperas dextro loue uiuus in auras:	Casca fed his uolitani tenebrofo fydera mundo: Sydera,quæ nullum fimt paritura diem. O' mihi quam magno irepidabani corda panore, Pendula liftorei dum mea membra ligani: Et mea Tarearea conduni ubi corpora uefle.				
Luftrani Stygij triftia regna canis. Alcida fimilem uidcor fubyjje laborem:					
Es focia Thefeu, qui rapis arma mann. Illaía iam rigido uolui tibi fertbere uerfu:					
Quò nofier folitum pignut haberet amor:	Nullus crat toto uiunt in ore color.				
Eji pecus, mmenjis pandens cum sucious oraz Suppolituma uidens lumina nulla folum.	Dadalei timui fata fubire fabri:				
Sed face candenti diftantia longa notatur:	Et mea fignaffent fatalem nomine terram				
Fax ubi mexhaujid luce jalijcit humo.	Cellica:que fuerant, 1 A to v. canenda libl. Sed modò cum futeras redvillem folbes in autat:				
Quam rota cum rapidis urbine uerfat equist	Oblectas sales forpe fubifie fperus. Oblectas sales forpe fubifie fperus. Quippe ed, qua uids, flasui mortalibus alim Pandere: quos panas Tartarus deer habes.				
Robors transpositum per multa nolumina funem					
Pieciuntur: curuo pondera dente trahens.					
Actives prebens irrequietus iur.	Et fonno curas, triflia pelle mero.				
Finic ego fum tremulus toto cum corpore ninclus:	Decipumer natis: c tempore fallimur. c more				

Ryc. 1. Opis kopalni soli w Wieliczce autorstwa Konrada Celtisa zamieszczony w dziele J. Pistoriusa opublikowanym w 1582 r. w Bazylei.

Fig. 1. Description of Wieliczka salt mine by Konrad Celtis published in compilation by J. Pistorius' in 1582 in Basel.



Ryc. 2. Opis kopalni soli w Wieliczce autorstwa Georga von Logau (1541). *Fig. 2.* Description of Wieliczka salt mine by Georg von Logau (1541).



Ryc. 3. Opis kopalni soli w Wieliczce autorstwa Wawrzyńca Korwina "A copia salis" (O obfitości soli)

Fig. 3. Description of Wieliczka salt mine by Wawrzyniec Korwin A copia salis (On abondance of salt)

Referat będzie opublikowany w formie artykułu w Przeglądzie Solnym 2024 *Full text will be published in Salt Review* 2024

LITERATURA/ REFERENCES:

- BUGAJ R., 1999, Renesansowy poemat o soli kamiennej Adam Schröter Salinarum Vieliciensium description. Kwartalnik Historii Nauki i Techniki, 44(2): 61-94.
- CELTIS K., 1582, Salinaria ad Janum Terinum. [w]: Pistorius J.N., Polonicae historiae corpus: hoc est Polonicarum rerum Latini recentiores et veteres scriptores, quotquot extant uno volumine comprehensi omnes. Basileae, t. 1, 170.
- DÖPP S., 2019, Adam Schröter Regni Poloniae salinarum Vieliciensium descriptio / Das Salzbergwerk von Wieliczka. Wien.
- GAWĘDA S., 1958, Najstarsze relacje cudzoziemców o kopalni w Wieliczce. Studia i materiały z dziejów nauki polskiej, seria D, 1: 227-247.
- JACKSON M.P.A., HUDEC M.R., 2017, Salt Tectonics. Principles and Practice. Cambridge University Press.
- KECKOWA A., 1969, Żupy krakowskie w XVI XVIII wieku (do 1772 roku).
 Wrocław Warszawa Kraków.
- KORWIN W., 1502, Hortulus Elegantiarum Magistri Laurentii Corvini Novoforensis. Partim ex Marci tullii Ciceronis surculis: partim ex suo germine consitus. In cuius fine describitur Cracovia Polonie Metropolis carmine Saphico. Cracovia.
- KRZYWIEC P., ARNDT A., 2022, Sól i alchemia Adam Schröter i jego poemat "Regni Poloniæ Salinarum Vieliciensium descriptio carmine elegiaco" oraz jego związki z Olbrachtem Łaskim. XXVI Międzynarodowe Sympozjum Solne Quo Vadis Sal, 21-25.09, Kraków, materiały konferencyjne, 70-74.
- LOGUS G. [Georg von Logau], 1541, Ad Severinum Bonerum Biczensem & Salinarum Regni Poloniae Praefectum. De Salinis Vuieliczensibus. w: Ponti Paulini viri sanctissimi doctissimique tres psalmi primus, secundus & CXXXVI. in versus mystica interpraetatione adiecta luculentissime redacti. Eiusdem ad Deum precatio matutina. Precatio ad Deum patrem & christianae religionis Sanctiones quod Symbolum Apostolorum vocant. Item Psalmus LXXXX. in versus hexametros redacta. Authore G. Logo Silesio. Item eiusdem Elegiae & Epigrammata aliquot. G. Ursini Velij Silesij ad Lazarum Bonamicum Bassianatem epistola. Lazari ad eundem responsio. Vratislaviae.
- ŁANOWSKI J., 1962, Laurentiusa Corvinusa pochwała Polski i Krakowa. Meander, 17(5).
- MAŚLANKIEWICZ K., 1965, Z dziejów górnictwa solnego w Polsce. Warszawa.
- PIESTRAK F., 1901, Opis salin wielickich przez Adama Schrötera uwieńczonego poetę. Kraków.
- RYBARSKI R., 1932, Wielickie Żupy Solne w latach 1497-1594. Warszawa.
- SCHRÖTER A., 1553, Salinarum Vieliciensivm iucunda ac vera descriptio carmine elegiaco. Cracovia.
- SCHRÖTER A. 1564, Regni Poloniæ salinarum Vieliciensium descriptio carmine elegiaco, iam denuo ab ipso authore Adamo Schrötero revisa et aucta. Cracoviæ.
- SMAROŃ A., 1982, Dwie najstarsze relacje łacińskie o żupach krakowskich z XVI wieku. Studia i Materiały do Dziejów Żup Solnych w Polsce, 11: 117-157
- SMAROŃ A., 1983, Żupy krakowskie w poezji polsko-łacińskiej od XV do XVII wieku. Studia i Materiały do Dziejów Żup Solnych w Polsce, 12: 89–108.
- WATT, von, J., 1582, Commentariolus in pomponium Melam. De Sarmatia. [w]: Pistorius J.N., Polonicae historiae corpus: hoc est Polonicarum rerum Latini recentiores et veteres scriptores, quotquot extant uno volumine comprehensi omnes. Basileæ, t. 1, 158-163.
- WILLICH J., 1543, De saline Cracovianis observatio autore Jodoco Willichio Rosseliano in epistola ab Severinum Bonner de Balice Salinarum Praefectum. Cracoviæ.

XXVI Międzynarodowe Sympozjum Solne International Salt Symposium



Streszczenia posterów Abstracts of posters

ZAGRANICZNE PROJEKTY BADAWCZE ZREALIZOWANE PRZEZ OŚRODEK BADAWCZO-Rozwojowy Górnictwa Surowców Chemicznych "CHEMKOP" Sp. z o.o.

FOREIGN RESEARCH PROJECTS IMPLEMENTED BY THE RESEARCH AND DEVELOPMENT CENTRE OF MINING OF CHEMICAL RAW MATERIALS "CHEMKOP" LTD.

Aleksandra BASIURA^{1,2}, Stanisław BRAŃKA³, Mariusz CHROMIK¹, Paulina CYRAN^{1,2}, Andrzej GARDEŁA¹, Małgorzata GIEREK^{1,2}, Tomasz NOWAK¹

¹Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Górnictwa Surowców Chemicznych "CHEMKOP" Sp. z o.o. ul. Józefa Wybickiego 7, 31-261 Kraków

e-mail: <u>aleksandra.basiura@chemkop.pl</u>, <u>mariusz.chromik@chemkop.pl</u>, paulina.cyran@chemkop.pl, andrzej.gardela@chemkop.pl, malgorzata.gierek@chemkop.pl, tomasz.nowak@chemkop.pl

² AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków e-mail: <u>basiura@agh.edu.pl</u>, <u>cyran@agh.edu.pl</u>, <u>gierek@agh.edu.pl</u>,

ra(wagn.edu.pi, cyran(wagn.edu.pi, gierek(wa

³e-mail: <u>brankabey@gmail.com</u>

Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Górnictwa Surowców Chemicznych "CHEMKOP" Sp. z o.o jest jedynym w Polsce przedsiębiorstwem kompleksowo specjalizującym się w pracach badawczych, projektowych i wdrożeniowych dla górnictwa solnego i podziemnych kawernowych magazynów w złożach solnych. Od początku istnienia "CHEMKOP" wykonuje wiele różnorodnych projektów i prac o charakterze badawczym na zlecenie firm zagranicznych. Efektami badań są opracowania niejednokrotnie będące nowoczesnymi koncepcjami i rozwiązaniami zatwierdzonymi wnioskami patentowymi. W zakresie analiz chemicznych oraz prac doświadczalno-laboratoryjnych posiadamy dwa wysoce doposażone laboratoria: chemiczne i geomechaniczne, w których wykonujemy pełen zakres badań niezbędnych do określania składu chemicznego skał solnych, parametrów geomechanicznych skał, rozpoznania złóż, określenia optymalnego kształtu kawern eksploatacyjnych i magazynowych, zaprojektowania procesu ługowania a także wiele innych.

Badania laboratoryjne: mineralogiczne, ługownicze, chemiczne - współpraca z Turcją

W 2022 roku "CHEMKOP" w ramach kontynuacji wieloletniej współpracy z firmami z tureckiego sektora przemysłu wydobywczo- energetycznego wykonał badania laboratoryjne (mineralogiczne, ługownicze, chemiczne) prób pobranych z rdzeni wiertniczych ze złoża tenardytów i glauberytów z okolic miasta Polatlı.



Ryc. 1. Mapa Turcji wraz z lokalizacją złoża Polatli (www.google.com) *Fig. 1.* Map of Turkey with the location of the Polatli deposit (www.google.com)

Złoże Polatli zlokalizowane jest w centralnej Turcji, ok. 100 km na południowy - zachód od Ankary (**Ryc. 1**.). Badania zostały wykonane na potrzeby planowanej eksploatacji metodą otworową złóż bogatych w glauberyt i tenardyt w celu uzyskania siarczanu sodu tzw. soli glauberskiej.

Celem badań mineralogicznych była identyfikacja faz mineralnych wchodzących w skład badanych prób. Analizy wykonano metodą proszkową – Debyea-Sherrera (XRPD) przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego Rigaku MiniFlex 600. Otrzymane rentgenogramy (**Ryc. 2**.) w oparciu o dane z katalogu ICDD (Powder Diffraction File PDF-2. International Centre for Diffractiom Data.2005) i program komputerowy XRAYAN poddano analizie i dokonano identyfikacji minerałów.



Ryc. 2. Przykładowy rentgenogram próby reprezentatywnej tenardytu (AGH, aparat Rigaku SmartLab, 2022)

Fig. 2. An example X-ray diagram of a representative sample of tenadrite (AGH, Rigaku SmartLab apparatus, 2022)

Przykładowy skład mineralny dla próby reprezentatywnej tenardytu (CHEMKOP, 2022):

- Minerał główny: Tenardyt,
- Mineraly towarzyszące: glauberyt, magnezyt,
- Minerały: poboczne: halit, ezcuryt, sylwialit.

Badania ługownicze miały za zadanie wyznaczenie współczynnika ługowania (mm/h) badanych prób w temperaturze wody 35°C. Przygotowanie prób do badania polegało na ich pocięciu oraz odizolowaniu (zaparafinowanie) nieługowanych powierzchni próby. Powierzchnie przeznaczone do ługowania zostały starannie oszlifowane w celu usunięcia ewentualnych nieregularności i zanieczyszczenia powstałego przy parafinowaniu próbki. Pole powierzchni próby określono za pomocą oprogramowania komputerowego na podstawie skalowanych skanów próby. Następnie pokryte izolacją próby poddawano modelowemu ługowaniu stropowemu i bocznemu w zbiornikach o objętości ok. 45 l wody. Próby zawieszano na wadze w specjalnych uchwytach, pozwalających ustawić badaną powierzchnię pionowo lub poziomo pod powierzchnią wody (**Ryc. 3.**). Próby ważono przed ługowaniem i po ługowaniu. Do ługowania używano czystej wody wodociągowej o temperaturze 35°C. Czas trwania testu wynosił 60 minut. Po każdym ługowaniu wodę wymieniano.



Ryc. 3. Ideowy schemat ługowania bocznego i stropowego w warunkach laboratoryjnych (CHEMKOP, 2022)

Fig. 3. Schematic diagram of side and top leaching in laboratory conditions (CHEMKOP, 2022)

Badania chemiczne przeprowadzono na próbkach skalnych, które pobrano z rdzenia wiertniczego. Próby poddano przeróbce mechanicznej (kruszenie, mielenie) następnie zbadano stratę masy po prażeniu w 600°C (kalcynacja). Przygotowane próby rozpuszczano w wodzie o temperaturze 35°C i podano analizom. Badania chemiczne prób tenardytu i glauberytu z Turcji obejmowały analizę składu chemicznego podstawowych pierwiastków w częściach rozpuszczalnych w wodzie tj. Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, SO₄²⁻, Cl⁻, Sr²⁺ oraz procentową zawartość części nierozpuszczalnych w wodzie. Wyniki badań badanych prób wykazały zawartość SO₄²⁻ ok. 26-64 %, Na⁺ 12-31%, Ca²⁺ ok. 0,5%, pozostałe pierwiastki poniżej 0,1%. Badania chemiczne były jednym z parametrów rozpoznania złoża. Zawartości tych składników stanowiło podstawę do określenia możliwości geologicznych i chemicznych złoża.



Ryc. 4. Porównanie ługowanej płaszczyzny próby tenardytu – przed ługowaniem (po lewej), po ługowaniu (po prawej) (CHEMKOP, 2022)

Fig. 4. Comparison of leached thenardite sample plane – before leaching (left), after leaching (right) (CHEMKOP, 2022)

Opracowanie technologii wytwarzania dendrytycznych proszków miedzi metodą elektrolityczną – współpraca z Niemcami

"CHEMKOP" przy współpracy z Instytutem w Niemczech oraz firmą RADO Sp. z o.o. opracował innowacyjną technologię wytwarzania dendrytycznych proszków miedzi (**Ryc.5**). Projekt dofinansowany był ze środków Programu Sektorowego "Innowacyjny Recykling", finansowanego w ramach Działania 1.2 "Sektorowe programy B+R" POIR w 2017 r., będącego w dyspozycji Narodowego Centrum Badań i Rozwoju w Warszawie.

Dendrytyczne proszki miedzi produkowane są metodą osadzania elektrolitycznego. Zapewnia ona unikalny kształt cząstek, dzięki któremu posiadają one szereg korzystnych właściwości fizyko-chemicznych m.in. takich jak: wysoka czystość, dobre przewodnictwo elektryczne, wysoko rozwinięta powierzchnia aktywna, doskonała zwilżalność czy duża wytrzymałość wyprasek przed spiekaniem. Stosowane są na szeroką skalę w wielu gałęziach przemysłu.

Czynnikiem odróżniającym opracowaną metodę od dotychczas stosowanych jest zastosowanie "anod stałowymiarowych" w procesie elektrolizy, w których jako roztwarzany materiał anodowy stosuje się granulat miedzi zgromadzony w tzw. kieszeni anodowej. Ubytek masy miedzi powstały w procesie anodowego roztwarzania uzupełniany jest w sposób ciągły granulatem miedzi przez tzw. zespół ciągłego zasypu anodowego. W ten sposób w trakcie całego procesu elektrolizy anoda zachowuje stałą masę, stałe wymiary geometryczne oraz stałą powierzchnię.

Opracowana technologia, w przeciwieństwie do obecnie stosowanych, umożliwia produkcję proszku miedzi w sposób ciągły, bez konieczności przerywania procesu produkcji na wymianę zużytych litych anod miedzianych oraz bez konieczności zmniejszania nadmiarowego stężenia jonów miedzi(II) w kąpieli elektrolitycznej w odrębnej instalacji. Znaczącym efektem uzyskanym w realizacji projektu jest opracowanie dodatkowej technologii umożliwiającej zagospodarowanie popłuczyn, które powstają w procesie plukania proszku miedzi po wydobyciu go z osadników. Badania wykazały, że technologia ta umożliwia zmniejszenie stężenia jonów Cu²⁺ z 3 g/L do 0,00 mg/L. Opracowana technologia uzyskała ochronę patentową – Patent Nr 241230.



Ryc. 5. Materiały miedziane przetwarzane w instalacji; A – granulat wsadowy do anody w powiększeniu 530×, B – surowy wysuszony dendrytyczny proszek miedzi, C – próbka proszku pod mikroskopem (ok. 900×) (Źródło: materiały własne laboratorium zakładowego RADO Sp. z o.o.)

Fig. 5. Copper materials processed in the installation; A - charge granules for the anode at 530× magnification, B - raw dried dendritic copper powder, C - powder sample under the microscope (approx. 900×) (Source: own materials of the RADO Sp. z o.o. laboratory)

Studium możliwości stabilizacji górotworu oraz gruntu nad zatopioną kopalnią soli w Tuzli – współpraca z Bośnią

Złoże soli kamiennej w Tuzli ma bogatą historię eksploatacji. Dla okresu poeksploatacyjnego złoża soli w Tuzli znamienny jest czas, potrzebny do rozwiązania złożonych kwestii I skutków, wynikłych z zdestabilizowania górotworu I jego wyraźnie zdeformowanej powierzchni.

Podstawową i najstarszą formą eksploatacji soli ze złoża jest wykorzystanie wód rozpuszczających sól, tworząc nasyconą solankę, wydobywaną na powierzchnię przez otwory. Przy takiej formie eksploatacji, wskutek rozpuszczania soli dochodzi niekiedy do niekontrolowanego - w przestrzeni i w czasie - powstawania deficytu masy w złożach, co skutkuje bardzo skomplikowanymi procesami degradacji górotworu złoża.

Według zadania projektowego przedmiotem studium było możliwie najtrafniejsze określenie stanu i właściwości górotworu w strefie zatopionej kopalni, w celu opracowania projektu technicznego dodatkowej stabilizacji zatopionej kopalni Tušanj. W zadaniu projektowym przedstawiono tylko istotne, ramowe wytyczne i instrukcje, jakie projektanci powinni określić, by można było zrealizować wyznaczone cele.

Celem i zadaniem Projektu było przeanalizowanie i rozważenie wszystkich faktów związanych z obecnym stanem górotworu w strefie zatopionej kopalni soli oraz na podstawie tych analiz zaproponowanie racjonalnych środków i postępowania, w oparciu o które zostanie zwiększony stopień stabilności i pewności górotworu.

Wszystko to miało na celu obserwowania ewentualnego pionowego postępu frontu procesu degradacji górotworu w kierunku powierzchni. Określono możliwość poprawy stateczności zalanej kopalni soli Tušanj oraz zmniejszenie negatywnych wpływów procesu degradacji górotworu i trwałe zapewnienie bezpieczeństwa powierzchni terenu.

W ocenie wykorzystano wyniki dotychczasowych badań oraz informacje o zalaniu kopalni, zapełnianiu szybów, pomiarze poziomu wód podziemnych (NPV), pomiar osiadania powierzchni terenu itd. w oparciu o zadania projektowe oceny stabilności zalanej kopalni.

Analizy chemiczne próbek stałych i ciekłych dla SAREROM – współpraca z Rumunią

Na zlecenie kopalni soli SAREROM z Rumunii wykonano badania chemiczne prób stałych i ciekłych pobranych w procesie separacji chlorku sodu ze skał soli mineralnych, gdzie pierwszą sól oddzielono od pozostałych kawałków barwionej soli, przemyto niewielką ilością wody i na końcowym etapie użyto flokulantu.

Badania chemiczne prób stałych z kopalni z Rumunii obejmowały analizę składu chemicznego podstawowych pierwiastków w częściach rozpuszczalnych tj. Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, NaCl oraz w częściach nierozpuszczalnych w wodzie tj. Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻ oraz procentowej zawartości części ilastych. Natomiast dla prób ciekłych wykonano następujące oznaczenia: Ca, Mg, K, Na, Cl, SO₄, NaCl (**Tab. 1**).

 SO_4 Mg Κ Na Cl NaCl Próbka Ca Sample [g/1] $\left[g/l \right]$ [g/l] [g/1] $\left[g/l \right]$ $\left[g/l \right]$ $\left[g/l \right]$ 1 2 3 4 5 6 7 8 Próbka ciekła 1. 0,40 0,05 0,00 118,27 183,00 1,16 301 liquid sample 2. Próbka ciekła 0,54 0,03 0,00 123,44 191,00 1,41 314 liquid sample

Tab. 1. Przykładowe wyniki analiz chemicznych próbek ciekłych (CHEMKOP, 2022)**Tab. 1.** Exemplary results of chemical analyzes of liquid samples (CHEMKOP, 2022)

Oznaczenie składu mineralnego próbki przeprowadzono rentgenograficznie metodą proszkową Debyea-Sherrera. Rentgenogram zarejestrowano przy pomocy dyfraktometru rentgenowskiego Rigaku SmartLab stosując następujące parametry: promieniowanie CuK, refleksyjny monochromator grafitowy, napięcie lampy 45 kV, prąd lampy 200, rejestracja krokowa: krok = 0.050 2□, czas zliczania na 1 krok = 1sek. Preparaty wykonano metodą "front loading". Otrzymane z rentgenogramów wartości odległości międzypłaszczyznowych wykorzystano do identyfikacji faz mineralnych wchodzących w skład badanych próbek, w oparciu o dane zawarte w katalogu ICDD (International Centre for Diffraction Data) i program komputerowy XRAYAN.

Badania rentgenograficzne wykazały (Ryc. 6):

- Faza dominująca: halit,
- Śladowe ilości: kwarc, kalcyt, ,minerały ilaste (MI).



Ryc. 6. Przykładowy rentgenogram próby z Rumunii (AGH, aparat Rigaku SmartLab, 2022) Fig. 6. Sample roentgenogram of a sample from Romania rentgenogram próby z Rumunii (AGH, aparat Rigaku SmartLab, 2022)

Podsumowanie

W okresie prawie 50 lat istnienia CHEMKOP dzięki różnorodności realizowanych zagadnień o charakterze chemiczno-geologicznym stał się specjalistycznym przedsiębiorstwem oferującym szeroki zakres prac badawczych, studialnych i projektowych oraz innych usług związanych z wykorzystaniem złóż soli do podziemnego magazynowania, eksploatacji otworowej i podziemnej. Wieloletnie doświadczenie oraz wysokiej klasy specjaliści tworzą unikalną ofertę tematyczną, a przede wszystkim gwarantują wysoką jakość usług.

Research and Development Center for Chemical Raw Materials Mining "CHEMKOP" Sp. z o.o. is the only company in Poland that comprehensively specializes in research, design and implementation works for salt mining and underground cavern storages in salt deposits. Since the beginning of its existence, "CHEMKOP" has been carrying out a variety of projects and research works commissioned by foreign companies. The results of the research are studies that are often modern concepts and solutions approved by patent applications. In the field of chemical analyzes and experimental and laboratory work, we have two highly equipped laboratories: chemical and geomechanical, in which we perform a full range of tests necessary to determine the chemical composition of salt rocks, geomechanical parameters of rocks, exploration of deposits, determining the optimal shape of mining and storage caverns, designing leaching and many others.

Laboratory tests: mineralogical, leaching, chemical - cooperation with Turkey

In 2022, "CHEMKOP", as part of the continuation of many years of cooperation with companies from the Turkish mining and energy sector, performed laboratory tests (mineralogical, leaching, chemical) of samples taken from drill cores from the tenardite and glauberite deposits near the city of Polath. The Polath deposit is located in central Turkey, about 100 km south-west of Ankara (**Fig. 1**). The research was carried out for the planned exploitation, using the borehole method of deposits rich in glauberite and thenardite in order to obtain sodium sulphate, the so-called Glauber's salt.

The aim of the mineralogical research was to identify the mineral phases included in the tested samples. The analyzes were performed using the Debye-Sherrer (XRPD) powder method using a Rigaku MiniFlex 600 X-ray diffractometer. Obtained X-ray patterns (**Fig. 2**) based on data from the ICDD catalog (Powder Diffraction File PDF-2. International Center for Diffraction Data.2005) and the XRAYAN computer program were analyzed and the minerals were identified.

Example mineral composition for a representative sample of thenardite (CHEMKOP, 2022):

- Main mineral: thenardite,
- Companion minerals: glauberite, magnesite,
- Secondary minerals: halite, ezcurite, silvialite.

The leaching tests were to determine the leaching coefficient (mm/h) of the tested samples at a water temperature of 35°C. The samples were prepared for the test by cutting them and isolating (waxing) the non-leached sample surfaces. The surfaces to be leached were carefully ground to remove any irregularities and contamination caused by the paraffinization of the sample. Sample area was determined using computer software from scaled scans of the sample. Then, the samples covered with insulation were subjected to model top and side leaching in container with a volume of approx. 45 l of water. The samples were hung on the scales in special holders that allowed to set the tested surface vertically or horizontally under the water surface (**Fig. 3**.) The samples were weighed before and after leaching. Clean tap water at 35°C was used for leaching. The duration of the test was 60 minutes. The water was changed after each leaching.

Chemical tests were carried out on rock samples taken from the drill core. The samples were subjected to mechanical processing (crushing, grinding) and then the weight loss after roasting at $600^{\circ}C$ (calcination) was examined. The prepared samples were dissolved in water at 35°C and analyzed. Chemical tests of thenardite and glauberite samples from Turkey included the analysis of the chemical composition of basic elements in water-soluble parts, i.e. Ca2+, Mg2+, K+, Na+, SO42-, Cl-, Sr2+ and the percentage content of water-insoluble parts. The test results of the tested samples showed the content of SO42 - approx. 26-64%, Na+ 12-31%, Ca2+ approx. 0.5%, other elements below 0.1%. Chemical tests were one of the parameters for the exploration of the deposit. The content of these components was the basis for determining the geological and chemical possibilities of the deposit.

Development of technology for the production of dendritic copper powders by electrolytic method – cooperation with Germany

"CHEMKOP" in cooperation with the Institute in Germany and the company RADO Sp. z o. o. developed an innovative technology for the production of dendritic copper powders (**Fig.5**). The project was co-financed from the funds of the Sectoral Program "Innovative Recycling", financed under Measure 1.2 "Sectoral R&D programs" POIR in 2017, at the disposal of the National Center for Research and Development in Warsaw.

Dendritic copper powders are produced by electrolytic deposition. It provides a unique shape of the particles, thanks to which they have a number of beneficial physicochemical properties, e.g. such as: high purity, good electrical conductivity, highly developed active surface, excellent wettability or high strength of moldings before sintering. They are widely used in many industries.

The factor that distinguishes the developed method from the ones used so far is the use of "fixed-size anodes" in the electrolysis process, in which copper granulate collected in the so-called anode pocket. The mass loss of copper resulting from the anodic pulping process is continuously supplemented with copper granulate by the so-called continuous anode charging unit. In this way, throughout the entire electrolysis process, the anode maintains a constant mass, constant geometric dimensions and a constant surface area.

The developed technology, unlike the currently used ones, enables the production of copper powder in a continuous manner, without the need to interrupt the production process to replace worn solid copper anodes and without the need to reduce the excess concentration of copper(Π) ions in the electrolytic bath in a separate installation. A

significant effect achieved in the implementation of the project is the development of an additional technology enabling the management of washings, which are formed in the process of washing copper powder after extracting it from settling tanks. Studies have shown that this technology can reduce the concentration of Cu2+ ions from 3 g/L to 0.00 mg/L. The developed technology has been granted patent protection - Patent No. 241230.

Study on the possibility of stabilizing the rock mass and the ground above the sunken salt mine in Tuzla – cooperation with Bosnia

The rock salt deposit in Tuzla has a rich history of exploitation. The post-mining period of the salt deposit in Tuzla is characterized by the time needed to solve complex issues and consequences resulting from the destabilization of the rock mass and its clearly deformed surface.

The basic and oldest form of exploitation of salt from the deposit is the use of salt-dissolving waters, creating saturated brine, extracted to the surface through holes. With this form of exploitation, as a result of salt dissolution, there is sometimes an uncontrolled – in space and time – mass deficit in deposits, which results in very complicated processes of degradation of the deposit's rock mass.

According to the design task, the subject of the Study was the most accurate determination of the condition and properties of the rock mass in the flooded mine zone, in order to develop a Technical Design for additional stabilization of the flooded Tušanj mine. The design task presents only the relevant framework guidelines and instructions that designers should specify in order to achieve the set goals.

The aim and task of the Project was to analyze and consider all the facts related to the current state of the rock mass in the flooded salt mine zone and, based on these analyzes, to propose rational measures and procedures based on which the degree of rock mass stability and reliability will be increased.

All this was to observe the possible vertical progress of the front of the rock mass degradation process towards the surface. The possibility of improving the stability of the flooded Tušanj Salt Mine and reducing the negative impact of the rock mass degradation. process and ensuring the safety of the land surface was determined.

The assessment used the results of previous research and information on mine flooding, filling shafts, groundwater level measurement (NPV), ground subsidence measurement, etc. based on Design Tasks for assessing the stability of a flooded mine.

Chemical analyzes of solid and liquid samples for SAREROM - cooperation with Romania

At the request of the SAREROM salt mine in Romania, chemical tests were carried out on solid and liquid samples taken in the process of sodium chloride separation from mineral salt rocks, where the first salt was separated from the remaining pieces of colored salt, washed with a small amount of water and, at the final stage, a flocculant was used.

Chemical tests of solid samples from a Romanian mine included an analysis of the chemical composition of basic elements in soluble parts, i.e. Ca2+, Mg2+, K+, Na+, Cl-, SO42-, NaCl and in water-insoluble parts, i.e. Ca2+, Mg2+, SO42- and percentage clay content. The following determinations were made for liquid samples: Ca, Mg, K, Na, Cl, SO4, NaCl (**Tab. 1**).

Determination of the mineral composition of the sample was carried out using the Debye-Sherrer powder Xray method The X-ray pattern was recorded using the Rigaku SmartLab X-ray diffractometer using the following parameters: CuK radiation, reflective graphite monochromator, tube voltage 45 kV, tube current 200 Ω , step recording: step = 0.050 2^{\[]}, counting time per step = 1 sec. Preparations were made using the "front loading" method. Interplanar distance values obtained from X-ray images were used to identify the mineral phases of the tested samples, based on the data contained in the ICDD (International Center for Diffraction Data) catalog and the XRAYAN computer program. X-ray examinations showed that (Fig. 6.):

- dominant phase: halite,
- trace content: quartz, calcite, clay minerals (MI).

Summary

During almost 50 years of its existence, CHEMKOP, thanks to the variety of chemical and geological issues it deals with, has become a specialized company offering a wide range of research, study and design works as well as other services related to the use of salt deposits for underground storage, borehole and underground exploitation. Many years of experience and high-class specialists create a unique thematic offer and, above all, guarantee high quality of services.

LITERATURA/REFERENCES:

- BAJOREK J., GARDEŁA A., 2022 Technologia wytwarzania dendrytycznych proszków miedzi metodą RADO, Przemysł Chemiczny, 101/5
- ŚLIZOWSKI J., et al., 2012 Salt Chamber for the astroparticle detector –LAGUNA project, 7th Conference on Mechanical Behavior of Salt. Paris, France, pp.209-214 CRC Press, Taylor & Francis Group, A Balkema Book 15.
- ŚLIZOWSKI J., URBAŃCZYK K., 2004 Influence of Depth on Rock Salt Effort around the Single Chamber. Ed. IGSMiE PAN, Kraków
- SUROWSKA B., 2002 Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją, Politechnika Lubelska, Lublin

MODEL 3D BUDOWY GEOLOGICZNEJ ZŁOŻA SOLI KAMIENNEJ ZATOKA PUCKA (północna Polska) podstawą prognozowania lokalizacji kawern magazynowych

3D GEOLOGICAL MODEL OF PUCK BAY ROCK SALT DEPOSIT (NORTHERN POLAND) – A TOOL FOR FUTURE LOCATION OF STORAGE CAVERNS

Jacek CHEŁMIŃSKI¹, Łukasz NOWACKI¹, Grzegorz CZAPOWSKI¹, Adam WÓJCICKI¹, Marta ADAMUSZEK¹, Ewa SZYNKARUK¹

Państwowy Instytut Geologiczny-Państwowy Instytut Badawczy, Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; e-mail: jacek.chelmiński@pgi.gov.pl

Złoże soli kamiennej Zatoka Pucka, udokumentowane w kategorii C1 w końcu lat 70. ubiegłego wieku (Werner, 1979) na zachód od Zatoki Gdańskiej (północna Polska, **Ryc. 1**), tworzy pokład najstarszej soli kamiennej (Na1) cyklotemu PZ1 cechsztynu. Złoże zostało udokumentowane 45 otworami wiertniczymi, spag pokładu soli występuje na głębokości 650,0-969,6 m, jego miąższość zmienia się od 5 m do 197 m a zasoby soli oszacowano na blisko 23,4 mld Mg.



Ryc. 1. Obszar badań, udokumentowane złoża soli cechsztyńskich i struktury solne w Polsce *Fig. 1.* Area studied, registered Zechstein salt deposits and salt structures in Poland

Analiza dostępnych danych otworowych (Centralna Baza Danych Geologicznych) i zachowanych rdzeni wiertniczych (Czapowski, 1998) umożliwiła skonstruowanie (wykorzystano aplikację do modelowania przestrzennego SKUA-gOcad 2019.4 opracowaną przez Emerson Paradigm Holding LLC) modelu 3D budowy wewnętrznej pokładu najstarszej soli kamiennej na terenie złoża (Ryc. 2). Poza zmianami miąższości pokładu model ilustruje wewnętrzne zróżnicowanie litologii pokładu soli, obejmujące występowanie odmian tzw. "czystej" (Na1A) i "zailonej" (Na1B) soli kamiennej oraz przewarstwień siarczanów (tzw. anhydryt śródsolny [A1s]) i soli potasowo-magnezowych (sole chlorkowe i polihality). Zaznaczono też strefy występowania soli kamiennej, której struktura zwiększa wartość pelzania dyslokacyjnego, głównego procesu odpowiedzialnego za stopień konwergencji pustek w solach (Słotwiński, Adamuszek, 2022).



Ryc. 2. Model 3D budowy wewnętrznej pokładu soli złoża soli kamiennej Zatoka Pucka (serie solne wraz z przewarstwieniami)

Fig. 2. 3D model of internal structure of salt seam of the Zatoka Pucka salt deposit (rock salt with interlayers)

Złoże Zatoka Pucka ze względu na pokładowy charakter (stosunkowo niski stopień komplikacji budowy wewnętrznej), położenie nad otwartym morzem (możliwość zrzutu solanek ługowniczych) i wysoki stopień rozpoznania geologicznego jest obiektem sprzyjającym lokowaniu na jego terenie kawern magazynowych. Zaprezentowany model 3D ułatwia wskazanie stref optymalnych do realizacji takich inwestycji.

Słowa kluczowe: pokładowe złoże soli, budowa wewnętrzna, model 3D, kawerny solne, cechsztyn, północna Polska

The Puck Bay rock salt deposit, documented (C_1 category) in the end of 70. of XX century (Werner, 1979) westward from the Gdańsk Bay (northern Poland, **Fig. 1**), is built by a seam of the Oldest Halite (Na1) belonged to the PZ1/Z1 Zechstein cyclothem. This deposits was detected by 45 boreholes, the seam bottom locates a the depth 650.0-969.6 m, its thickness varies from 5 m to 197 m and salt resources were calculated at ca. 23.4 bln Mg.

Analysis of accessible borehole data (Central Base of Geological Data) and protected borehole cores (Czapowski, 1998) enabled to construct (with SKUA-gOcad 2019.4 application- Emerson Paradigm Holding LLC) the 3D model of salt seam internal structure in the deposit area (**Fig. 2**). This model illustrates the changes of seam thickness as well as its internal lithological variability such as distribution of two salt types: "pure" (Na1A) and i "clayey" (Na1B) rock salts and of sulphate (Intrasalt anhydrite [A1s]) i K-Mg salts (chlorides and polyhalite) interbeds. In model were also marked the zones of rock salt, which structural characteristics increases the value of dislocation creep responsible mainly by the convergence rate of empties in salts (Słotwiński, Adamuszek, 2022).

The Puck Bay rock salt deposit is predestinated for location of storage salt caverns because of its stratiform character (relatively low complication of internal structure), location nearby the open sea (output of leaching brines) and good geological recognition. Presented 3D model enables location of optimum sites for caverns leaching.

Key words: stratiform rock salt deposit, internal structure, 3D model, salt caverns, Zechstein, northern Poland

Tekst będzie opublikowany w formie artykułu w Przeglądzie Solnym 2024

Full text will be published in Salt Review 2024

LITERATURA/*REFERENCES:*

- CZAPOWSKI G., 1998 Geneza najstarszej soli kamiennej cechsztynu w rejonie Zatoki Puckiej (studium sedymentologiczne). Praca doktorska: 1-114. NAG PIG [696/99], Warszawa.
- SŁOTWIŃSKI M., ADAMUSZEK M., 2022 Wpływ uziarnienia soli kamiennych na tempo zaciskania się kawern solnych. XXVI Międzynarodowe Sympozjum Solne QUO VADIS SAL, Kraków 21-25.09.2022, Mat. konf.: 93.
- WERNER Zb., 1979 Dokumentacja geologiczna złoża soli kamiennej w kat. C₁ w rejonie Zatoki Puckiej. 1-183. NAG PIG [13050 CUG]. Warszawa.

ZASTOSOWANIE RENTGENOWSKIEJ TOMOGRAFII KOMPUTEROWEJ W BADANIACH SKAŁ

APPLICATION OF X-RAY COMPUTED TOMOGRAPHY IN THE STUDY OF ROCKS

Katarzyna DRABIK¹, Rafał SKUPIO¹

¹Instytut Nafty I Gazu – Państwowy Instytut Badawczy e-mail: <u>drabik@inig.pl</u>, <u>skupio@inig.pl</u>

Rentgenowska tomografia komputerowa (CT) należy do nieniszczących i nieinwazyjnych technik pomiarowych, umożliwiających obrazowanie wewnętrznej struktury obiektów. Metoda opracowana w latach 70. do celów medycznych (Tanaka 2011) jest dzisiaj wykorzystywana w wielu dziedzinach nauki. Jedno z pierwszych zastosowań rentgenowskiej tomografii komputerowej w geologii miało miejsce w 1974 roku (Fourie, 1974). Początkowo metoda służyła jedynie do obrazowania struktur geologicznych, jednak z czasem zaczęto także prowadzić obliczenia na otrzymywanych obrazach tomograficznych. Obecnie jest to skuteczne narzędzie do analizowania rdzeni wiertniczych oraz mniejszych próbek skał, pozwalające na obrazowanie ich budowy wewnętrznej, ze szczególnym uwzględnieniem struktur sedymentacyjnych, układu geometrycznego przestrzeni porowej oraz szczelin (np. Johns i in. 1993, Christe i in. 2011). Tomografia komputerowa jest również szeroko stosowana do badań i analiz wewnętrznej struktury soli podczas różnego rodzaju obserwacji i testów geomechanicznych (Thiemeyer i in. 2015; Meng i in. 2018, Zhang i in. 2020, Zaho i in. 2022, Tunar Özcan 2023).

Tomografia komputerowa opiera się na zapisywaniu projekcji promieniowania X badanego obiektu (cyfrowe zdjęcia rentgenowskie) dla kolejnych pozycji kątowych w zakresie od 0-360°. W celu odtworzenia struktury badanego przedmiotu, obrazy są rekonstruowane. Podczas procesu rekonstrukcji powstaje, poprzez wyliczenie współczynników absorpcji dla każdego punktu badanego przedmiotu, trójwymiarowy obraz w skali odcieni szarości. Większa absorpcja wiązki jest wynikiem zwiększonej gęstości próbki, co wiąże się ze składem mineralnym i porowatością. Fragmentom rdzenia o wysokiej absorpcji promieniowania X odpowiadają kolory jasne, a ciemne obszarom – o niskiej absorpcji; kolor czarny reprezentuje powietrze. Po zakończeniu rekonstrukcji możliwa jest wizualizacja danych zarówno w formie obrazu lub animacji 3D, jak i w postaci dowolnie zorientowanych przekrojów 2D.

Zakład Geofizyki Wiertniczej w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym posiada dwa urządzenia służące do badania wewnętrznej struktury skał. Mikrotomograf Benchtop CT 16Xi z oprogramowaniem firmy Nikon wykorzystywany jest do badań niewielkich próbek skał (do 5 kg). Urządzenie pozwala na otrzymywanie obrazów CT o rozdzielczości 5 μ m. Nowoczesny tomograf RXCT (Rotating X-Ray And Computed Tomography) firmy Geotek (**Ryc. 1**), zoptymalizowany do badania skał, umożliwia pomiary próbek o średnicy do 15 cm oraz o długości do 150 cm. Rozdzielczość otrzymywanych obrazów wynosi od 30 do 300 μ m.


Ryc. 1. Tomograf RXCT (Rotating X-Ray CT System) firmy Geotek

Fig. 1. Rotating X-Ray CT System by Geotek

Trójwymiarowe obrazy struktury porowej uzyskiwane są za pomocą programu AVIZO 3DPro (Thermo Fisher Scientific) (**Ryc. 2**). Program ten umożliwia dokładną parametryzację porów i szczelin (określenie m.in.: objętości, pola powierzchni, rozwartości szczeliny). Pozwala także na prześledzenie przebiegu kanalików porowych oraz analizę ich właściwości (**Ryc. 3**).



Ryc. 2. Obrazowanie wewnętrznej struktury próbki soli *Fig. 2. Imaging the internal structure of a salt sample*



Ryc. 3. Obraz przebiegu połączeń między porami

Fig. 3. Image of the course of pores connectivity

Globalne zmiany klimatu stanowią obecnie źródło wielu wyzwań. Jedną z możliwości łagodzenia wpływu człowieka na klimat jest sekwestracja CO₂ oraz magazynowanie go w strukturach geologicznych. Naturalne magazyny gazu mogą, między innymi, stanowić kawerny solne. Muszą one jednak spełniać szereg warunków, a wśród nich są szczelność i stateczność geomechaniczną. Stąd konieczność przeprowadzenia szeregu badań laboratoryjnych dla określenia własności fizyko-chemicznych skał przed podjęciem decyzji o wykorzystaniu ich jako naturalny magazyn gazu. Tomografia komputerowa w stosunkowo krótkim czasie potrafi zobrazować sieć porów i spękań oraz rozkład wtrąceń minerałów o różnej gęstości w badanej próbce soli. Stanowi także ważne wsparcie dla testów geomechanicznych, umożliwiając parametryzację struktury wewnętrznej skały przed i po przeprowadzonych pomiarach. Metoda CT stanowi zatem istotne uzupełnienie zakresu badań laboratoryjnych soli.

X-ray computed tomography (CT) is one of the non-destructive and non-invasive measurement techniques for imaging the internal structure of objects. Developed in the 1970s for medical purposes (Tanaka 2011), the method is used today in many scientific fields. One of the first applications of X-ray computed tomography in geology took place in 1974 (Fourie, 1974). Initially, the method was used only for imaging geological structures, but over time calculations were also made with the use of the obtained tomographic images. Today, it is an effective tool for analyzing drill cores and plugs, allowing imaging of their internal structure, with particular attention to sedimentary structures, geometric arrangement of pore space and fractures (e.g., Johns et al. 1993, Christe et al. 2011). Computed tomography is also widely used to study and analyze the internal structure of salts during various geomechanical observations and tests (Thiemeyer et al. 2015; Meng et al. 2018; Zhang et al. 2020, Zaho et al. 2022, Tunar Özcan 2023).

Computed tomography is based on recording X-ray projections of the studied object for successive angular positions ranging from 0-360°. In order to reconstruct the structure of the object, the images are reconstructed. During the reconstruction process, a three-dimensional grayscale image is produced by calculating the absorption coefficients for each point of the test object. The higher absorption of the beam is a result of the increased density of the sample, which is related to mineral composition and porosity. Sections of the core with high X-ray absorption

correspond to light colors, while dark colors correspond to areas with low absorption; black represents air. Once the reconstruction is complete, it is possible to visualize the data both as a 3D image or animation and as 2D cross sections of any orientation.

The Department of Geophysics at the Oil and Gas Institute - National Research Institute has two devices for studying the internal structure of rocks. The Benchtop CT 16Xi microtomograph with Nikon software is used to study small rock samples (up to 5 kg). The device allows obtaining CT images with a resolution of 5 μ m. A state-of-the-art RXCT (Rotating X-Ray And Computed Tomography) tomograph from Geotek (**Fig. 1**), optimized for the study of rocks, allows measurement of samples up to 15 cm in diameter and up to 150 cm in length. The resolution of the images obtained ranges from 30 to 300 μ m.

Three-dimensional images of the pore structure are obtained using the AVIZO 3D Pro software (Thermo Fisher Scientific) (**Fig. 2**). This program allows accurate parameterization of pores and fractures (determination of: volume, surface area, fractures aperture, among others). It also allows tracing the course of pores and analyzing their properties (**Fig. 3**).

Global climate changes are currently the source of many challenges. One possibility for mitigating the human impact on climate is sequestration of CO₂ and its storage in geological structures. Natural gas storage facilities can, among other, be salt caverns. However, they must meet a number of conditions, and among them are tightness and geomechanical stability. Hence the need for a series of laboratory tests, for determining the physical and chemical properties of the rocks before deciding whether to use them as natural gas storage. Computed tomography, in a relatively short period of time, can visualize the pore and fracture network and the distribution of inclusions of minerals of different densities in the salt sample under study. It also provides important support for geomechanical testing, enabling parameterization of the rock's internal structure before and after measurements. The CT method is therefore an important addition to the scope of laboratory testing of salt.

Tekst będzie opublikowany w formie artykułu w Przeglądzie Solnym 2024

Full text will be published in Salt Review 2024

LITERATURA/ REFERENCES:

- CHRISTE P., TURBERG P., LABIOUSE V., MEULI R., PARRIAUX A., 2011. An X-ray computed tomography-based index to characterize the quality of cataclastic carbonate rock samples, *Engineering Geology, vol. 117, iss. 3–4, s.180–188*.
- FOURIE, S., 1974. The cranial morphology of Thrinaxodon liorhinus Seeley, Annals of the South African Museum 65, s. 337–400
- JOHNS R.A, STEUDEJ.S., CASTANIER L.M., ROBERTS P.V., 1993. Nondestructive measurements of fracture aperture in crystalline rock cores using X ray computed tomography, *Journal of Geophysical Research Atmospheres, vol. 98, iss. B2, s.1889– 1900.*
- MENG T., XIANGXI M., DONGHUA Z., HU Y., 2018. Using micro-computed tomography and scanning electron microscopy to assess the morphological evolution and fractal dimension of a salt-gypsum rock subjected to a coupled thermal-hydrological-chemical environment, *Marine and Petroleum Geology, vol. 98, s.316-334*.
- TANAKA A., NAKANO T., IKEHARA K., 2011. X-ray computerized tomography analysis and density estimation using a sediment core from the Challenger Mound area in the Porcupine Seabight, off Western Ireland, *Earth Planets and Space, vol. 63, s.103–110*.

- THIEMEYER N., HABERSETZER J., PEINL M., ZULAUF G., HAMMER J., 2015. The application of high-resolution X-ray computed tomography on naturally deformed rock salt: Multi-scale investigations of the structural inventory, *Journal of Structural Geology, vol. 77, s.92–106.*
- TUNAR ÖZCAN N, 2023. Thermal effect on the geo-engineering characteristics of a rock salt, *PLoS ONE*, *vol.* 18(3).
- ZHANG Q., LIU J., WANG L., LUO M., LIU H., XU H., ZOU H., 2020. Impurity Effects on the Mechanical properties and Permeability Characteristics of Salt Rock. *Energies, vol. 13(6), 1366.*
- ZHAO K., MA H., LIANG X., LI X., LIU Y., CAI R., YE L., YANG C., 2022. Damage evaluation of rock salt under multilevel cyclic loading with constant stress intervals using AE monitoring and CT scanning, *Journal of Petroleum Science and Engineering, vol. 2008.*

SPECJALISTYCZNE ANALIZY SKŁADU MINERALNEGO OSADÓW POWSTAJĄCYCH W INSTALACJACH EKSPLOATACYJNYCH

Specialistic analyses of the mineral composition of deposits formed in operating installations

Sylwia KOWALSKA¹

¹Instytut Nafty i Gazu - Państwowy Instytut Badawczy e-mail: <u>kowalska@inig.pl</u>

Precyzyjna analiza składu mineralnego osadów tworzących się w różnych częściach instalacji eksploatacyjnych węglowodorów jest podstawą opracowania metodologii ich usuwania i zapobiegania ich powstawaniu. Osady krystalizują w wyniku zmiany warunków fizykochemicznych w trakcie samej eksploatacji, jak również w wyniku różnych zabiegów prowadzonych na powyższej instalacji przy zastosowaniu różnych środków chemicznych (często preparatów o nieznanym składzie chemicznym, objętych tajemnicą handlową), których nagromadzenie utrudnia lub wręcz uniemożliwia proces wydobycia. Opisana niżej metodyka może być również stosowana w przypadku wystąpienia problemów podobnego typu we wszelkich innych instalacjach, np. geotermalnych czy eksploatacyjnych, również w magazynach różnego rodzaju gazów.

Duża trudność analizy składu mineralnego tego typu osadów wynika przede wszystkim z faktu, że mamy tu do czynienia z mieszaniną składników naturalnych (pochodzących ze złoża) oraz powstałych w wyniku reakcji chemicznych zachodzących pomiędzy różnymi związkami chemicznymi dostającymi się do instalacji podczas różnych zabiegów. Tak jak już wcześniej wspomniano bardzo często nie jest możliwe ustalenie składu chemicznego zastosowanych specyfików ze względu na ochronę patentową stosowanych preparatów. Określenie składu mineralnego osadów powstających w różnych częściach instalacji eksploatacyjnych węglowodorów wymaga więc zastosowania kompilacji kilku metod badawczych: analizy składu mineralnego metodą rentgenowską (XRD), analizy składu chemicznego metodą (XRF) oraz wykonania obserwacji w mikroskopie skaningowym (SEM) z mikrosondą EDS co umożliwia identyfikację składu mineralnego poszczególnych ziaren osadu. Dopiero wspólna interpretacja wyników uzyskanych powyższymi metodami pozwala rozszyfrować skład mineralny badanych próbek.

Z osadami tego typu może się spotkać w różnych rodzajach instalacji, w których następuje przepływ mediów zarówno płynnych (węglowodorów czy solanek), jak również gazowych (np. CH4, H2S, CO2 czy H2) w instalacji eksploatacyjnej. Różnorodność mineralogiczną osadów w instalacjach wydobywczych węglowodorów zaprezentowano na **Ryc.1**. Część osadów jest wynikiem procesów korozji jakiej podlegają rury przesyłowe w kontakcie z medium złożowym, część natomiast tworzy się pod wpływem różnych środków wtłaczanych dodatkowo do instalacji.



Ryc. 1. Różnorodność mineralogiczna osadów w instalacjach wydobywczych węglowodorów. *Fig. 1. Mineralogical variety of deposits formed in hydrocarbon exploitation installations*

Większość osadów powstających w instalacji wydobywczej stanowi mieszaninę mineralów pochodzących ze złoża – kwarcu, skaleni i mik oraz pochodzących z korozji rur - różnorodnych związków żelaza - siarczków lub tlenków. W wielu próbkach występuje baryt i chlorki pochodzące z płuczki używanej w trakcie wiercenia otworów. Oprócz tego w wielu osadach spotykane są różnej genezy węglany – kalcyt, dolomit lub syderyt, siarka rodzima, ale również bardziej egzotyczne składniki np. borany.

Na posterze zaprezentowano zróżnicowanie składu mineralnego osadów jakie były analizowane na przestrzeni ostatnich kilku lat w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej INiG-PIB na zlecenie PGNiG SA. Badania powyższe były prowadzone we współpracy ze specjalistami ds. wydobycia Mariuszem Janowskim i Januszem Kośmidrem z Oddziału Geologii i Eksploatacji PGNiG SA w Zielonej Górze.

A precise analysis of the mineral composition of deposits formed in various parts of hydrocarbon exploitation installations is the basis for developing a methodology for their removal and prevention. Sediments crystallize as a result of changes in physical and chemical conditions during the exploitation itself, as well as as a result of various treatments carried out on the above installation with the use of various chemicals (often preparations of unknown chemical composition, covered by trade secret), the accumulation of which makes the production difficult or even impossible.

The great difficulty of analyzing the mineral composition of this type of sediment is most of all because we are dealing here with a mixture of natural components (derived from the deposit) and those formed as a result of chemical reactions between various chemical compounds entering the installation during various treatments. As mentioned before, it is often impossible to determine the chemical composition of the specifics used due to the patent protection of the preparations used. Determining the mineral composition of sediments formed in various parts of hydrocarbon production installations requires the use of a compilation of several research methods: X-ray mineral composition analysis (XRD), chemical composition analysis (XRF), and observations in a scanning microscope (SEM) with an EDS microprobe, which enables the identification of the mineral composition of individual sludge grains. Only a joint interpretation of the results obtained by the above methods allows one to decipher the tested samples' mineral composition.

This type of deposit can occur in various types of installations in which both liquid (hydrocarbons or brines) and gaseous media (e.g. CH4, H2S, CO2, or H2) flow in the operating installation. The mineralogical diversity of sediments in hydrocarbon exploitation installations is presented in **Fig.1**. Some deposits result from corrosion processes that transfer pipes undergo in contact with the deposit medium. At the same time, some are formed under the influence of various agents additionally pumped into the installation.

Tekst będzie opublikowany w formie artykułu w Przeglądzie Solnym 2024 *Full text will be published in Salt Review* 2024

INTERPRETACJA GEOLOGICZNA CZASOPRZESTRZENNEGO ROZMIESZCZENIA FORMACJI I MAGAZYNÓW NAFTOWO-WODOROWYCH I SOLNYCH NA UKRAINIE

Geological interpretation of the spatial-temporal distribution of petroleum – hydrogen and salt-bearing formations and reservoirs in Ukraine

Ihor BAGRIY¹, Andriy POBEREZHSKYY², Ninel MASLUN¹, Oksana STUPKA², Iryna SUPRUN¹, Oleksandra ZUBAL¹, Iaroslav KRYL³

¹Institute of Geological Sciences of NAS of Ukraine, O. Honchara Sr., 55-b, Kyiv, Ukraine, 01054, e-mail: <u>bagrid@ukr.net</u>, <u>bagrid@ukr.net</u>, <u>suprun_is@ukr.net</u>, <u>selenatrio@ukr.net</u>

²Institute of Geology and Geochemistry Combustible Minerals of NAS of Ukraine, Naukova, Sr., 3-a, Lviv, Ukraine, 79060,

e-mail: andriy.poberezhskyy@gmail.com, stupkaoksana@gmail.com

3 HYDROGEN UKRAINE, LLC, Lavrska Sr., 20,Kyiv, Ukraine, 01015, e-mail: <u>kryl@hydrogen.ua</u>

Podano uzasadnienie prawidłowości rozmieszczenia formacji naftowo-wodorowych i solnych. Rozważany jest mechanizm ich powstawania. Szczególną uwagę poświęcono utworom karpackiego rejonu roponośnego i gazonośnego – najstarszego rejonu wydobycia soli naftowych i gazowych, jednego z największych węzłów roponośno-wodoronośnych pasa rifogenicznego Ziemi. Informacje o występowaniu struktur kopuł solnych i ich przestrzenno-czasowym rozmieszczeniu w strefie artykulacji platformy wschodnioeuropejskiej i pasa ryftogenicznego Tethyan, zachodniej (Karpaty), południowej (Pieredobrugże, region Morza Czarnego, Krymu, obszar wodny Morza Azowsko-Czarnego) oraz wschodnie (Zagłębie Dniepr-Donieckie) regiony naftowe i gazonośne Ukrainy. Uwzględniono cykliczność utworów roponośnych i solnych oraz etapy ich ewolucji.

The provided justification regarding the patterns of distribution of petroleum and gas-hydrogen and salt-bearing formations is presented. The mechanism of their formation is considered. Special attention is given to the formations of the Carpathian petroleum and gas-salt region, the oldest region of petroleum and gas salt production, and one of the largest petroleum and gas-hydrogen-salt nodes in the Earth's rift belt. Information is provided on the presence of salt dome structures and the spatial-temporal distribution in the zone of junction between the East European Platform and the Tertiary rift belt, Western (Carpathians), Southern (Pre-Dobrudzha, Black Sea region, Crimea, Azov-Black Sea waters), and Eastern (Dnieper-Donets Basin) petroleum and gas-bearing regions of Ukraine. The cyclicity of petroleum and gas-hydrogen and salt-bearing formations and the stages of their evolution are considered.

Introduction. A characteristic feature of petroleum-salt-bearing regions is the presence of saline-petroleum nodes in sedimentary basins with immense oil and gas potential and salinity. Their structure is characterized by similar structural-tectonic, lithological-facial, hydro-gas-geochemical, and fluid-dynamic peculiarities at corresponding stratigraphic levels of the Precambrian and Phanerozoic eras. These largest basins are associated with formations of the Carboniferous, Devonian, Permian, Triassic, Paleogene, and Neogene periods (Fig. 1,2).



Ryc. 1 Rozmieszczenie złóż węglowodorów i soli w formacjach fanerozoicznych: przeddobrudzskiej (1), czarnomorsko-krymskiej (2), indolo-kubańskiej (3), karpackiej (4) roponośnych i gazonośnych regionach Ukrainy (według Naftogazprospectyvni obiekty Ukrainy, 2010, z uzupełnieniami autorów).

Fig.1 Distribution of hydrocarbon and salt deposits in the Phanerozoic formations: Pre-Dobrudzka (1), Black Sea-Crimea (2), Indolo-Kuban (3), Carpathian (4) oil and gas-bearing regions of Ukraine (according to the Oil and Gas Prospective Objects of Ukraine, 2010, with additions by the authors).



Ryc. 2 Prowincje naftowe, gazowe i solne Ukrainy. *Fig. 2* Petroleum, gas and salt-bearing provinces of Ukraine.

In many salt-petroleum-gas-bearing nodes with active hydrodynamic regimes (within various morphostructural and hydroseismic zones), a wide-scale manifestation of upward migration processes of salts and hydrocarbons, including hydrogen, is characteristic. This leads to the formation of petroleum and gas-bearing reservoirs, typically multi-layered, at different geological ages. In salt-bearing basins, upward migration is associated with sedimentation processes of salt and hydrocarbon material. The Mexican salt-petroleum node-super giant serves as a benchmark for such phenomena. Comparable salt-petroleum nodes exist in other regions as well. Within the Alpine-Himalayan riftogenic zones in the Paratethys area, significant petroleum and salt-bearing nodes are distinguished: Western and Eastern Mediterranean, Central European, Caspian, Persian, and Black Sea nodes. In Ukraine, these include the Pripyat-Dnieper-Donets (the largest gas region) and Carpathian nodes, which are highly productive but also high-risk areas.

Methods of research. The extensive experience in investigating the formation and development of hydrocarbon deposits, the distribution of oil and salt-bearing formations in the geological section, has demonstrated the necessity of a comprehensive interpretation of analytical materials. This requires a comprehensive study from both **geological** and **chemical** perspectives.

The currently employed methodology, known as STAGGD (Spatial-Temporal Analysis of Geological and Geochemical Data), precisely involves a comprehensive approach to substantiating the patterns of spatial-temporal functioning of fluid-conducting hydrocarbon systems, creating fluid-dynamic models, and optimizing the exploration of oil, gas, and hydrogen reservoirs, as well as gas hydrates at both shallow and significant depths in the basement and sedimentary cover (Bagriy et al., 2019, 2023; Behling et al., 2015; Green Hydrogen..., 2021).

In the geological unit, a comprehensive set of geological methods in petroleum geology has been analyzed, and a systematic methodology for constructing stratigraphic models and diagrams has been developed. Practically all geological methods are utilized in stratigraphy, including litho-biostratigraphy, paleosedimentology, paleontology, tectonics, morpho-structural analysis, geodynamics, geophysics, seismic studies, climate analysis, and others, allowing for the acquisition of information on the geological structure of regions and various hierarchical geological objects.

In the geochemical unit, the spatial-temporal distribution of thermo-atmo-geochemical anomalies is analyzed based on a thorough examination of geological information from the STAGGD polygons. Unlike surface exploration methods for hydrocarbon accumulations previously employed in Ukraine, which focused on direct indicators of hydrocarbon deposits based on detected anomalies of methane component, the developed methodology is oriented towards a systematic analysis that refines the geological structure, models the fault-block framework of prospective areas, identifies fluid-permeable neotectonically active zones of enhanced permeability, which determine the current surface unloading of fluid and gas flows, and identifies the paths of the most active hydrocarbon migration - direct indicators of their deposits.

The complex of surface investigations is optimal for determining thermo-atmo-geochemical criteria for the predictive mapping of prospective areas and assessing their hydrocarbon potential. This is achieved through the integration of geological-structural studies and surface methods, including gas exploration for hydrocarbons, helium, hydrogen, as well as indirect (mediated) emissions and thermometric surveys. Cartographic models are developed based on the distribution of bottom sediment temperature indicators, the sum of methane homologues, and an integral coefficient corresponding to indicators of geodynamic activity and permeability of geological and tectonic faults. The result is the construction of maps of prospective areas for hydrocarbon exploration and criteria for the productivity of gas or oil reservoirs.

The results of the research provide the most compelling explanation for the mechanism of hydrocarbon and salt accumulation from the perspective of fluid pulsation concepts, as elucidated in numerous studies by E. B. Chekalyuk, M. P. Balukhovsky, V.I. Vysotsky, V.K. Havrysh, M.I. Deriabin, M.M. Ivanika, S.M. Yesipovich, V.O. Krayushkina, N.A. Kudryavtsev, O.Ye. Lukin, V.B. Porfiryev, M.P. Semenenko, V.I. Sozansky, S.B. Shekhunova, D.P. Khrushchev, and others. Fluid dynamic systems in the lithosphere that transport hydrocarbons, salts, and other mineral successions are gas-hydrothermal systems. Only gases and water under extreme thermodynamic conditions can serve as viable carriers for heavier components such as hydrocarbons and other mineral constituents in the lithosphere. To realize these processes, there exists a common geological mechanism for the localization of hydrocarbon and salt accumulation that applies to all these structures and formations.

Fluid plumes are one of the key factors in the evolution of the lithosphere throughout its entire geological history. These plumes can also be attributed to a wide range of diapiric phenomena in the Earth's crust. Overheated fluids dissolve, mobilize, and transport hydrocarbon radicals and chemical elements, interacting with the surrounding rock formations, thereby facilitating the formation of the majority of fluid-induced hydrocarbon deposits.

The theoretical model of pulsatory intrusion of large masses of highly pressurized fluids into the upper horizons of the Earth's crust predicts the existence of a fluid reservoir-vein diapiric massif and intrusion halos in cap rocks within hydrocarbon-bearing zones, associated with periodic fluid penetration from lower layers of the Earth's crust. The model allows for the prediction of the spread of abnormally high reservoir pressures and the distribution pattern of hydrocarbon deposits within the degassing pipe. The mechanism of hydrocarbon migration is explained by the periodic (cyclic) breakthrough of overlying rock formations by fluids. Fluid pulsation mechanisms lead to the formation of hydrocarbon deposits, including hydrogen and salt deposits, as a result of Earth degassing.

The analysis of geological and geophysical information from exploration and appraisal works in hydrocarbon and salt basins indicates that almost every major hydrocarbon basin contains halogenic formations. These formations are associated with deep basins of block structure characterized by numerous uplifts and a network of hierarchical deep faults, which often serve as their boundaries. For most salt and oil basins, terrigenous-volcanogenic formations are typical, providing evidence of the synchronicity of salt accumulation and volcanism. Petroleum and gas-bearing formations were formed during periods of significant tectonic transformations. During periods of oil and salt accumulation, profound changes occurred in the litho-facial, cyclical, morphostructural, structural-tectonic, and geodynamic framework of sedimentary basin plans. The rate of salt accumulation far exceeds the rates of sedimentary rock deposition and can only be compared to the rapid formation of volcanogenic deposits. The thickness of petroleum and gas-bearing formations formations is typically extremely high, reaching up to 10-12 thousand meters in some basins, with rock salt comprising a significant portion of the hydrocarbon and salt basins' stratigraphy.

Potential underground storages of hydrogen in Ukraine. Salt caves are formed from existing salt deposits. Most large salt caves are located in salt domes. According to (Caglayan et al., 2020), salt caverns

are the most promising technology due to their large capacity, which is followed by pumped hydro energy storage. To achieve high sealing integrity of the underground reservoir, the experience of cavern construction and operation for helium concentrate can be utilized. Subsequently, with high demand for hydrogen, its production in existing oil refineries can be increased, requiring underground storage as the most economical and environmentally safe option. The overall technical storage potential in Europe is estimated at 84.8 PWh H2, with only 27% accounted for by surface sites. Additionally, this capacity decreases to 7.3 PWh H2 within a 50 km limit from the coast (Caglayan et al., 2020). In Ukraine, there are three oil refineries: Kremenchuk, Drohobych, and Nadvirna, which are located within salt formations, providing favorable conditions for hydrogen storage creation. In practice, the selection of areas for the construction of underground salt caverns for any purpose is based on geological and economic conditions. In Ukraine, three major salt regions are distinguished: the Dnieper-Donets Depression (including the northwestern part of Donbas), the Precarpathian, and Transcarpathian depressions, and two regions with limited salt deposits, the Pre-Dniester and Vistula regions. In the salt basins of Ukraine, the following salt dome structures have been explored for the construction of underground reservoirs: Romenska in Sumy, Kapylynivska and Novosenzharska in Poltava, Adamivsko-Buhayivska in Donetsk, as well as Verkhnyostrutynska, Yasenivska, and Rozhnativska structures in Ivano-Frankivsk region. Some deposits, explored as raw material bases for agricultural enterprises, can also be used for the construction of underground storage. These include the Izmailske deposit in Odessa region, Dolynske in Ivano-Frankivsk region, and Popelivske and Hubytske deposits in Lviv region. Salt masses (consisting mostly of rock salt) possess important positive properties: absence of faults and fracture systems, rapid healing of cracks, impermeability and fluid impermeability (i.e., isolation from the surrounding environment), favorable thermal conductivity parameters of rock formations, and the possibility of low-cost methods. Furthermore, salt formations are located in wide areas that mainly coincide with industrially developed and densely populated areas. These features can be combined with gas-bearing and oil-bearing provinces. Thus, considering factors such as cost-effectiveness, technological feasibility, environmental friendliness, and technical safety (including seismic resistance), as well as the potential to create storage facilities of unmatched capacities, salt formations as a construction environment have clear advantages.

Tekst będzie opublikowany w formie artykułu w Przeglądzie Solnym 2024

Full text will be published in Salt Review 2024

LITERATURA/*REFERENCES:*

- BAGRIY I. D. et all., 2019. The substantiation of the search technology for hydrogen clusters and geodynamic phenomena (oil and gas regions, mine fields). Kyiv, Foliant, 96 p.
- BAGRYI I. D. et all., 2023. H2 Hydrogen. Environmental and energy challenges of the XXI century. Global projects ways of implementation. Kyiv, State enterprise "Ukrainian Geological Company", 292 p.
- BEHLING N., WILLIAMS M., MANAGAI S., 2015. Fuel cells and the hydrogen revolution: Analysis of a strategic plan in Japan, Economic Analysis and Policy. Vol. 48: 204–221. www.doi. org/10.1016/j.eap.2015.10.002.
- CAGLAYAN D., WEBER N., HEINRICHS HEIDI U., LINBEN J., ROBINIUS M., KUKLA P., STOLTEN D. (2020) Technical potential of salt caverns for hydrogen storage in Europe, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 45, Issue 11, 6793-6805, <u>https://doi.org/ 10.1016/j.ijhydene.2019.12.161.</u>
- Green Hydrogen in Ukraine: Taking Stock and Outlining Pathways, 2021. Deutsche Energie-Agentur GmbH (dena), <u>https://www.energypartnership-ukraine.org/fileadmin/user_upload/ukraine/media_elements/Green_Hydrogen_in_Ukraine.pdf</u>

MODELOWANIE TERMODYNAMICZNE ROZKŁADU BROMKU MIĘDZY SOLANKĄ A HALITEM, KAINITEM I KARNALITEM PRZY UŻYCIU DANYCH UZYSKANYCH Z EKSPERYMENTÓW LABORATORYJNYCH

THERMODYNAMIC MODELING OF BROMIDE DISTRIBUTION BETWEEN BRINE AND HALITE, KAINITE AND CARNALLITE, USING DATA DERIVED FROM LABORATORY EXPERIMENTS

Michael SCHRAMM¹

¹Federal Institute of Geosciences and Natural Resources (BGR), Stilleweg 2, 30655 Hannover, Germany e-mail: <u>michael.schramm@bgr.de</u>

W morskim systemie ewaporatów, rozkład bromku (Br) między minerałami chlorkowymi a solankami ma kluczowe znaczenie. Zawartość Br w minerałach osadowych i solankach umożliwia interpretację genezy procesów tworzenia soli w wyniku odparowywania wody morskiej lub reakcji metamorficznych (BRAITSCH O., 1971; HERRMANN A.G., 1959; KÜHN R., 1968; MATTENKLOTT M., 1994). W ogólnym ujęciu, sposób, w jaki Br rozprowadza się między materiałami stałymi a roztworem, zależy nie tylko od temperatury (KÜHN R., 1968), ale przede wszystkim od składu roztworu wodnego, przykładem czego jest proces ewaporacji wody morskiej (SIEMANN M.G. & SCHRAMM M., 2000). W trakcie tego procesu zmienia się skład wody morskiej, w tym rozkład Br, co jest wyrażane za pomocą współczynnika rozkładu D_{Br} (udział procentowy Br w fazie stałej/udział procentowy Br w roztworze). Między Br w wytrącającym się halicie a wodą morską wartość D_{Br} maleje z około 0,14 na początku krystalizacji halitu do 0,07 w późnym etapie parowania, gdy bischofit jest stabilny (BRAITSCH O. & HERRMANN A.G., 1964). Podczas parowania wody morskiej wartość D_{Br} dla kainitu i karnalitu również ulega zmianie (SIEMANN M.G. & SCHRAMM M., 2002). Aby dokładnie opisać równomierny, jednolity rozkład Br podczas parowania wody morskiej, potrzebne byłoby uzyskanie licznych wartości D_{Br}, które zostałyby określone eksperymentalnie dla każdego etapu procesu parowania. Ponieważ uzyskanych współczynników rozkładu nie można bezpośrednio zastosować w innych systemach ciał stałych (SIEMANN M. G. & SCHRAMM M., 2002), opracowano ogólną metodę obliczania rozkładu Br.

Kiedy minerały soli wytrącają się w roztworach o wysokim zasoleniu, konieczne jest zastosowanie podejścia Pitzera (PITZER K.S., 1979) do oszacowania nasycenia minerałów. Dodatkowo zmienna wartość współczynników rozkładu Br komplikuje obliczenia zawartości Br w minerałach i roztworach. Dla obu tych zadań, interakcje między skałą a wodą muszą być obliczane metodami termodynamicznymi (SIEMANN M.G. & SCHRAMM M., 2000), przy użyciu bazy danych termodynamicznych hmw (HARVIE, C.E., MOELLER, N. & WEARE, J. H., 1984) z uwzględnieniem niewielkich modyfikacji (SIEMANN M.G. & SCHRAMM M., 2000).

Proces wymiany Cl-Br w kryształach jonowych odpowiada modelowi roztworu stałego (np. SIEMANN M.G. & SCHRAMM M., 2000). Ze względu na bardzo podobne promienie jonowe Cl o długości 1,81 Å I Br o długości 1.91 Å (LIDE D. R. & FREDERIKSE, H. P. R., 1997-1998), pozycję Cl w siatce halitu, kainitu lub karnalitu można zastąpić jonem Br (np. SIEMANN M. G. & SCHRAMM M., 2000).

Różne modele stałych roztworów (np. SAXENA S.K., 1973) były testowane w celu opisania rozkładu Br między solanką a wytrącającym się halitem, z wynikami wymagającymi optymalizacji (SIEMANN M.G. & SCHRAMM M., 2000). W rezultacie opracowano ulepszoną metodę opisu

zachowania bromku w morskich osadach solnych (SIEMANN M.G. & SCHRAMM M., 2000). Opierając się na wynikach eksperymentów krystalizacji przeprowadzonych na systemach stałych roztworów halitu, kainitu i karnalitytu przy 25°C (SIEMANN M.G. & SCHRAMM M., 2002), opracowano nowy model termodynamiczny dla stałych roztworów śladowych pierwiastków, zgodnie z przedstawionym poniżej formalizmem:

$$2.303 \text{ RTlog}_{\text{trace}} = p_1 X_{\text{major}}^2 + p_2 X_{\text{major}}^{p_3} \tag{1},$$

(SIEMANN M. G. & SCHRAMM M., 2000, 2002), zaimplementowany w pakiecie oprogramowania EQ3 / 6V7. 2C (WOLERY T. J., 1992), z \Box_{trace} współczynnik aktywności NaBr, KMgBrSO₄* 2.75 H₂O lub KMgBr₃* 6H₂O; X_{major} frakcja molowa głównego składnika NaCl, KMgClSO₄* 2.75 H₂O lub KMgCl₃* 6H₂O; r molowa stała gazowa 8.3145 J mol⁻¹ K⁻¹ lub 0,001987 kcal mol⁻¹ K⁻¹; T = 298,15 K; I p₁, p₂, p₃ parametry modelu (**Tab. 1**).

Tab. 1. Parametry modelu (p₁, p₂, p₃) układów stałych na (Cl, Br), KMg(Cl, Br) SO₄* 2.75 H₂O i KMg (Cl, Br)₃* $6H_2O$ w temperaturze 25°C

System Stałych	Parametr Modelu		
Roztworów	P_1	P_2	P_3
Na (Cl, Br)	0,650	-0,900	14550,015
KMg (Cl,Br)SO ₄ * 2.75 H ₂ O	1,665	-3,601	1385,007
KMg (Cl, Br) ₃ * 6H ₂ O	-0,600	-6,000	27,000

Każdy system stałych roztworów wykazuje odmienny sposób inkorporacji Br, dlatego konieczne jest dostosowanie (poprzez dopasowanie) parametrów modelu (p₁, p₂ i p₃) różnych systemów stałych roztworów NaCl-NaBr, Kmgclso₄* 2.75 H₂O-KMgBrSO₄* 2.75 H₂O i KMgCl₃* 6H₂O-KMgBr₃* 6H₂O (**Ryc. 1-3**) w odniesieniu do danych eksperymentalnych (SCHRAMM M., 2014). Modelowanie termodynamiczne inkorporacji Br w kainicie jest nowym osiągnięciem. Parametry modelu dla trzech systemów stałych roztworów (**Tab. 1**) mogą być stosowane, na przykład, do modelowania złożonego procesu parowania wody morskiej i rozkładu Br. Obliczenia te dostarczają szczegółowych informacji dotyczących jakościowych i ilościowych wartości wszystkich minerałów stopniowo wytrącanych i rozpuszczanych oraz zawartości Br (w przypadku halitu, kainitu i karnalitytu). Dodatkowo, podczas każdego etapu postępu reakcji analizowany jest skład reagującej wody morskiej (**Ryc. 4**).

Modelowe zachowanie Br w układzie stałych roztworów halitu doskonale odpowiada danym eksperymentalnym w zakresie stężenia roztworu od 50 do około 1000 µgBr/g oraz w przypadku wytrącającego się halitu do około 140 µgBr/g (Rys. 1). Przy wyższych stężeniach różnice stają się oczywiste. Rozkład Br w układzie stałych roztworów kainitu można doskonale modelować w całym dostępnym zakresie danych eksperymentalnych, aż do około 5300 µg/g w roztworze i około 900 µg/g w wytrącającym się kainicie (**Ryc. 2**). W układzie stałych roztworów karnalitu najlepsze dopasowanie między wynikami modelowania a danymi eksperymentalnymi zaobserwowano przy wyższych stężeniach Br, tj. > 5300 µg/g w roztworze i > 2500 µg/g w wytrącającym się karnalicie (**Ryc. 3**). Jak przedstawiono na rysunkach 1-3, widoczne są pewne braki w zestawach danych eksperymentalnych, które prawdopodobnie wynikają z niepełnego dopasowania parametrów modelu tych systemów.



Ryc. 1. Dane eksperymentalne Br (SIEMANN M.G. & SCHRAMM M. 2002) oraz modelowanie przy użyciu EQ3/6 rozkładu Br w układzie NaCl-NaBr w temperaturze 25°C.

Fig. 1. Experimental Br data (SIEMANN M.G. & SCHRAMM M. 2002) and EQ3/6 modeling of the Br distribution in the NaCl-NaBr-system at 25°C



Ryc. 2. Dane eksperymentalne Br (SIEMANN M. G. & SCHRAMM M. 2002) oraz modelowanie przy użyciu EQ3/6 rozkładu Br w układzie KMgClSO₄* 2.75 H₂O-KMgBrSO₄* 2.75 H₂O w temperaturze 25°C

Fig. 2. Experimental Br data (SIEMANN M.G. & SCHRAMM M. 2002) and EQ3/6 modeling of the Br distribution in the KMgClSO₄*2.75H₂O-KMgBrSO₄*2.75H₂O-system at 25°C



Ryc. 3. Dane eksperymentalne Br (SIEMANN M.G. & SCHRAMM M. 2002) oraz modelowanie przy użyciu EQ3/6 rozkładu Br w układzie KMgCl₃*6H₂O-KMgBr₃*6H₂O w temperaturze 25°C.

Fig. 3. Experimental Br data (SIEMANN M.G. & SCHRAMM M. 2002) and EQ3/6 modeling of the Br distribution in the KMgCl₃*6H₂O-KMgBr₃*6H₂O-system at 25°C



Ryc. 4. Modelowanie EQ3/6 rozkładu Br między wytrącającym się halitem, kainitem, karnalitem (część górna) a parującą wodą morską (część dolna) przy 25°C. Różne wartości Br pochodzą z odnośników oznaczonych gwiazdką (*).

Fig. 4. EQ3/6 modeling of the Br distribution between precipitating halite, kainite, carnallite (upper part) and evaporating seawater (lower part) at 25°C. Different Br values from references marked with asterisk (*)

Ryc. 4 przedstawia wyniki obliczeń termodynamicznych (przy 25°C) rozkładu Br między wodą morską a wytrącającym się halitem, kainitem i karnalitem, porównane z danymi z literatury (BRAITSCH O., 1971, KÜHN R., 1955). Wyniki modelowania termodynamicznego pokazują, że zawartość bromu między pierwszym wytrącającym się halitem a halitem krystalizującym z pierwszym polihalitem podczas parowania wody morskiej, zgadza się z danymi dostępnymi w literaturze (**Ryc. 4**). Zawartość Br w halicie wytrącającym się jednocześnie z pierwszym kieserytem, kainitem i karnalitem wykazuje niewielkie różnice, ale w większości przypadków jest zgodna z odchyleniami w zawartości Br, które występują w danych literaturowych. Rozkład Br między wodą morską a wytrącającym się kainitem i karnalitem (BRAITSCH O., 1971, MATTENKLOTT M., 1994) został skutecznie odwzorowany w porównaniu z danymi dostępnymi w literaturze (**Ryc. 4**). Zasadniczo ta metoda obliczeniowa umożliwia szczegółowe interpretacje procesów tworzenia się osadów solnych.

In the marine system of evaporites the distribution of bromide (Br) between chloride minerals and brines is of main importance. The Br content in evaporate minerals and brines enables genetic interpretation (BRAITSCH O., 1971; HERRMANN A.G., 1959; KÜHN R., 1968; MATTENKLOTT M., 1994) of salt forming processes within seawater evaporation or metamorphic reactions. In general, the Br distribution between solid and solution depends, beside temperature (e.g. KÜHN R., 1968), mainly on the composition of the aqueous solution (SIEMANN M.G. \Leftrightarrow SCHRAMM M., 2000), demonstrated exemplarily by seawater evaporation. During this process, the seawater composition changes inclusively the Br distribution, expressed by the distribution coefficient D_{Br} (wt.%oBr_{solution}). Between Br in the precipitating halite and seawater, the D_{Br} value decreases from ca. 0.14 at the beginning of the halite crystallization to 0.07 in the late stage of evaporation when bischofite is stable (BRAITSCH O. \Leftrightarrow HERRMANN A.G., 1964). During evaporation of seawater, D_{Br} for kainite and for carnallite changes as well (SIEMANN M.G. \Leftrightarrow SCHRAMM M., 2002). In order to describe a gapless Br distribution during seawater evaporation, numerous experimentally determined D_{Br} values for each step of evaporation would be necessary. Since the obtained distribution coefficients are not transferable to other solid solution systems (SIEMANN M.G. \Leftrightarrow SCHRAMM M., 2002), a general method for calculating the Br distribution was developed.

When salt minerals precipitate in solutions of high salinity, the Pitzer approach (PITZER K.S., 1979) is necessary to estimate the mineral saturation. In addition, varying Br distribution coefficients complicate calculations of the Br content in minerals and solutions. For both requirements, the rock-water interaction has to be calculated thermodynamically (SIEMANN M.G. & SCHRAMM M., 2000), using the thermodynamic database hmw (HARVIE, C.E., MOELLER, N. & WEARE, J. H., 1984) including minor modifications (SIEMANN M.G. & SCHRAMM M., 2000).

The process of Cl-Br exchange in ionic crystals corresponds to a solid solution model (e.g. SIEMANN M.G. & SCHRAMM M., 2000). Due to the very similar ionic radii of Cl- with 1.81 Å and Br with 1.91 Å (LIDE D.R. & FREDERIKSE, H. P. R., 1997-1998), the Cl- position in the lattice of halite, kainite or carnallite can be substituted by Br (e.g. SIEMANN M.G. & SCHRAMM M., 2000).

Different solid solution models (e.g. SAXENA S.K., 1973) have been tested in order to describe the Br distribution between brine and precipitating halite, with results in need of optimization (SIEMANN M.G. & SCHRAMM M., 2000). An improved method for describing the Br behavior in marine evaporates was established (SIEMANN M.G. & SCHRAMM M., 2000). Based on the results of crystallization experiments of the halite, kainite and carnallite solid solution systems, performed at 25°C (SIEMANN M.G. & SCHRAMM M., 2002), a new thermodynamic trace element solid solution model was developed with the following formalism:

$$2.303 \operatorname{RT} \log \lambda_{trace} = p_1 X^2_{major} + p_2 X^{p_3}_{major} \tag{1},$$

(SIEMANN M.G. \mathfrak{C} SCHRAMM M., 2000, 2002), implemented in the software package EQ3/6v7.2c (WOLERY T.J., 1992), with λ_{trace} activity coefficient of NaBr, KMgBrSO₄*2.75H₂O or KMgBr₃*6H₂O; X_{major} mole fraction of the main component NaCl, KMgClSO₄*2.75H₂O or KMgCl₃*6H₂O; R molar gas constant (8.3145 J mol⁻¹ K⁻¹ or 0.001987 kcal mol⁻¹ K⁻¹; T = 298.15 K; and p₁, p₂, p₃ model parameters (**Tab. 1**).

Solid Solution System	Model Parameter		
	P_1	P_2	$P_{\mathcal{J}}$
Na(Cl,Br)	0.650	-0.900	14550.015
KMg(Cl,Br)SO4*2.75H2O	1.665	-3.601	1385.007
KMg(Cl,Br)3*6H2O	-0.600	-6.000	27.000

Tab. 1. Model parameters (p₁, p₂, p₃) of the solid solution systems Na(Cl,Br), KMg(Cl,Br)SO₄*2.75H₂O and KMg(Cl,Br)₃*6H₂O at 25°C

Each solid solution system shows different Br-incorporation behavior. Therefore it is necessary to adapt (by fitting) the model parameters (p_1 , p_2 and p_3) of the different solid solution systems NaCl-NaBr, KMgClSO₄*2.75H₂O-KMgBrSO₄*2.75H₂O and the KMgCl₃*6H₂O-KMgBr₃*6H₂O (**Figs. 1-3**) in relation to the experimental data (SCHRAMM M., 2014). The thermodynamic modeling of the Br incorporation in the kainite represents a new development. The model parameters for the three solid solution. These calculations yield detailed information about qualitative and quantitative values of all stepwise precipitated and dissolved minerals, their Br-content (for halite, kainite and carnallite) as well as the composition of the reacting seawater at each step of reaction progress (**Fig. 4**).

The modeled Br behavior in the solid solution system of halite matches very well the experimental data in the concentration range of the solution between 50 and ca. 1000 μ gBr/g and in the precipitating halite up ca. 140 μ gBr/g (**Fig. 1**). At higher concentrations, differences become obvious. The Br distribution in the solid solution system of kainite can be modeled entirely well across the complete experimental data range with up to ca. 5300 μ g/g in the solution and up to ca. 900 μ g/g in the precipitating kainite (**Fig. 2**). In the carnallite solid solution system, the best conformity between modeled results and experimental data were detected at higher Br concentrations of > 5300 μ g/g in the solution and > 2500 μ g/g in the precipitating carnallite (**Fig. 3**). As shown in **Figs. 1-3**, some gaps in the experimental data sets are obvious, probably resulting in an incomplete adjustment of the model parameters of these systems.

Fig. 4 shows the results of the thermodynamic calculations (at 25°C) of the Br distribution between seawater and precipitating halite, kainite and carnallite, compared to literature data (BRAITSCH O., 1971, KÜHN R., 1955). The results of the thermodynamic modeling demonstrate that the Br content between first precipitating halite and halite, crystalizing with the first polyhalite during seawater evaporation, corresponds well with literature data (**Fig. 4**). The Br content of halite precipitating with first kieserite, kainite and carnallite shows little differences but are mostly in line with the Br variation of the literature data. The Br distribution between seawater and precipitating kainite and carnallite (BRAITSCH O., 1971, MATTENKLOTT M., 1994) was modeled well in comparison to literature data (**Fig. 4**). Essentially, this calculation method enables detailed genetic interpretations of evaporite forming processes.

Tekst będzie opublikowany w formie artykułu w Przeglądzie Solnym 2024 *Full text will be published in Salt Review* 2024

LITERATURA/REFERENCES:

- BRAITSCH O., (1971). Salt Deposits Their Origin and Composition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 297.
- BRAITSCH O. & HERRMANN A.G., (1964). Zur Geochemie des Broms in salinaren Sedimenten. Teil II: Die Bildungstemperaturen primärer Sylvin- und Carnallit-Gesteine, *Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 28, 1081-1109.*
- HARVIE, C.E., MOELLER, N. & WEARE, J. H. (1984). The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 723-751.
- HERRMANN A.G., (1959). Die Bedeutung der Spurenelementanalyse für salzlagerstätten-kundliche Untersuchungen. Freiberger Forschungshefte A 123, 83–94.
- KÜHN R., (1955). Mineralogische Fragen der in den Salzlagerstätten vorkommenden Salze, Kalium-Symposium, 51-105.
- KÜHN R., (1968). Geochemistry of the German Potash deposits. *Geol. Soc. Amer.* 88, 427–504.
- LIDE D.R. & FREDERIKSE, H. P. R. (1997-1998). CRC Handbook of Chemistry and Physics A Ready Reference Book of Chemical and Physical Data; 78th Edition, 2361; CRC Press Inc., Boca Raton, New York.
- MATTENKLOTT M., (1994). Die Bromid- und Rubidiumverteilung in Carnallitgesteinen. Kriterien für die Genese mariner Evaporite. Ph.D. thesis, Technische Universität Clausthal, 214.
- PITZER K.S., (1979). Theory: Interaction approach. In: Activity Coefficients in Electrolyte Solutions, Vol. 1 (ed. R.M. Pytcovicz), CRC Press, 157.
- SAXENA S.K., (1973). Thermodynamics of rock-forming crystallinesolutions. In Minerals, Rocks and Inorganic Materials (eds. T.H.W. von Engelhardt, R. Roy, P.J. Wyllie), 8, 188, Springer-Verlag.
- SIEMANN M.G. & SCHRAMM M., (2000). Thermodynamic modeling of the Br partition between aqueous solutions and halite, *Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 64, 10, 1681-1693*.
- SIEMANN M.G. & SCHRAMM M., (2002). Henry's and non-Henry's law behavior of Br in simple marine systems, *Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 66, 8, 1387-1399.*
- SCHRAMM M., (2014). Experimental and thermodynamic studies of the Br distribution between brine and chlorine minerals. Goldschmidt Abstracts; 2224; Goldschmidt Conference 2014, Sacramento, USA.
- WOLERY T.J., (1992). EQ3/6 software package, version 7.2c, Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore/USA.

ZAWARTOŚĆ FLUIDÓW W SILNIE NACHYLONYCH I PŁASKO UŁOŻONYCH SKAŁACH SOLNYCH: PIERWSZE WYNIKI RELAKSOMETRII NMR I SPEKTROMETRII IR NA STOSUNKOWO DUŻYCH PRÓBKACH SKAŁ

FLUID CONTENT IN STEEPLY INCLINED AND FLAT-BEDDED ROCK SALT: FIRST RESULTS OF NMR-RELAXOMETRY AND IR-SPECTROMETRY ON RELATIVELY LARGE ROCK SAMPLES

Michael MERTINEIT¹, Michael SCHRAMM¹, Raphael DLUGOSCH¹, Lisa RICHTER¹, Stefan KAUFHOLD¹, Ida EPKENHANS^{2,3}, Joachim STAHLMANN²

¹Federal Institute for Geosciences and Natural Resources, Stilleweg 2, 30655 Hannover, Germany

e-mail: <u>michael.mertineit@bgr.de</u>, <u>michael.schramm@bgr.de</u>, <u>raphael.dlugosch@bgr.de</u>, <u>lisa.richter@bgr.de</u>, <u>stefan.kaufhold@bgr.de</u>

²Institute for Geomechanics and Geotechnics, Technische Universität Braunschweig, Beethovenstraße 51b, 38106 Braunschweig, Germany

e-mail: j.stahlmann@tu-braunschweig.de

³now at: Bundesgesellschaft für Endlagerung mbH, Eschenstraße 55, 31224 Peine, Germany

e-mail: ida.epkenhans@bge.de

W kontekście wyboru miejsca składowania wysokoaktywnych odpadów radioaktywnych generujących ciepło, zawartość fluidów w skałach jest istotna, ponieważ może wpłynąć na wiele parametrów skał, w przypadku zmiany warunków granicznych. W niemieckiej ustawie dotyczącej wyboru miejsca (StandAG, 2017), konieczna jest "sucha" skała macierzysta, aby zminimalizować potencjał tworzenia się gazów oraz dróg przepływu fluidów (asset 7 do §24 ust. 5 StandAG). Ponadto zwiększona zawartość solanki wpływa na właściwości reologiczne. Zawartość solanki w soli kamiennej w dużym stopniu zależy od struktury formacji soli. W przypadku soli o poziomym układzie warstw, może ona wynosić nawet kilka procent wagowych, podczas gdy w przypadku soli kopulastych zazwyczaj jest znacznie niższa, często poniżej 1 procenta wagowego, a czasem nawet poniżej 0,05 procenta wagowego. (Źródła: HERRMANN, 1983; BORNEMANN et al., 2008; KÜSTER, 2011). Ponieważ oba strukturalne typy formacji solnych są rozważane jako potencjalne skały dla stałego składowiska w Niemczech, przeprowadzono badania zawartości fluidów w obu tych typach formacji. W badanych skałach fluidy są uwięzione w inkluzjach, które występują wewnątrz kryształów halitu (inkluzje wewnątrz ziarnowe) oraz na jego granicach (inkluzje między ziarnowe). Próbki płaskowarstwowej soli kamiennej pochodzące z dwóch różnych warstw stratygraficznych zostały zebrane w kopalni Borth (formacja Werra, z1 niemieckiego okresu cechsztynu; patrz EPKENHANS i in., 2022). Próbki soli kamiennej z dwóch rdzeni wiertniczych pochodzących z silnie nachylonej struktury solnej zostały dostarczone przez Bundesgesellschaft für Endlagerung (BGE); (Federalne Stowarzyszenie ds. Składowania Odpadów Jądrowych) i składają się głównie z różnych warstw formacji Staßfurt (z2), głównie z Staßfurt Hauptsalz (z2HS).

Do analizy zawartości fluidów zastosowano dwie różne metody na tej samej próbce. Analizowano cylindryczne próbki soli kamiennej o średnicy około 9 cm i długości około 10 cm. Zaletą dużych próbek jest to, że ilość wody przylegającej do powierzchni jest nieznaczna w porównaniu z całkowitą zawartością wody w próbce, a różnice w przestrzennym rozkładzie inkluzji są zniwelowane. Zastosowane metody to (i) Rezonans Magnetyczny Jądrowy (NMR) relaksometria na próbkach całych skał oraz (ii) Spektroskopia w podczerwieni (IR) po zmieleniu całej próbki w acetonie. Do analiz NMR zastosowano Analizator Rdzenia Skał (Magritek) o częstotliwości impulsów 2 MHz i średnim czasie pomiaru wynoszącym 10 minut na próbkę. Z uwagi na wrażliwość relaksometrii NMR na atomy wodoru, dokonano ogólnego podsumowania zawartości fluidów w próbce, włączając w to wodę oraz ewentualnie węglowodory. Do kalibracji często mierzono 10 ml świeżej wody i zastosowano współczynnik kalibracji specyficzny dla solanki o wysokim zasoleniu. Wynikający z tego błąd analityczny i granica wykrywalności dla całej próbki skały wynosi od 0,005 do 0,01% wag. Występuje dodatkowy błąd systematyczny zależny od szacowanej zawartości płynu ±9% z powodu nieznanego zasolenia wody i do -40% do +32%, jeśli płyn składa się głównie z węglowodorów. Oprócz zawartości płynu, relaksometria NMR dostarcza informacji o czasie relaksacji (T₂) fluidów, który można skorelować z informacjami na temat rozmiaru porów w materiałach porowatych. Jednak w soli T₂ może być zdominowany przez właściwości płynu, takie jak jego lepkość (np. olej) oraz obecność jonów ferro- lub paramagnetycznych (np. Mn, Fe, O) rozpuszczonych w płynie lub pokrywających powierzchnię porów.

Aby uwolnić wodne ciecze ze skały do acetonu w celu spektroskopii w podczerwieni (IR), próbki o masie około 500 g mielono z około 750 g wysuszonego acetonu (VWR, SeccoSolv, zawartość wody $\leq 0,0075\%$ wag.) przez 120 minut, uzyskując ziarno o wielkości $<30 \mu$ m. Ostateczny rozmiar ziarna został wybrany ze względu na rozmiary inkluzji fluidów, które zwykle mają podobne wymiary. Aceton, w tym uwolnione płyny z próbki, analizowano za pomocą spektrometru IR Thermo-Electron iS50 FTIR Advanced Flex Gold. Liczba fal została ustawiona odpowiednio w zakresie od 12500 do 4000 cm⁻¹ (NIR) i 4000 do 400 cm⁻¹ (MIR). Do kalibracji wykorzystano laboratoryjne normy acetonowe o różnej zawartości wody. Granica wykrywalności wynosi 0,01% wag., a błąd analityczny wynosi $\leq 0,03\%$ wag. Za pomocą tej procedury mierzona jest tylko zawartość wody w próbce.

Sól o poziomym układzie warstw z niższego pokładu z1 ma szary kolor, a w warstwach o drobnoziarnistej budowie wykształciła się wyraźna, równoległa do warstw, preferowana orientacja krystaliczna halitu. Wielkość ziarna halitu waha się od kilku mm do >5 cm. Granice ziaren są ozdobione małymi kryształami anhydrytu i inkluzjami fluidów, podczas gdy liczne kryształy halitu zawierają wewnątrz ziarnowe inkluzje fluidów o kształcie kulistym lub sześciennym, o maksymalnym rozmiarze 100 µm. Często układają się one w szeregi inkluzji fluidalnych o różnej orientacji. W lokalnych miejscach lub fragmentach badanej próbki w inkluzjach fluidów uwięzione są węglowodory. Górny pokład z1 cechuje się kolorami od pomarańczowego do czerwonego, a w niektórych miejscach halit przeławica się z polihalitem. Rozmiar ziaren halitu jest stosunkowo jednolity (około 2 mm), choć pojedyncze ziarna osiągają rozmiar 1,5 cm. Ziarna halitu są wydłużone, wykazując preferowaną orientację kształtu równoległą do warstw. Inkluzje fluidów mają kształt kulisty lub sześcienny i są rozmieszczone w śladach inkluzji fluidów w kryształach halitu.

Próbki soli kamiennej z silnie nachylonego pokładu z2HS mają kolor od jasnoszarego do ciemnoszarego i składają się głównie z halitu oraz w mniejszych ilościach z anhydrytu, często ułożonych w agregaty i cienkie warstwy. Rozmiar ziaren halitu waha się od 0,5 do 3 cm i zmniejsza się w okolicach warstw anhydrytu do 0,5 do 5 mm. Granice ziaren są ozdobione kryształami anhydrytu oraz inkluzjami fluidów. Inkluzje fluidów mają rozmiary od kilku mikrometrów, sporadycznie przekraczają 1 mm i przyjmują różne kształty. Kompozycja zawiera kilka faz (płyn wodny, faza parowa i węglowodory).

Z reguły zawartość fluidów w badanych solach kamiennych jest stosunkowo niska, niezależnie od pochodzenia próbek (<0,2% wag., **Ryc. 1a**). Zawartość fluidów w próbkach pochodzących

z silnie nachylonej soli mieści się w zakresie od 0,005 do 0,18% wag., z wartością średnią wynoszącą 0,03% wag. Większość próbek pochodzących z silnie nachylonej soli wykazuje zawartość fluidów poniżej 0,02% wag., z wyjątkowo wysokim poziomem zawartości fluidów w jednej próbce z2DS (0,18% wag.) oraz dwóch próbkach z2HS2 (0,08% i 0,11% wag.), przy czym te ostatnie pochodzą z obszaru w pobliżu mokrej strefy chodnika. Zawartość fluidów w próbkach pochodzących z soli o płaskim układzie warstw wynosi od 0,04 do 0,12% wag., ze średnią wartością wynoszącą 0,09% wag. Ilość próbek jest obecnie ograniczona, lecz zostanie zwiększona w przyszłych badaniach w celu uzyskania szerszych i bardziej kompleksowych wyników.



Ryc. 1. Zawartość fluidu/wody w analizowanej soli kamiennej. a) Wyniki relaksometrii (NMR) Próbki pochodzące z silnie nachylonych warstw pochodzą z dwóch różnych rdzeni wiertniczych. b) Porównanie relaksometrii NMR i spektrometrii podczerwieni (IR) Profil z jednego rdzenia wiertniczego próbek soli kamiennej o silnie nachylonych warstwach. LOD = limit wykrywalności.

Fig. 2. Fluid-/Water content in analyzed rock salt. a) Results of NMR-Relaxometry. The steeply inclined samples derived from two different drill cores. b) Comparison of NMR-Relaxometry and IR-Spectrometry. Profile from one drill core of steeply inclined rock salt samples. LOD = limit of detection.

Czas relaksacji NMR, T₂, w większości próbek pochodzących z silnie nachylonych soli wynosi <150 ms (**Ryc. 1a**), co sugeruje mały rozmiar porów lub w tym przypadku, małe inkluzje fluidów. Z kolei w soli o płaskim układzie warstw czas relaksacji może sięgać wartości do 370 ms. Możliwym wyjaśnieniem jest to, że średni rozmiar inkluzji płynu jest większy w porównaniu z silnie nachyloną solą, co jest zgodne z obserwacjami petrograficznymi. Konieczne są dalsze badania w celu wykluczenia możliwości, że obserwacja ta może być zakłócona przez wyższą zawartość jonów ferromagnetycznych lub paramagnetycznych w inkluzjach fluidów w próbkach soli o silnym nachyleniu.

Zawartość wody, otrzymana poprzez spektrometrię w podczerwieni na zmielonych próbkach, wykazuje wartości zbliżone do wyników relaksometrii **(Ryc. 1b)** w ramach błędu pomiarowego. W pojedynczych próbkach wartości różnią się nieznacznie. Może to być spowodowane zawartością węglowodorów, które są wykrywane tylko przez relaksometrię NMR, lub przez nawilżenie osuszonego acetonu podczas jego użytkowania. Ze względu na skomplikowaną procedurę przygotowania, dotychczas tylko kilka próbek zostało poddanych analizie za pomocą spektrometrii w podczerwieni (IR), jednak badania te będą kontynuowane.

Bardziej lub mniej wyraźnie zauważalna równowaga w niskiej zawartości fluidów, w obu typach strukturalnych soli (o płaskim układzie warstw i o silnym nachyleniu), nie jest zgodna z informacjami zawartymi w literaturze (np. HERRMANN, 1983; BORNEMANN et al., 2008) Jednym z powodów może być różnica w zastosowanych metodach i przygotowaniu próbek, ale także to, że analizowano różne typy soli pochodzące z różnych jednostek stratygraficznych. KÜSTER (2011) przeprowadził porównanie solanki Staßfurt Hauptsalz (z2HS) z lokalizacji Gorleben i Morsleben (silnie nachylone) oraz z lokalizacji Teutschenthal (o płaskim układzie warstw), wszystkie pochodzące z północnych Niemiec. Wyniki wykazały istotne różnice w zawartości wody. W przypadku solanki z Gorleben średnia zawartość wody wynosiła 0,22-0,25% wag., w Morsleben 0,5-0,6% wag., a w Teutschenthal stwierdzono zawartość wody na poziomie ~1-2% wag.

Relaksometria NMR na rdzeniach wiertniczych oraz spektroskopia w podczerwieni (IR) na zmielonych próbkach, emożliwiają wykrycie fluidów i dokładne określenie ich niskiej zawartości w solach kamiennych. Relaksometria NMR to szybka i niezawodna, nieniszcząca metoda, która nie wymaga czasochłonnego przygotowania próbek. Spektroskpia w podczerwieni (IR) również dostarcza realistyczne i niezawodne wartości zawartości wody, choć proces przygotowania próbek jest bardziej czasochłonny. Jednak w celu porównania, zaleca się przeprowadzenie pomiarów na płynie powstałym podczas mielenia za pomocą metody Karla-Fishera, co pozwoli na lepszą weryfikację bardzo niskich stężeń wody.

Dalsze badania skupią się na porównaniu rodzajów soli kamiennych pochodzących z tych samych jednostek stratygraficznych. Oprócz drobnych optymalizacji stosowanych metod konieczna jest szczegółowa petrografia w celu poprawy interpretacji uzyskanych danych.

In the context of the site selection for a repository for heat-generating, high-level radioactive waste, the content of fluids in rocks is important for different reasons, as it may affect several rock parameters if the confining conditions change. In the German site selection act (StandAG, 2017), a "dry" host rock is required to minimize the potential for gas formation and the tendency to form fluid pathways (asset 7 to §24 section 5 StandAG). Furthermore, an enhanced brine content influences the rheological properties. The brine content in rock salt depends strongly on the structural type of the salt formation, where the amount in flat-bedded salt may reach few wt%, and domal salt usually contains less than 1 wt%, often <0.05 wt% (e.g. HERRMANN, 1983; BORNEMANN et al., 2008; KÜSTER, 2011). Since both structural types of salt formations are considered as potential host rocks for a permanent repository in Germany, the fluid content of both were investigated. In the studied rocks, the fluids are trapped in fluid inclusions, which occur within halite crystals (intracrystalline) and at the grain boundaries

(intercrystalline). Flat-bedded rock salt samples of two different stratigraphic beds were collected in the Borth mine (Werra-formation, z1 of the German Zechstein; see EPKENHANS et al., 2022). Rock salt samples from two drill cores within a steeply inclined salt structure were provided by the Bundesgesellschaft für Endlagerung (BGE), consisting of different beds of the Staßfurt-formation (z2), mainly from the Staßfurt Hauptsalz (z2HS).

For the analyses of the fluid content, two different methods were used on the same specimen. Cylindrical samples of rock salt with a diameter of ca. 9 cm and a length of ca. 10 cm were analyzed. The advantage of large samples is that the amount of surficial adhered water is insignificant compared to the total water content of the sample, and heterogeneities of the spatial distribution of the inclusions are smoothed. The methods used are (i) Nuclear Magnetic Resonance (NMR)-Relaxometry on whole rock samples and (ii) Infrared-Spectroscopy (IR) after milling the full sample in acetone. For NMR-analyzes, a Rock Core Analyzer (Magritek) with an excitation frequency of 2 MHz and an average measuring time of 10 minutes per sample was applied. Due to the sensitivity of the NMR-Relaxometry to hydrogen atoms, the complete fluid content of the sample, comprising water and potentially hydrocarbons, is summarized. For the calibration, 10 ml of fresh water was measured frequently and a calibration factor specific for high salinity brine was applied. The resulting analytical error and detection limit for the whole rock sample is between 0.005 and 0.01 wt%. There is an additional systematic error dependent on the estimated fluid content of ± 9 % due to the unknown salinity of the water and up to -40 % to +32 % if the fluid primarily consists of hydrocarbons. In Addition to the fluid content, NMR-Relaxometry provides the relaxation time (T_2) of the fluids, which can generally be correlated to pore size information in porous media. In salt, however, T_2 can be dominated by fluid properties like viscosity (e.g. oil) and the presence of ferro- and/or paramagnetic ions (e.g. Mn, Fe, O) dissolved in the fluid or covering the pore surfaces.

To release the aqueous fluids from the rock into the acetone for IR-Spectroscopy, ca. 500 g of the samples were milled together with about 750 g dried acetone (VWR, SeccoSolv, water content $\leq 0.0075 \text{ wt}$ %) for 120 minutes to a grain size of $<30 \,\mu\text{m}$. This final grain size was chosen due to the size of fluid inclusions, which usually show dimensions mainly in the same scale. The acetone, including the released fluids from the sample, was analyzed using the IR-Spectrometer Thermo-Electron iS50 FTIR Advanced Flex Gold. The wavenumber was set between 12500 to 4000 cm⁻¹ (NIR) and 4000 to 400 cm⁻¹ (MIR), respectively. For calibration, lab-internal acetone standards with different water content were used. The detection limit is 0.01 wt%, and the analytical error is $\leq 0.03 \,\text{wt}$ %. Using this procedure, only the water content of the sample is measured.

The flat-bedded salt of the lower z1 bed is grey colored, and in fine-grained beds, a distinct layer-parallel shape preferred orientation of halite is developed. The halite grain size varies between few mm to >5 cm. The grain boundaries are decorated with small anhydrite crystals and fluid inclusions, but many halite crystals contain intracrystalline fluid inclusions of spherical or cubic shape with a size of max. 100 μ m, often arranged in fluid inclusion trails of different orientation. Locally, hydrocarbons are trapped in the fluid inclusions. The upper z1 bed is orange to red colored, and halite is locally interstratified with polyhalite. The halite grain size is relatively uniform (ca. 2 mm), but single grains have a size of 1.5 cm. Halite grains are elongated, and a shape preferred orientation parallel to bedding developed. Fluid inclusions are spherical to cubic shaped and arranged in fluid inclusion trails in halite crystals.

The steeply inclined z2HS rock salt samples are light to dark grey colored and consist of halite and minor amounts of anhydrite, often arranged in aggregates and thin layers. The halite grain size varies between 0.5 and 3 cm, and decreases close to anhydrite layers to 0.5 to 5 mm. Grain boundaries are decorated with anhydrite crystals and fluid inclusions. The fluid inclusions have a size of few μm to rarely >1 mm with variable shape. The composition contains several phases (aqueous fluid, vapor phase and hydrocarbons).

In general, the fluid content of the investigated rock salts is relatively low, independent of the origin of the samples (<0.2 wt%, **Fig. 1a**). The fluid content of the samples from steeply inclined salt range between 0.005 and 0.18 wt% with a mean value of 0.03 wt%. Most samples from steeply inclined salt show fluid contents <0.02 wt% with exceptionally high fluid contents in one z2DS sample (0.18 wt%) and two z2HS2 samples (0.08 and 0.11 wt%), the latter samples are from a location close to wet area in a gallery. The fluid content of the

samples from flat-bedded salt range between 0.04 and 0.12 wt% with a mean value of 0.09 wt%. The number of samples are quite limited but will be extended in further studies.

The NMR-Relaxation time, T_2 in most samples from steeply inclined salts is <150 ms (**Fig. 1a**), implying a small pore size or, in this case, small fluid inclusions. In flat-bedded salt, on the other hand, the relaxation time reaches values of up to 370 ms. A possible explanation is that the average fluid inclusion size is larger compared to the steeply inclined salt, which is in line with petrographic observations. Further studies are necessary to exclude the possibility, that a higher content of ferro- and/ or paramagnetic ion in the fluid inclusions of steeply inclined salt samples bias this observation.

The water content, obtained via IR-Spectrometry on ground samples, shows equal values compared to the results of the NMR-Relaxometry (Fig. 1b) within the expected errors. In single samples, the values differ slightly, which might be a result of the hydrocarbon content, as hydrocarbons are only detected by NMR-Relaxometry, or the addition of moisture to the dried acetone during handling. However, due to the circumstantial preparation procedure, only few samples were analyzed using IR-Spectrometry to date, but the investigations will be continued.

The more or less pronounced equality in the low fluid content of both structural salt types (flat-bedded vs. steeply inclined) does not fit to most literature data (e.g. HERRMANN, 1983; BORNEMANN et al., 2008). A reason might be differences in the used methods and sample preparation, but also that different salt types of different stratigraphic units were analyzed. KÜSTER (2011) compared Staßfurt Hauptsalz (z2HS) from the Gorleben and Morsleben sites (steeply inclined) and the Teutschenthal site (flat-bedded), all from northern Germany, and found significant differences in the water content: The Gorleben z2HS revealed an average water content of 0.22-0.25 wt%, in Morsleben 0.5-0.6 wt%, and in Teutschenthal $\sim 1-2$ wt% were analyzed.

NMR-Relaxometry on drill cores and IR-Spectroscopy on milled samples are both able to detect and quantify the low fluid content of salt rocks. The NMR-Relaxometry is a fast and reliable, nondestructive method, and no time-consuming sample preparation is necessary. IR-Spectroscopy also reveals realistic and reliable values for the water content, although the sample preparation is more extensive. Nevertheless, comparative measurements on the milling fluid should be performed using the Karl-Fisher method, promising a better verification of very low water concentrations.

Further investigations will focus on the comparison of rock salt types of same stratigraphic units. Beside minor optimization on the used methods, a detailed petrography is necessary to improve the interpretation of the achieved data.

Referat będzie opublikowany w formie artykułu w Przeglądzie Solnym 2024

Full text will be published in Salt Review 2024

LITERATURA/ REFERENCES:

- BORNEMANN, O., BEHLAU, J., FISCHBECK, R., HAMMER, J., JARITZ, W., KELLER, S., MINGERZAHN, G., SCHRAMM, M. (2008). Description of the Gorleben Site Part 3: Results of the geological surface and underground exploration of the salt formation. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, 211 p.
- EPKENHANS, I., MINTZLAFF, V., FACHINGER, S., WACKER, S., DAUMLECHNER, E., STAHLMANN, J. (2022). Flat-bedded rock salt – a mechanically anisotrop material? In: BRESSER, J.H.P., DRURY, M.R., FOKKER, P.A., GAZZANI, M., HANGX, S.J.T., NIEMEIJER, A.R., SPIERS, C.J. (Eds.): Mechanical Behavior of Salt X. Proceedings of the 10th Conference of the Mechanical

Behavior of Salt (SaltMech X), Utrecht, The Netherlands, 06-08 July 2022. CRC Press, Taylor & Francis Group, 153-167. DOI: 10.1201/9781003295808

- HERRMANN, A.G. (1983). Radioaktive Abfälle. Berlin Heidelberg New York (Springer), 272 p. DOI:10.1007/978-3-642-68843-0
- KÜSTER, Y. (2011). Bromide characteristics and Deformation Mechanisms of naturally deformed rock salt of the German Zechstein Basin. Dissertation, Georg-August-Universität zu Göttingen, Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Göttingen, 231 p.
- StandAG (2017). Standortauswahlgesetz vom 5. Mai 2017 Gesetz zur Suche und Auswahl eines Standortes für ein Endlager für hochradioaktive Abfälle (Standortauswahlgesetz – StandAG). BGLG I.S. 2808.



Firmy i instytucje *Companies and institutions*



1	Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie
2	Antea Polska S.A.
3	Bo-Ra-tec GmbH
4	CIECH Soda Polska S. A.
5	DEEP.KBB GmbH
6	ERCOSPLAN Ingenieurgesellschaft Geotechnik und Bergbau mbH
7	EUsalt
8	Federal Institute for Geosciences and Natural Resources (BGR)
9	Fundacja "Polska Sól"
10	GEM HOME Sp. z o.o.
11	GWE POL-BUD Sp. z o.o.
12	Inowrocławskie Kopalnie Soli SOLINO S.A.
13	Institute of Geology & Geochemistry of Combustible Minerals NAS of Ukraine
14	Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN
15	Instytut Geologii UAM w Poznaniu
16	Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
17	Instytut Nauk Geologicznych PAN
18	K+S Polska Sp. z o.o.
19	KGHM CUPRUM Sp. z o.o. Centrum Badawczo-Rozwojowe
20	KGHM Metraco S.A.
21	KGHM Polska Miedź S.A.
22	Kopalnia Soli "Kłodawa" S.A.
23	Kopalnia Soli "Wieliczka" S.A.
24	Kopalnia Soli Bochnia Sp. z o.o.
25	Kukialka Consulting Ltd.
26	Muzeum Żup Krakowskich Wieliczka
27	Operator Gazociagów Przesyłowych GAZ SYSTEM S.A.
28	Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Górnictwa Surowców Chemicznych "CHEMKOP" Sp. z o.o.
29	Okręgowy Urząd Górniczy w Poznaniu
30	Państwowa Agencja Atomistyki
31	Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy
32	Polskie Stowarzyszenie Geologów Górniczych
33	Przedsiębiorstwo Budowy Kopalń PeBeKa S.A.
34	Sachverständigenbüro für Geophysik
35	Sandvik Polska Sp. z o.o.
36	Ubroservice
37	Uniwersytet Adama Mickiewicza w Poznaniu
38	Uniwersytet Wrocławski
39	Wydział Chemii Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu
40	Wyższy Urząd Górniczy




