

PRZEGLĄD SOLNY

SALT REVIEW

TOM XIX

2025

ROCZNIK POLSKIEGO STOWARZYSZENIA GÓRNICTWA SOLNEGO

YEARBOOK OF POLISH SALT MINING ASSOCIATION



Kraków

RADA NAUKOWA / EDITORIAL ADVISORY BOARD

Krzysztof Bukowski (Kraków)	Maciej Pawlikowski (Kraków)
Grzegorz Czapowski (Warszawa)	Tadeusz Marek Peryt (Warszawa)
Aleksander Garlicki (Kraków)	Andrej Poberezhskyy (Lwów)
Stefano Lugli (Modena)	Juan Jose Pueyo Mur (Barcelona)
Anatoliy Makhnach (Mińsk)	Laura Rosell Orti (Barcelona)
Jacek Motyka (Kraków)	Michael Schramm (Hanower)

ZESPÓŁ REDAKCYJNY / EDITORIAL COMMITTEE

Wacław Andrusikiewicz, AGH – Redaktor Naczelny / Editor-in-Chief (andrus@agh.edu.pl)
Krzysztof Polański, AGH – Sekretarz / Secretary (polanski@agh.edu.pl)
Katarzyna Cyran, AGH – Redaktor / Co-editor (kcyran@agh.edu.pl)
Joanna Jaworska, UAM – Redaktor / Co-editor (veronika@amu.edu.pl)

WYDAWCA / PUBLISHER

Polskie Stowarzyszenie Górnictwa Solnego / Polish Salt Mining Association

ADRES REDAKCJI / EDITORIAL ADDRESS

Polskie Stowarzyszenie Górnictwa Solnego
Al. Mickiewicza 30/A-0/129b, 30-059 Kraków
tel. +48 501 375 181, e-mail: psgs@agh.edu.pl
www.psgs.agh.edu.pl

© Copyright by Polskie Stowarzyszenie Górnictwa Solnego, 2025

Projekt i opracowanie graficzne okładki / The design and graphic design cover

Wacław Andrusikiewicz / Artur Kozioł

Fotografia na okładce / Cover photo

Grota Kryształowa. Kopalnia Soli „Wieliczka”. Fot. W. Andrusikiewicz
Crystal Cave. Salt Mine “Wieliczka”. Photo W. Andrusikiewicz

Przygotowanie do druku i druk / DTP and print

Agencja Reklamowa NOVUM, ul. Krowoderska 66/8, 31-158 Kraków

ISSN 2300-9349

Nakład: 50 egz.

SPONSORZY:





OD REDAKCJI / INTRODUCTION

Drodzy Czytelnicy!

Przekazujemy Wam do rąk XIX tom Przeglądu Solnego – rocznika wydawanego przez Polskie Stowarzyszenie Górnictwa Solnego. To kolejna porcja wiadomości na temat tego, co się dzieje w solnictwie. Głównie krajowym, ale też w krajach bliższych i dalszych. Staramy się tematykę górnictwa solnego traktować bardzo szeroko, nie ograniczając się stricte do górnictwa. Górnictwo nie jest sztuką samą dla siebie, a żeby było efektywne, musi korzystać z wiedzy geologicznej, mierniczej, technologicznej – spektrum jest bardzo szerokie.

Niektóre z artykułów były przedstawione w formie prezentacji na naszym corocznym, tym razem już XXIX Międzynarodowym Sympozjum Solnym „Quo vadis sal” które odbyło się w tym roku w Bydgoszczy, a niektóre mają swoją premierę właśnie na naszych łamach. Trzeba pamiętać, że jako Stowarzyszenie wydajemy jedyny w Polsce periodyk, poświęcony w całości soli i tematyce z nią związanej

W imieniu Redakcji Przeglądu Solnego, która występuje w nowej konfiguracji, pragnę złożyć podziękowania dotychczasowemu Zespołowi Redakcyjnemu za poświęcony czas i pracę. To dzięki Wam nasz Rocznik jest czasopismem ciekawym, mimo iż porusza się w dość niszowych dziedzinach.

Odrębne podziękowania składam Autorom, Recenzentom i osobom współpracującym, gdyż to właśnie Wy stanowicie o wartości Przeglądu Solnego.

Niemniej serdeczne podziękowania kieruję do Współorganizatora i Głównego Sponsora XXIX Międzynarodowego Sympozjum Solnego „Quo vadis sal” 2025 – Inowrocławskich Kopalni Soli SOLINO S.A. z prezesem Wojciechem Kotlarkiem na czele.

Dziękuję naszym niezawodnym Partnerom: KGHM Polska Miedź S.A., Kopalni Soli „Kłodawa” S.A., Kopalni Soli Wieliczka S.A., CFT Polska Sp. z o.o., Sandvik Polska Sp. z o.o., Uponor Sp. z o.o. Dzięki Waszemu wsparciu finansowemu, logistycznemu i merytorycznemu ostatnie Sympozjum można zaliczyć do udanych, a jednym z efektów ubocznych jest właśnie niniejszy tom Przeglądu Solnego.

Wyrażam głęboką nadzieję, że nasza współpraca będzie kontynuowana w kolejnych latach. To właśnie takie fora jak nasze Sympozjum Solne czy karty rocznika Przeglądu Solnego wyraźnie pokazują, jak konstruktywna może być i jest współpraca nauki z przemysłem. Co ważne – jest to współpraca z obopólną korzyścią. I niech trwa jak najdłużej.

Z wyrazami szacunku


Wacław Andrusikiewicz

Redaktor Naczelny / Editor-in-Chief

Dear Readers,

We are pleased to present Volume XIX of the Salt Review – the annual publication of the Polish Salt Mining Association. This edition brings yet another set of insights into current developments across the salt industry, primarily domestic, but also in nearby and more distant countries.

We aim to treat the subject of salt mining broadly, without limiting ourselves strictly to mining alone. Mining is not an art pursued for its own sake; to be effective, it must draw upon geological, surveying, and technological knowledge – a range that is indeed extensive.

Some of the articles in this issue were originally presented as conference papers at our annual event – this year’s XXIX International Salt Symposium Quo vadis sal, held in Bydgoszcz – while others make their debut here in our pages. It is worth recalling that our Association publishes the only periodical in Poland devoted entirely to salt and its broad spectrum of topics.

On behalf of the Salt Review Editorial Board, now operating in a new configuration, I would like to extend my gratitude to the outgoing Editorial Team for their time and dedicated work. Thanks to your efforts, our Annual remains an engaging journal, even though it covers fields that are relatively niche.

I extend special thanks to the Authors, Reviewers, and collaborators, for it is precisely you who define the value of the Salt Review.

No less heartfelt are my thanks to the Co-organiser and Principal Sponsor of the 29th International Salt Symposium Quo vadis sal 2025 – Inowrocław Salt Mines SOLINO S.A., led by President Wojciech Kotlarek.

I also thank our reliable Partners: KGHM Polska Miedź S.A., the “Kłodawa” Salt Mine S.A., the Wieliczka Salt Mine S.A., CFT Polska Sp. z o.o., Sandvik Polska Sp. z o.o., and Uponor Sp. z o.o. Thanks to your financial, logistical, and substantive support, the recent Symposium was a success, and one of its outcomes is this volume of the Salt Review.

I sincerely hope that our cooperation will continue in the years to come. It is precisely forums such as our Salt Symposium and the pages of the Salt Review Annual that clearly demonstrate how constructive collaboration between science and industry can be – and indeed already is. Importantly, it is a partnership that benefits both sides. May it endure for as long as possible.

With highest regards,



SPIS TREŚCI / CONTENTS

I. ARTYKUŁY / PAPERS

- 5 Krzysztof POLAŃSKI**
Wielkoskalowe magazyny energii w kawernach solnych.
Do czego wykorzystać kawerny solne?
*Large-scale energy storage in salt caverns.
What should salt caverns be used for?*
- 13 Olha KHATSEVYCH, Olha DERZHKO**
Odbudowa przemysłu potasowego w Ukrainie i charakterystyka
procesów jego przetwarzania
*Resources for the restoration of the potash industry
of Ukraine and features of their processing*
- 21 Damian KURDEK**
Koncepcja wdrożenia sieci wielofunkcyjnej do oceny
deformacji górotworu solnego w Kopalni Soli „Kłodawa” S.A.
*A conceptual framework for implementing a multifunctional
monitoring network to assess deformation of the salt rock mass
in the “Kłodawa” Salt Mine S.A.*
- 28 Andriy POBEREZHSKYI, Oksana STUPKA**
Historia górnictwa soli kamiennnej na zachodzie Ukrainy
History of rock salt mining in Western Ukraine
- 40 Tomasz TOBOŁA, Katarzyna CYRAN, Michał KOWALSKI**
Mikro-wytrzymałość kryształów halitu
Micro-strength of halite crystals
- 50 Grzegorz CZAPOWSKI, Marta HODBOD,
Leszek SKOWROŃSKI, Jarosław ZACHARSKI**
Poduszki solne północno-zachodniej i centralnej Polski
jako potencjalne poziomy izolacyjne
złożowych wystąpień węglowodorów
*Salt pillows of north-western and central Poland as the potential
isolation horizons of economic hydrocarbons concentrations*
- 60 Krzysztof POLAŃSKI**
Kawerny jako podziemne magazyny wodoru – kluczowe zagadnienia
Caverns as underground hydrogen storage – key issues
- 70 Paulina CYRAN, Aleksandra BASIURA, Małgorzata GIEREK**
Przegląd metod analitycznych stosowanych w charakterystyce che-
micznej soli kamiennych i soli potasowo-magnezowych
*Review of analytical methods used in the chemical characterization
of rock salts and potassium-magnesium salts*
- 88 Jerzy PRZYBYŁO**
Kopalnia Soli „Wieliczka” a promieniowanie kosmiczne
“Wieliczka” Salt Mine and cosmic radiation
- 97 Stanisław BURLIGA, Marta HODBOD, Joanna JAWORSKA**
Tektonika solna i archeologiczne perełki północnej Tunezji
Salt tectonics and archaeological gems of northern Tunisia

I. ARTYKUŁY / PAPERS

Wielkoskalowe magazyny energii w kawernach solnych. Do czego wykorzystać kawerny solne?

Large-scale energy storage in salt caverns. What should salt caverns be used for?

Krzysztof POLAŃSKI¹

¹ Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu, Katedra Inżynierii Gazowniczej,
al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, e-mail: polanski@agh.edu.pl

STRESZCZENIE

Kawernowe Podziemne Magazyny w złożach soli znane są na świecie od wielu lat. Magazyny tego typu uznawane są za jedne z najlepszych do przechowywania zarówno gazu ziemnego jak i paliw płynnych. W dobie trwającej transformacji energetycznej i rosnącego udziału Odnawialnych Źródeł Energii (OZE) w bilansie energetycznym kraju konieczne jest poszukiwanie możliwości magazynowania energii elektrycznej z OZE, gdyż jej produkcja nie jest skorelowana z aktualnym zapotrzebowaniem w sieci energetycznej. Stąd też konieczne jest znalezienie sposobu na wielkoskalowe magazynowanie nadwyżek energii elektrycznej dające jednocześnie możliwość szybkiego jej oddania w przypadku nagłego wzrostu zapotrzebowania na energię elektryczną w sieci. Jednym ze sposobów zmagazynowania energii elektrycznej jest jej zamiana na energię pod inną postacią, ale umożliwiającą w łatwy i względnie ekonomiczny sposób jej trwałe przechowanie zarówno w krótkich jak i dłuższych przedziałach czasowych. W przypadku wykorzystania wielkoskalowego magazynowania energii w kawernach solnych można rozpatrywać tutaj zarówno energię zmagazynowaną w postaci gazu ziemnego, wodoru, jak również energię sprężonego powietrza.

Słowa kluczowe: kawerny solne, magazynowanie energii, magazynowanie energii sprężonego powietrza, magazynowanie wodoru

1. WPROWADZENIE

Kawernowe Podziemne Magazyny Gazu (KPMG) funkcjonują na całym świecie od ponad 50ciu lat, pełniąc rolę

ABSTRACT

Underground cavern storage in salt deposits has been known worldwide for many years. Storage facilities of this type are considered among the most suitable for storing both natural gas and liquid fuels. In the era of ongoing energy transformation and the increasing share of renewable energy sources (RES) in the national energy balance, it has become necessary to seek solutions for storing electricity generated from RES, as its production is not correlated with current demand in the power grid. Consequently, there is a need to identify methods for large-scale storage of surplus electricity that also allow for its rapid release in the event of sudden increases in electricity demand. One method of storing electricity involves converting it into another form of energy that enables relatively simple, durable, and cost-effective storage over both short and long time periods. In the case of large-scale energy storage in salt caverns, energy stored in the form of natural gas, hydrogen, as well as compressed air may be considered.

Key words: salt caverns, energy storage, compressed air energy storage, hydrogen storage.

1. INTRODUCTION

Cavern underground gas storage facilities (CUGS) have been operating worldwide for over 50 years, serving both as seasonal storage facilities and, due to their operating parameters, as peak storage facilities used to balance gas transmission networks during daily fluctuations in natural gas demand. Owing to their relatively high deliverability rates (compared

zarówno magazynów sezonowych, jak i dzięki swoim parametrom, magazynów szczytowych służących do bilansowania sieci gazowniczej w trakcie dobowych wahań na zapotrzebowanie dla gazu ziemnego. Dzięki stosunkowo wysokim wydajnościom (w porównaniu do magazynów w szerpanych złożach gazu i warstwach wodonośnych) tego typu magazyny bardzo dobrze nadają się do dobowego bilansowania nadwyżek i uzupełniania braku odpowiednich ilości gazu w sieci w bardzo krótkim czasie (kilkadziesiąt minut). Właśnie dzięki temu, że można je stosunkowo szybko napełnić i opróżnić, pod koniec lat siedemdziesiątych ubiegłego stulecia, kawerny solne wykorzystano w do magazynowania energii sprężonego powietrza w instalacji CAES (Compressed Air Energy Storage) w Huntorf (Niemcy). W tym samym okresie w Teesside (Wielka Brytania) uruchomiono pierwszy magazyn wodoru dla celów przemysłowych zlokalizowany w kawernach solnych (Dzierżanowski, 2011).

2. CEL PRZEGLĄDU

Celem niniejszego przeglądu jest wskazanie możliwości wykorzystania kawern solnych do magazynowania szeroko pojętej energii (pod postacią gazu ziemnego, w postaci wodoru, w sprężonym powietrzu) w polskich warunkach (Ryc. 1). Ze względu na znajdujące się na terenie naszego kraju zarówno pokładowe jak i wysadowe złoża soli, należy wskazać, że Polska posiada dość duży potencjał (na tle innych krajów europejskich) w kwestii możliwości budowy magazynów kawernowych. W artykule skupiono się na trzech „nośnikach energii” możliwych do zmagazynowania w komorach w złożach soli, które zdaniem autora w najbliższych latach będą odgrywały największą rolę w transformacji energetycznej Polski i dążeniu do osiągnięcia celu jakim jest gospodarka zeroemisyjna. Należy tutaj nadmienić, że pełna transformacja energetyczna nie jest możliwa do realizacji w Polsce w ciągu kilku czy kilkunastu lat. Tzw. okres przejściowy będzie procesem długotrwałym i należy spodziewać się, że w najbliższych dziesięcioleciach to właśnie odpowiednio dobrany miks ener-

to storage facilities in depleted gas reservoirs and aquifers), such storage sites are particularly well suited for daily balancing of surpluses and for rapidly compensating gas shortages in the network within very short time frames (tens of minutes).

Precisely because salt caverns can be filled and withdrawn relatively quickly, they were used in the late 1970s for compressed air energy storage (CAES) at the Huntorf facility in Germany. During the same period, the first hydrogen storage facility for industrial purposes, located in salt caverns, was commissioned in Teesside, United Kingdom (Dzierżanowski, 2011).

2. AIM OF THE REVIEW

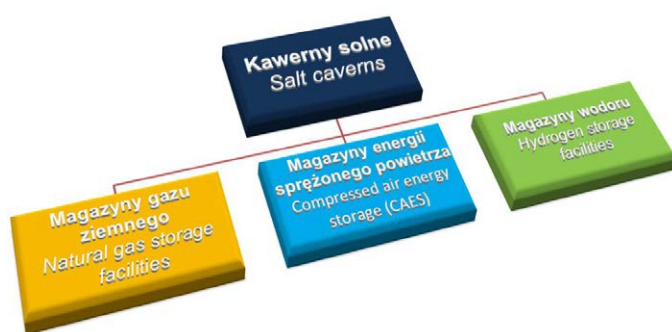
The aim of this review is to indicate the potential for using salt caverns for the storage of energy in a broad sense (in the form of natural gas, hydrogen, and compressed air) under Polish geological conditions (Fig. 1). Due to the presence of both bedded and diapiric salt deposits within Poland, the country possesses relatively high potential—compared to other European countries—for the development of cavern storage facilities.

The article focuses on three energy carriers that can be stored in caverns within salt deposits and which, according to the author, are expected to play the most significant role in Poland's energy transformation and its pursuit of a zero-emission economy in the coming years. It should be emphasized that a complete energy transformation cannot be achieved in Poland within just a few or even several years. The so-called transition period will be a long-term process, and it can be expected that in the coming decades an appropriately designed energy mix (i.e. the share of different energy carriers) will enable flexible balancing of national energy networks.

3. NATURAL GAS CAVERN STORAGE FACILITIES IN POLAND

At present, two cavern underground gas storage facilities (CUGS) operate in Poland, primarily balancing peak demand in the gas transmission network. According to Gas Storage Poland (ipi.gasstoragepoland.pl), the working capacity of the Mogilno CUGS currently amounts to 580.92 million m³ (a total of 14 storage caverns). The maximum injection rate is 9.60 million m³/day, while the maximum withdrawal rate reaches 18.00 million m³/day.

For the Kosakowo CUGS, the corresponding parameters are as follows: a working capacity of 296.80 million m³ (distributed across eight caverns), a maximum injection rate of 2.40 million m³/day, and a maximum withdrawal rate of 9.60 million m³/day.



Ryc. 1. Możliwości wykorzystania kawern solnych do magazynowania energii (opracowanie własne).

Fig. 1. Possibilities of using salt caverns for energy storage (own study).

getyczny (udział różnych nośników energii) pozwoli na elastyczne bilansowanie krajowych sieci energetycznych.

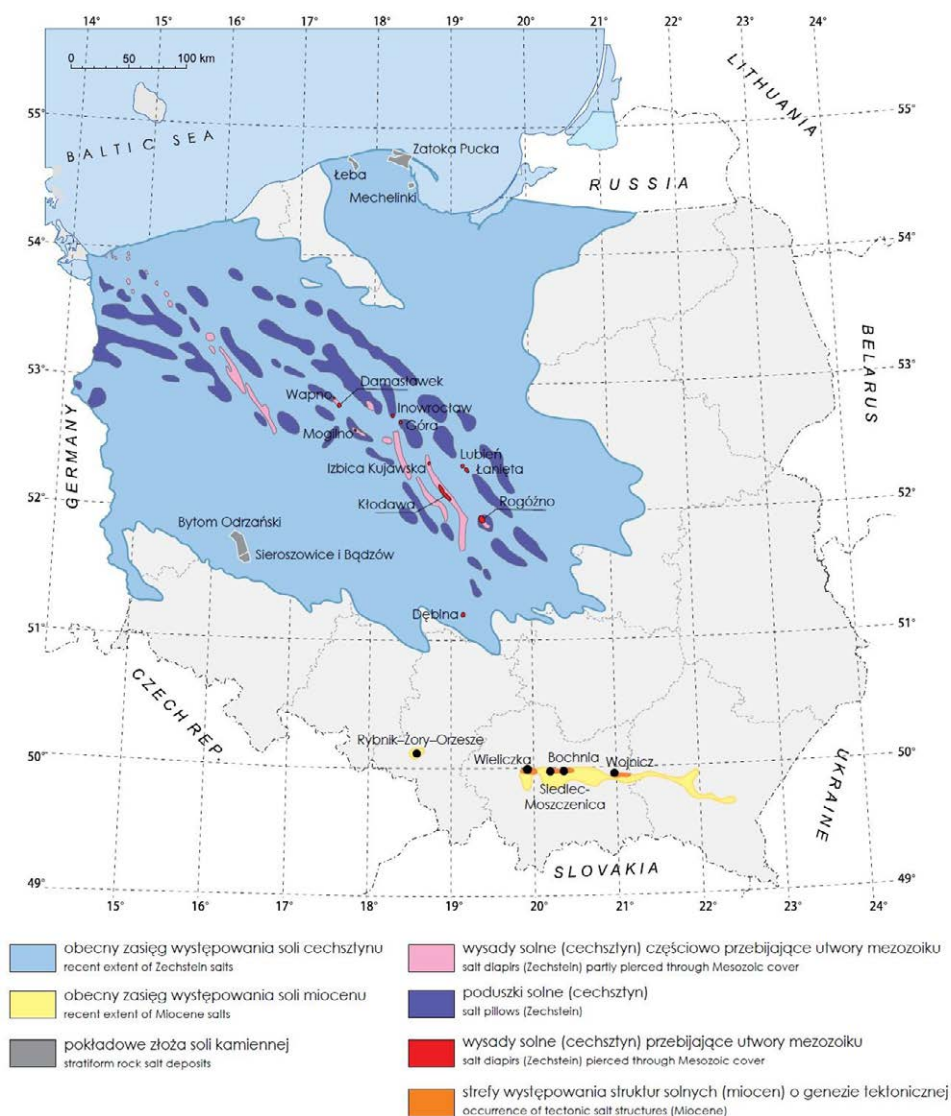
3. KAWERNOWE MAGAZYNY GAZU ZIEMNEGO W POLSCE

Obecnie w Polsce funkcjonują dwa Kawernowe Podziemne Magazyny Gazu (KPMG), bilansujące przede wszystkim szczytowe zapotrzebowanie sieci gazowej. Jak podaje Gas Storage Poland na swoim portalu internetowym (ipi.gasstoragepoland.pl), pojemność czynna KPMG Mogilno wynosi obecnie 580,92 mln m³ (łącznie pojemność 14 kawern magazynowych). Maksymalna wydajność załaczania do komór to 9,60 mln m³/dobę natomiast maksymalna wydajność odbioru z komór wynosi 18,00 mln m³/dobę. Dla KPMG Kosakowo parametry te wynoszą odpowiednio: 296,80 mln m³ pojemności czynnej (łącznie w 8 kawernach), maksymalna wydajność załaczania: 2,40 mln m³/dobę, maksymalna wydajność odbioru: 9,60 mln m³/dobę.

4. COMPRESSED AIR ENERGY STORAGE IN SALT CAVERNS (CAES)

The CAES technology offers significant energy savings due to the fact that all generated electricity is supplied directly to the power grid. In conventional gas turbine installations, a substantial portion of energy is consumed by compressors supplying air to the turbine. The possibility of energy storage means that electricity generation does not have to coincide with immediate grid demand.

An important advantage of CAES installations is the ability to rapidly fill and empty storage caverns, which allows them to effectively compensate for electricity surpluses in the grid and to relatively quickly address electricity shortages. Salt caverns for CAES were used in 1978 at the Huntorf facility in Germany, where the installation served as an emergency power supply for a nuclear power plant. According to SSS Gears, the current capacity of the installation is 320 MW (www.sssgears.co.uk). A similar facility was com-



Ryc. 2. Struktury solne w utworach cechsztynu w Polsce (Czapowski i in., 2017).

Fig. 2. Salt structures in the Zechstein formations in Poland (Czapowski i in., 2017).

4. MAGAZYNY SPRĘŻONEGO POWIETRZA W KAWERNACH SOLNYCH - CAES (COMPRESSED AIR ENERGY STORAGE)

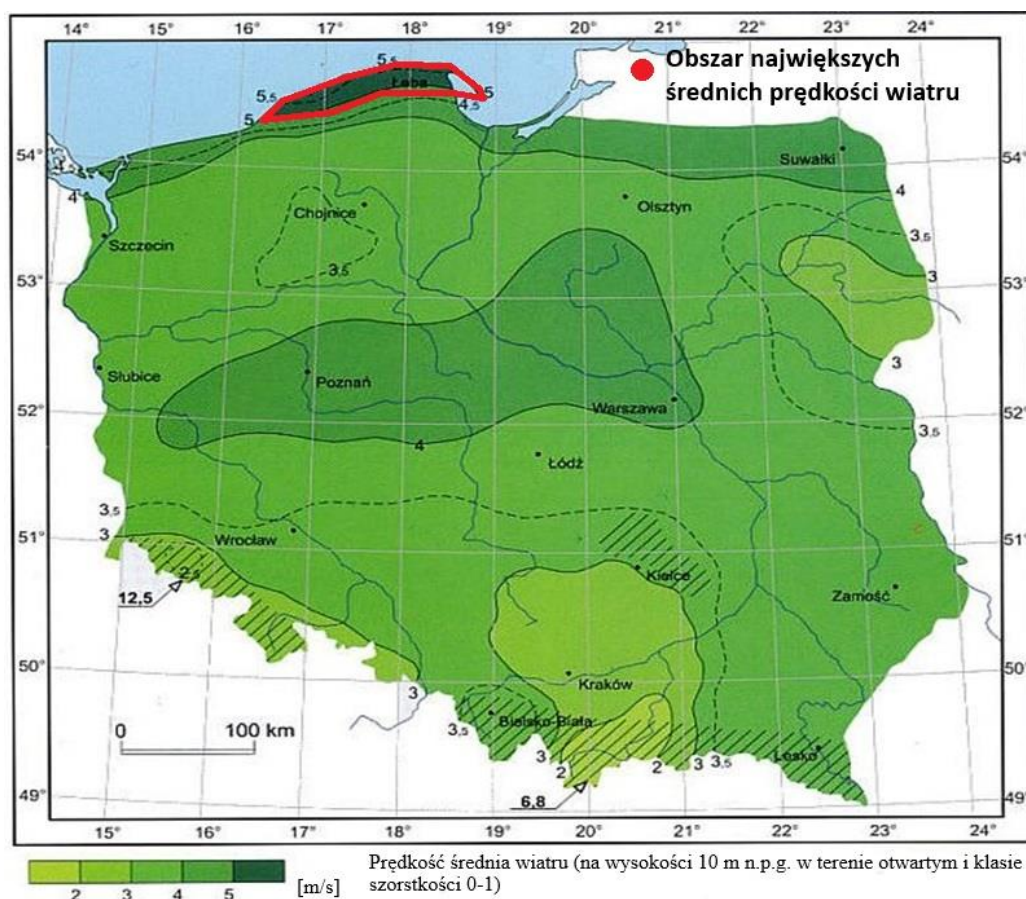
Rozwiązanie zaproponowane w technologii CAES daje znaczne oszczędności w kwestii zapotrzebowania na energię dzięki temu, że całość produkowanej energii elektrycznej oddawana jest bezpośrednio do sieci. W klasycznej instalacji z turbiną gazową, duża część energii konsumowana jest przez napęd sprężarek zasilających turbinę w powietrze. Możliwość magazynowania sprawia, że produkowana energia elektryczna nie musi być oddawana do sieci w chwili wytworzenia.

Zaletą tego typu instalacji jest możliwość szybkiego napełniania i opróżniania przez co magazyny tego typu mogą z powodzeniem być wykorzystywane do kompensowania nadwyżek energii elektrycznej w sieci oraz stosunkowo szybkiego uzupełniania jej braków. Kawerny solne CAES wykorzystano w 1978 roku w Huntorf w Niemczech, gdzie instalacja wykorzystywana była jako zasilanie awaryjne elektrowni jądrowej - jak podaje na swojej stronie firma SSSGears obecna moc instalacji wynosi 320 MW (www.sssgears.co.uk). Instalacja tego typu powstała również w McIntosh w Stanach Zjednoczonych w 1991 r. (110 MW), a w 2012 roku uruchomiona w McIntosh, USA, in 1991 (110 MW), and in 2012 a small CAES installation operating under near-isothermal conditions was launched in Gaines, Texas (Crotogino, 2006; Dzierżanowski, 2011).

The long-term, failure-free operation of these installations confirms the technical feasibility of using salt caverns as peak energy storage facilities that can be rapidly filled or depleted within tens of minutes or several hours.

By comparing the map of salt deposits in Poland (Fig. 2) with the map of average wind speeds in Poland (Fig. 3), it can be observed that the areas characterised by the highest average wind speeds coincide with the occurrence of the bedded salt deposits of the Łeba Elevation and the Puck Bay. In the author's opinion, the Łeba Elevation and the Puck Bay region offer the most favourable conditions for the construction of CAES power plants, which could balance peak electricity demand in the power grid, particularly in the context of the development of large offshore wind farms in the Baltic Sea and the resulting increase in the share of RES in the national energy balance.

CAES storage facilities make it possible, to a large extent, to make electricity production independent of constant access to a renewable energy source (e.g. wind). If the wind



Ryc. 3. Wiatr - prędkości średnie 10-min. (m/s) (na wysokości 10 m n.p.g. w terenie otwartym i klasie szorstkości 0-1) (Na podstawie: <https://www.brasit.pl/elektrownie-wiatrowe/wiatr-w-polsce/>)

Fig. 3. Wind - average speeds 10-min. (m/s) (at a height of 10 m above sea level in open terrain and roughness class 0-1) (Based on: <https://www.brasit.pl/elektrownie-wiatrowe/wiatr-w-polsce/>).

miono w Gaines (Teksas, USA) małą instalację CAES, pracującą w warunkach bliskich izotermicznym (Crotogino, 2006; Dzierżanowski, 2011). Wieloletnia bezawaryjna praca przytoczonych instalacji potwierdziła możliwości techniczne wykorzystania kavern solnych jak magazyny szczytowe energii, które można szybko (kilkadziesiąt minut/kilka godzin) opróżnić lub napęlić.

Zestawiając ze sobą mapę złóż soli w Polsce (Ryc. 2) oraz mapę średnich prędkości wiatru w Polsce (Ryc. 3) zauważyć można, że na obszarach gdzie występują największe wartości średnich prędkości wiatru występują złoża pokładowe Łeba i Zatoka Pucka. Zdaniem autora rejon wyniesienia Łeby oraz Zatoki Puckiej wskazuje na najkorzystniejsze warunki do budowy elektrowni CAES, która mogłaby bilansować szczytowe zapotrzebowanie na energię elektryczną w sieci, w kontekście budowy wielkich farm wiatrowych (turbiny wiatrowych) na Morzu Bałtyckim i tym samym zwiększania udziału OZE w bilansie energetycznym kraju.

Magazyny CAES pozwalają w dużym stopniu uniezależnić produkcję energii elektrycznej od stałego dostępu do źródła odnawialnego (np. wiatr). Jeżeli siła wiejącego wiatru nie osiąga zadanego minimum potrzebnego do napędu turbiny wiatrowej przez całą dobę, w okresach „wyciszenia wiatru” możliwe jest wykorzystanie do produkcji elektryczności w turbinie gazowej energii zgromadzonej w sprężonym powietrzu. Dzięki temu rozpatrywać można technologię CAES jako uzupełnienie energetyki wiatrowej na czas, kiedy produkcja energii z turbin wiatrowych nie jest możliwa. Jednakże podstawowym celem stosowania systemu CAES jest zaspokajanie zapotrzebowania szczytowego, stąd też pod uwagę należy brać lokalizacje, gdzie średnia prędkość wia-

speed does not reach the required minimum necessary to drive a wind turbine throughout the day, during periods of so-called “wind calm” it is possible to use the energy stored in compressed air to produce electricity in a gas turbine. Thanks to this, CAES technology can be considered as a supplement to wind power during periods when electricity production from wind turbines is not possible. However, the primary purpose of CAES systems is to meet peak demand; therefore, locations where average wind speeds are the highest should be taken into account, as such areas are considered the most favourable for the construction of wind turbines, which serve as the driving source for the compressors.

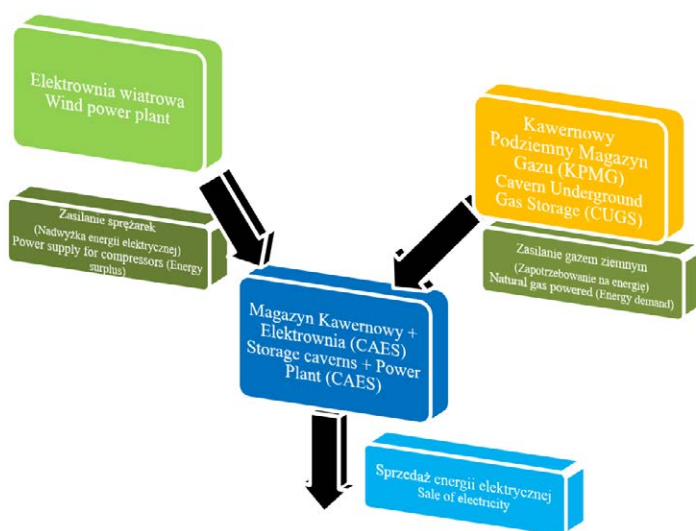
In the author’s opinion, in order to use the advantages of a CAES installation in the most effective way, it would be most favourable to combine it with a natural gas storage facility (Fig. 4), so that the storage potential of this medium could also be utilised. Therefore, potential locations where the construction of a compressed air storage facility in Poland would be possible are primarily sites adjacent to existing cavern underground gas storage facilities, i.e. KPMG Kosakowo; however, favourable wind conditions in central Poland (Fig. 3) also allow the KPMG Mogilno area to be considered.

5. HYDROGEN STORAGE IN SALT CAVERNS

The ongoing energy transition has resulted in an increasing number of countries conducting research into the possibility of storing hydrogen as an energy carrier for the purpose of balancing energy demand in modern low-emission energy systems. These studies confirm that pure hydrogen, as an energy carrier, can be stored in salt caverns (Ghorbani et al., 2023; Evans & Shaw, 2021).

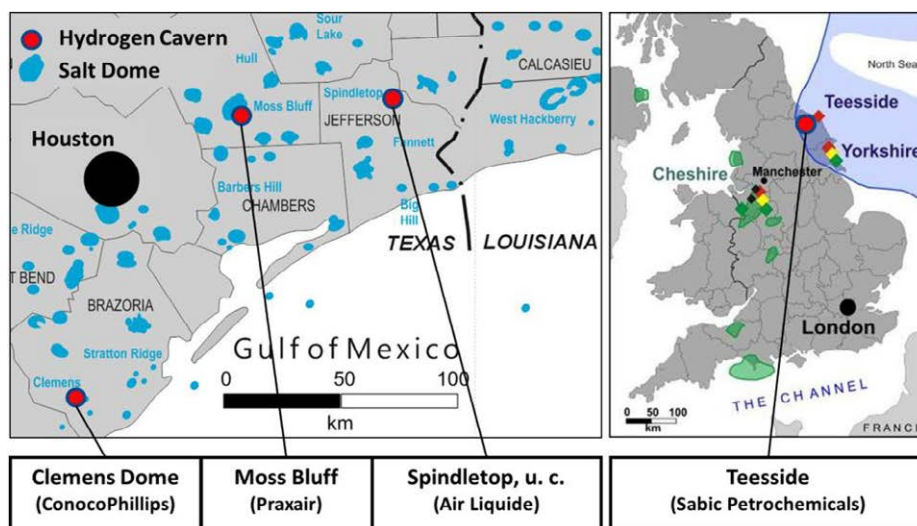
To date, hydrogen caverns have been used as storage facilities for the chemical and petrochemical industries. Such installations have been in operation since 1972 in Teesside, United Kingdom, where the storage facility consists of three caverns with a total geometric volume of approximately 210,000 m³. It is worth noting that this storage facility operates under isobaric conditions at a pressure of 45 bar. In addition, in Texas, United States, there are three hydrogen storage caverns operating in a manner similar to natural gas storage caverns: Clemens, with a geometric volume of approximately 580,000 m³; Moss Bluff, with a volume of approximately 566,000 m³; and Spindletop, with a volume exceeding 580,000 m³ (Acht & Donadei, 2012) (Fig. 5).

Hydrogen produced in electrolyzers during periods of surplus electricity generation from RES can be stored in salt caverns and subsequently used to generate electricity in fuel cells or through combustion when needed (Fig. 6). An example of such an installation is a 12 MW facility in Fusina, Italy (Gašior & Kaleta, 2016).



Ryc. 4. Koncepcja współpracy elektrowni wiatrowej, elektrowni CAES i magazynu gazu ziemnego w kawernie (KPMG) – opracowanie własne.

Fig. 4. The concept of cooperation between a wind farm, a CAES power plant and a natural gas storage facility in a cavern (KPMG) – own study.



Ryc. 5. Lokalizacje istniejących komór magazynowych na wodór (Na podstawie: Acht, Donadei, 2012).

Fig. 5. Locations of existing hydrogen storage caverns (Based on: Acht, Donadei, 2012).

trów jest jak największa, dzięki czemu taki obszar typowany był jako najkorzystniejszy pod budowę turbin wiatrowych, będących źródłem napędu kompresorów.

Zdaniem autora, aby najefektywniej wykorzystać zalety instalacji CAES najkorzystniej byłoby ją połączyć z magazynem gazu ziemnego (Ryc. 4), aby możliwe było wykorzystanie również potencjału magazynowania tego medium. Stąd też potencjalnymi miejscami, gdzie możliwe byłoby wybudowanie magazynu na sprężone powietrze w Polsce są przede wszystkim lokalizacje przy istniejących już kawernowych magazynach gazu ziemnego tj. KPMG Kosakowo, ale również dobre warunki wietrzne w centralnej Polsce (Ryc. 3) pozwalają rozważać rejon KPMG Mogilno.

5. MAGAZYNOWANIE WODORU W KAWERNACH SOLNYCH

Trwająca transformacja energetyczna powoduje, że coraz więcej krajów prowadzi badania nad możliwością magazyn-

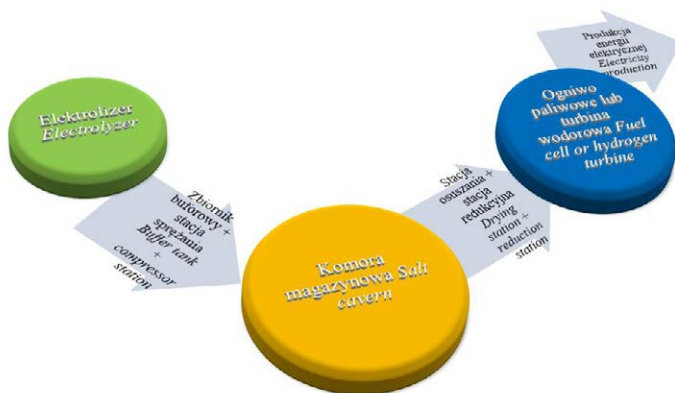
It is also possible to consider combining all of the above-mentioned concepts of using storage caverns within a single facility and thereby creating a hybrid energy storage system that takes advantage of compressed air energy, natural gas energy, and energy stored in hydrogen. Such a storage facility would be the most desirable solution in the era of the ongoing energy transition for the purpose of balancing renewable energy sources (electricity storage).

6. SUMMARY AND CONCLUSION

Based on the above brief review of the possibilities for storing energy in various forms in salt caverns, it can be stated that this type of storage appears to be the most desirable solution in the era of growing demand for storage capacity for electricity produced from RES, during periods when its direct supply to the grid is not possible (lack of demand for given amounts of electricity). In the author's opinion, over the next 20–30 years the most universal solutions will be hybrid installations enabling the use of various energy carriers, as in the case of Poland a direct transition from fossil fuels to “zero-emission” sources without a relatively long transition period is not possible.

Cavern underground storage in salt deposits has been known around the world for many years and is considered one of the best solutions for storing both natural gas and liquid fuels. The aim of this paper was to explore the potential use of salt caverns for storing energy in various forms, including natural gas, hydrogen, and compressed air, under Polish conditions (Fig. 1).

Compressed air energy storage (CAES) offers significant savings in terms of energy demand because all electricity produced is fed directly into the grid. The possibility of storage means that the produced electricity does not have to be



Ryc. 6. Koncepcja magazynowania wodoru w kawernach solnych – opracowanie własne

Fig. 6. The concept of hydrogen storage in salt caverns - own study

nowania wodoru jako nośnika energii w celach bilansowania zapotrzebowania na energię w nowoczesnych niskoemisyjnych systemach energetycznych. Badania te potwierdzają, że czysty wodór jako nośnik energii może być magazynowany w kawernach solnych (Ghorbani i in., 2023; Evans, Shaw, 2021).

Do tej pory kawerny na wodór służyły jako magazyny dla przemysłu chemicznego i petrochemicznego. Takie instalacje działają już od 1972 roku w Teesside w Wielkiej Brytanii, gdzie magazyn stanowią trzy kawerny o łącznej objętości geometrycznej ok. 210 000 m³. Co warto zaznaczyć, magazyn ten pracuje w warunkach izobarycznych przy ciśnieniu 45 bar. Oprócz tego w Teksasie w Stanach Zjednoczonych istnieją 3 kawerny magazynowe na wodór pracujące podobnie jak kawerny magazynowe na gaz ziemny (Clemens o objętości geometrycznej ok. 580 000 m³, Moss Bluff o objętości ok. 566 000 m³ oraz Spindletop o objętości ponad 580 000 m³) (Acht, Donadei, 2012) (Ryc. 5).

Wodór wyprodukowany np. w elektrolizerze w czasie tzw. nadwyżki w produkcji energii elektrycznej w Odnawialnych Źródłach Energii (OZE), można zmagazynować w kawernie, a następnie w razie potrzeby wykorzystać do produkcji energii elektrycznej w ogniowach paliwowych lub poprzez spalanie (Ryc. 6). Przykładem takiej „elektrowni” może być mała instalacja w Fusinie (Włochy) o mocy 12 MW (Gąsior, Kalesa, 2016).

Można również zastanowić się nad połączeniem wszystkich wymienionych powyżej koncepcji wykorzystania kawern magazynowych w obrębie jednego magazynu i stworzyć niejako hybrydowy magazyn energii wykorzystujący zarówno zalety energii sprężonego powietrza, energii gazu ziemnego i energii zmagazynowanej w wodrze. Tego typu magazyn byłby najbardziej pożądanym rozwiązaniem w dobie trwającej transformacji energetycznej celem bilansowania OZE (magazynowania energii elektrycznej).

6. PODSUMOWANIE

Na podstawie powyższego krótkiego przeglądu możliwości magazynowania energii pod różną postacią w kawernach solnych należy stwierdzić, że tego typu magazyny wydają się być najbardziej pożądanymi rozwiązaniami w dobie rosnącego zapotrzebowania na pojemności magazynowe dla energii elektrycznej produkowanej w OZE w czasie, kiedy nie jest możliwe jej bezpośrednie oddanie do sieci (brak popytu na dane ilości energii elektrycznej). Zdaniem autora najbardziej uniwersalnymi w najbliższych 20-30 latach będą instalacje hybrydowe umożliwiające wykorzystanie różnych nośników energii, gdyż w przypadku Polski nie jest możliwe bezpośrednie przejście z paliw kopalnych na źródła „zero emisyjne” z pominięciem stosunkowo długiego okresu przejściowego.

fed into the grid at the time of production. An additional advantage of this type of installation is the possibility of quick filling and emptying, allowing these storage facilities to be successfully used to compensate for electricity surpluses in the network and to replenish shortages relatively quickly. CAES salt caverns were already used in 1978 in Huntorf, Germany, as well as in McIntosh in the United States, and in 2012 a small CAES installation was launched in Gaines (Texas, USA), operating under near-isothermal conditions. Many years of failure-free operation of the above-mentioned installations have confirmed the technical feasibility of using salt caverns as peak energy storage facilities. Based on the analysis of salt deposits (Fig. 2) and wind speeds in Poland (Fig. 3), the most favourable conditions for the construction of CAES power plants occur in the area of the Łeba Elevation and the Bay of Puck. However, according to the author, in order to make the most effective use of the advantages of CAES installations, it would be best to connect them with a natural gas storage facility (Fig. 4), so that the storage potential of this medium could also be utilised. Therefore, potential locations for this type of storage in Poland are primarily sites adjacent to existing cavern underground gas storage facilities (KPMG Mogilno and KPMG Kosakowo).

In the case of hydrogen as an energy carrier, salt caverns have so far served as storage facilities for the chemical and petrochemical industries (in Teesside in the UK and in Texas in the United States: Clemens, Moss Bluff and Spindletop) (Fig. 5). Within the concept of using hydrogen as an energy carrier, it may be produced, for example, in an electrolyser during periods of surplus electricity generation from Renewable Energy Sources (RES), then stored in a cavern, and finally, when needed, used to generate electricity in fuel cells or through combustion (Fig. 6). An example of such a “power plant” is a small installation in Fusina (Italy) with a capacity of 12 MW. It is also possible to consider combining all the above-mentioned concepts of using storage caverns within a single facility and creating a hybrid energy storage system that utilises the advantages of compressed air energy, natural gas energy, and energy stored in hydrogen. This type of storage would be the most desirable solution in the era of ongoing energy transformation for balancing renewable energy sources (electricity storage).

An analysis of the possibilities of storing energy in various forms in salt caverns in Poland indicates that this type of storage will be among the most desirable solutions in the era of growing demand for storage capacity for electricity produced from renewable energy sources. According to the author, over the next 20–30 years the most universal solutions will be hybrid installations enabling the use of various energy carriers, because in the case of Poland it is not possible to directly transition from fossil fuels to “zero-emission” sources without a relatively long transition period.

LITERATURA/REFERENCES

- ACHT A., DONADEI S., 2012. Hydrogen storage in salt caverns – state of the art. *New developments and R&D projects. Solution Mining Research Institute Fall 2012 Technical Conference Bremen, Germany, 1-2 October 2012.*
- CROTOGINO F., 2006. Compressed Air Storage. *First International Renewable Energy Storage (IRES I) Conference, Gelsenkirchen, Oktober 2006.*
- CZAPOWSKI G., ALEKSANDROWSKI P., JAROSIŃSKI M., 2017. Struktury solne. [W:] Nawrocki J., Becker A. (red.) *Atlas geologiczny Polski. Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa.*
- DZIERŻANOWSKI Ł., 2011. Elektrownie CAES. *Energia Elektryczna* (nr 2-3/2011).
- EVANS J., SHAW T., 2021. Storage of Hydrogen in Solution Mined Salt Caverns for Long Duration Energy Storage. *SMRI Spring 2021 Virtual Technical Conference. Solution Mining Research Institute; 2021. p. 1–20.*
- GĄSIOR P., KALETA J., 2016. Wodór jako paliwo w zastosowaniach cywilnych i militarnych - hydrogen as a fuel in civil and military applications. *Problemy Techniki Uzbrojenia; Volume 138 No 2/2016, pp. 101 – 117.*
- GHORBANI B., ZENDEHBOUDI S., SAADY NMC., DUSSE-AULT MB., 2023. Hydrogen storage in North America: Status, prospects, and challenges. *J Environ Chem Eng.* 11(3), 109957.
- Strona internetowa: <https://www.brasit.pl/elektrownie-wiatrowe/wiatr-w-polsce/> Data wejścia: 17.06.2024r.
- Strona internetowa: <https://ipi.gasstoragepoland.pl/pl/menu/transparency-template/?page=uslugi-i-infrastruktura/parametry-techniczne/gim-kawerna/> Data wejścia: 17.06.2024r.
- Strona internetowa: <https://www.sssgears.co.uk/en/case-studies/huntorf/> Data wejścia: 17.06.2024r.

Odbudowa przemysłu potasowego w Ukrainie i charakterystyka procesów jego przetwarzania

Resources for the restoration of the potash industry of Ukraine and features of their processing

Olha KHATSEVYCH, Olha DERZHKO

Państwowa Instytucja, Państwowy Instytut Badawczo-Projektowy Chemii Podstawowej,
ul. Fabryczna 5a, Kalusz, obwód Iwano-Frankowski, Ukraina 77304,
e-mail: halurgie@niochim.kharkov.ua , khatsevych.olga@meta.ua , olgaderzko328@gmail.com

STRESZCZENIE

Artykuł przedstawia dane dotyczące dostępności zasobów potasu w Ukrainie i pokazuje możliwość ich wykorzystania do produkcji nawozów potasowo-magnezowych typu siarczanowego. Zaprezentowano mapę złóż soli potasowej w Basenie Przedkarpackim oraz ogólne cechy rud poliminerałowych. Krótko opisano technologiczną sekwencję przetwarzania rud poliminerałowych z Basenu Przedkarpackiego w celu uzyskania trzech głównych produktów: kalimagnezji, soli (technicznej lub spożywczej) oraz skoncentrowanych roztworów chlorku magnezu. Wskazano również możliwość rozwiązania problemów środowiskowych istniejących w zakładach dawnych przedsiębiorstwach potasowych. Przedstawiono perspektywiczne kierunki odbudowy przemysłu potasowego w Ukrainie.

Słowa kluczowe: nawozy potasowo-magnezowe, sól, ruda poliminerałowa, technologia przetwarzania, roztwory solankowe, szenit, surowce sztuczne.

ABSTRACT

The article presents data on the availability of potash resources in Ukraine and demonstrates the possibility of their use for the production of sulfate-type potassium-magnesium fertilizers. A map of potassium salt deposits of the Fore-Carpathian Basin and general characteristics of polymineral ores are presented. The technological scheme of processing polymineral ore of the Fore-Carpathian Basin with the production of three main products: kalimagnesia, salt (technical or food grade), and concentrated magnesium chloride solutions is briefly described. The possibility of solving environmental problems existing at the facilities of former potash enterprises is shown. Prospective directions for the restoration of the potash industry of Ukraine are given.

Keywords: potassium-magnesium fertilizers, salt, polymineral ore, processing technology, saline solutions, schoenite, artificial raw materials.

1. WPROWADZENIE

W Ukrainie znane są dwa baseny solonośne, w których oprócz soli kamiennej (NaCl) odkryto złoża soli potasowych: Basen Przedkarpacki (7,8 mld ton rudy) oraz Basen Dniepro-Doniecki (4,3 mld ton rudy). Praktyczne wykorzystanie zasobów soli potasowych w regionie Karpat, w szczególności w złożach Kałusz - Hołyń i Stebnickim, rozpoczęło się w ubiegłym wieku. Badania geologiczne wykazały ogromny potencjał podziemnych zasobów Przedkarpacia jako pewnej bazy surowcowej dla długoterminowego rozwoju przemy-

1. INTRODUCTION

In Ukraine, two salt-bearing basins are known, where, in addition to rock salt (NaCl), deposits of potassium salts have been discovered: Fore-Carpathian Basin (7.8 billion tonnes of ore) and the Dnipro-Donetsk basin (4.3 billion tonnes of ore). The practical use of potassium salt resources in the Carpathian region, in particular at the Kalush-Holinsky and Stebnitsky deposits, began in the last century. Geological exploration has established the great potential of the subsoil of Prykarpattia as a reliable raw material base for the long-term development of the potash industry. The deposits of the Dnipro-Donetsk basin have not been sufficiently studied (according to data from the

słu potasowego. Złoża Basenu Dnieprowsko-Donieckiego nie zostały jednak dostatecznie zbadane (według danych US Geological Survey).

Potas (K) jest jednym z trzech kluczowych składników odżywczych niezbędnych do wzrostu roślin (azot (N), fosfor (P), potas (K)). Około 93% wydobywanego potasu wykorzystuje się do produkcji nawozów. Światowe zasoby potasu szacuje się na 3,7 mld ton, a obecne tempo produkcji zaspokaja globalne zapotrzebowanie. Zasoby potasu nie są więc obecnie krytycznie ograniczone – przy obecnym tempie zużycia wystarczą na około 400 lat. Ukraina, posiadając znaczące rezerwy surowców potasowych, może nie tylko produkować wartościowe nawozy potasowo-magnezowe, ale również eksportować je na rynki zagraniczne.

2. CHARAKTERYSTYKA RUD POTASOWYCH W UKRAINIE

Rudy potasowe Basenu Przedkarpackiego charakteryzują się dużą niejednorodnością oraz zróżnicowanym składem mineralnym. Żadne inne złoża na świecie nie wykazują tak dużej różnorodności minerałów potasowych. Do głównych minerałów należą kainit, langbeinit oraz halit. Powszechnie występuje skała kainitowa, zawierająca 35–60% kainitu, 20–40% halitu oraz mniejsze ilości innych minerałów. Skały kainitowe występują nie tylko w Basenie Przedkarpackim, lecz także w innych złożach potasowych.

Drugim pod względem częstości występowania typem jest skała langbeinitowo-kainitowa, zawierająca 10–20% langbeinitu, 20–30% kainitu oraz 30–40% halitu. Tego typu skały występują wyłącznie w polimineralnych rudach potasowych Basenu Przedkarpackiego. Typowa skała langbeinitowa zawiera 30–50% langbeinitu oraz około 30% halitu. Skały langbeinitowe spotykane są w złożach potasowych w USA, Niemczech, Pakistanie i Austrii, jednak jedynie w Karpatach oraz w USA tworzą one zasoby o znaczeniu przemysłowym.

Złoża karpackie należą do rzadkiego typu siarczanowego oraz chlorkowo-siarczanowego, którego przerób umożliwia uzyskanie cennych i deficytowych na światowym rynku nawozów siarczanowych potasu, takich jak siarczan potasu zawierający dwa pierwiastki niezbędne do prawidłowego rozwoju fizjologicznego roślin – potas (K) i siarkę (S), a także kalimagnezja, wzbogacona w magnez (Mg). Istnieje również możliwość rozszerzenia asortymentu produktów, m.in. o produkcję syngenitu oraz innych typów nawozów, w zależności od potrzeb oraz sytuacji cenowej na rynku światowym.

Uwzględniając sytuację, która zaistniała 14 lutego 2023 r., Rada Ministrów Ukrainy zatwierdziła wykaz złóż kopalin o strategicznym znaczeniu dla zrównoważonego rozwoju gospodarki oraz zdolności obronnych państwa. W wykazie tym ujęto złoża: kałusko - hołyńskie oraz stebnickie jako bazy surowcowe do produkcji nawozów potasowych i chlorku sodu.

US Geological Survey). Potassium (K) is one of three key nutrients necessary for plant growth (Nitrogen (N), Phosphorus (P), Potassium (K)) 93% of mined potassium is used for fertiliser production. Global reserves of potassium are estimated at 3.7 billion tonnes, and current production rates meet global demand. Global reserves of potassium are not immediately scarce, estimated reserves will last for the next 400 years at the current consumption rate. Ukraine, with significant reserves of potassium raw materials, can also produce valuable potassium-magnesium fertilizers and even export them.

2. CHARACTERISTICS OF UKRAINIAN POTASH ORE ROCKS

Potash ores of the Fore-Carpathian Basin are characterized by heterogeneity and a variety of mineral compositions. No deposit in the world contains a similar variety of potash minerals. The main minerals are kainite, langbeinite, and halite. Kainite rock, which contains 35–60% kainite, 20–40% halite, and smaller amounts of other minerals, is common. Kainite rock is found not only in the Fore-Carpathian Basin, but also in other deposits. The second most common is the langbeinite-kainite rock, which contains 10–20% langbeinite, 20–30% kainite, and 30–40% halite. Such a rock is found only in the polymineral potassium ore of Fore-Carpathian Basin. The common langbeinite rock contains 30–50% langbeinite and 30% halite. Langbeinite rock is found in potash deposits of the USA, Germany, Pakistan, Austria, but only in the Carpathians, and in the USA, it forms industrial reserves. Carpathian deposits belong to a rare type - sulfate and chloride-sulfate, the processing of which will contribute to obtaining valuable and scarce potassium sulfate fertilizers on the world market: potassium sulfate, which contains two elements necessary for the normal physiological development of plants - K (potassium) and S (sulfur), as well as kalimagnesia, which includes Mg (magnesium). It is also possible to expand the range of products, in particular, the production of kalushite (syngenite) and other types of fertilizers, depending on the needs and the price situation on the world market.

Taking into account the situation that developed on February 14, 2023, the Cabinet of Ministers of Ukraine approved the list of mineral deposits that are of strategic importance for the sustainable development of the economy and the defense capability of the state, which includes the Kalush-Holinsky and Stebnytske deposits as raw material bases for the production of potash fertilizers and sodium chloride. In addition to these deposits, there are also promising deposits with reserves of raw materials for many tens of years (Haydin A.M. and others, 2017) (Table 1).

In global practice, potash deposits are developed in three ways: underground mining by dry or wet methods, solution mining, and open - pit mining. Depending on specific geo-

Oprócz tych złóż istnieją również perspektywiczne złoża dysponujące zasobami surowcowymi wystarczającymi na wiele dziesięcioleci (Haydin A.M. i in., 2017) (Tab. 1).

W praktyce przemysłowej na świecie, złoża potasu eksploatowane są trzema metodami: górnictwem podziemnym metodą suchą lub mokrą, ługowaniem (eksploatacją otworową) oraz metodą odkrywkową. Wybór metody zależy od konkretnych uwarunkowań geologicznych, hydrogeologicznych, górniczo-technicznych oraz technologicznych (Orris, G.J. i in., 2017). Najważniejszym czynnikiem decydującym o doborze efektywnej metody wydobywania jest głębokość zalegania złoża oraz wielkość jego zasobów.

W Basenie Przedkarpacim po raz pierwszy w praktyce światowej sole potasowe były eksploatowane metodą odkrywkową. Rejon Dąbrowy stanowił unikatowy obiekt geologiczny, a warunki eksploatacji były wyjątkowo sprzyjające. Przeróbka takiego surowca umożliwiała uzyskanie cennych i deficytowych na rynku światowym nawozów siarczanowych potasu, takich jak siarczan potasu, kalimagnezja oraz syngenit.

Światowa produkcja nawozów potasowych bezchlorkowych stanowi około 8%. Efektywność przeróbki polimineralnych surowców potasowych jest ograniczona przez obecność znacznej ilości minerałów solnych o zróżnicowanych właściwościach fizykochemicznych, a także przez wysoki udział nierozpuszczalnych pozostałości (12–15%). Złożona budowa geologiczna tych złóż również musi być uwzględniana przy planowaniu prac poszukiwawczych i wydobywczych.

3. AKTUALNA PRODUKCJA POTASU NA ŚWIECIE I W UKRAINIE ORAZ PERSPEKTYWY NA PRZYSZŁOŚĆ

Należy podkreślić, że na rynku światowym istnieją sprzyjające uwarunkowania dla wznowienia produkcji nawozów w Ukrainie:

- wystarczająca baza surowcowa soli potasowo-magnezowych do produkcji nawozów typu siarczanowego;
- wyraźny niedobór nawozów potasowych, wynikający m.in. z sankcji nałożonych na dwóch największych światowych dostawców nawozów potasowych (Federację Rosyjską i Białoruś);
- zaawansowany stopień eksploatacji i wyczerpywanie się złóż siarczanowych surowców potasowych na świecie;
- globalny trend stałego wzrostu cen nawozów;
- intensyfikacja produkcji rolnej, a w konsekwencji rosnące zapotrzebowanie na nawozy potasowe.

Według raportu z 2021 roku Narodowego Instytutu Badań Ekonomicznych i Społecznych „Geoinform of Ukraine”, roczne zapotrzebowanie Ukrainy na nawozy potasowe wynosi około 2,0 mln ton K_2O . Zgodnie z zaleceniami Rady Analityczno-Doradczej Rady Najwyższej Ukrainy ds. gospo-

logical, hydrogeological, mining technical, and technological factors. (Orris, G.J. and all, 2017) The most important factor in choosing an effective mining method is the depth of the deposit and the amount of reserves. In the Fore-Carpathian Basin, for the first time in world practice, potassium salts were mined by open-pit mining. The Dombrova region was a unique geological object, and the development conditions were quite favorable. During the processing of such raw materials, prices and types of potassium sulfate fertilizers (potassium sulfate, potassium magnesia, kalushite), which are scarce on the world market, were obtained.

The world output of chloride-free potash fertilizers is 8%. The efficiency of the processing of polymineral potash raw materials is complicated by a significant amount of salt minerals with different physicochemical properties and the presence of a significant content of insoluble residue (12–15%). The geological structure is also complex, which must be taken into account when planning mining exploration and extraction operations.

3. CURRENT GLOBAL AND UKRAINIAN POTASH PRODUCTION AND FUTURE PROSPECTS

It is important to note that the world market has favorable circumstances for the resumption of fertilizer production in Ukraine:

- sufficient raw material base of potassium-magnesium salts for the production of sulfate-type fertilizers;
- a noticeable shortage of potash fertilizers, in particular due to the sanctions of the two largest suppliers of potash fertilizers in the world (the Russian Federation, Belarus);
- working out and exhausting deposits of sulfate-type potash raw materials in the world;
- the trend at the global level regarding the constant increase in fertilizer prices;
- intensification of the production of agricultural products and, accordingly, an increase in the need for potash fertilizers.

According to the 2021 edition of the National Economic and Social Research Institute „Geoinform of Ukraine”, Ukraine’s need for potash fertilizers is approximately 2.0 million tonnes of K_2O per year. According to the analytical and advisory council of the Verkhovna Rada of Ukraine on economic issues, to ensure optimal crop rotations, Ukraine needs 1.56 million tonnes of potash fertilizers (calculated as K_2O). Even before the full-scale invasion of Russia, Ukraine annually imported potash salts worth about 350 million dollars. The main suppliers of products were Belarus, Poland, the Russian Federation, and Germany. Their total share in the Ukrainian market was about 90%. Since the main importers of potash fertilizers were the aggressor countries, these volumes could be covered by Ukrainian producers. Ukraine

darczych, dla zapewnienia optymalnej struktury płodozmianu Ukraina potrzebuje 1,56 mln ton nawozów potasowych (przeliczonych na K_2O). Jeszcze przed szeroko zakrojoną inwazją Rosji, Ukraina corocznie importowała sole potasowe o wartości około 350 mln dolarów. Głównymi dostawcami były Białoruś, Polska, Federacja Rosyjska i Niemcy, a ich łączny udział w ukraińskim rynku wynosił około 90%. Ponieważ główni importerzy nawozów potasowych to kraje agresora, te ilości mogłyby być pokryte przez ukraińskich producentów. Ukraina powinna wykorzystać wyjątkową okazję do przywrócenia krajowej produkcji nawozów potasowych w celu zaspokojenia własnych potrzeb, a także rozważyć eksport siarczanowych form nawozów potasowych na rynki światowe.

W ostatnich latach ukraiński instytut NIOCHIM opracował warianty schematów technologicznych przetwarzania surowców potasowych z pokładów Basenu Przedkarpackiego, które różnią się od znanych technologii tym, że osiągają znacznie wyższe wydobycie składników użytecznych (K, Mg, S) oraz są bardziej energooszczędne (Kostiv I., Basystyuk Y., 2017 i in.). Niedoskonała technologia przetwarzania surowców poliminerałowych, stosowana wcześniej w zakładach potasowych w Kałuszu i Stebniku, prowadziła do nagromadzenia silnie zmineralizowanych solanek (ponad 30 mln m^3) (Rys. 1), które również wymagają przerobu (Haydin A.M. i in., 2017). Obecnie roztwory solne stanowią istotne zagrożenie środowiskowe, ale mogą być cennym surowcem do produkcji nawozów potasowo-magnezowych oraz soli technicznej (Kostiv I. i in., 2023). Solanki kopalniane stanowią układ wieloskładnikowy K^+ , Mg^{2+} , $Na^+ // Cl^-$, $SO_4^{2-} - H_2O$, nienasycony solami K^+ , Mg^{2+} i SO_4^{2-} (Längauer D., 1935).

Uważamy, że istnieją dwa kierunki, które pozwalają rozwiązać problem niedoboru nawozów potasowych w Ukrainie, i które mogą być realizowane równocześnie:

should take a unique opportunity to restore potash industry production to meet its own needs, as well as consider importing sulfate forms of potash fertilizers to world markets.

In recent years, Ukrainian laboratory NIOCHIM has developed variants of technological schemes for the processing of potash raw materials from the Fore-Carpathian Basin deposits, which differ from the known technology by achieving significantly higher extraction of useful components (K, Mg, S) and are more energy efficient (Kostiv I., Basystyuk Y., 2017 and all) The imperfect technology of processing polymineral raw materials, which was used earlier at the potash plants in Kalush and Stebnyk, led to the accumulation of highly mineralized brines (more than 30 million m^3) (Fig. 1), which also need to be processed (Haydin A.M. and all, 2017). Salt solutions currently pose a significant environmental threat, but can be a valuable raw material for the production of potassium-magnesium fertilizers and technical salt. (Kostiv I. and all, 2023) Mine solutions are a multicomponent system of K^+ , Mg^{2+} , $Na^+ // Cl^-$, $SO_4^{2-} - H_2O$, unsaturated with K^+ , Mg^{2+} and SO_4^{2-} salts (Längauer D., 1935).

We believe that two directions allow solving the shortage of potash fertilizers in Ukraine, and these can be implemented simultaneously:

- restoration of potash mining based on the Kalush-Holynske and Stebnyk deposits using existing artificial raw materials, by modernizing the process of extraction and processing of polymineral ore;
- conducting geological prospecting works using modern methods, detailed geological study of new prospective areas of potash salts in the Carpathian region, and realization of their research and industrial development.

According to the US Geological Survey (USGS), as of 2022, explored potash ore reserves are estimated at more than 3.3 billion tonnes (calculated as K_2O).

Tabela 1. Potencjalne zasoby surowców potasowych (porównanie składu) (Rudko G.I. i in., 2017)
Table 1. Potential resources of potassium raw materials (composition comparison) (Rudko G.I., and others 2017)

Nazwa złoża/ Name of the deposit	Kałusz-Hołyń	Markowa-Rosulna	Tura Wielka
Zasoby w mln ton/ Reserves, million tonnes	358,7	1 040,4	147,1
Skład mineralny (%) / Mineral composition, (%)			
K_2O	10,40	10,9	9,02
Halit/ Halite	35,31	28,4	26,4
Kainit/ Kainite	17,00	13,8	16,88
Sylwin/ Sylvite	9,76	3,53	1,40
Langbeinit/ Langbeinite	5,53	18,78	11,62
Polihalit/ Polyhalite	5,67	7,30	3,80
Frakcja ilasta/ Clay	17,34	13,51	18,66

- przywrócenie wydobywania potasu na bazie złóż Kałusz-Hołyń i Stebnik przy wykorzystaniu istniejących surowców wtórnych, poprzez modernizację procesu wydobywania i przetwarzania rudy polimineralej;
- prowadzenie prac poszukiwawczo-geologicznych z zastosowaniem nowoczesnych metod; szczegółowe badanie geologiczne nowych perspektywicznych obszarów występowania soli potasowych w regionie Karpat oraz realizacja ich badań i rozwoju przemysłowego.

Według danych US Geological Survey (USGS), na koniec 2022 roku zasoby zbadanych rud potasowych szacuje się na ponad 3,3 miliarda ton (przeliczone na K_2O).

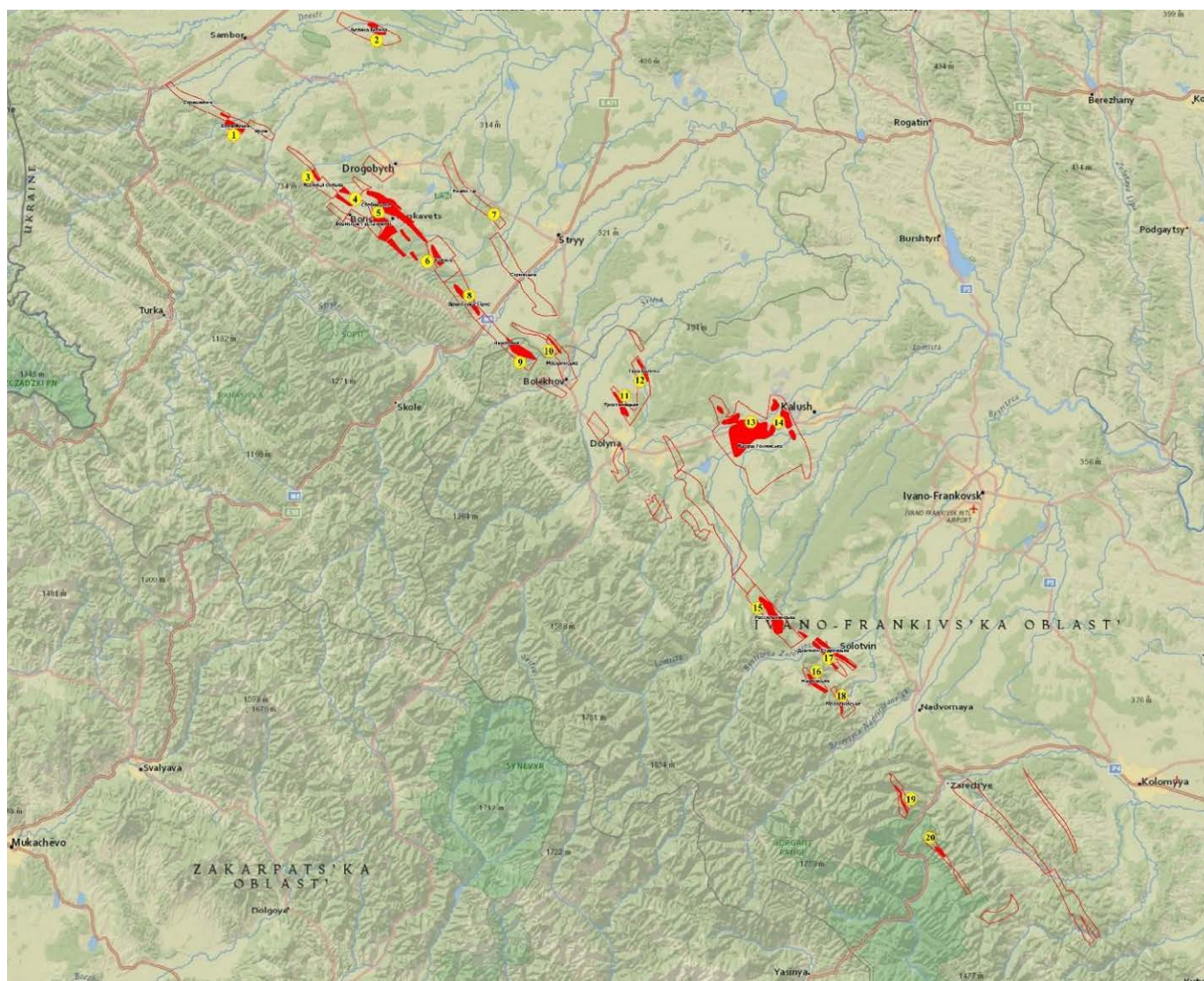
4. NOWE TECHNOLOGIE PRZETWARZANIA POTASU

W pracowni Instytutu Państwowego NIOCHIM opracowano schemat technologiczny przetwarzania złóż soli polimineralej z regionu Karpat. Nowa technologia różni się

4. NEW POTASH PROCESSING TECHNOLOGIES

A technological scheme for the processing of deposits of polymineral salts of the Carpathian deposits has been developed at our laboratory (State Institution NIOCHIM). The new technology differs from previously used technologies by achieving significantly higher extraction of useful components from raw materials at lower energy costs. Fig. 2 shows the basic block diagram of the processing of polymineral potash ore. This technology is suitable for polymineral potash raw materials of variable composition.

The essence of the proposed technology (Fig. 2) for the processing of polymineral raw materials is that the ore is crushed. The wet mixture is fed to the sides for hydration of poorly soluble minerals (langbeinite, kiserite) into easily soluble ones (kainite, schoenite). The converted ore is dissolved. After dissolving the hydrated ore, a saturated solution and a clay-salt residue are obtained, which are submitted for separa-



Ryc. 1. Mapa lokalizacji głównych złóż soli potasowych w Zapadlisku Przedkarpackim (Mapa Ukrainy w skali 1:30 000, z zaznaczonymi na czerwono lokalizacjami rud potasowych w Zapadlisku Przedkarpackim).

Fig. 1. Map of the locations of main deposits of potassium salts in the Fore-Carpathian Basin (Map of Ukraine at a scale of 1:30 000, showing the locations of potash ore in the Fore-Carpathian Basin in red).

stany do wypełniania pustek powstałych w kopalni podczas wydobycia rudy.

Po oddzieleniu osadu, oczyszczony roztwór nasycony poddawany jest schładzaniu. Podczas chłodzenia najpierw krystalizuje sól (NaCl), a przy dalszym obniżeniu temperatury (293 K) – szenit. Filtrowany szenit jest suszony do postaci gotowego nawozu potasowo-magnezowego – kalimagnezji.

Po oddzieleniu szenitu część macierzystego roztworu szenitu wraca do etapu rozpuszczania przekształconej rudy, natomiast pozostała część roztworu szenitu kierowana jest do pierwszego etapu odparowywania w celu wydzielenia chlorku sodu. Roztwór po krystalizacji chlorku sodu poddawany jest drugiemu etapowi odparowywania, podczas którego powstaje zawiesina kainitu.

Po zagęszczeniu zawiesina kainitu kierowana jest do etapu krystalizacji szenitu. Po schłodzeniu do temperatury 323 K oddziela się z zawiesiny gruboziarnisty chlorek sodu. Roztwór jest następnie dalej schładzany do 293 K, przy czym dodaje się 10% wody w celu krystalizacji szenitu. Szenit oddziela się poprzez filtrację na wirówce i suszy, otrzymując w ten sposób nawóz potasowo-magnezowy – kalimagnezję.

Roztwór szenitu poddawany jest ponownemu odparowaniu. Po odparowaniu zawiesina kainitu jest kondensowana i ponownie mieszana z roztworem po oddzieleniu chlorku sodu. Oczyszczony roztwór chlorku magnezu schładza się w celu krystalizacji soli chlorkowych, które są filtrowane i zwracane do etapu krystalizacji kainitu.

Roztwór chlorku magnezu, który powstaje po krystalizacji zawiesiny kainitu, kierowany jest do trzeciego etapu odparowania w dwuciałowym urządzeniu próżniowym w celu zagęszczenia roztworu lub uzyskania krystalicznego chlorku magnezu ($\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Roztwór chlorku magnezu może być wykorzystywany jako środek przeciwołdzeniowy, ciecz wiertnicza, do produkcji cementów magnezowych oraz do suszenia gazu ziemnego.

Główne produkty proponowanej technologii to:

- **Kalimagnesia** o zawartości składników odżywczych w % wag.: K_2O – 28–30; MgO – 10–12; SO_4^{2-} – 55–60; Cl^- – poniżej 2%. Suma składników odżywczych wynosi 60,0%.
- **Sól kuchenna.**
- **Biszofer** (stężenie MgCl_2 nie mniejsze niż 45,0%), który może być wykorzystywany do wytwarzania spoiw magnezowych, wysokoczystego tlenku magnezu lub jako środek przeciwołdzeniowy.

Kondensat z jednostek odparowania próżniowego może być wykorzystywany jako ciepła woda technologiczna w szklarniach lub, po schłodzeniu, odprowadzany do naturalnych zbiorników wodnych.

Nowa technologia przetwarzania surowców potasowo-magnezowych z złóż Przedkarpacia (Artus M., Kostiv I., 2015) umożliwia znaczne zwiększenie wydobycia K_2O z rudy, po-

323 K, coarse crystalline sodium chloride is separated from the suspension. The solution continues to be cooled to 293 K water (10%) is added for crystallization of schoenite. Schoenite is separated by filtration on a centrifuge and dried to obtain a potassium-magnesium fertilizer - kalimagnesia. The schoenite solution is submitted for re-evaporation. After evaporation, the kainite suspension is condensed and returned to mixing with the solution after separation of sodium chloride. The illuminated magnesium chloride solution is cooled for crystallization of chloride salts, which are filtered and returned to the kainite crystallization stage.

The magnesium chloride solution, which is formed after the crystallization of the kainite suspension, is fed to the third stage of evaporation in a two-body vacuum-evaporation plant in order to concentrate the solution or obtain crystalline magnesium chloride ($\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Magnesium chloride solution can be used as an anti-icing agent, as a drilling fluid, for magnesium cements, and for drying natural gas.

The main products of the proposed technology are:

- kalimagnesia with nutrient content, wt. %: K_2O – 28-30; MgO – 10-12; SO_4^{2-} – 55-60; Cl^- – less than 2%. The sum of nutritional components is 60.0%.
- table salt;
- bischofite (concentration of MgCl_2 not less than 45.0%), which can be used to obtain magnesium binders, magnesium oxide of high purity, or as an anti-icing agent.

Condensate from vacuum evaporation units can be used as warm technical water for greenhouses or, after cooling, discharged into natural water bodies.

The new technology for processing potassium-magnesium raw materials from the Fore-Carpathian Basin (Artus M., Kostiv I., 2015) allows for a significant increase in the removal of K_2O from ore, improves the quality of products, reduces the consumption of energy resources, and reduces the man-made burden on the environment. Additional dissolution of salts from the insoluble residue formed after ore dissolution will contribute to the increase in the production of high-grade table salt. Evaporation of magnesium chloride solutions to magnesium chloride crystal hydrate ($\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) will allow the list of marketable products to be expanded. The proposed new polymineral ore processing technology can be used during the geological and economic assessment of the reserves of potassium-magnesium raw materials in the Carpathian region and the creation of design and estimate documentation for the construction of an enterprise for the extraction and processing of such raw materials.

5. CONCLUSIONS

Potassium is an important element for increasing the productivity of soils, improving the quality of food products, which contributes to the strengthening of human health. Suf-

prawia jakość produktów, zmniejsza zużycie energii oraz redukuje obciążenie środowiska wynikające z działalności człowieka. Dodatkowe rozpuszczanie soli z nierozpuszczalnego osadu powstającego po rozpuszczeniu rudy przyczyni się do zwiększenia produkcji wysokiej jakości soli spożywczej. Odparowanie roztworów chlorku magnezu w celu uzyskania jego krystalicznego hydratowanego związku ($\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) pozwoli poszerzyć asortyment produktów rynkowych. Proponowana nowa technologia przetwarzania rud polimineralowych może być stosowana przy geologiczno-ekonomicznej ocenie zasobów surowców potasowo-magnezowych w regionie karpackim oraz przy tworzeniu dokumentacji projektowo-kosztorysowej dla budowy zakładu zajmującego się wydobywaniem i przetwarzaniem takich surowców.

5. WNIOSKI

Potas jest istotnym pierwiastkiem zwiększającym produktywność gleb oraz poprawiającym jakość produktów spożywczych, co przyczynia się do wzmacniania zdrowia człowieka. Duże zasoby krajowych surowców, znaczenie potasu dla roślin i ludzi oraz jego niedobór w glebach stanowią główne czynniki przemawiające za przywróceniem produkcji nawozów potasowych w Ukrainie. Zapewni to zaopatrzenie ukraińskiego sektora rolnego w nawozy potasowe i ograniczy zależność od importu. Produkcja nawozów potasowych na świecie również rośnie. Produkcja nawozów potasowych w Ukrainie została wstrzymana. W wyniku nieefektywnej eksploatacji utrzymują się problemy środowiskowe, które można rozwiązać jedynie poprzez przywrócenie produkcji potasu i przetwarzanie zgromadzonych odpadów solnych.

ficiently large reserves of own raw materials, the importance of potassium for plants and humans, and its deficiency in soils are the main factors in the restoration of potash production in Ukraine. This will ensure the supply of potash fertilizers for Ukraine's agricultural sector and reduce dependence on imports. The production of potash fertilizers worldwide is also growing. Potash fertilizer production in Ukraine has been halted. As a result of inefficient operations, environmental problems remain, which can only be addressed through the restoration of potash production and the processing of accumulated salt waste.

LITERATURA/REFERENCES

- ARTUS M., KOSTIV I., 2015. Conversion of langbeinite and kieserite in schoenite with mirabilite and silvite in water and schoenite solution. *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 6(2): 1–3. <http://dx.doi.org/10.4172/2157-7048.1000225>
- HAYDIN A.M., RUDKO G.I., CHIKOVA I.V., 2017. Mining and chemical potential of Ukraine. Kyiv–Chernivtsi: Bukrek, 192 p.
- KOSTIV I., BASYSTYUK Y., 2017. Kinetics of schoenite crystallization from the suspension of saturated solution and artificial kainite. *Chemistry & Chemical Technology*, 11(3): 296–300. <https://doi.org/10.23939/chcht11.03.296>
- KOSTIV I.Y., BASYSTYUK Y.I., 2016. Crystallization of kainite from solutions in system K^+ , Mg^{2+} , Na^+ // Cl^- , SO_4^{2-} – H_2O . *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, 7(3): 1–3. <http://dx.doi.org/10.4172/2157-7048.1000298>
- KOSTIV I., KHATSEVICH O., DERZHKO O., 2023. Status and prospects of restoring the production of sulfate potassium fertilizers in the Carpathian region. In: *Proceedings of the Eighth International Scientific and Practical Conference*, October 9–12, 2023, Lviv: 90–100.
- KOSTIV I., KHATSEVICH O., DERZHKO O., SADOVYI Y., 2023. Potash of Fore-Carpathian Basin, its significance and production prospects. In: *Materials of the Eighth International Scientific and Practical Conference*, October 9–12, 2023, Lviv: 358–363.
- KOSTIV I., SPICHAK Y., DERZHKO O., GOLOVCHAK V., 2017. The method of obtaining potassium–magnesium salts from the solution of processing potassium–magnesium ores. Patent No. 115222, published 10.10.2017. IPC: C01D 5/12, C05D 1/02, C01D 3/08.
- LÄNGAUER D., 1935. Osierczanie potasu z naszych złóż solnych. *Przegląd Górniczo-Hutniczy*, 27(1–2): 16–36.
- ORRIS G.J., COCKER M.D., DUNLAP P., WYNN J., SPANSKI G.T., BRIGGS D.A., GASS L., 2014. Potash — A global overview of evaporite-related potash resources, including spatial databases of deposits, occurrences, and permissive tracts. U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2010–5090–S: 76 p. <http://dx.doi.org/10.3133/sir20105090S>
- RUDKO G.I., PETRYSHYN V.Yu. (eds.), 2017. Salt resources of Precarpathia and prospects for their use. Kyiv–Chernivtsi: Bukrek, 472 p.

Koncepcja wdrożenia sieci wielofunkcyjnej do oceny deformacji górotworu solnego w Kopalni Soli „Kłodawa” S.A.

A conceptual framework for implementing a multifunctional monitoring network to assess deformation of the salt rock mass in the “Kłodawa” Salt Mine S.A.

Damian KURDEK

Kopalnia Soli „Kłodawa” S.A., Aleja 1000-lecia 2, 62-650 Kłodawa

STRESZCZENIE

Do monitorowania deformacji górotworu w Kopalni Soli „Kłodawa” S.A. zaprojektowano wielofunkcyjną sieć pomiarową, która integruje różnorodne techniki geodezyjne: pomiary niwelacyjne, odległościowe, konwergencji oraz skanowanie 3D. Celem tego podejścia jest stworzenie jednolitego układu umożliwiającego analizę procesów deformacyjnych na podstawie zintegrowanych danych pochodzących z różnych metod. Dotychczas stosowane w kopalni klasyczne metody pomiarowe funkcjonują niezależnie, co ogranicza możliwość uzyskania pełnego obrazu zmian zachodzących w górotworze. Integracja tych technik umożliwi bardziej kompleksowe podejście do analizy oraz oceny stanu górotworu. Projektowana sieć opiera się na starannie rozmieszczonych punktach pomiarowych, uwzględniających specyfikę kopalni oraz charakterystykę rejonów o największym zagrożeniu deformacji. Szczególną rolę w tej sieci odegra skanowanie 3D, które zapewni wizualizację zmian w przestrzeni. Dzięki tej technologii możliwe będzie stworzenie szczegółowych modeli 3D, które ukażą nie tylko obecny stan górotworu, ale również umożliwią śledzenie zmian w czasie. Dane te zostaną uzupełnione pomiarami niwelacyjnymi i odległościowymi, co pozwoli na dokładne określenie zmian pionowych oraz poziomych. Pomiary konwergencji dostarczą natomiast informacji o bieżącym zaciskaniu wyrobisk. Zaproponowana sieć ma kluczowe znaczenie w kontekście systematycznego monitorowania powolnych procesów zaciskania wyrobisk w kopalni soli.

OVERVIEW

To monitor deformation of the rock mass in the “Kłodawa” Salt Mine S.A., a multifunctional measurement network has been designed that integrates several geodetic techniques, including levelling, distance measurements, convergence measurements, and 3D laser scanning. The aim of this approach is to establish a unified system that enables analysis of deformation processes based on integrated data from these various methods. Currently, the classical measurement techniques used in the mine operate independently, which limits the ability to obtain a comprehensive picture of changes occurring within the rock mass. Integrating these techniques provides a more holistic approach to analysing and assessing the condition of the rock mass.

The proposed network relies on a carefully distributed system of measurement points, taking into account the mine’s specific characteristics and areas at the highest risk of deformation. 3D laser scanning plays a key role in this system, enabling spatial visualization of deformation processes. This technology allows the creation of detailed three-dimensional models that not only represent the current state of the rock mass but also track changes over time. These data are complemented by levelling and distance measurements, which allow for precise determination of vertical and horizontal displacements, while convergence measurements provide information on the current degree of excavation closure.

The proposed network is therefore crucial for the systematic monitoring of slow excavation convergence processes within the salt mine.

Słowa kluczowe: deformacje górotworu, skaning laserowy 3D, konwergencja, monitoring geodezyjny

1. WSTĘP

Górotwór solny, ze względu na swoje specyficzne właściwości reologiczne, podlega ciągłym procesom deformacji. Zjawisko pełzania soli kamiennej prowadzi do powolnego, lecz nieuniknionego zaciskania się wyrobisk górniczych, co stanowi kluczowe wyzwanie dla utrzymania stateczności i bezpieczeństwa ruchu zakładu górniczego. W Kopalni Soli „Kłodawa” S.A. monitoring tych zmian jest prowadzony od lat, pomiary te mają wieloletnią tradycję, sięgającą lat 80. XX wieku, kiedy to w Polu nr 1 i 2 zainstalowano pierwsze stacjonarne bazy pomiarowe w wyrobiskach komorowych. Obecny system monitoringu geodezyjnego, oparty jest w dużej mierze na pomiarach konwergencji (przemieszczenia względne), dostarcza wiarygodnych danych o zaciskaniu w konkretnych przekrojach, lecz nie daje pełnego obrazu deformacji przestrzennych. Jak wykazują historyczne analizy konwergencji, prędkość konwergencji wzrasta wraz z głębokością w rejonach centralnych Pola nr 1 i 2. Celem niniejszego artykułu jest pokazanie koncepcji sieci wielofunkcyjnej, która poprzez integrację skaningu laserowego 3D z klasycznymi metodami pomiaru, pozwoli na kompleksową ocenę procesu deformacji górotworu.

2. UWARUNKOWANIA GEOLOGICZNO-GÓRNICZE POLA NR 2

Pole nr 2 stanowi obecnie największy i najbardziej skoncentrowany rejon eksploatacji w kłodawskim wysadzie solnym. Zlokalizowane jest wzdłuż rozciągłości wysadu na kierunku NW-SE, przy jego północno-wschodniej granicy. Długość pola wynosi około 1,5 km, a jego szerokość jest zmienna – od kilkudziesięciu metrów w partiach skrzydłowych do około 0,5 km w części centralnej. Przedmiotem eksploatacji w tym rejonie jest sól kamienna biała starsza (Na₂). Od strony wnętrza wysadu (SW) sole te przechodzą w utwory potasonośne, natomiast od strony granicy wysadu (NE) ograniczone są filarem bezpieczeństwa.

Eksploatację w Polu nr 2 rozpoczęto w 1964 roku. Prowadzona jest ona systemem komorowo-filarowym na poziomach od 500 m do 750 m, z obecnym udostępnianiem poziomów 780 m i 810 m. Ze względu na ochronę przed zagrożeniami naturalnymi, wyrobiska oddzielone są od granic wysadu systemem filarów ochronnych:

- Od strony NE (granica wysadu) pozostawiono filar o szerokości 50 m (do poziomu 600 m) i 75 m (poniżej poziomu 600 m).
- Od strony SW pole ograniczone jest grubą warstwą anhydrytu („mur anhydrytowy” o miąższości 40–50 m), przy

Keywords: rock mass deformation, 3D laser scanning, convergence, geodetic monitoring

1. INTRODUCTION

The salt rock mass, due to its specific rheological properties, is subject to continuous deformation. The phenomenon of rock salt creep leads to the slow but inevitable convergence of mine workings, posing a key challenge to maintaining the stability and operational safety of a mining facility. At the “Kłodawa” Salt Mine S.A., monitoring of these changes has been conducted for many years, with a long-standing tradition dating back to the 1980s, when the first permanent measurement bases were installed in chamber excavations within Fields No. 1 and 2.

The current geodetic monitoring system is largely based on convergence measurements (relative displacements). While it provides reliable data on excavation closure in specific cross-sections, it does not offer a complete picture of spatial deformation. Historical analyses of convergence have shown that the convergence rate increases with depth in the central areas of Fields No. 1 and 2.

The aim of this paper is to present a concept for a multifunctional monitoring network which, through the integration of 3D laser scanning with classical measurement methods, enables a comprehensive assessment of deformation processes in the salt rock mass.

2. GEOLOGICAL AND MINING CONDITIONS OF FIELD NO. 2

Field No. 2 currently represents the largest and most intensively developed exploitation area within the Kłodawa salt dome. It is located along the strike of the dome in the NW–SE direction, at its north-eastern boundary. The field is approximately 1.5 km long, while its width varies from several tens of metres in the marginal (wing) zones to about 0.5 km in the central part.

The exploited deposit in this area is older white rock salt (Na₂). Toward the interior of the dome (SW), these salts transition into potash-bearing formations, whereas toward the dome boundary (NE), they are limited by a safety pillar.

Mining operations in Field No. 2 began in 1964. Exploitation is carried out using the room-and-pillar system at levels ranging from 500 m to 750 m, with current development at the 780 m and 810 m levels. To protect against natural hazards, the workings are separated from the boundaries of the salt dome by a system of protective pillars:

- On the NE side (salt dome boundary), a pillar with a width of 50 m (down to the 600 m level) and 75 m (below 600 m) has been left.

czym zachowano dodatkowy filar bezpieczeństwa o szerokości 30 m.

- Od góry wyrobiska chroni stropowa półka bezpieczeństwa o grubości 150 m.

W strukturze wyrobisk Pola nr 2 wyróżnia się komory płaskie (prostopadłościennne), dominujące w większości pola, oraz pojedyncze komory cylindryczne w centralnej części (poziomy 500–600 m) o średnicy ok. 24 m i wysokości do 100 m. Sumaryczna objętość pustek poeksploatacyjnych w tym rejonie wynosi ok. 10,5 mln m³, co stanowi blisko 48% wszystkich pustek w kopalni.

3. KONCEPCJA SIECI WIELOFUNKCYJNEJ

Obecna sieć obserwacyjna (najstarsza w kopalni) koncentruje się na wyższych poziomach, pozostawiając najniższe partie złoża bez kompleksowego systemu obserwacji zachodzących zmian. Tym samym dotychczasowy system monitoringu w tym rejonie, oparty na pomiarach niwelacyjnych (do poziomu 630) oraz lokalnych bazach konwergencji, m.in. w pionach KS-11 i KS-21 oraz w rejonie tzw. „komór literowych” dostarcza niepełnych informacji o zachodzących procesach deformacyjnych (Bieniasz i in., 2018; Wojnar i in., 2012). Pomiary konwergencji wykazują, że największa prędkość zaciskania występuje na najniższych poziomach (Bieniasz i in., 2021; Kurdek, 2019). Co istotne, dotychczasowe metody dostarczają informacji punktowych. Jak zauważono w literaturze, w Polu nr 2 występuje wyraźna zmienność wartości zaciskania w stosunkowo niewielkiej przestrzeni górotworu, co często umyka przy tradycyjnym, rzadkim rozmieszczeniu baz pomiarowych (Bieniasz i in., 2021).

W odpowiedzi na ograniczenia obecnego systemu, opracowano projekt sieci wielofunkcyjnej, która integruje różnorodne techniki geodezyjne: pomiary niwelacyjne, odległościowe, konwergencji oraz skanowanie 3D. Celem tego podejścia jest stworzenie jednolitego układu umożliwiającego analizę procesów deformacyjnych na podstawie zintegrowanych danych pochodzących z różnych metod. Dotychczas stosowane w kopalni klasyczne metody pomiarowe funkcjonują niezależnie, co ogranicza możliwość uzyskania pełnego obrazu zmian zachodzących w górotworze. Sieć ta ma objąć swoim zasięgiem poziomy od 500 m aż do poziomu 810 m, z szczególnym naciskiem na najniższe rejony eksploatacji. Struktura pomiarowa na poszczególnych poziomach została zróżnicowana (Tabela 1), przy czym pełna integracja wszystkich metod (niwelacja, pomiar odległości, konwergencja, skanowanie 3D) przewidziana jest dla poziomów kluczowych, w tym nowego najniższego poziomu 810 m.

- On the SW side, the field is bounded by a thick anhydrite layer (the “anhydrite wall,” 40–50 m thick), with an additional safety pillar 30 m wide.
- From above, the workings are protected by an overhead safety shelf 150 m thick.

Within the structure of the workings in Field No. 2, flat (rectangular) chambers predominate over most of the area, while individual cylindrical chambers occur in the central part (levels 500–600 m), with diameters of approximately 24 m and heights of up to 100 m. The total volume of post-mining voids in this area is approximately 10.5 million m³, accounting for nearly 48% of all voids in the mine.

3. CONCEPT OF THE MULTIFUNCTIONAL NETWORK

The existing observation network – the oldest in the mine – is concentrated at the higher levels, leaving the lowest parts of the deposit without a comprehensive system for monitoring ongoing changes. Consequently, the monitoring system used to date in this area – based on levelling measurements (down to the 630 m level) and local convergence bases, including those in the KS-11 and KS-21 shafts and in the area of the so-called “letter chambers” – provides incomplete information on the deformation processes (Bieniasz et al., 2018; Wojnar et al., 2012).

Convergence measurements indicate that the highest rates of excavation closure occur at the lowest levels (Bieniasz et al., 2021; Kurdek, 2019). Importantly, the methods applied so far provide point-based information only. As noted in the literature, Field No. 2 exhibits pronounced variability in convergence values within relatively small volumes of the rock mass, which is often overlooked when traditional measurement bases are sparsely distributed (Bieniasz et al., 2021).

In response to the limitations of the existing system, a multifunctional network has been designed that integrates various geodetic techniques, including levelling, distance measurements, convergence measurements, and 3D laser scanning. The objective of this approach is to create a unified framework for analysing deformation processes based on integrated data from these different methods. The classical measurement techniques used in the mine to date operate independently, which limits the ability to obtain a complete picture of changes occurring within the rock mass.

The proposed network is intended to cover levels from 500 m down to 810 m, with particular emphasis on the lowest areas of exploitation. The measurement structure at individual levels has been differentiated (Table 1), while full integration of all methods (levelling, distance measurements, convergence, and 3D laser scanning) is planned for key levels, including the newly developed lowest level at 810 m.

Tabela 1. Planowany zakres metod pomiarowych w nowej sieci wielofunkcyjnej

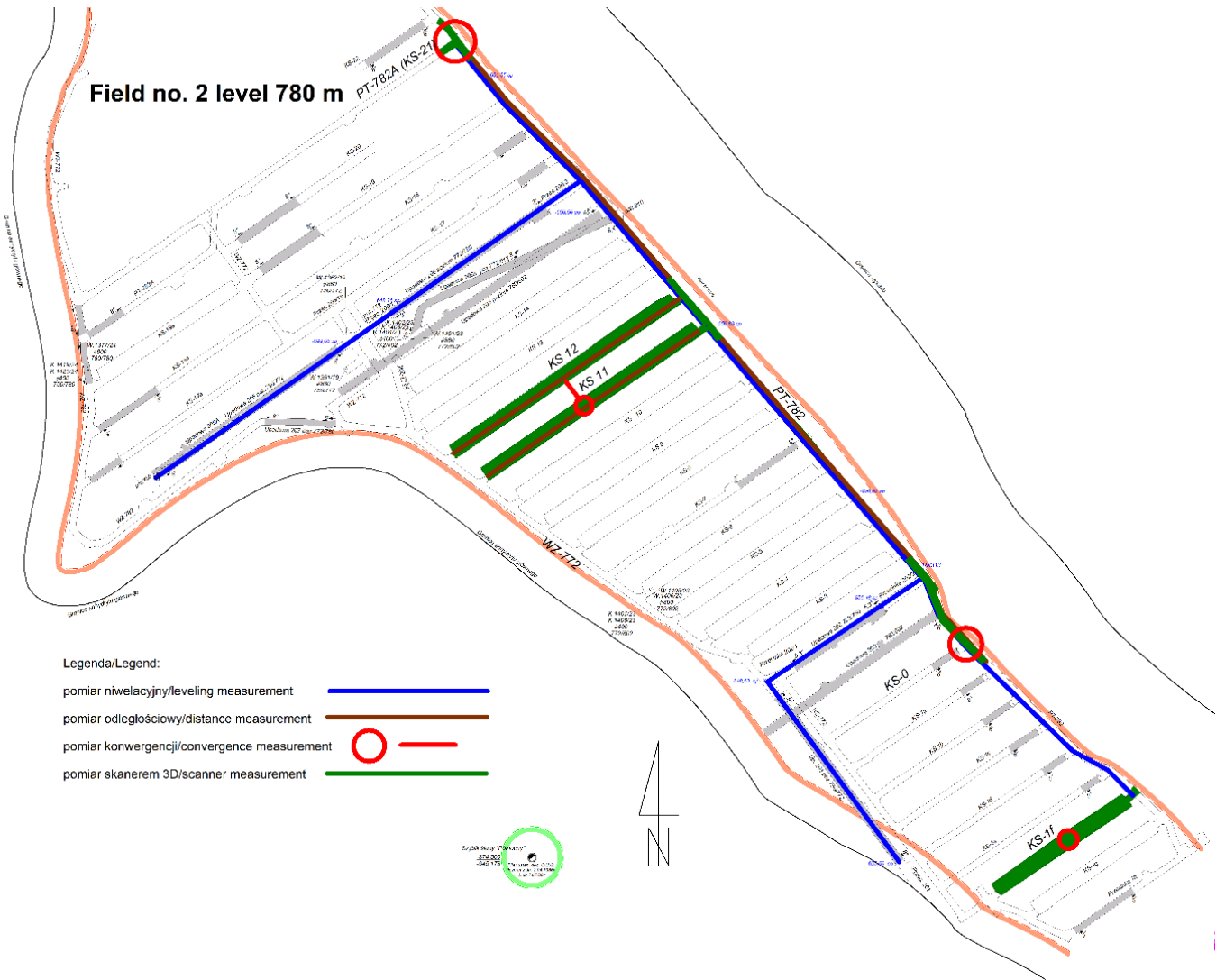
Poziom eksploatacyjny	Pomiar niwelacji	Pomiar odległości	Konwergencja	Skanowanie 3D
500 m	Tak	-	Tak	Planowany
525 m	Tak	Tak	Tak	Planowany
660 m	-	-	Tak	-
690 m	-	-	Tak	-
720 m	-	-	Tak	-
750 m	Planowany	Planowany	Tak	Planowany
780 m	Planowany	Planowany	Tak	Planowany
810 m	Planowany	Planowany	Planowany	Planowany

Przykładowy projekt sieci wielofunkcyjnej na poziomie 780 m (Ryc. 1) zakłada utworzenie sieci pomiarowej obejmującej główne wyrobiska udostępniające oraz wybrane komory w Polu nr 2. Zaprojektowany przebieg linii obserwacyjnej (oznaczony linią niebieską i brązową) obejmuje główne wyrobiska udostępniające oraz wybrane komory

Table 1. Planned scope of measurement methods in the new multifunctional network

Exploitation level	Levelling measurements	Distance measurements	Convergence measurements	3D laser scanning
500 m	Yes	—	Yes	Planned
525 m	Yes	Yes	Yes	Planned
660 m	—	—	Yes	—
690 m	—	—	Yes	—
720 m	—	—	Yes	—
750 m	Planned	Planned	Yes	Planned
780 m	Planned	Planned	Yes	Planned
810 m	Planned	Planned	Planned	Planned

An example design of the multifunctional network at the 780 m level (Fig. 1) envisions the establishment of a measurement network covering the main access workings and selected chambers in Field No. 2. The planned course of the observation lines (marked in blue and brown) includes both the main access workings and selected exploitation chambers.



Ryc. 1. Projekt sieci wielofunkcyjnej na poziomie 780 m w Polu nr 2
Fig. 1. Design of the multifunctional network at level 780 m in Field no. 2

eksploatacyjne. Pomiar niwelacyjny będą tworzyć ciągi niwelacyjne zamknięte nawiązane do punktów stałych, które znajdują się przy szybach. W istniejących bazach pomiarowych konwergencyjnych (kolor czerwony) zostaną, założone specjalne tarcze celownicze, które są dostosowane do technologii skanowania 3D (kolor zielony). Rozmieszczenie punktów obejmie całe wyrobisko górnicze (Ryc. 2).

Kluczowym elementem koncepcji jest rezygnacja z niezależnych układów lokalnych na rzecz jednolitego układu wysokościowego nawiązanego do zewnętrznego układu odniesienia. Pozwoli to na obserwacje przemieszczeń pionowych bezwzględnych.

4. METODYKA I TECHNOLOGIA POMIAROWA

Istotnym elementem w projektowanej sieci jest wdrożenie na szeroką skalę naziemnego skaningu laserowego (TLS). Do pomiarów wytypowano skaner Leica RTC360. Instrument ten, wyposażony w system VIS (Visual Inertial System), znacząco usprawnia proces rejestracji stanowisk w trudnych warunkach podziemnych, umożliwiając wstępne łączenie skanów w czasie rzeczywistym. Kluczowym aspektem technicznym jest sposób stabilizacji punktów. Zaprojektowano system hybrydowy, wykorzystujący tarcze celownicze montowane trwale w ociosach i ewentualnie w stropie wyrobiska (Ryc. 3). Umożliwiają one jednoznaczną identyfikację punktu zarówno przez tachimetr, jak i skaner. Testy terenowe wykazały, że błąd dopasowania chmur punktów (Bundle Error) przy takiej konfiguracji wynosi średnio 0,008 – 0,011 m, przy pokryciu (overlap) rzędu 67%, co mieści się w założonych granicach tolerancji.

Instalacja punktów na najniższych poziomach (750–810 m) przewidziana jest na I kwartał 2026 r., a pierwszy pomiar stanowiący bazę odniesienia („stan zero”) na II kwartał 2026 r. W ramach jednej kampanii realizowane będą:

- **Niwelacja** – dla wyznaczenia przemieszczeń pionowych ($m_H = \pm 1,5 \text{ mm/km}$).
- **Pomiary odległościowe** – zmiana odległościowa ($m_d = \pm 2 \text{ mm}$).

Levelling measurements will be carried out as closed loops tied to fixed reference points located near the shafts. Within the existing convergence measurement bases (marked in red), dedicated target plates adapted for 3D laser scanning (marked in green) will be installed. The distribution of measurement points will cover the entire mining area (Fig. 2).

A key feature of the proposed concept is the replacement of independent local systems with a unified height system referenced to an external framework. This approach will enable the observation of absolute vertical displacements.

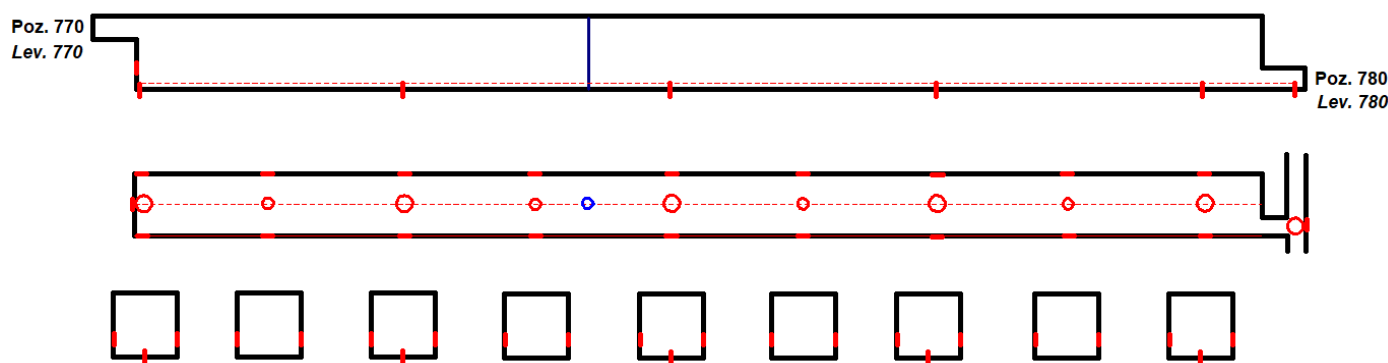
4. METHODOLOGY AND MEASUREMENT TECHNOLOGY

A key element of the proposed network is the large-scale implementation of terrestrial laser scanning (TLS). For this purpose, a Leica RTC360 scanner was selected. This instrument, equipped with a Visual Inertial System (VIS), significantly facilitates station registration under challenging underground conditions by enabling preliminary scan alignment in real time.

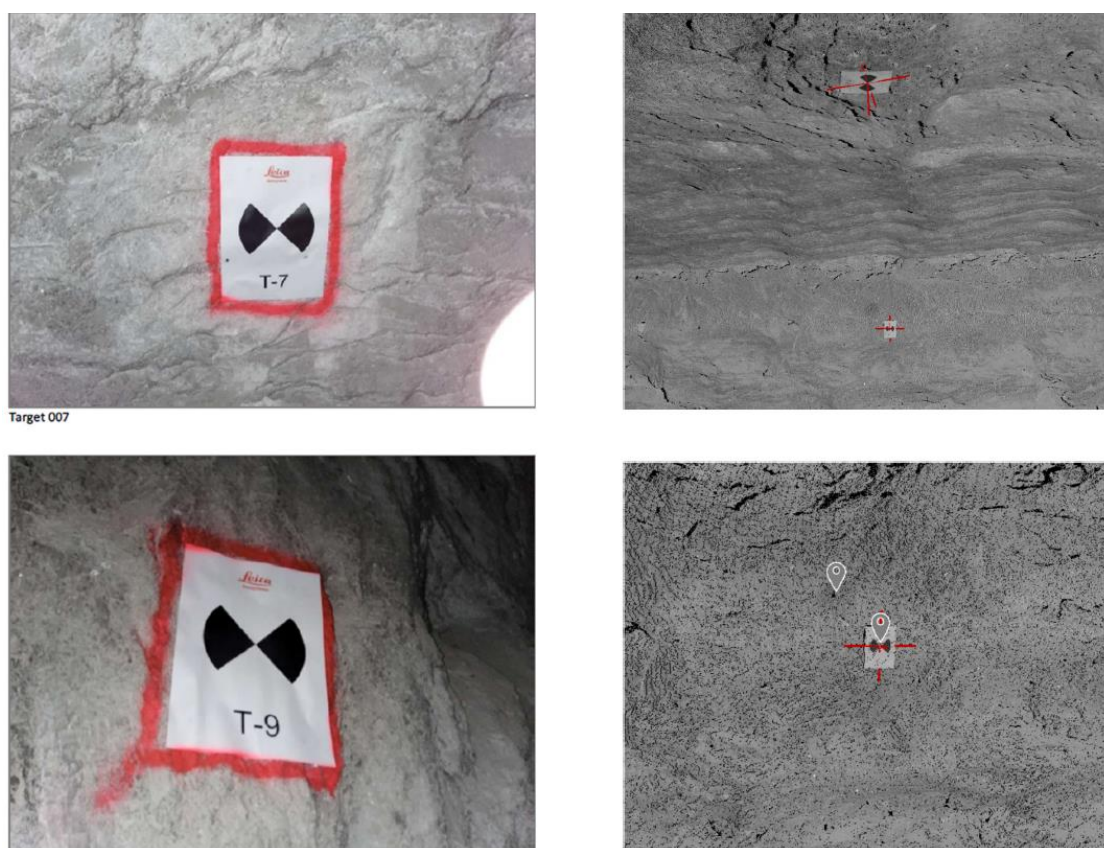
A critical technical aspect concerns the stabilization of measurement points. A hybrid system has been designed, employing target plates permanently mounted in the sidewalls and, where necessary, in the roof of the workings (Fig. 3). These targets allow unambiguous identification of points by both a total station and the laser scanner. Field tests have shown that the point cloud alignment error (bundle error) for this configuration averages 0.008–0.011 m, with an overlap of approximately 67%, which falls within the assumed tolerance limits.

The installation of measurement points at the lowest levels (750–810 m) is scheduled for the first quarter of 2026, with the first measurement serving as the reference baseline (“zero state”) planned for the second quarter of 2026. Within a single measurement campaign, the following activities will be carried out:

- **Levelling** – determination of vertical displacements ($m_H = \pm 1.5 \text{ mm/km}$)



Ryc. 2. Schemat stabilizacji punktów pomiarowych w przekroju wyrobiska dla sieci wielofunkcyjnej
Fig. 2. Scheme of measurement points stabilization in the excavation cross-section for the multifunctional network



Ryc. 3. Tarcze celownicze do skanowania 3D

Fig. 3. 3D scanning targets

- **Konwergencja** – tempo zaciskania wyrobisk ($m_k = \pm 3$ mm).
- **Skaning 3D** – rejestracja pełnej geometrii wyrobiska ($m_p = \pm 10$ mm).

5. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Integracja skaningu 3D z tradycyjnymi metodami pozwoli na przejście z analizy punktowej na analizę powierzchniową. Dotychczasowe badania w Kopalni Soli „Kłodawa” S.A. wykazały, że szybkość konwergencji w peryferyjnych częściach pola jest kilkukrotnie mniejsza niż w centrum. Nowa sieć pozwoli na wyznaczenie granic stref o wzmożonej aktywności deformacyjnej.

Wykorzystanie modeli 3D umożliwi nie tylko obliczanie zmian przekroju (konwergencji), ale także szacowanie objętościowego ubytku pustek poeksploatacyjnych. Pozwoli również na wykrywanie lokalnych odspojen i deformacji, które mogą wystąpić pomiędzy punktami tradycyjnej sieci konwergencji.

Wnioski:

1. Długoletnia eksploatacja Pola nr 2 i schodzenie z robotami górniczymi na głębokość ponad 750 m wymusza zmianę systemu kontroli górotworu. Dotychczasowe metody pomiaru, choć skuteczne, nie zapewniają pełnej informacji o deformacjach przestrzennych.

- **Distance measurements** – detection of distance changes ($m_d = \pm 2$ mm)
- **Convergence measurements** – assessment of excavation closure rates ($m_k = \pm 3$ mm)
- **3D laser scanning** – registration of the complete geometry of the workings ($m_p = \pm 10$ mm)

5. SUMMARY AND CONCLUSIONS

Integration of 3D laser scanning with traditional measurement methods enables a shift from point-based to surface-based analysis. Previous studies at the “Kłodawa” Salt Mine S.A. have shown that the rate of convergence in the peripheral parts of the field is several times lower than in the central areas. The new network will allow the delineation of zones with increased deformation activity.

The use of 3D models will allow not only the calculation of cross-sectional changes (convergence) but also the estimation of volumetric loss of post-mining voids. It will also facilitate the detection of local detachments and deformations that may occur between the points of the traditional convergence network.

Conclusions:

1. The long-term exploitation of Field No. 2 and the advancement of mining operations to depths exceeding 750 m necessitate a change in the rock mass monitoring system.

2. Zaprojektowana sieć wielofunkcyjna integruje cztery metody pomiarowe, co pozwoli na korelacje wyników obniżenia (niwelacja) z zaciskaniem wyrobisk (konwergencja i skaning).
3. Zastosowanie skanera laserowego 3D znacząco rozszerza możliwości interpretacyjne, umożliwiając wizualizację deformacji całych powierzchni ociosów i stropów, a nie tylko wybranych baz pomiarowych.
4. Wdrożenie sieci wielofunkcyjnej dostarczy istotnych danych do weryfikacji modeli geomechanicznych i prognozowania zachowania się górotworu w całej głębokości pola eksploatacyjnego.

Although the existing measurement methods are effective, they do not provide complete information on spatial deformations.

2. The designed multifunctional network integrates four measurement methods, allowing correlation of subsidence results (levelling) with excavation closure (convergence and 3D scanning).
3. The use of a 3D laser scanner significantly expands interpretative capabilities, enabling visualization of deformations across entire sidewall and roof surfaces, rather than only at selected measurement bases.
4. Implementation of the multifunctional network will provide essential data for verifying geomechanical models and for forecasting the behaviour of the rock mass throughout the full depth of the exploitation field.

LITERATURA / REFERENCES

1. BIENIASZ J., PIETRAS J., 2018. *Deformacje górotworu wywołane eksploatacją pola nr 2 w Kopalni Soli „Kłodawa” S.A.* [Rock mass deformations caused by exploitation of Field No. 2 in the “Kłodawa” Salt Mine S.A.]. *Przegląd Solny*, 14: 15–20.

2. BIENIASZ J., PIETRAS J., MARCOLA-SADOWSKAJ., KURDEK D., 2021. *Zmienność zjawiska zaciskania wyrobisk komorowych w przestrzeni pola nr 2 w Kopalni Soli „Kłodawa”* [Variability of the convergence phenomenon in the post-exploitation voids of the mining areas in Field 2 of the “Kłodawa” Salt Mine]. *Przegląd Solny*, 16: 20–28.

3. KURDEK D., 2019. *Pomiary konwergencji wyrobisk chodnikowych w Kopalni Soli „Kłodawa” S.A.* [Convergence measurements of drift excavation in Salt Mine „Kłodawa” S.A.]. *Przegląd Solny*, 15: 56–61.

4. WOJNAR W., BIENIASZ J., MARCOLA-SADOWSKAJ., 2012. *Pomiary deformacji rejonu stropowej półki ochronnej nad polem nr 1 w Kopalni Soli Kłodawa* [Deformation measurements of the overhead safety shelf above Field No. 1 in the “Kłodawa” Salt Mine]. *Geology, Geophysics & Environment*, 38 (1): 83–92.

Historia górnictwa soli kamiennej na zachodzie Ukrainy

History of rock salt mining in Western Ukraine

Andriy POBEREZHSKY, Oksana STUPKA

Instytut geologii i geochemii paliw kopalnych NAN Ukrainy, ul. Naukova, 3a, Lviv, Ukraina, 79060
e-mail: andriy.poberezhskyy@gmail.com, stupkaoksana@gmail.com

STRESZCZENIE

Produkcja soli na zachodzie Ukrainy datowana jest na okres neolitu i rozpoczęła się wówczas od eksploatacji wychodni skalnych i solanek w naturalnych stawach solnych i strumieniach. Złoża soli i towarzyszące im solanki występują w Przedkarpaccim Basenie Solnym od granicy z Polską na zachodzie (w okolicach Dobromila) na południowy wschód, aż do granicy z Rumunią, tworząc pas o szerokości 6,5–35 km i długości do 280 km. Produkcja soli z tych źródeł trwała do XX wieku, zapoczątkowując powstawanie wielu miast oraz ich przyszły rozwój i dobrobyt. Autorzy opisali historię kilku najbardziej znanych „miast solnych”, takich jak: Lacko (Solanyvatka) – Dobromil, Bolechów, Dolina, Kałusz, Kosów, Delatyn, Stebnik i Drohobycz, które przez wiele wieków były ważnymi ośrodkami wydobywania i produkcji soli, zarówno na rynek lokalny, jak i na eksport.

Słowa kluczowe: Przedkarpaccy Basen Solny, solanki, sól kamienna, warzelni soli.

1. WSTĘP

Zachodnia część Ukrainy znana jest od czasów starożytnych jako obszar z dużą liczbą złóż soli i źródeł solnych. Historycznie, Galicja, terytorium zachodniej części Ukrainy i południowo-wschodniej części Polski – „Halitowa Ziemia” lub „Ziemia Soli” – w języku greckim sól brzmi jak „halitis”, pewnie dlatego nazwa „stolicy średniowiecznej Galicji”, miasto Halicz, jak i całego regionu, pochodzi od greckiego słowa „sól”. Historia warzenia soli jest częścią historii Galicji, swoją drogą sól galicyjska jest szara, a nie biała.

Specyfika budowy geologicznej kontynentu europejskiego pozwala wyróżnić trzy „strefy solne”: brytyjską, śródziemnomorską i karpaccą (Ryc. 1). Jeśli jednak na przybrzeżne wody

ABSTRACT

Salt production in western Ukraine dates back to the Neolithic period, initially based on the exploitation of rock outcrops and brines in natural salt ponds and streams. Salt deposits and associated brines occur in the Pre-Carpathian Salt Basin, extending from the border with Poland in the west (near Dobromyl) southeastwards to the border with Romania. The basin forms a belt 6.5–35 km wide and up to 280 km long. Salt production from these sources continued until the 20th century and played a key role in the establishment and economic development of numerous towns. The authors describe the history of several prominent “salt towns,” including Lyatsko (Solanyvatka) – Dobromyl, Bolekhiv, Dolyna, Kalush, Kosiv, Deliatyn, Stebnyk, and Drohobych, which for many centuries were important centres of salt extraction and production, serving both local markets and export.

Keywords: Pre-Carpathian Salt Basin, brines, rock salt, saltworks

1. INTRODUCTION

The western part of Ukraine has been known since ancient times as an area rich in salt deposits and salt springs. Historically, Galicia – the territory covering the western part of Ukraine and the southeastern part of Poland – was referred to as the “Land of Halite” or the “Land of Salt.” In Greek, the word for salt is *halitis*, which likely explains why the name of the “capital of medieval Galicia,” the town of Halych, as well as the name of the entire region, is derived from the Greek word for salt. The history of salt boiling is an integral part of Galicia’s history; notably, Galician salt is grey rather than white.

morskie, zwłaszcza na południu Europy, nałożą się brytyjskie i śródziemnomorskie „strefy solne”, z których sól może być odparowywana, zwłaszcza w południowej Europie, wówczas karpacka prowincja solna jako całość, zwłaszcza Galicja i jej wschodnia część, stały się, zdaniem A. Hardinga (Harding, 2013) „klondike” dla wydobycia soli kamiennej i solanki, a także warzenia soli zarówno w czasach prehistorycznych, jak i średniowiecznych.

Największa liczba źródeł solanki i przypowierzchniowych złóż soli w Europie Środkowej koncentrowała się w Galicji. W mniejszym stopniu w Rumuńskim i Polskim regionie Karpat,

Transylwanii i Ukraińskim Zakarpaciu. W innych rejonach Europy Środkowej soli nie było prawie wcale (Ryc. 2).

2. ZŁOŻA SOLI KAMIENNEJ NA ZACHODZIE UKRAINY

Złoża soli kamiennej i solanek naturalnych tworzą Przedkarpaccy Basen Solny, który obejmuje obszar stref boryslawsko-pokutskiej i sambirskiej. Objawy soli kamiennej znane są także w strefie Bilche-Volytska w zapadlisku przedkarpaccim. Zagłębienie solne (źródła solne, „solanki”, „żupy”) rozciąga się z północnego zachodu od granicy z Polską w rejonie Dobromiła w kierunku południowo-wschodnim przez powiaty Lacko, Drohobycz, Bolechów, Dolina, Delatyn i Łanczyn aż do granicy z Rumunią i ma formę pasa o szerokości od 6,5 do 35 km i długości prawie 280 km.

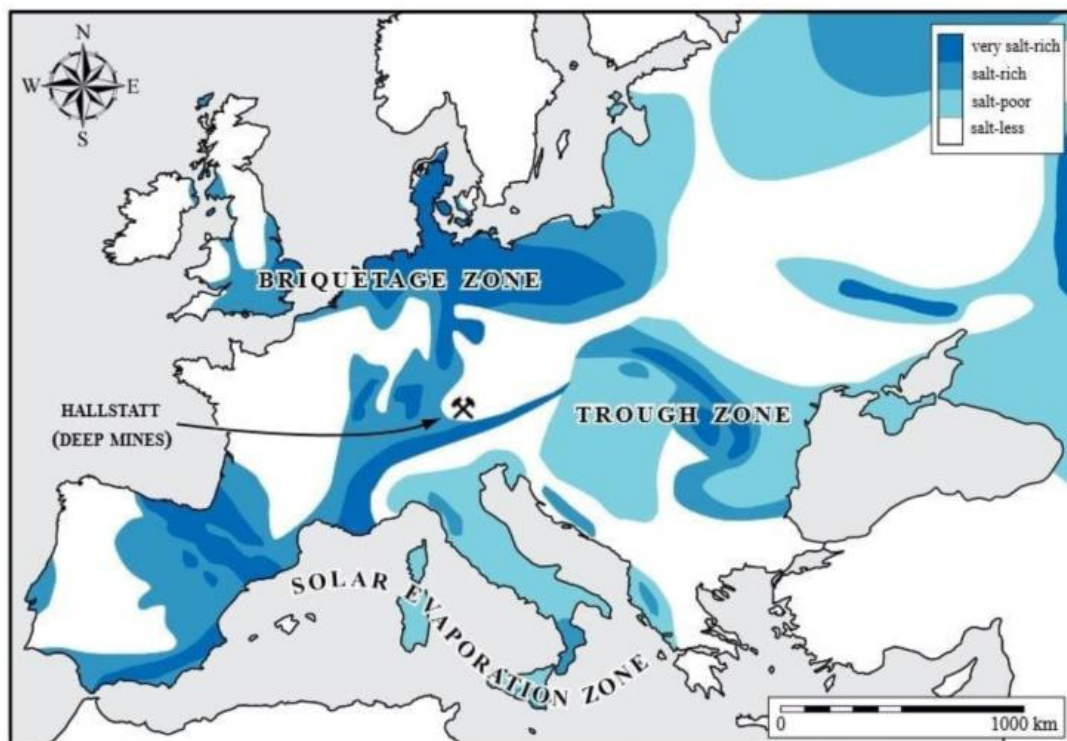
Eksploatacja soli w Galicji rozpoczęła się w okresie neolitu poprzez wydobywanie soli za pomocą dołów i wyrobisk

The geological structure of the European continent allows the identification of three “salt zones”: the British, the Mediterranean, and the Carpathian (Fig. 1). However, if the British and Mediterranean “salt zones,” particularly in the coastal waters of southern Europe, overlap – where salt could be evaporated, especially in southern Europe – then the Carpathian salt province as a whole, particularly Galicja and its eastern part, became what Harding (2013) describes as a “Klondike” for rock salt and brine extraction, as well as for salt boiling, both in prehistoric and medieval times.

The largest number of brine springs and subsurface salt deposits in Central Europe was concentrated in Galicja. To a lesser extent, they occurred in the Romanian and Polish Carpathian regions, in Transylvania, and in the Ukrainian Transcarpathia. In other areas of Central Europe, salt was almost entirely absent (Fig. 2).

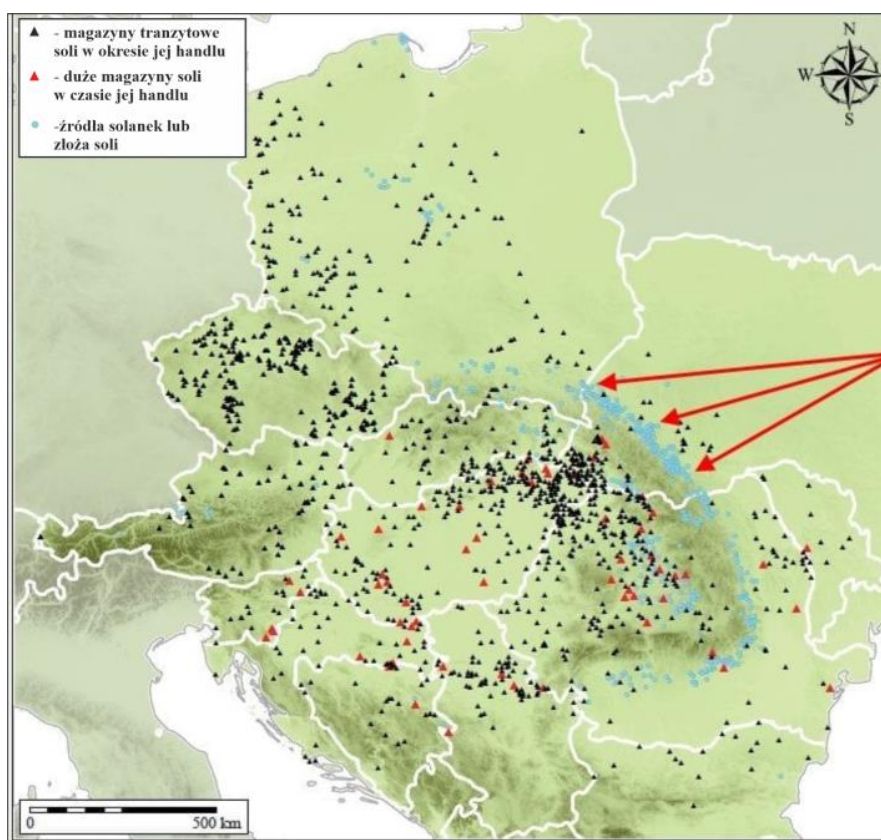
2. ROCK SALT DEPOSITS IN WESTERN UKRAINE

Rock salt deposits and natural brines form the Pre-Carpathian Salt Basin, which encompasses the Boryslav-Pokutya and Sambir zones. Signs of rock salt are also known in the Bilche-Volytska zone within the Pre-Carpathian Depression. The salt region (including salt springs, brines, and saltworks) extends from the northwest, near the border with Poland in the Dobromyl area, southeastwards through the Liatsko, Drohobych, Bolekhiv, Dolyna, Deliatyn, and Lanchyn districts, reaching the border with Romania. It forms a belt 6.5–35 km wide and nearly 280 km long.



Ryc. 1. Główne strefy solne w Europie (A. Harding, 2013)

Fig. 1. The main salt zones in Europe. (A. Harding, 2013)



Ryc. 2. Źródła solanek i przypowierzchniowych złóż soli w Europie Środkowej. (A. Harding, 2013)

Fig. 2. Sources of brines and subsurface salt deposits in Central Europe. (A. Harding, 2013)

w płytkich miejscach. Według odkryć archeologicznych, sól mogła być wykorzystywana w epoce kamiennej na Zakarpaciu. W Sołotwinie, Białej Cerkwi i Nowosielicy odnotowano kamienne narzędzia neandertalczyków, którzy potrafili już korzystać z wydobywającej się wówczas na powierzchnię soli kamiennej. Jednak bezpośrednie dowody przetrwały z epoki brązu. W 2008 roku Zakarpacie odwiedził angielski naukowiec, archeolog Anthony Harding (Harding, 2013), który zajmował się badaniami produkcji soli w Europie w epoce brązu. Zainteresowały go także dawne materiały z terenu o nazwie Dolina Królewska, położonego niedaleko wsi Tysałow w obwodzie Tiaczów. Anthony Harding pobrał próbki drewna ze znalezionych wcześniej obiektów górnictwa solnego i określił ich wiek w Holandii, w laboratorium w Gröningen. Jak się okazało, większość drewnianych narzędzi znalezionych w Dolinie Królewskiej na początku XIX wieku pochodzi z XI-X wieku p.n.e. Oznacza to, że obiekty te mają ponad 3 tysiące lat. Są to zatem najstarsze drewniane narzędzia do wydobywania soli znane na terenie współczesnej Ukrainy.

W X wieku solankę zbierano w wanienkach z kory brzozonej, umieszczanych na słońcu w celu odparowania wilgoci i wytworzenia soli. Później nauczono się odparowywać solankę, podgrzewając ją w metalowych naczyniach nad ogniem, a następnie zbierając sól, która utworzyła się na krawędziach (Ryc. 3). Technologia ta nie uległa zmianie aż do dziś.

Salt exploitation in Galicia began during the Neolithic period through the extraction of salt using pits and workings in shallow areas. Archaeological findings suggest that salt may have been used in the Stone Age in the Transcarpathian region. In Solotvyno, Bila Tserkva, and Novoselytsia, stone tools associated with Neanderthals have been recorded, indicating that they were already able to utilize naturally occurring rock salt at the surface. However, direct evidence has survived only from the Bronze Age.

In 2008, the Transcarpathian region was visited by the English archaeologist Anthony Harding (Harding, 2013), who conducted research on salt production in Europe during the Bronze Age. He was also interested in historical materials from the area known as the Royal Valley, located near the village of Tysalovo in the Tyachiv district. Harding collected wood samples from previously discovered salt mining structures and dated them at a laboratory in Groningen, the Netherlands. It was found that most of the wooden tools discovered in the Royal Valley in the early 19th century date back to the 11th–10th centuries BCE. This means that these artifacts are over 3,000 years old, making them the oldest known wooden tools for salt extraction in present-day Ukraine.

In the 10th century, brine was collected in birch-bark tubs, which were placed in the sun to evaporate moisture and produce salt. Later, the method of evaporating brine by heating it in metal vessels over a fire was developed, followed by col-



Ryc. 3 Naczynia metalowe dla odparowywania solanki.
(A. Harding, 2013)

Fig. 3 Metal vessels for evaporating brine. (A. Harding, 2013)

Wiadomo, że w XIII w. jednym z głównych źródeł uzupełnienia skarbcza księcia Danyła Halickiego były dochody z "cła solnego". Władze posiadały monopol na wydobywanie i sprzedaż soli oraz nieustannie ścigały nielegalnych górników. Słone źródła i studnie Podkarpacia były pod ścisłą kontrolą. Liczne pierwsze zakłady wyparzania soli - żupy - pracowały na bazie solanek. Sól galicyjska przyczyniła się do zasiedlenia regionu i dzięki źródłom solnym powstało wiele miast galicyjskich: Bolechów, Dobromil, Delatyn, Dolina, Drohobycz, Kałusz, Stebnyk, Truskawiec, Stara Sól, Sołotwino i wiele innych, które przetrwały do dziś dzięki temu przemysłowi.

Źródła historyczne z XVIII wieku wskazują, że wówczas wydobywana sól nie tylko zaspokajała potrzeby miejscowej ludności, ale od czasów państwa staroruskiego była przedmiotem handlu. Na początku XVI wieku chłopom i mieszczańcom zezwolono na warzenie soli za opłatą, a w XVIII wieku istniały już żupy należące do bogatych właścicieli, a także żupy królewskie czyli państwowe. Sól była tak cenna, że wiele złóż solanki w Karpatach było własnością królewską (Ryc. 4).



Ryc. 4. Szyb Królewski w Drohobyczu (1)

Fig. 4. The Royal Shaft in Drohobych (1)

W połowie XVI wieku, według dokumentów, kompleks królewskich warzelnii soli na Podkarpaciu obejmował 10 studni (3 w Starej Soli, 3 w Drohobyczu, 2 w Kołpcach [obecnie

lecting the salt that formed along the edges (Fig. 3). This technology has remained largely unchanged to the present day.

It is known that in the 13th century, one of the main sources of revenue for the treasury of Prince Daniel of Galicia came from the "salt tax." The authorities held a monopoly on the extraction and sale of salt and continuously pursued illegal miners. Salt springs and wells in the Subcarpathian region were under strict control. Numerous early salt-processing establishments – known as *żupy* – operated based on brine. Galician salt contributed significantly to the settlement of the region, and thanks to the salt sources, many Galician towns were established, including Bolekhiv, Dobromyl, Deliatyn, Dolyna, Drohobych, Kalush, Stebnyk, Truskavets, Stara Sil, Solotvyno, and many others that have survived to the present day thanks to this industry.

Historical sources from the 18th century indicate that the salt extracted at that time not only met the needs of the local population but was also a subject of trade since the times of the Kievan Rus' state. At the beginning of the 16th century, peasants and townspeople were permitted to produce salt for a fee, and by the 18th century, there were *żupy* owned by wealthy private proprietors as well as royal *żupy*, i.e., state-owned salt works. Salt was so valuable that many brine deposits in the Carpathians were under royal ownership (Fig. 4).

By the mid-16th century, according to historical documents, the complex of royal salt works in the Pre-Carpathian region comprised 10 wells (3 in Stara Sol, 3 in Drohobych, 2 in Kolpchy [now part of Stebnyk] and Modrychi, and 2 in Kotiv). In the Sambir region, there were three royal salt works (*żupy*) – in Kotiv, Yasenytsia Zvorytska, and Nahuyevychi. In addition, there were over 60 privately owned small-scale salt works.

By the end of the 18th century, 133 brine springs were being exploited along the Carpathians in Galicia. The names of local settlements – Bania Kotiwska, Stara Sila, Stara Ropa, Solonske, Solyanuvatka, Solets, Yasenytsia-Silna – attest to the long history of these springs. The brine wells were deepened, and methods of drying and transporting salt were modified. Salt was extracted either as rock salt, known as *halite* (which in the Pre-Carpathian region contains a significant amount of clay and sand), or as brine. As noted by K. Tołwiński and E. Windakiewicz (Tołwiński, 1933; Windakiewicz, 1875), brine wells in the village of Utoropy (Kosiv district) have been known since 1367, those in the Dolyna since 1537, and in Kalush since 1581. By 1773, 92 facilities were already operating in this area, producing up to 567,800 Viennese centners of salt (1 Viennese centner = 56 kg).

In the second half of the 19th century (the 1860s), salt mines were operating in Liatsko, Drohobych, Stebnyk, Bolekhiv, Dolyna, Kalush, Deliatyn, and Kosiv, producing over 504,498 Viennese centners annually. At the same time, mines

część Stebnika] i Modrychach oraz 2 w Kotowie). W połowie XVI wieku w regionie Samboru istniały trzy królewskie warzelnie soli (żupy) - w Kotowie, Jasienicy Zworyckiej i Nagujewiczach. Ponadto istniało ponad 60 prywatnych małych warzeln soli.

Pod koniec XVIII wieku w Galicji wzdłuż Karpat eksploatowano 133 źródła solankowe. Nazwy lokalnych osad - Bania Kotowska, Stara Sól, Stara Ropa, Solonske, Solianuvatka, Solets, Yasenytsia-Silna - świadczą o dawnych początkach tych źródeł. Studnie solankowe zostały pogłębione, a metoda suszenia i transportu soli uległa zmianie. Sól wydobywano albo w postaci skały zwanej „halitem” (w regionie Przedkarpacia zawiera on dużo iłu i piasku) albo w postaci solanki. Jak zauważają w swoich pracach K. Tołwiński i E. Windakiewicz, (Tołwiński K., 1933; Windakiewicz E., 1875) studnie solankowe we wsi Utoropy (powiat Kosowski) znane są od 1367 r., na Dolinie działają od 1537 r., a w Kałuszu od 1581 r. W 1773 r. na tym obszarze działały już 92 zakłady, które produkowały do 567 800 centarów wiedeńskich soli (1 centar wiedeński – 56 kg).

W drugiej połowie XIX wieku (lata 60. XIX wieku) kopalnie soli działały w Lacku, Drohobyczu, Stebniku, Bolechowie, Dolinie, Kałuszu, Delatynie i Kosowie, produkując rocznie ponad 504 498 centarów wiedeńskich. W tym czasie kopalnie działały już w Wieliczce i Bochni, produkując prawie 908 252 centarów rocznie.

LACKO (OD 1946 - SOLYANUVATKA) - DOBROMIL (RYC. 5, 6)

Wydobycie soli w Dobromilu rozpoczęło się w XV wieku. Soliny znajdowały się wówczas na przedmieściach Dobromyla, na terenie Huczki, w Lacku (Solyanuvatka), Bonewiczach, Tarnawie i Starej Soli. Najbogatsze złoża znajdowały się we wsi Lacko. Sól wydobywano poprzez warzenie. Przez

in Wieliczka and Bochnia were producing nearly 908,252 centners per year.

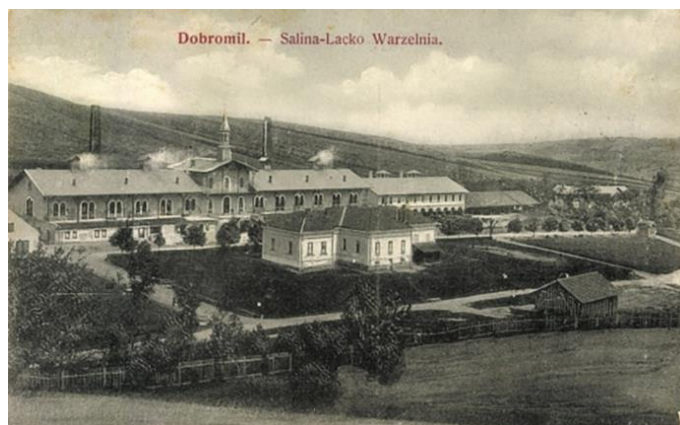
LYATSKO (SINCE 1946 – SOLYANUVATKA) – DOBROMYL (FIGS. 5, 6)

Salt extraction in Dobromyl began in the 15th century. The saltworks were then located on the outskirts of Dobromyl, in Huchky, Lyatsko (Solyanuvatka), Bonevychi, Tarnava, and Stara Sila. The richest deposits were situated in the village of Lyatsko. Salt was extracted by boiling brine. A drainage ditch ran through the mining area, allowing water to flow by gravity from mountain lakes into the mine. High in the mountains, a small well collected brine from the mine, which was then delivered by gravity through pipes with a diameter of 150 mm into two vats (approximately 20 meters in diameter and 1.5 meters high) where the salt was evaporated.

In 1938, the saltworks employed approximately 300 people and produced about 140 centners of salt per day. Production was briefly halted in August 1944. At the beginning of 1945, the plant was reopened, employing around 100 people. The salt was even exported to the Balkans. Due to unprofitability, the saltworks were closed in 1950.

BOLEKHIV (FIGS. 7, 8)

The first saltwork in Bolekhiv was built by Emilia Grosowska on the site of the Old Bath in 1546, although salt extraction in the town began much earlier. Brine was drawn from wells using ox hides, boiled, and then the resulting salt was transferred into cone-shaped vessels, where it was finally dried and formed into pyramidal shapes. Boyko salt was packaged in these pyramids and exported to Hungary, Poland, and the Baltic countries. In 1562, Grosowska's saltwork was destroyed by the Tatars. In the second half of the 16th century, Mykoła Giedziński revived the salt industry in Bolekhiv.



Ryc. 5. Fabryka soli „Salina- Lyatsko” w Dobromilu, przedsiębiorstwo historyczne, działające do połowy XX wieku (1912 r.). (2)

Fig. 5. The “Salina-Lyatsko” salt factory in Dobromyl, a historical enterprise that operated until the mid-20th century (1912). (2)



Ryc. 6. Kopalnia soli „Salina-Lacko-Szyb” w Dobromilu, która funkcjonowała w XVIII-XIX wieku (zdjęcie z początku XX wieku). (2)

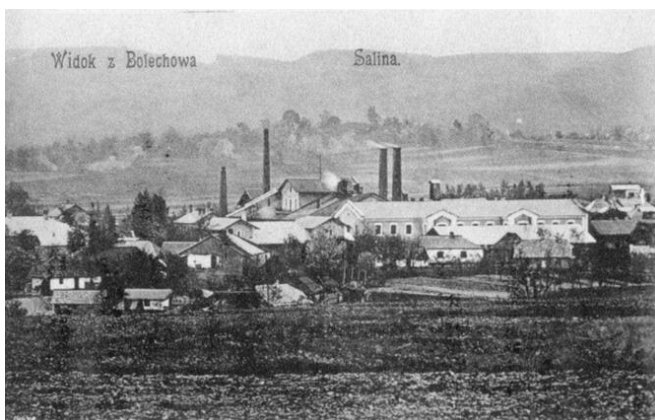
Fig. 6. The “Salina-Lyatsko-Shaft” salt mine in Dobromyl, which operated in the 18th-19th centuries (photo, early 20th century). (2)

teren kopalni przebiegał rów odprowadzający wodę, która grawitacyjnie dostawała się do kopalni z jezior położonych w górach. Wysoko w górach znajdowała się studzienka, do której doprowadzano solankę z kopalni. Solanka podawana była grawitacyjnie rurami o średnicy 150 mm do dwóch kadzi (o średnicy około 20 metrów i wysokości 1,5 metra), w których odparowywano sól.

W 1938 roku zakład zatrudniał około 300 osób i produkował około 140 cetnarów soli dziennie. Produkcja została wstrzymana na krótko w sierpniu 1944 roku. Na początku 1945 roku zakład został ponownie uruchomiony. Zatrudniał około 100 osób. Sól eksportowano nawet na Bałkany. Z powodu nierentowności zakład solny został zamknięty w 1950 roku.

BOLECHÓW (RYC. 7, 8)

Pierwsza warzelnia soli w Bolechowie została zbudowana przez Emilię Grosowską na terenie Starej Bani w 1546 roku, ale wydobywanie soli w mieście rozpoczęło się znacznie wcześniej. Solankę wydobywano ze studni za pomocą skór wołów, gotowano, a następnie otrzymaną sól przenoszono do naczyń w kształcie stożka, gdzie była ostatecznie suszona i formowana w kształt piramidy. Sól bojkowska była pakowana w takie piramidy i eksportowana na Węgry, do Polski i krajów bałtyckich. W 1562 r. warzelnia Grosowska została zrównana z ziemią przez Tatarów. W drugiej połowie XVI wieku Mykoła Giedziński przywrócił w Bolechowie przemysł solny. Na początku XVIII w. warzelnia została przekazana przez Giedzińskiego Joachimowi Potockiemu, który w 1789 r. przekazał swoją część Bolechowa (w tym warzelnię) rządowi austriackiemu. Obecny budynek warzelni powstał w połowie XIX wieku i był to okres największego rozkwitu produkcji soli w Bolechowie.



Ryc. 7. Zabytkowa warzelnia soli w Bolechowie („Salina”), która w XIX wieku była jednym z najbardziej dochodowych przedsiębiorstw w Galicji. (3)

Fig. 7. The historic Bolekhiv Saltworks („Salina”), which was one of the most profitable enterprises in Galicia in the 19th century. (3)

At the beginning of the 18th century, the saltwork was transferred by Giedziński to Joachim Potocki, who in 1789 handed over his portion of Bolekhiv (including the saltwork) to the Austrian government. The current saltwork building was constructed in the mid-19th century, during the period of Bolekhiv's greatest salt production boom.

During the Soviet era, production at the Bolekhiv saltwork was fully mechanized. Salt from Bolekhiv was considered the best, and in the 1970s, one railcar of salt was shipped to Moscow every day! In 1996, the Dolyna Saltworks Plant was relocated to Bolekhiv because the original building could not withstand the winter, necessitating the transfer of production elsewhere. Additionally, due to rising natural gas prices, salt production in Bolekhiv became unprofitable. Over time, Bolekhiv salt was gradually replaced by cheaper salt from Donetsk and Transcarpathia. Today, the Bolekhiv saltworks no longer exists, as the enterprise proved to be uncompetitive.

DOLYNA (FIGS. 9, 10)

Dolyna has been known as a site of salt extraction since the 10th century. In 1525, King Sigmund I the Old restored Magdeburg's rights to the town, granting its citizens permission to produce salt. The saltworks were royal property, but private individuals were also allowed to produce salt. In 1576, during his coronation, King Stephen Báthory granted all landowners with ore and salt deposits the rights to possess them. In the Dolyna area, saltworks operated in the villages of Strutyn (with a mine reaching a depth of 33 meters), Trostyanets, Solukiv, Rakiv, Rakhyn, and Sloboda-Dolynska.

Under Austrian rule in the 1880s, small saltworks were gradually closed as unprofitable. The saltwork in Dolyna survived the longest, but its history was very dramatic. An attempt to close it was made in 1847, but it was later restored and modernized in 1868. Unfortunately, in November 1898, a major fire broke out, completely destroying the saltworks.



Ryc. 8. Budynek Kombinatu Solnego w Bolechowie. (4)

Fig. 8. Building of the Bolekhiv Salt Plant. (4)

W czasach sowieckich produkcja w warzelni soli była w pełni zmechanizowana. Sól z Bolechowa była uważana za najlepszą. W latach 70. ubiegłego wieku do samej Moskwy wysyłano jeden wagon soli dziennie! W 1996 roku Dolińskie Zakłady Solne przeniesiono do Bolechowa, ponieważ budynek nie przetrwał zimy i konieczne było przeniesienie produkcji gdzie indziej, a ze względu na wzrost cen gazu ziemnego produkcja soli w Bolechowie stała się nieopłacalna. Sól z Bolechowa była stopniowo zastępowana taną solą z Doniecka i Zakarpacia. Dziś warzelnia soli w Bolechowie nie istnieje - przedsiębiorstwo okazało się niekonkurencyjne.

DOLINA (RYC. 9, 10)

Dolina jest znana jako miejsce wydobywania soli od X wieku. W 1525 roku król Zygmunt I przywrócił miastu prawo magdeburskie i zezwolił mieszkańcom na produkcję soli. Warzelnie były własnością królewską, ale osoby prywatne również mogły produkować sól. W 1576 roku, podczas koronacji, król Stefan Batory nadał wszystkim właścicielom ternów ze złożami rudy i soli prawo do ich posiadania. W okolicach Doliny warzelnie soli działały we wsiach Strutyn (z kopalnią o głębokości 33 metrów), Trostyaniec, Sołuków, Raków, Rachyn i Słoboda-Dolińska.

Pod rządami austriackimi w latach 80. XIX wieku zaczęto zamykać małe warzelnie soli, uznając je za nierentowne. Najdłużej przetrwała warzelnia soli w Dolinie, ale jej historia jest bardzo dramatyczna. Próbowano ją zamknąć w 1847 r., ale później odrestaurowano ją w 1868 r. i zmodernizowano. Niestety, w listopadzie 1898 r. w warzelni wybuchł wielki pożar, który całkowicie ją zniszczył. Pracownicy warzelni zebrali się i wysłali delegację do Wiednia. Cesarz objął odbudowę kopalni swoją osobistą kontrolą i w maju 1900 r. kopalnia Św. Barbary została naprawiona. Do lat 50. XX wieku warzelnia soli w Dolnie była najważniejszym przedsiębiorstwem w mieście. Od połowy lat 90. XX w. prawie nie funkcjonuje, a w 2011 r. podjęto decyzję o jej likwidacji.

KALUSZ (RYC. 11, 12)

Obszar solny Kałusza znany jest od czasów starożytnych. Pierwszą kopalnię założono w XV wieku (1469). Jednak kolejne próby wydobywania dużych ilości soli kamiennej, w tym soli jadalnej, zakończyły się niepowodzeniem gdyż otrzymywana sól była najczęściej bardzo ciężka i gorzka ze względu na dużą ilość zanieczyszczeń solami potasowymi. W 1804 r. odkryto pierwsze znaczące złoża soli potasowych, a w 1822 r. odkryto bardziej znaczące złoża kainitu. Sól kuchenna była tu wydobywana jako produkt uboczny podczas ekstrakcji soli potasowych.



Ryc. 9. Historyczna Dolińska Warzelnia Soli, «C. k. Salina»- „Cesarsko-Królewska Salina”. (5)
Fig. 9. Historical Dolynska Saltworks -“C. k. Salina”- “Imperial-Royal Salina”. (5)

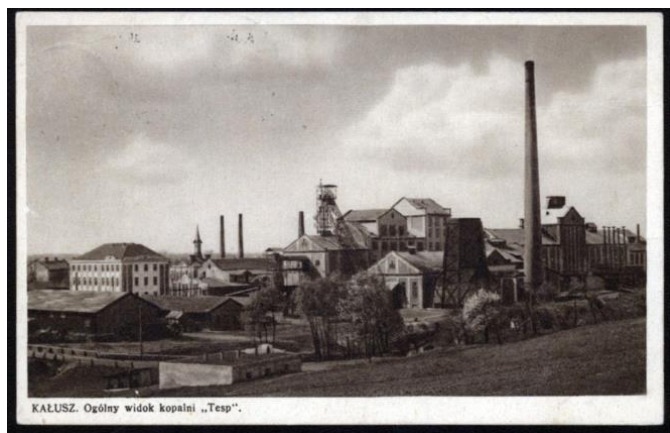


Ryc. 10. Zabytkowa warzelnia soli w miejscowości Dolina, budynek jest zabytkiem architektury przemysłowej XIX – początku XX wieku (1910 r.). (6)
Fig. 10. A historic saltworks in the town of Dolyna, the building is a monument of industrial architecture of the 19th - early 20th centuries (1910). (6)

The employees organized and sent a delegation to Vienna. The Emperor took personal oversight of the reconstruction, and by May 1900, the St. Barbara saltworks had been restored. Until the 1950s, the saltworks in Dolyna remained the town's most important enterprise. From the mid-1990s, it was almost non-operational, and in 2011, a decision was made to liquidate it.

KALUSH (FIGS. 11, 12)

The Kałusz salt area has been known since ancient times. The first mine was established in the 15th century (1469). However, subsequent attempts to extract large quantities of rock salt, including table salt, were largely unsuccessful, as the salt obtained was often heavy and bitter due to high levels of contamination with potassium salts. In 1804, the first significant potassium salt deposits were discovered, and in 1822, more substantial kainite deposits were identified. Table salt



Ryc. 11. Kalusz. Widok ogólny kopalni „Tesp”, koniec XVIII – początek XIX w. (7)

Fig. 11. Kalush. General view of the “Tesp” mine, late 18th - early 19th centuries. (7)

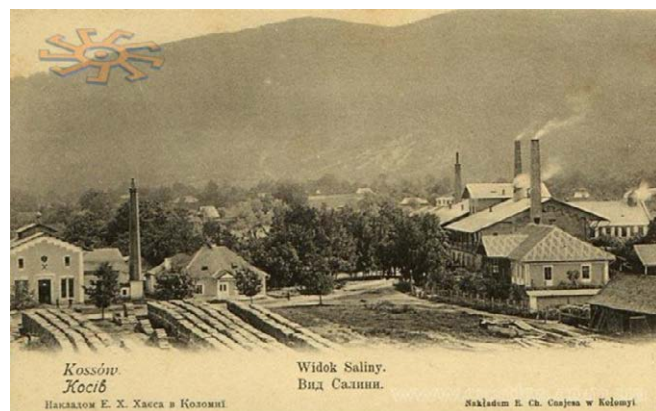


Ryc. 12. Ogólny widok warzelni soli (Saliny) w Kaluszu, początek XX wieku (1914 r.). (8)

Fig. 12. General view of the saltworks (Saliny) in Kalush, early 20th century (1914). (8)

KOPALNIA SOLI I WARZELNIA SOLI W KOSOWIE (Ryc. 13)

Na długo przed założeniem Kosowa (1424 r.) w pobliżu współczesnego centrum miasta znajdowała się “bania solna”, w której gotowano sól z wydobytych surowców. Podczas panowania austriackiego produkowano dużo soli - do 700 ton miesięcznie. Oficjalna nazwa przedsiębiorstwa brzmiała „Państwowa Spółka Solna w Kosowie”. W Kosowie sól kamienną wydobywano w kopalni (choć musiała być gotowana, ponieważ była zmieszana z iłem) oraz sól warzono z solanek kopalnianych. Sól gotowano w dużych, płytkich naczyniach, panwiach, przez robotników zwanych *zwaruczy*. Po 1915 r., kiedy kopalnia Św. Barbary została zalana, używano już tylko soli warzonej. Wydobycie odbywało się na terenie dzisiejszego Jeziora Miejskiego lub Bańskiego, które powstało w wyniku zalania kopalni soli wodami podziemnej rzeki.



Ryc. 13. Kopalnia soli i warzelnia soli w Kosowie, koniec XIX wieku. (9)

Fig. 13. Salt mine and saltworks in Kosovo, late 19th century. (9)

Po zamknięciu warzelni soli w 1938 r. na jej terenie powstał ośrodek rekreacyjny ze wspianym basenem, łaźniami solankowymi i kortami tenisowymi. Kiedy w 1939 r. przybyły pierwsze wojska radzieckie, wszystko to zostało porzuco-

was extracted here as a by-product during the processing of potassium salts.

SALT MINE AND SALT WORKS IN KOSIV (FIGS. 13)

Long before the founding of Kosiv (1424), a “salt bath” existed near what is now the town center, where salt was produced by boiling extracted raw materials. During the Austrian period, large quantities of salt were produced – up to 700 tons per month. The official name of the enterprise was the “State Salt Company in Kosiv.” Rock salt was extracted in the mine (though it had to be boiled because it was mixed with clay), and salt was also produced from brine obtained from the mine. The salt was boiled in large, shallow vessels, called pans, by workers known as *zvaruczy* (brine boilers). After 1915, when the St. Barbara mine was flooded, only salt obtained by boiling brine was used. Extraction took place in the area of today’s City or Banske Lake, which formed as a result of the mine being flooded by the underground river.

After the saltwork was closed in 1938, a recreational center was established on its premises, featuring a splendid swimming pool, brine baths, and tennis courts. When the first Soviet troops arrived in 1939, the facility was abandoned, and the buildings were converted into barracks for Red Army soldiers and ammunition depots. In June 1941, as the Soviets were retreating, the buildings were set on fire, and some were blown up; the reinforced concrete bridge built by the Poles in 1939 was also destroyed. At the beginning of 1940, an artistic crafts factory named “Hutsulshchyna” was established on the site of the former saltworks.

DELIATYN (FIGS. 14)

The first written mention of Deliatyn dates back to 1370. In 1554, the settlement was granted town privileges, and in 1579 it received Magdeburg rights. In the 16th century, salt

ne, a budynki przekształcono w koszary dla żołnierzy Armii Czerwonej i magazyny amunicji. Kiedy w czerwcu 1941 r. Rosjanie się wycofywali, zabudowania podpalono, a część wysadzono w powietrze, zniszczeniu uległ także żelbetonowy most, wybudowany przez Polaków w 1939 r. Na początku 1940 roku na terenie warzelni utworzono fabrykę wyrobów artystycznych „Huculszczyna”.

DELATYN (RYC. 14)

Pierwsza pisemna wzmianka o Delatynie pochodzi z 1370 roku. W 1554 r. osada otrzymała prawa miejskie, a w 1579 r. – prawa miejskie magdeburskie. W XVI wieku w okolicach miasta wydobywano sól. Pod koniec XVI w parafia Delatyn stała się własnością magnata Andrzeja Bełżeckiego. Szlachta bełżecka założyła pierwsze kopalnie, co zapoczątkowało historię soli Delatyna, która stała się ekonomiczną podstawą jego rozwoju. Nie bez powodu w herbie miasta od XVIII wieku widnieje 10 piramid solnych. Produkcja soli w Delatynie zwiększyła się w XIX wieku, a jej wytwarzanie było stopniowo mechanizowane: w 1870 roku w warzelni zastosowano maszynę parową, a w kopalniach zainstalowano dwie pompy, które pompowały 155 centnarów soli dziennie.

Obecność soli przyczyniła się do powstania uzdrowisk w Delatynie. Przed II wojną światową miasto było uważane za jeden z najbardziej prestiżowych kurortów w Polsce. Nad brzegiem rzeki Lubiznia znajdowało się kilka pensjonatów, do których co roku przyjeżdżało ponad 3000 najbogatszych szlachciców z Polski, Wiednia i Lwowa. Źródła mineralne wykorzystywano do leczenia reumatyzmu (kąpiele solankowe) i chorób układu oddechowego (inhalacje solankowe). Obecnie górnictwo solne w Delatynie przestało istnieć.

STEBNIK (RYC. 15, 16)

Chociaż Stebnyk jest znany jako jedno z największych źródeł soli potasowej, od XI wieku wydobywano tu również sól kuchenną poprzez gotowanie solanki ze słonych jezior.



Ryc. 15. Stebnyk – Saliny: Kopalnia „Kubek”.

Zdjęcie: T. Zamojski. (11)

Fig. 15. Stebnyk – Saliny: Kopalnia „Kyubek”. Fot. T. Zamojski. (11)

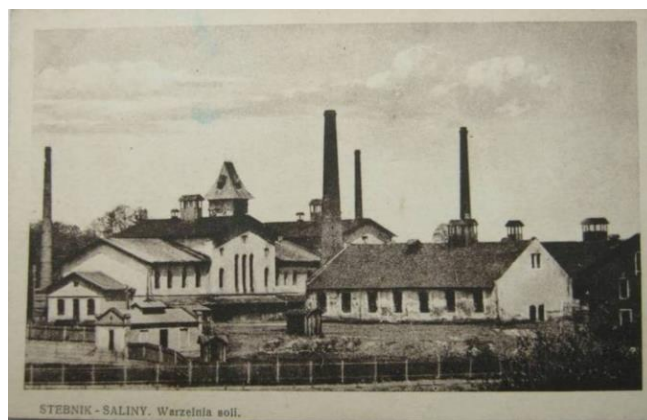
was extracted in the vicinity of the town. By the end of the 16th century, the parish of Deliatyn had become the property of the magnate Andrzej Bełżecki. The Bełżecki nobility established the first salt mines, marking the beginning of Deliatyn's salt industry, which became the economic foundation of the town's development. It is no coincidence that ten salt pyramids have appeared on the town's coat of arms since the 18th century. Salt production in Deliatyn increased during the 19th century, and its processing was gradually mechanized: in 1870, a steam engine was installed in the saltworks, and two pumps were added in the mines, which pumped 155 centners of salt per day.



Ryc. 14. Ruiny warzelni soli w Delatynie. (10)

Fig. 14. Ruins of a saltworks in Deliatyn. (10)

The presence of salt contributed to the development of health resorts in Deliatyn. Before World War II, the town was considered one of the most prestigious spa destinations in Poland. Several guesthouses were located along the banks of the Lubiznia River, attracting over 3,000 wealthy nobles from Poland, Vienna, and Lviv each year. The mineral springs were used for the treatment of rheumatism (via brine baths) and respiratory diseases (via brine inhalations). Today, salt mining in Deliatyn has ceased.



Ryc. 16. Stebnyk – Salina. Widok na warzelnię soli w Stebniku, lata 30. XX w. (12)

Fig. 16. Stebnyk – Salina. View of the saltworks in Stebnyk, 1930s. (12)

Sól stebnicką sprzedawano na Podolu, Wołyniu i Kijowszczyźnie. Naddnieprzańscy Czumakowie często odwiedzali Stebnik aby kupić „białe złoto”. Po wyczerpaniu wszystkich zasobów powierzchniowych konieczne stało się wydobywanie soli z głębszych warstw i w większych ilościach. W 1560 r. pojawiła się kopalnia soli o głębokości 47 metrów.

Z biegiem czasu ludzie zaczęli nazywać kopalnię „Szyb Lisi”. W 1772 roku Galicja znalazła się pod panowaniem Cesarstwa Austriackiego, dużą wagę przywiązywano do rozwoju kopalń soli. W latach 1770-1773 w Stebniku powstał szyb nowej kopalni o głębokości 46 metrów. W XIX wieku władze austriackie zmonopolizowały prawo wydobywania soli. W połowie XIX wieku wybudowano warzelnię soli „Salina”. W 1845 roku podczas poszukiwań nowych złóż soli stwierdzono, że w Stebniku występuje sól potasowa. Wydobywanie soli jadalnej z zasobów złoża stebnickiego trwało do połowy XX wieku, a od lat 50. XX w. historia przemysłowego miasta związana była już ze złożami soli potasowej.

DROHOBYCZ (Ryc. 17, 18)

Żupa drohobycka to jedno z najstarszych działających przedsiębiorstw w Europie Wschodniej, którego początki sięgają XIII wieku. który stale działa w jednym i tym samym miejscu, w pobliżu źródeł „surowicy” – oleju solnego. Rozkwitowi Drohobycza na przestrzeni wieków sprzyjała fabryka soli, która dostarczała sól nie tylko do Galicji i Zakarpacia, ale także na Wołyń, ziemię chołmską i obwód kijowski.

Warzelnia soli w Drohobyczu jest jednym z najstarszych działających przedsiębiorstw w Europie Wschodniej, którego początki sięgają XIII wieku i które stale działa w jednym i tym samym miejscu, w pobliżu źródeł surowca - solanki. Rozkwitowi Drohobycza na przestrzeni wieków sprzyjała warzelnia soli, która dostarczała sól nie tylko do Galicji i Za-



Ryc. 17. Stary budynek Drohobyckiej warzelni soli, działającej od ponad 700 lat. (13)

Fig. 17. The old building of the Drohobych saltworks, which has been operating for over 700 years (13)

STEBNYK (FIGS. 15, 16)

Although Stebnik is best known as one of the largest potassium salt deposits, common salt had also been produced there since the 11th century by boiling brine obtained from saline lakes. Stebnik salt was sold in Podolia, Volhynia, and the Kyiv region. *Chumaks* from the Dnieper region frequently visited Stebnik to purchase the so-called “white gold.”

After the depletion of surface resources, it became necessary to extract salt from deeper horizons and on a larger scale. In 1560, a salt mine with a depth of 47 m was established.

Over time, the mine came to be known as “Shyb Lisovyi.” In 1772, Galicja came under the rule of the Austrian Empire, which attached great importance to the development of salt mining. Between 1770 and 1773, a shaft of a new mine was sunk in Stebnik to a depth of 46 m.

In the 19th century, the Austrian authorities established a monopoly on salt extraction. In the mid-19th century, the “Salina” saltworks was constructed. In 1845, during exploration for new salt deposits, the presence of potassium salts in Stebnik was confirmed.

The extraction of edible salt from the Stebnik deposit continued until the mid-20th century, while from the 1950s onward the industrial history of the town became closely associated with the exploitation of potassium salt deposits.

DROHOBYCH (FIGS. 17, 18)

The Drohobych saltworks is one of the oldest continuously operating enterprises in Eastern Europe, with origins dating back to the 13th century. It has functioned uninterruptedly at the same location, in close proximity to natural sources of raw material – highly concentrated brine. Over the centuries, the saltworks played a key role in the economic development of Drohobych, supplying salt not only to Galicja and Transcarpathia, but also to Volhynia, the Chełm region, and the Kyiv region.

The saltworks plant in Drohobych has functioned uninterruptedly at the same location, in close proximity to natural brine springs. The development of Drohobych over the centuries was strongly supported by the local saltworks, which supplied salt not only to Galicja and Transcarpathia but also to Volhynia, the Chełm Land, and the Kyiv region. The coat of arms of Drohobych features nine salt piles, symbolising nine brine wells. This is the highest number of salt furnaces represented in the heraldry of towns that adopted this motif.

In the 18th century, under Austrian rule, salt production in Drohobych reached approximately 8,000 tonnes. Within the Drohobych starosty, salt was extracted on royal estates, while 33 private owners operated their own saltworks and so-called “rural bathhouses” in Modrychi and Kolptsi. Brine was obtained either from so-called “*windows*” – natural brine accumulations in surface ponds or freely flowing springs – or

karpacia, ale także na Wołyń, ziemię chołmską i obwód kijowski. W herbie Drohobycza znajduje się 9 stosów solnych, symbolizujących 9 studni solnych. Jest to największa liczba pieców solnych wśród miast, które wybrały ten symbol na swój herb.

W XVIII wieku, pod panowaniem austriackim, produkcja soli w Drohobyczu osiągnęła 8000 ton. Na terenie starostwa drohobyckiego sól wydobywano w folwarkach królewskich, a 33 właścicieli posiadało własne warzelnie soli i „łaznie wiejskie” w Modrychach i Kołpcach. Solanki wydobywano z „okien” (kiedy słona woda gromadzi się w jeziorze lub swobodnie wypływa ze źródła w ziemi) lub ze studni, a następnie przez gotowanie otrzymywano czystą sól. Przez setki lat technologia wydobycia i warzenia soli drohobyckiej pozostała praktycznie niezmieniona, co gwarantuje jej wysoką jakość.

3. PODSUMOWANIE

Sól kamienna jest jednym z najstarszych i najważniejszych rodzajów surowców mineralnych Podkarpacia. Wydobycie soli na Podkarpaciu, w Galicji, jest najstarszym i od wielu wieków najważniejszym na Ukrainie. Wiele starych warzelnii soli przetrwało jedynie jako relikty historyczne, niektóre nadal istnieją jako zabytki dawnego przemysłu solnego, ale wszystkie one stanowią unikalne dziedzictwo – są to obiekty przyrody o znaczeniu historycznym, kulturowym, naukowym i praktycznym. Wiele z tych zabytków geologicznych jest zagrożonych częściowym lub całkowitym zniszczeniem. Niestety, dziś spośród setek warzelnii soli w Galicji, „krajnie soli”, działa tylko jedna - warzelnia soli w Drohobyczu, która pracuje według tradycyjnej średniowiecznej technologii co najmniej od 1250 roku i jest rzeczywiście „świadkiem wielu epok historycznych”. Należy wykorzystać wszystkie dostępne środki, aby je zachować, ponieważ zabytki geologiczne nie podlegają odnowieniu.



Ryc. 18. Warzenia soli w Drohobyczu. (14)

Fig. 18. Salt production in Drohobych. (14)

from wells, and was subsequently evaporated by boiling to produce purified salt. For centuries, the technology of brine extraction and salt evaporation in Drohobych remained virtually unchanged, which contributed to the consistently high quality of the product.

3. SUMMARY

Rock salt is one of the oldest and most important mineral resources of the Subcarpathian region. Salt extraction in the Subcarpathians, historically known as Galicia, represents the oldest and, for many centuries, the most significant branch of salt mining in present-day Ukraine. Many historic saltworks have survived only as relics, while some still exist as monuments of the former salt industry; nevertheless, all of them constitute a unique heritage. These sites represent natural objects of historical, cultural, scientific, and practical significance.

A considerable number of these geological heritage sites are currently threatened with partial or complete destruction. Regrettably, of the hundreds of saltworks that once operated in Galicia – the so-called “land of salt” – only one remains active today: the Drohobych saltworks. Operating continuously since at least 1250, it still employs traditional medieval technology and may truly be regarded as a “witness to many historical epochs.” Every available measure should therefore be taken to preserve these sites, as geological monuments are non-renewable resources.

LITERATURA/REFERENCES

- HARDING A., 2013. Salt in Prehistoric Europe. *Published by Sidestone Press, Leiden*. 162 p.
- TOŁWIŃSKI K., 1933. Przykarpacka formacja solonośna i jej znaczenie dla kształtowania się złóż bitumicznych na przedgórzu. *Geologia i Statystyka Naftowa Polski. Warszawa – Boryslaw – Lwów*. № 8, str. 245-250.
- WINDAKIEWICZ E., 1875. Erdöl und Erdwachs in Galizien. *Berg. u. Hüttemn Jahrb.* 23.
- ŹRÓDŁA INTERNETOWE**
1. Дорогобицька сіль: <https://doroshheritagetours.com/drohobych-salt/>
 2. Урочище Саліна – соляні шахти та їх історія: <http://dobromyl.org/2011/11/urochyshhe-salina-solyani-shahty-ta-yih-isto/>
 3. Болахів, солеварня: https://www.pslava.info/BolexivM_Solevarnja,353176.html
 4. У Болахові солі вже не варять: <http://nashemisto.if.ua/content/view/653/>
 5. Солеварня, Долина: <https://karpaty.rocks/solevarnya-dolyna>
 6. Мандруємо Україною. Долина. <https://ukrmandry.com.ua/ivano-frankivska-oblast/dolyna/dolyna/>
 7. Дефіциту не боялись: Як та де на Прикарпатті добували сіль: <https://blitz.if.ua/news/yak-ta-de-na-prikarpatti-u-davninu-dobuvalli-sil>
 8. Замки та храми України - Солеварні: <https://castles.com.ua/salina.html>
 9. Му сhtetl. Kosiv. https://myshtetl.org/lvovskaja/kosiv_en.html
 10. Замки та храми України - Делятин: <https://castles.com.ua/de-liatyn.html>
 11. Історія соляної шахти «Кюбек» у Стебнику: <https://leopolis.name/uk/eternal-4645-istoriya-solyanoyi-shahty-kyubek-u-stebnyku>
 12. https://www.facebook.com/groups/nebajduzhidrohobychany/?multi_permalink=1332923677418692
 13. На Львівщині реанімують найстаріше підприємство Східної Європи: <https://portal.lviv.ua/news/2020/11/24/na-lvivshchyni-reanimuiut-najstarishe-pidpriemstvo-skhidnoi-ievropy>
 14. Дорогобич: на соляних плечах: <https://localhistory.org.ua/texts/reportazhi/drogobich-na-solianikh-plechakh/>

Mikro-wytrzymałość kryształów halitu

Micro-strength of halite crystals

Tomasz TOBOŁA^{1*}, Katarzyna CYRAN², Michał KOWALSKI³

^{1*} Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Katedra Geologii Żyłowej i Górniczej, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, e-mail: tobolatomasz@agh.edu.pl

^{2,3} Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Ładowej i Gospodarki Zasobami, Katedra Geomechaniki, Budownictwa i Geotechniki, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, e-mail: kcyran@agh.edu.pl; kowalski@agh.edu.pl

1. ABSTRAKT

Celem pracy było zbadanie mechanizmów deformacji i wytrzymałości naturalnych monokryształów halitu w warunkach jednoosiowego ściskania z jednoczesną obserwacją mikroskopową. Badania przeprowadzono na próbkach pochodzących z wysadów solnych Góra i Kłodawa. Wyniki wykazały dużą zmienność parametrów mechanicznych. Próbki z granicami między kryształami halitu zawierającymi płaskie inkluzje fluidalne cechowały się niższą wytrzymałością, natomiast obecność anhydrytu na tych granicach podnosiła jej wartość. Pojedyncze kryształy osiągały wartości powyżej 20 MPa, z maksimum 50 MPa. Pierwszym zjawiskiem podczas jednoosiowego ściskania było pojawianie się dwójłomności indukowanej naprężeniem, występujące już przy 0,6–15,4% wytrzymałości próbki. Wskazuje ona na początek plastycznej deformacji. W próbkach z naturalną dwójłomnością zmiany te pojawiały się przy niższych naprężeniach, co może świadczyć o wcześniejszych deformacjach tektonicznych. W dalszej kolejności obserwowano zaczerwienienia na granicach halit–anhydryt oraz gwałtowne powstawanie spękań wzdłuż płaszczyzn krystalograficznych. Uzyskane wyniki rozszerzają dotychczasowy stan wiedzy, uwzględniając mikrostrukturalne efekty deformacji i zniszczenia halitu w warunkach kontrolowanego obciążania.

Słowa kluczowe: mikro-wytrzymałość monokryształów halitu, dwójłomność indukowana naprężeniem i naturalna, odkształcenia plastyczne

ABSTRACT

The aim of this study was to investigate the deformation mechanisms and strength of natural halite monocrystals under uniaxial compression with simultaneous microscopic observation. The research was conducted on samples from the Góra and Kłodawa salt domes. The results showed significant variability in mechanical parameters. Samples with crystal boundaries containing flat fluid inclusions exhibited lower strength, whereas the presence of anhydrite at these boundaries increased strength. Single crystals achieved strength values above 20 MPa, with a maximum of 50 MPa. The first sign during uniaxial compression was the appearance of stress-induced birefringence, occurring at 0.6–15.4% of the sample's ultimate strength. This indicates the onset of plastic deformation. In samples with natural birefringence, these changes appeared at lower stresses, which may suggest prior tectonic deformation. Subsequently, darkening at the halite–anhydrite boundaries and rapid formation of fractures along crystallographic planes were observed. The obtained results expand the current state of knowledge by accounting for microstructural effects of halite deformation and failure under controlled loading conditions.

Key words: microstrength of halite monocrystals, stress-induced and natural birefringence, plastic strains

1. INTRODUCTION

The strength and deformation behavior of individual halite crystals has so far been addressed in several publications (Hadin and Hager, 1958; Carter and Heard, 1970; Carter and

WSTĘP

Tematyka wytrzymałości i deformacji pojedynczych kryształów halitu była dotychczas poruszana w kilku publikacjach (Hadin, Hager, 1958; Carter, Heard, 1970; Carter, Hansen, 1983; Skrotzki, Haasen, 1981 oraz Picard i in., 2012; 2018). Badania wytrzymałości obejmowały testy ściskania i rozciągania (Hadin, Hager, 1958). Opisane w literaturze testy wytrzymałości przeprowadzono na naturalnych kryształach halitu oraz „sztucznych” wyhodowanych w laboratorium. Stwierdzono (Carter, Heard, 1970), że naturalne kryształy halitu wykazywały nieco wyższą wytrzymałość niż kryształy sztuczne. Czyste kryształy halitu w warunkach jednoosiowego ściskania wzdłuż $\{001\}$ początkowo (0,5 - 1,0% odkształceń) wykazywały odkształcenia sprężyste, które następnie przechodziły w odkształcenia plastyczne (Picard i in., 2012, 2018). Stwierdzono, że monokryształy halitu ulegają deformacjom wzdłuż konkretnych płaszczyzn krystalograficznych. Główny system poślizgu, wzdłuż płaszczyzny krystalograficznej $\langle 110 \rangle$, uaktywniał się jako pierwszy. Wtórne systemy poślizgu wzdłuż płaszczyzn krystalograficznych $\langle 100 \rangle$ i $\langle 111 \rangle$ uaktywniały się jako następne. Zauważono, że główny system poślizgu jest preferowany przy niższych naprężeniach i niskich temperaturach. Natomiast, wtórne systemy poślizgu są w większym stopniu zależne od temperatury (Carter, Heard, 1970; Carter, Hansen, 1983). Warunki aktywacji wymienionych układów poślizgu w monokryształach halitu były badane przez Carter, Heard (1970), Skrotzki, Haasen (1981) oraz Picard i in. (2012; 2018). Jednak autorzy każdej z tych prac podają inne wartości naprężeń potrzebne do aktywacji poszczególnych systemów poślizgu. Zgodnie z powyższym, naprężenie dla układu $\langle 110 \rangle$ mieści się w zakresie od 2,0 MPa (Carter, Heard, 1970), przez 4,5 MPa (Skrotzki, Haasen, 1981), do 8,0 MPa (Picard i in., 2018). Natomiast naprężenie potrzebne do aktywacji układu $\langle 100 \rangle$ jest większe i wynosi 10,0 MPa (Skrotzki, Haasen, 1981), 13,0 MPa (Carter Heard, 1970) oraz 23,0 MPa (Picard i in., 2018).

Powyżej wymienione publikacje wniosły znaczny wkład w rozpoznanie procesu zniszczenia pojedynczych kryształów halitu. Jednak warunki przeprowadzenia testów wytrzymałości oraz ich metodyka były różne dla każdej z publikacji. Celem tego artykułu jest uzupełnienie istniejących badań o wyniki testów wytrzymałości na jednoosiowe ściskanie wykonywane równocześnie z obserwacją monokryształów pod mikroskopem. Przeprowadzone badania miały na celu opisanie procesu deformacji pojedynczych kryształów halitu, określenie poszczególnych etapów tego procesu oraz wyznaczenie parametrów mechanicznych.

2. METODYKA BADAŃ

Badania wytrzymałościowe w mikroskali przeprowadzono na pojedynczych kryształach halitu pochodzących z soli

Hansen, 1983; Skrotzki and Haasen, 1981; Picard et al., 2012, 2018). Strength studies included both compression and tensile tests (Hadin and Hager, 1958). The strength tests reported in the literature were performed on natural halite crystals as well as on “artificial” crystals grown under laboratory conditions. It was found (Carter and Heard, 1970) that natural halite crystals exhibit slightly higher strength than artificial ones. Pure halite crystals subjected to uniaxial compression along the $\{001\}$ direction initially (at 0.5–1.0% strain) showed elastic deformation, which subsequently transitioned into plastic deformation (Picard et al., 2012, 2018). It has been established that halite monocrystals deform along specific crystallographic planes. The primary slip system, operating along the $\langle 110 \rangle$ crystallographic direction, is activated first. Secondary slip systems along the $\langle 100 \rangle$ and $\langle 111 \rangle$ crystallographic directions are activated subsequently. It has been observed that the primary slip system is favored at lower stresses and low temperatures, whereas the secondary slip systems are more strongly temperature dependent (Carter and Heard, 1970; Carter and Hansen, 1983). The conditions for activation of these slip systems in halite monocrystals were investigated by Carter and Heard (1970), Skrotzki and Haasen (1981), and Picard et al. (2012, 2018). However, the authors of these studies reported different stress values required to activate individual slip systems. Accordingly, the stress required for activation of the $\langle 110 \rangle$ system ranges from 2.0 MPa (Carter and Heard, 1970), through 4.5 MPa (Skrotzki and Haasen, 1981), to 8.0 MPa (Picard et al., 2018). In contrast, the stress required to activate the $\langle 100 \rangle$ system is higher, amounting to 10.0 MPa (Skrotzki and Haasen, 1981), 13.0 MPa (Carter and Heard, 1970), and 23.0 MPa (Picard et al., 2018).

The publications cited above have made a significant contribution to the understanding of the failure processes of individual halite crystals. However, the conditions under which the strength tests were performed, as well as their methodologies, differed among the individual studies. The aim of this paper is to complement existing research by presenting the results of uniaxial compression strength tests conducted simultaneously with microscopic observation of halite monocrystals. The investigations were intended to describe the deformation process of individual halite crystals, identify the successive stages of this process, and determine their mechanical parameters.

2. RESEARCH METHODOLOGY

Microscale strength tests were conducted on individual halite crystals obtained from crystalline salt of the Góra salt dome (borehole G42, depth 966 m) and the Kłodawa salt dome (sample A36, position 600; trench 52 at PP 1223, SE sidewall; and a sample from chamber KS 1C, field no. 1). Samples for testing were prepared as plates measuring ap-

kryształowych z wysadu Góra (otw. G42 gł. 966) i wysadu Kłodawa (pr. A36 poz. 600, przekop 52 przy PP 1223 ocios SE oraz próbka z komory KS 1C, pole nr 1). Próbkę do badań przygotowano w formie płytek o rozmiarach około 10x8x5 mm. W przypadku soli kryształowych z komory KS 1C dodatkowo wykonano próbki o rozmiarach 10x8x1,2 mm. Próbkę wykonano metodą rozłupywania wzdłuż powierzchni łupliwości większych kryształów halitu. W celu uzyskania próbek zawierających granice pomiędzy kryształami halitu, sole kryształowe z otworu G42 cięto na pile wolnoobrotowej Minitom firmy Struers. Próbkę tę następnie szlifowano na zestawie papierów ściernych i polerowano. Ze względu na charakter granic kryształów, tj. obecność licznych zespołów inkluzji fluidalnych (przedstawionych poniżej) znacznie obniżających spójność próbek, uzyskanie większej ilości materiału do badań wytrzymałościowych było niemożliwe.

Badania wytrzymałości na jednoosiowe ściskanie przeprowadzono na urządzeniu zaprojektowanym do wykonywania testów wytrzymałości przy jednoczesnej obserwacji zachowania się próbek pod mikroskopem polaryzacyjnym. Urządzenie wyposażone jest w system pomiaru siły i zestaw szczęk do „prostego” jednoosiowego ściskania. Próbkę obciążano tempie przyrostu siły około 10 N/s. Obserwacje przeprowadzono na mikroskopie Eclipse E600 firmy Nikon wyposażonym w obiektywy 4X, 10X, 20X, 50X, przy czym najczęściej wykorzystywany był obiektyw 4X ze względu na większe pole widzenia. Obserwacje pojawiania się dwójłomności i jej zmian przeprowadzono przy stałym natężeniu światła dla wszystkich próbek.

Za moment zniszczenia próbki, a tym samym granicę wytrzymałości podobnie jak w badaniach standardowych, przyjęto maksymalną siłę jaką otrzymano w trakcie ściskania próbek.

3. WYNIKI PRZEPROWADZONYCH BADAŃ

Charakterystyka petrologiczna próbek

Badane próbki halitu różnią się zawartością wrostków anhydrytu oraz występowaniem zjawisk optycznych takich jak dwójłomność. W większości próbek z soli kryształowych z wysadu Góra nie zaobserwowano naturalnej dwójłomności, która była widoczna jedynie w Pr. 6. Natomiast w kryształach halitu często występowały wrostki anhydrytu. Anhydryt wykształcony był najczęściej hipautomorficznie lub prawie automorficznie o wielkościach kryształów dochodzących do ponad 0,5 mm (Ryc. 1A, B). Mniejsze kryształy anhydrytu miały zarysy bardziej ksenomorficzne. Niekiedy w obrębie kryształów widoczne były zespoły inkluzji fluidalnych o prostoliniowym przebiegu, które pokrywały się z łupliwością halitu, ale nie przecinały całego kryształu. Zespoły te złożone były z bardzo małych ($< 1 \mu\text{m}$) inkluzji (Ryc. 1B). W niektórych próbkach widoczne były także nieco faliste i rozwidla-

proximately $10 \times 8 \times 5 \text{ mm}$. For crystalline salt from chamber KS 1C, additional samples measuring $10 \times 8 \times 1.2 \text{ mm}$ were also prepared. The samples were obtained by splitting along the cleavage planes of larger halite crystals. To produce samples containing boundaries between halite crystals, crystalline salt from borehole G42 was cut using a low-speed Minitom saw (Struers). The samples were then ground using a set of abrasive papers and polished. Due to the nature of the crystal boundaries, specifically the presence of numerous clusters of fluid inclusions (described below) that significantly reduce the cohesion of the samples, it was impossible to obtain a larger quantity of material for strength testing.

Uniaxial compression tests were conducted using a device designed to perform strength tests while simultaneously observing the behavior of samples under a polarizing microscope. The tool is equipped with a force measurement system and a set of jaws for “simple” uniaxial compression. The samples were loaded at a force increment rate of approximately 10 N/s. Observations were made using a Nikon Eclipse E600 microscope with 4X, 10X, 20X, and 50X objectives, with the 4X objective most frequently used due to its larger field of view. Observations of the onset and changes in birefringence were conducted at a constant light intensity for all samples.

The moment of sample failure, and thus the strength limit, was determined—similarly to standard tests—by the maximum force recorded during the compression of the samples.

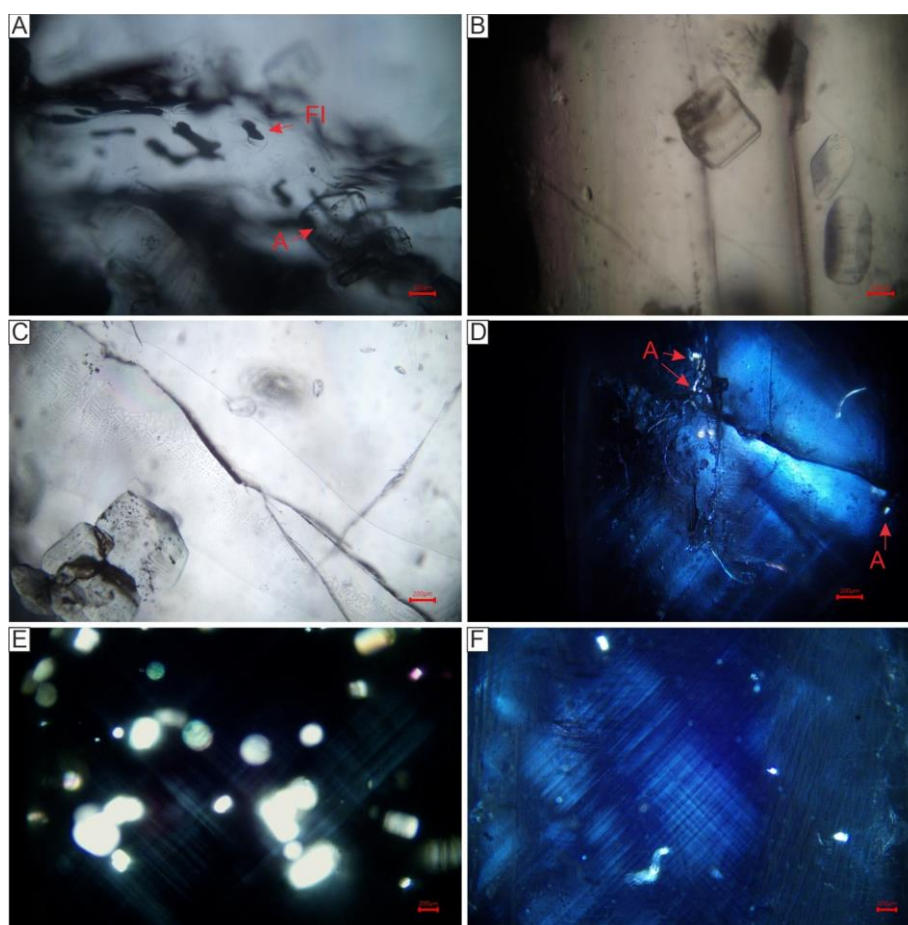
3. RESULTS OF THE STUDY

Petrological characterization of the samples

The halite samples analyzed showed variability in the presence of anhydrite inclusions and optical features such as birefringence. In most samples from the crystalline salt of the Góra salt dome, natural birefringence was absent, appearing only in sample Pr. 6. Halite crystals frequently contained anhydrite inclusions, typically developing hypautomorphically or nearly automorphically, with crystal sizes reaching over 0.5 mm (Fig. 1A, B). Smaller anhydrite crystals exhibited more xenomorphic shapes. Within some crystals, linear arrays of fluid inclusions were observed, aligned with the halite cleavage but not traversing the entire crystal. These arrays consisted of very small inclusions ($< 1 \mu\text{m}$) (Fig. 1B). In certain samples, slightly wavy and branching fractures were also visible, along with secondary fluid inclusion arrays oriented obliquely to the crystallographic axes (Fig. 1C).

At the boundaries of halite crystals, clusters of fluid inclusions are present. These clusters consist of flat, relatively large liquid–gas inclusions, up to 0.5 mm in length, interconnected with one another. They are estimated to cover roughly 50% of the surface of the intercrystalline boundaries.

Crystalline salts from the Kłodawa deposit, trench 52 (Sample 36), contain considerably less anhydrite. The anhy-



Ryc. 1. Mikrofotografie badanych próbek: A) inkluzje fluidalne (FI) na granicy kryształów halitu (A – kryształy anhydrytu), B) Kryształy anhydrytu i prostolinijne zespoły wtórnych inkluzji w halicie, C) spękania oraz zespoły wtórnych inkluzji fluidalnych w kryształach halitu, D) małe wrostki anhydrytu (A) i naturalna dwójłomność w kryształach halitu z Kłodawy, E) słabo zaznaczająca się naturalna dwójłomność oraz wrostki anhydrytu, F) naturalna, wyraźna dwójłomność w kryształach halitu.

Fig. 1. Microphotograph of studied samples: A) fluid inclusions (FI) at the halite grain boundary (A – anhydrite crystals), B) Anhydrite crystals and straight fluid inclusions assemblages in halite, C) cracks and fluid inclusions assemblages in halite crystal, D) small anhydrite inclusions (A) and primary birefringence in halite crystal from Kłodawa, E) weakly expressed primary birefringence and anhydrite inclusions, F) Natural, distinct birefringence in the halite crystal.

jące się spękania oraz zespoły wtórnych inkluzji fluidalnych przebiegające skośnie do osi krystalograficznych (Ryc. 1C).

Na granicach kryształów halitu obserwuje się występowanie zespołów inkluzji fluidalnych. Zespoły te złożone są z płaskich, dużych (o długości do 0,5 mm), połączonych ze sobą inkluzji ciekło-gazowych. Szacunkowo zajmują one około 50% powierzchni granicznej między kryształami halitu.

Sole kryształowe z wysadu Kłodawa z przekopu 52 (Pr. 36) zawierają znacznie mniej anhydrytu. Anhydryt wykształcony jest najczęściej w postaci bardzo drobnych (rzędu kilkunastu mikrometrów) kryształów o zarysach ksenomorficznych lub hipautomorficznych (Ryc. 1D). Rzadziej spotykane są kryształy o rozmiarach rzędu dziesiątych części milimetra. Charakterystyczną cechą kryształów halitu z tego odsłonięcia jest występowanie naturalnej dwójłomności (Ryc. 1D). Dwójłomność przejawia się najczęściej w postaci jasnych pasów przy skrzyżowanych nikolach przecinających się pod

90°, orientowaną pod kątem 45° do osi krystalograficznych. Anhydryt jest typowo obecny w postaci bardzo drobnych kryształów, mierzących kilka do kilkunastu mikrometrów, o kształtach ksenomorficznych lub hipautomorficznych (Fig. 1D), natomiast większe kryształy, na skali dziesiątych części milimetra, są rzadkie. Wyraźną cechą kryształów halitu z tego odsłonięcia jest ich naturalna dwójłomność (Fig. 1D), która najczęściej pojawia się jako jasne pasy pod skrzyżowanymi nikolami, skierowanymi pod kątem 45° do osi krystalograficznych.

Kryształy soli z komory KS 1C Kłodawskiej Kopalni Soli, podobnie jak te z Górnego Olsztyna, zawierają stosunkowo dużą liczbę inkluzji anhydrytu (Fig. 1D). Kryształy anhydrytu osiągają rozmiary kilkuset mikrometrów i są głównie hipautomorficzne, natomiast kryształy automorficzne są rzadkie. Dwójłomność została zaobserwowana tylko w kilku próbkach, manifestując się jako słabe pasy (Fig. 1E), natomiast w niektórych cieńszych próbkach (Próbki 8C), dwójłomność była bardziej wyraźna (Fig. 1F).

kątem 90° i ułożonych pod kątem 45° w stosunku do osi krystalograficznych.

Sole kryształowe z komory KS 1C Kopalni Soli Kłodawa, podobnie jak próbki z wysadu Góra, zawierają stosunkowo dużo wrostków anhydrytu (Ryc. 1D). Kryształy anhydrytu osiągają rozmiary do kilkuset mikrometrów i są hipautomorficzne, rzadziej automorficzne. Dwójłomność obserwowana była tylko w niektórych próbkach w formie słabo widocznych pasów (Ryc. 1E). Jedynie w niektórych próbkach o mniejszej grubości (Pr. 8C) dwójłomność w formie pasów jest bardziej intensywna (Ryc. 1F).

Mikro-wytrzymałość kryształów halitu

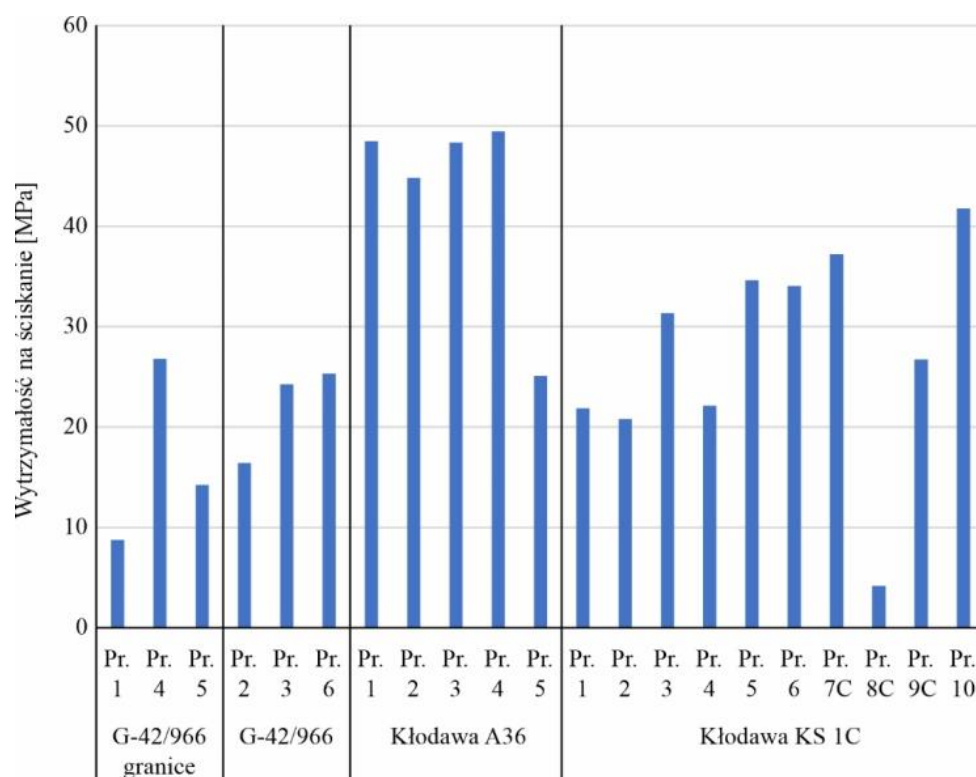
Przeprowadzone badania mikro-wytrzymałości na jednoosiowe ściskanie wykazały, że próbki zawierające granice między kryształami halitu (Ryc. 1A) lub spękania (Ryc. 1C) posiadają wytrzymałość rzędu 8,7 – 26,8 MPa (Ryc. 2), przy czym najwyższą wartość posiadała próbka ze spękaniem. Proces niszczenia próbek zaczyna się od zmian zachodzących w inkluzjach występujących na granicach kryształów halitu. Początkowo, przy naprężeniu od 12,2 do 18,8% (Ryc. 3) wytrzymałości próbek (WP), występują powolne przemiany fazowe z nieznacznym przemieszczaniem się fluidu. Przy wzroście naprężeń ruch fluidu staje się coraz intensywniejszy aż do rozszczelnienia się granicy. W próbkach posiadających jedynie spękania i zespoły wtórnych inkluzji fluidalnych proces niszczenia rozpoczyna się od zaciskania spękań i bardzo słabo zaznaczających się przemian fazowych w inkluzjach. Następnie, obserwuje się, zaczerwienie granic wrostków anhydrytu w halicie (przy naprężeniach 23,6 – 33,0% WP), po czym powstają pierwsze spękania przy naprężeniach 30,6 – 45,3% WP (Ryc. 3). Przed zniszczeniem próbek (68,3 – 91,3% WP) następuje rozpad (rozszczelnienie) granicy lub spękania.

Pojedyncze kryształy halitu wykazały wytrzymałość powyżej 20 MPa (Ryc. 2). Największe wartości (do 50 MPa) otrzymano dla próbki A36. Jedynie dla jednej próbki cienkiej (Pr. 8C) z komory KS 1C otrzymano bardzo niską wytrzymałość (4,2 MPa). Należy zaznaczyć, że w porównaniu z innymi próbkami posiadała ona bardzo wyraźną naturalną dwójłomność.

Micro-strength of Halite Crystals

The conducted micro-strength tests under uniaxial compression showed that samples containing halite crystal boundaries (Fig. 1A) or fractures (Fig. 1C) exhibit strength values in the range of 8.7–26.8 MPa (Fig. 2), with the highest strength observed in a sample containing fractures. The failure process begins with changes occurring in inclusions located along the halite crystal boundaries. Initially, at stresses corresponding to 12.2–18.8% of the sample strength (WP) (Fig. 3), slow phase transformations occur, accompanied by minor fluid movement. As the stress increases, fluid movement becomes more intense, eventually leading to the failure of the boundary. In samples containing only fractures and clusters of secondary fluid inclusions, the failure process begins with compression of the fractures and minimal phase changes in the inclusions. This is followed by darkening of anhydrite inclusions at the halite boundaries (at stresses of 23.6–33.0% WP), after which the first fractures appear at stresses of 30.6–45.3% WP (Fig. 3). Immediately prior to sample failure (68.3–91.3% WP), the boundaries or fractures disintegrate, resulting in complete loss of cohesion.

Individual halite crystals exhibited strengths exceeding 20 MPa (Fig. 2). The highest values, up to 50 MPa, were recorded for sample A36. Only one thin sample (Pr. 8C) from chamber KS 1C showed very low strength (4.2 MPa). It should be noted that, compared to the other samples, this specimen exhibited a pronounced natural birefringence.

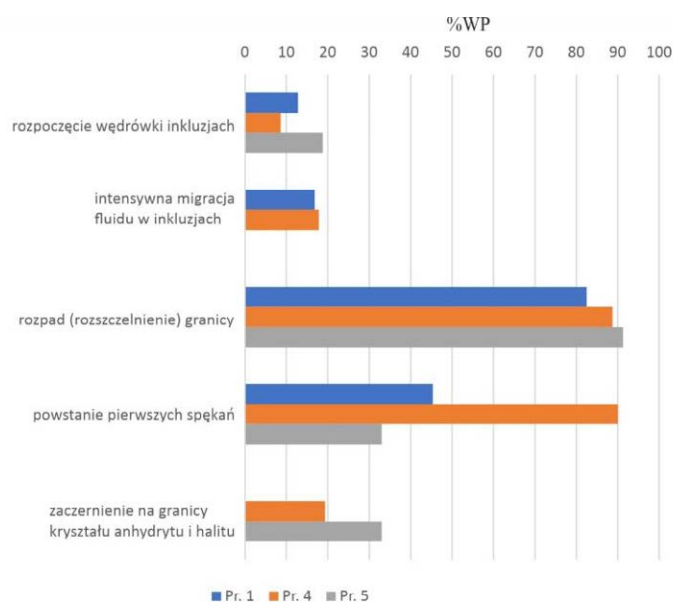


Ryc. 2. Wykres mikro-wytrzymałości na ściskanie badanych próbek.

Fig. 2. Graph of micro-compressive strength of the tested samples.

Pierwszym zjawiskiem zaobserwowanym podczas testów jednoosiowego ściskania pod mikroskopem jest pojawianie się dwójłomności. Natomiast, w kryształach posiadających naturalną dwójłomność na początku wzrostu naprężenia obserwuje się niewielkie jej zmiany polegające na zmniejszaniu się jej intensywności w jednych miejscach a zwiększeniu w innych. Pojawienie się wyraźnej dwójłomności następuje przy naprężeniach rzędu 0,6 – 15,4% WP zarówno w kryształach posiadających naturalną dwójłomność jak i nie wykazujących jej (Ryc. 4). Należy podkreślić, że zmiany dwójłomności w próbkach z naturalną dwójłomnością zachodzą przy niższych naprężeniach niż pojawienie się dwójłomności w próbkach, które jej wcześniej nie posiadały (Ryc. 4). W próbkach nie posiadających naturalnej dwójłomności początkowo zjawisko to przejawia się w formie rozjaśnionego jednolicie pola obejmującego jedynie fragment kryształu, a następnie przechodzi w pasy przebiegające pod kątem 45° w stosunku do osi kryształu (powierzchni łupliwości). Niekiedy wyraźniejsza dwójłomność pojawia się także w narożach wrostków anhydrytu. W niektórych próbkach przy dalszym wzroście naprężeń (36,9 – 78,6% WP) następuje zmiana barwy dwójłomności z białej (miejscami z odcieniem jasnoniebieskim) na żółtą, a następnie pomarańczową. Zmiana ta dotyczy jedynie fragmentów próbek i została zaobserwowana w próbce A36 i dwóch próbkach z KS 1C.

Kolejnym zjawiskiem obserwowanym wraz ze wzrostem naprężenia jest pojawianie się zaczernienia na granicach pomiędzy wrostkami anhydrytu i halitem. Zaczernienie zapoczątkowane jest przy naprężeniach rzędu 10,7 – 34,8% WP (Ryc. 5). W niektórych próbkach rozwija się ono stopniowo wraz ze wzrostem naprężeń, najczęściej na granicach między

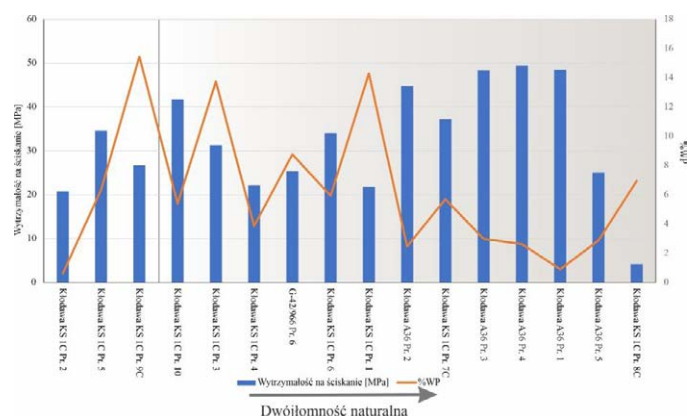


Ryc. 3. Stadia procesu niszczenia próbek z granicami pomiędzy kryształami halitu.

Fig. 3. Stages of the sample failure process with boundaries between halite crystals.

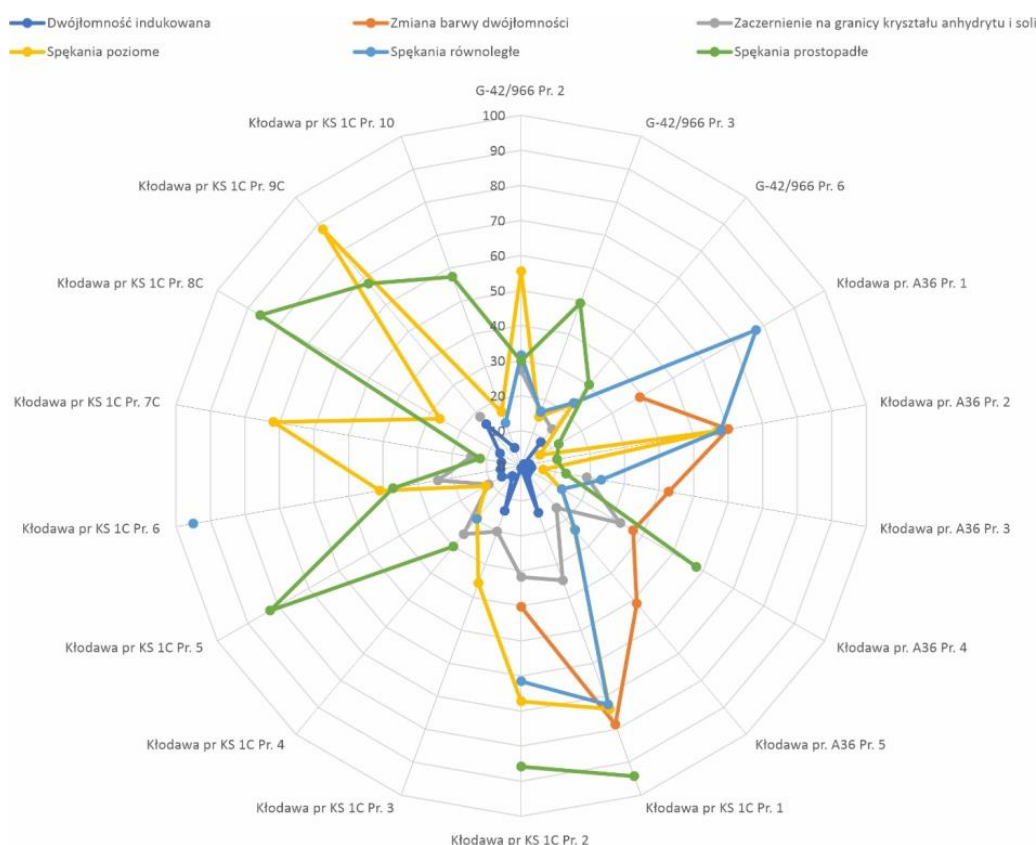
The first phenomenon observed during uniaxial compression tests under the microscope was the appearance of birefringence. In crystals exhibiting natural birefringence, small changes were initially observed at the onset of stress, manifested as a local decrease in intensity in some areas and an increase in others. Pronounced stress-induced birefringence appeared at stress levels of approximately 0.6–15.4% of the sample strength (WP) in both crystals with pre-existing birefringence and those without it (Fig. 4). It should be emphasized that changes in birefringence in samples with natural birefringence occurred at lower stress levels than the appearance of birefringence in samples that initially lacked it (Fig. 4). In samples without natural birefringence, this phenomenon initially appeared as a uniformly brightened area covering only a portion of the crystal, which then developed into bands oriented at 45° to the crystal axes (cleavage planes). Occasionally, more pronounced birefringence also appeared at the corners of anhydrite inclusions. In some samples, with further stress increase (36.9–78.6% WP), the birefringence color changed from white (sometimes with a light blue tint) to yellow and then to orange. This color change affected only parts of the samples and was observed in sample A36 and two samples from KS 1C.

The next phenomenon observed with increasing stress is the appearance of darkening along the boundaries between anhydrite inclusions and halite. This darkening begins at stresses ranging from 10.7 to 34.8% of the sample's strength (Fig. 5). In some samples, it develops gradually with increasing stress, most often along boundaries between anhydrite inclusions and halite that are oriented at a slight angle to the direction of applied force. In other samples, this phenomenon occurs abruptly and is associated with the formation of the first fractures.



Ryc. 4. Pojawienie się wyraźnej dwójłomności indukowanej naprężeniem w próbkach (próbki uszeregowano narastająco w zależności od dwójłomności naturalnej) na tle wytrzymałości na ściskanie.

Fig. 4. Appearance of distinct stress-induced birefringence in the samples (samples arranged in ascending order based on primary birefringence) against the background of compressive strength.



Ryc. 5. Stadia procesu niszczenia próbek pojedynczych kryształów halitu (wartości liczbowe wyrażone w %WP).

Fig. 5. Stages of the destruction process of single halite crystal samples (numerical values expressed in %WP).

wrostkami anhydrytu i halitu położonych pod niewielkim kątem do kierunku działania siły. W innych próbkach zjawisko to następuje gwałtownie i związane jest z powstawaniem pierwszych spękań.

Ostatnim zjawiskiem zaobserwowanym podczas testów jednoosiowego ściskania w skali mikro jest powstawanie spękań. Wyróżnione zostały trzy kierunki rozwoju spękań, które są zgodne z kierunkami łupliwości, tj., prostopadły (pionowy) do kierunku działania siły, poziomy i pionowy równoległe do kierunku przyłożenia siły. Tworzenie się pierwszych spękań zachodzi w szerokim zakresie naprężeń od 6,4% WP do 95,0% WP (Ryc. 5). Generalnie żaden z tych kierunków nie jest uprzywilejowany, tzn. w poszczególnych próbkach jako pierwsze mogą pojawiać się spękania poziome – lub równoległe lub prostopadłe (Ryc. 5). Powstawanie spękań jest procesem gwałtownym, w przeciwieństwie do zjawisk zachodzących na granicach kryształów, powstawania dwójłomności czy zaczerniania granic wrostków anhydrytu. Spękaniami zawsze towarzyszy gwałtowne zmniejszanie intensywności dwójłomności w halicie.

4. DYSKUSJA

Przeprowadzone badania naturalnych kryształów halitu pobranych z soli kryształowych pochodzących z dwóch wysadów solnych wykazują przede wszystkim, że pomimo

The final phenomenon observed during the micro-scale uniaxial compression tests is the formation of fractures. Three primary directions of fracture development were distinguished, corresponding to the cleavage planes: perpendicular (vertical) to the direction of applied force, horizontal, and vertical parallel to the force direction. The formation of the first fractures occurs over a wide stress range, from 6.4% to 95.0% of the sample's strength (Fig. 5). In general, none of these directions is preferential; in individual samples, the first fractures may appear in the horizontal, parallel, or perpendicular orientation (Fig. 5). Fracture formation is a sudden process, in contrast to phenomena occurring along crystal boundaries, the development of birefringence, or the darkening of anhydrite–halite boundaries. Fracture formation is always accompanied by a rapid decrease in birefringence intensity within the halite.

4. DISCUSSION

The conducted study on natural halite crystals sampled from crystalline salts of two different salt domes primarily demonstrates that, despite their petrological similarity, they exhibit highly variable mechanical properties. Samples containing grain boundaries between halite crystals show significantly lower uniaxial compressive strength. This is related to the presence of flat fluid inclusions occupying a substantial

podobieństwa petrologicznego posiadają one bardzo zmienne parametry mechaniczne. Próbkę z granicami pomiędzy kryształami halitu mają znacznie niższą wytrzymałość na jednoosiowe ściskanie. Związane jest to z obecnością płaskich inkluzji fluidalnych zajmujących znaczną część powierzchni granicznych. Obniżają one znacznie wytrzymałość próbek, przy czym proces niszczenia próbek rozpoczyna się od granic. Podobne zachowanie zaobserwowano w próbkach skał solnych (Cyran i in. 2023, 2024a, b). Jedynie próbka 4 z wyładu Góra wykazała wyższą wytrzymałość (26,8 MPa – Ryc. 2). Wynika to z obecności dużej ilości anhydrytu na granicy kryształów halitu, co wyraźnie podnosi wytrzymałość próbek (Cyran i in., 2024a, b). Natomiast obecność wrostków anhydrytu wewnątrz badanych kryształów halitu nie wpłynęła na wytrzymałość próbek. Podczas eksperymentu obserwowano formowanie się ciemnych otoczek na granicy pomiędzy anhydrytem a halitem. Otoczki te wskazują na tworzenie się odspojień na granicy materiałów, tj. sztywniejszego anhydrytu i plastycznego halitu (Cyran i in., 2024a, b).

Obserwowane w testach mikro-wytrzymałości pojawienie się dwójłomności pod wpływem naprężenia powoduje, że pierwotnie izotropowy kryształ halitu staje się materiałem anizotropowym (Mendelson, 1961). Dwójłomność indukowana naprężeniem wskazuje na początek procesu plastycznej deformacji (Robertson et al., 1958). W przypadku badanych kryształów halitu pojawienie się dwójłomności nastąpiło w przedziale 0,6–15,4% WP (Ryc. 4). Wartości te są zgodne z wynikami eksperymentu opisanymi przez Robertson i in. (1958).

Kryształy halitu z naturalną dwójłomnością wykazywały zmiany jej intensywności w niższych naprężeniach niż naprężenia związane z pojawieniem się dwójłomności w próbkach, które nie posiadały naturalnej dwójłomności. Naturalna dwójłomność, którą obserwuje się w halicie niebieskim z kopalni soli Kłodawa jest spowodowana stresem tektonicznym (Zelek i in., 2014). Podobnie w badanych kryształach halitu, działanie stresu mogło spowodować defekty strukturalne lub zmiany symetrii sieci krystalicznej, które obniżyły próg wytrzymałości na deformacje plastyczne. Natomiast w kryształach niewykazujących naturalnej dwójłomności, które są bliższe idealnej symetrii charakterystycznej dla układu regularnego, potrzebne jest wyższe naprężenie, aby zainicjować powstanie defektów, poślizgów czy mikropęknięć i tym samym pojawienie się dwójłomności (Shlichta, 1968). Zmiana barwy dwójłomności obserwowana w niektórych próbkach podczas testów mikro-wytrzymałości odzwierciedla dalsze zmiany rozkładu naprężeń wewnątrz kryształów spowodowane plastycznymi deformacjami i relaksacją naprężeń (Robertson i in., 1958).

Obserwacje mikroskopowe prowadzone podczas wykonywania testów na jednoosiowe ściskanie wykazały ponadto, że na podstawie niejednorodnego pojawiania się dwójłom-

portion of the boundary surfaces, which markedly reduces the strength of the samples. The failure process in these samples initiates at the grain boundaries. Similar behavior has been observed in rock salt samples (Cyran et al., 2023, 2024a, b). Only sample 4 from the Góra salt dome exhibited higher strength (26.8 MPa – Fig. 2), which is attributed to the presence of a substantial amount of anhydrite at the halite crystal boundaries, significantly increasing sample strength (Cyran et al., 2024a, b). In contrast, the presence of anhydrite inclusions within the halite crystals did not affect sample strength. During the experiment, dark rims were observed forming along the halite–anhydrite boundaries. These rims indicate the initiation of debonding at the material interface, that is, between the stiffer anhydrite and the more plastic halite (Cyran et al., 2024a, b).

The stress-induced birefringence observed in the micro-strength tests causes the originally isotropic halite crystal to behave as an anisotropic material (Mendelson, 1961). Stress-induced birefringence marks the onset of plastic deformation (Robertson et al., 1958). In the halite crystals investigated in this study, birefringence appeared within the range of 0.6–15.4% of the sample strength (Fig. 4). These values are consistent with the experimental results reported by Robertson et al. (1958).

Halite crystals with natural birefringence exhibited changes in their intensity at lower stresses than those required to induce birefringence in crystals that initially lacked it. The natural birefringence observed in blue halite from the Kłodawa salt mine is attributed to tectonic stress (Zelek et al., 2014). Similarly, in the halite crystals studied, stress could have caused structural defects or changes in the crystal lattice symmetry, lowering the threshold for plastic deformation. In contrast, crystals without natural birefringence, which are closer to the ideal symmetry of a perfect lattice, require higher stress to initiate defects, slip, or microcracks, thereby inducing birefringence (Shlichta, 1968). The color changes in birefringence observed in some samples during the micro-strength tests reflect further redistribution of stresses within the crystals due to plastic deformation and stress relaxation (Robertson et al., 1958).

Microscopic observations conducted during the uniaxial compression tests further showed that the heterogeneous onset of birefringence indicates an uneven stress distribution within the crystal. This may suggest the development of domains (subgrains) in the halite crystals, as documented in the studies by Schleider et al. (2007) and Schleider and Urai (2005).

In the investigated samples, cracks were observed to develop along the crystallographic planes (100), (001), and (010), corresponding to the secondary slip systems identified in the studies by Carter and Heard (1970), Carter and Hansen (1983), and Picard et al. (2018). In contrast, stress-induced birefringence corresponded to the primary slip system along the

ności rozkład naprężeń w kryształach jest także niejednorodny może to wskazywać na rozwój domen (subziaren) w kryształach halitu które zostały udokumentowane pracach Schleder i in. (2007) oraz Schleder, Urai (2005).

W badanych próbkach obserwowano generowanie spękań wzdłuż płaszczyzn krystalograficznych (100), (001) i (010), tj. zgodnie z wtórnym systemem poślizgu wskazanym w pracach Carter, Heard (1970), Carter, Hansen (1983) i Picard i in. (2018). Natomiast dwójłomność indukowana naprężeniem była zgodna z głównym systemem poślizgu wzdłuż płaszczyzny krystalograficznej (110). Różnicę pomiędzy eksperymentem przedstawionym w tym artykule a badaniami opisanymi w literaturze (tj. Carter, Heard, 1970, Carter, Hansen, 1983 oraz Picard i in. 2018) stanowią warunki obciążania. W opisywanych w niniejszym artykule próbkach przeprowadzono testy wytrzymałości z jednoczesną obserwacją pod mikroskopem, które miały doprowadzić do ich zniszczenia. W związku z tym, próbki były obciążane szybciej niż w przypadkach przedstawionych w powyższych artykułach, co skutkowało powstaniem spękań wzdłuż płaszczyzn krystalograficznych.

5. PODSUMOWANIE

Wyniki eksperymentalnych badań na jednoosiowe ściskanie, przeprowadzonych w skali mikro na kryształach halitu, pozwoliły na sformułowanie kilku spostrzeżeń, które przedstawiono poniżej.

1. Kryształy halitu posiadają bardzo zmienne parametry wytrzymałościowe.
2. Próbki z granicami pomiędzy kryształami halitu posiadają mniejszą wytrzymałość, jeżeli na granicach występują inkluzje fluidalne. Natomiast jeżeli dominującym elementem na tych granicach jest anhydryt, to wytrzymałość jest zbliżona do wytrzymałości pojedynczych kryształów halitu.
3. Pierwszym zjawiskiem zaobserwowanym podczas badań jest pojawianie się dwójłomności. Wskazuje ona na narastanie naprężeń w kryształach i posiada niejednorodny charakter.
4. Kolejnym obserwowanym zjawiskiem jest powstawanie zaczerwienień na granicach wrostków anhydrytu. Są one wynikiem odspojień powstających pomiędzy sztywnym anhydrytem a bardziej plastycznym halitem.
5. Ostatnim zjawiskiem jest powstawanie spękań, które rozkładują naprężenia w halicie.

(110) crystallographic plane. The main difference between the experiment presented in this article and the studies reported in the literature (Carter and Heard, 1970; Carter and Hansen, 1983; Picard et al., 2018) lies in the loading conditions. In the samples described here, uniaxial compression tests were conducted with simultaneous microscopic observation, aimed at inducing sample failure. Consequently, the samples were loaded more rapidly than in the previously cited studies, which resulted in the formation of cracks along the crystallographic planes.

5. SUMMARY

The results of the micro-scale uniaxial compression tests on halite crystals allow for several observations, which are summarized below:

1. Halite crystals exhibit highly variable strength properties.
2. Samples containing grain boundaries between halite crystals show reduced strength when fluid inclusions are present at the boundaries. Conversely, if anhydrite is the dominant component at the boundaries, the strength approaches that of single halite crystals.
3. The first phenomenon observed during the tests is the development of birefringence, indicating the accumulation of stress within the crystals and exhibiting a heterogeneous character.
4. The next observed phenomenon is the appearance of darkening along the boundaries of anhydrite inclusions, which results from debonding between the rigid anhydrite and the more plastic halite.
5. The final phenomenon is the formation of cracks, which serve to relieve stress within the halite crystals.

LITERATURA/ REFERENCE

Carter N.L., Hansen F.D., 1983. Creep of rocksalt. *Tectonophysics* 92: 275–333.

Carter N.L., Heard H.C., 1970. Temperature and rate dependent deformation of halite. *Am. J. Sci.* 269 (3):193–249.

Cyran K., Toboła T. Kamiński P., 2023. Experimental study on mechanically driven migration of fluids in rock salt. *Engineering Geology* 313, 106975.

Cyran K., Toboła T., Kamiński P. 2024a. Laboratory experiments on microscale deformation mechanisms of rock

salt. Solution Mining Research Institute Spring 2024 Conference Krakow, Poland, 22-23 April 2024.

Cyran K., Toboła T., Kamiński P. 2024b. Microfabrics impact on rock salt geomechanical diversity – an experimental investigation. *Engineering Geology* 336, 107566.

Handin J.W., Hager R.V. Jr., 1958. Experimental deformation of sedimentary rocks under confining pressure: tests at high temperature. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 42: 2892-2934.

Mendelson S., 1961. Birefringence due to dislocations in glide bands of rock salt single crystals. *Journal of Applied Physics* 32: 1999-2004. <https://doi.org/10.1063/1.1728279>

Picard D., Dimanov A., Raphanel J., 2012. Experimental investigation of structures and rheology on halite single-crystals: In-situ approach. *Geophysical Research Abstracts* 14, EGU 2012-2250.

Picard D., Dimanov A., Raphanel J., 2018. Plastic behavior of halite single-crystals at different temperatures and strain rates: New insights from in-situ experiments and full field measures. *Mater. Sci. Eng. A.* 732: 284-297. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.07.009>

Robertson E.C., Robie R.A., Books K.G., 1958. Physical properties of salt, anhydrite and gypsum: preliminary report.

Trace Elements Memorandum Report 1048. United States Department of the Interior Geological Survey.

Schleder Z., Urai J. L., 2005. Microstructural evolution of deformation-modified primary halite from the Middle Triassic Röt Formation at Hengelo, The Netherlands. *International Journal of Earth Sciences* 94: 941-955.

Schleder Z., Burliga S., Urai J. L., 2007. Dynamic and static recrystallization-related microstructures in halite samples from the Kłodawa salt wall (central Poland) as revealed by gamma-irradiation. *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen* 184 (1): 17-28.

Shlichta, P.J., 1968. Growth, deformation, and defect structure of salt crystals. *GSA, Special Papers* 88: 597-617.

Skrotzki W., Haasen P., 1981. Hardening mechanisms of ionic-crystals on (110) and (100) slip planes. *J. Phys.* 42: 3119–3148.

Zepek S., Stadnicka K., Toboła T., Natkaniec-Nowak L., 2014. Lattice deformation of blue halite from Zechstein evaporite basin: Kłodawa Salt Mine, Central Poland. *Mineralogy and Petrology* 108: 619-631.

Poduszki solne północno-zachodniej i centralnej Polski jako potencjalne poziomy izolacyjne złożowych wystąpień węglowodorów

Salt pillows of north-western and central Poland as the potential isolation horizons of economic hydrocarbons concentrations

Grzegorz CZAPOWSKI, Marta HODBOD, Leszek SKOWROŃSKI, Jarosław ZACHARSKI

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

STRESZCZENIE

Poduszki i pokłady solne stanowią doskonałe poziomy izolujące dla nagromadzeń węglowodorów w zbiornikowych skałach podścielających.

Lokalizacja w pobliżu i w obrębie struktur solnych (1 pokład i 20 poduszek solnych) przejawów obecności węglowodorów (100 otworów wiertniczych i 25 udokumentowanych złóż węglowodorów) w utworach podścielających kompleksy solne cechsztynu w NW i centralnej Polsce, wskazuje możliwość pełnienia przez niektóre z tych struktur roli izolacyjnej dla potencjalnych nagromadzeń węglowodorów. Te struktury to 8 poduszek solnych (Wysoka Kamieńska 2, Stargard Szczeciński-Maszewo, Szczecinek, Połczyn Zdrój 1, Czaplinek=Połczyn Zdrój 2, Człuchów, Szubin i Strzelce Krajeńskie-Toruń=Orzełek-Koronowo-Toporzyska) oraz pokład najstarszej soli kamiennej (Na1) w rejonie Darłowa.

Słowa kluczowe: poduszki solne, poziomy izolacyjne, nagromadzenia węglowodorów, NW i centralna Polska

ABSTRACT

Salt pillows and salt beds constitute excellent sealing horizons for hydrocarbon accumulations in underlying reservoir rocks. The spatial association of hydrocarbon shows with and within salt structures (1 salt bed and 20 salt pillows) – documented by 100 boreholes and 25 recognized hydrocarbon deposits – in strata underlying the Zechstein salt complexes of north-western and central Poland indicates that some of these structures may act as effective seals for potential hydrocarbon accumulations. These structures include eight salt pillows (Wysoka Kamieńska 2, Stargard Szczeciński-Maszewo, Szczecinek, Połczyn-Zdrój 1, Czaplinek-Połczyn-Zdrój 2, Człuchów, Szubin, and Strzelce Krajeńskie-Toruń = Orzełek-Koronowo-Toporzyska), as well as the Oldest Halite bed (Na1) in the Darłowo area.

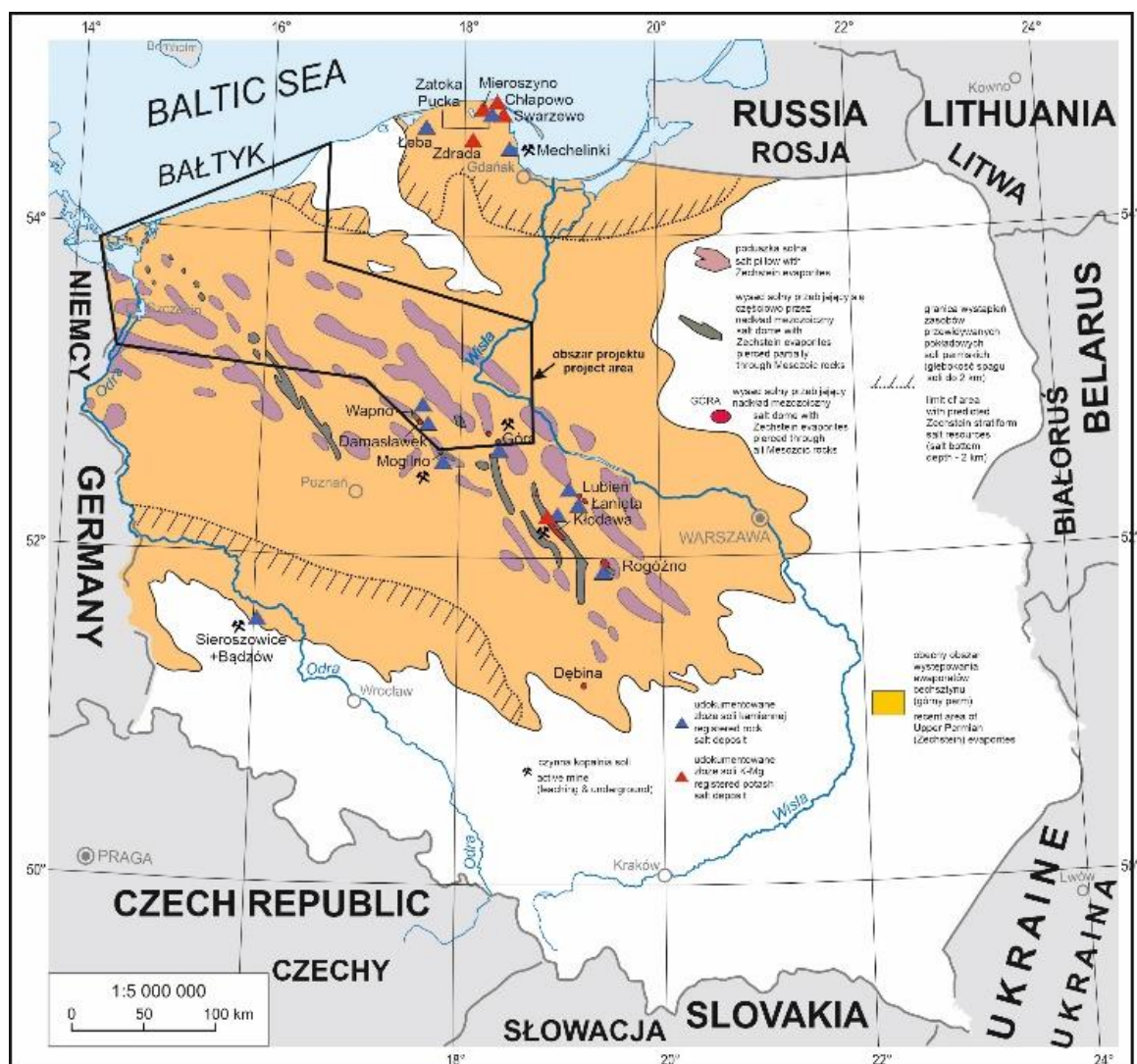
Keywords: salt pillows, sealing horizons, hydrocarbon accumulations, north-western and central Poland

WSTĘP

Utwory solne w formie pokładów i poduszek mogą stanowić poziomy izolacyjne dla złóż węglowodorów. W latach 2023-2025 w ramach projektu realizowanego przez Państwową Służbę Geologiczną (Zacharski i in., 2025) przedstawiono m. in. ocenę możliwości pełnienia przez poduszki solne roli takich poziomów dla potencjalnych złożowych nagromadzeń węglowodorów na terenie Polski północno-zachodniej i centralnej. Na obszarze objętym projektem (NW i centralna

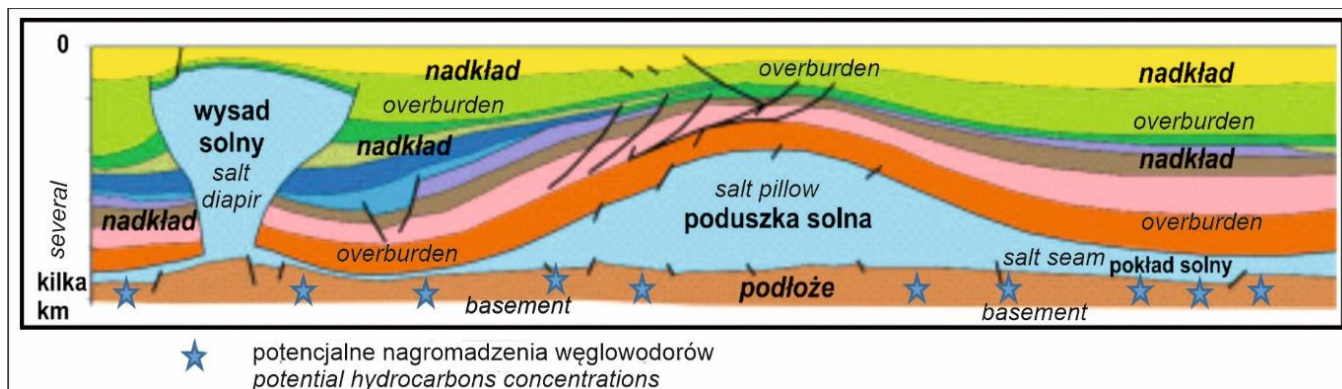
1. INTRODUCTION

Salt formations occurring as beds and pillows may act as sealing horizons for hydrocarbon accumulations. In the years 2023–2025, as part of a project carried out by the Polish Geological Survey (Zacharski et al., 2025), an assessment was presented of the potential for salt pillows to function as such sealing horizons for prospective hydrocarbon accumulations in north-western and central Poland. Within the area covered by the project (north-western and central Poland), a total of 19 salt domes, 20 salt pillows, and one salt bed have been identified to date (Fig. 1).



Ryc. 1. Obszar objęty projektem na tle występowania utworów ewaporatowych cechsztynu oraz złóż i struktur solnych w Polsce (wg Czapowski i in., 2023, zmienione)

Fig. 1. Project area with recent extent of the Upper Permian (Zechstein) evaporites, salt structures and registered salt deposits in Poland (after Czapowski et al., 2023, modified)



Ryc. 2. Model izolacji wystąpień węglowodorów przez utwory solne (wg Majer i in., 2023, zmienione)

Fig. 2. Isolation of hydrocarbons concentrations by salt deposits(after Majer et al., 2023, modified)

Polska) zlokalizowano dotychczas 19 wysadów solnych i 20 poduszek solnych oraz jeden pokład solny (Ryc. 1).

Pokłady i poduszki solne (dzięki plastyczności soli) są doskonałymi szczelnymi poziomami izolującymi dla skał zbiornikowych, zawierających ciekłe i gazowe węglowodory (Ryc. 2). Zapobiegają one przenikaniu/ucieczce węglowodórów w porowate bądź spękane utwory nadległe, skutecznie stabilizując zasoby złóż.

Potwierdzeniem potencjału izolacyjnego utworów solnych jest fakt budowania kawernowych magazynów na węglowodory oraz kawernowych składowisk odpadów w masywach soli kamiennych np. Chromik, 2015; Gaska i in., 2012; Hermann, Knipping, 1993; Kaliski i in., 2013; Kukiałka, 2015; Lankof i in., 2022; Ślizowski, Urbańczyk, 2011).

STRUKTURY SOLNE A PRZEJAWY OBECNOŚCI WĘGLOWODORÓW

Na analizowanym obszarze występuje 19 wysadów solnych (Tab. 1) i 20 poduszek solnych (Tab. 2) oraz jeden pokład solny w rejonie Darłowa (Ryc. 3 i 4), reprezentujący najstarszą sól kamienną (Na1) cechsztynu.

Struktury solne: wysady i poduszki, nazwano wykorzystując wcześniejsze opracowania (np. Dadlez, 1998; Garlicki, Szybist, 1986; Krzywiec, 2002, 2009; Krzywiec, Stachowska, 2016; Marek, 1971, 1997) zaś w sytuacji braku wcześniejszych

Salt beds and salt pillows, owing to the plasticity of salt, constitute excellent impermeable sealing horizons for reservoir rocks containing liquid and gaseous hydrocarbons (Fig. 2). They prevent the migration or escape of hydrocarbons into overlying porous or fractured formations, thereby effectively stabilizing hydrocarbon resources within the deposits.

Further confirmation of the sealing potential of salt formations is provided by their widespread use for the construction of cavern storage facilities for hydrocarbons as well as cavern repositories for waste disposal within rock salt massifs (e.g., Chromik, 2015; Gaska et al., 2012; Hermann and Knipping, 1993; Kaliski et al., 2013; Kukiałka, 2015; Lankof et al., 2022; Ślizowski and Urbańczyk, 2011).

2. SALT STRUCTURES AND INDICATIONS OF HYDROCARBON OCCURRENCE

Within the analyzed area, 19 salt domes (Table 1) and 20 salt pillows (Table 2) have been identified, as well as one salt bed in the Darłowo area (Figs. 3 and 4), representing the Zechstein Oldest Halite unit (Na1).

Salt structures, including salt domes and salt pillows, were named based on earlier studies (e.g. Dadlez, 1998; Garlicki, Szybist, 1986; Krzywiec, 2002, 2009; Krzywiec, Stachowska, 2016; Marek, 1971, 1997). Where no previously established

Tabela 1. Zestawienie wysadów solnych występujących na obszarze objętym projektem
Table 1. List of salt diapirs in the project area

Numer <i>Number</i>	Nazwa wysadu solnego <i>Salt diapir name</i>	Stopień przebicia się wysadu przez nadkład mezozoiczny <i>Diapir piercing through Mesozoic cover</i>
1	Międzyzdroje / Przytór	nie przebija się / <i>no</i>
2	Wolin 1	nie przebija się / <i>no</i>
3	Wolin–Wicko–Wapnica	nie przebija się / <i>no</i>
4	Wolin 2	nie przebija się / <i>no</i>
5	Kamień Pomorski 1	nie przebija się / <i>no</i>
6	Kamień Pomorski 2	nie przebija się / <i>no</i>
7	Wysoka Kamieńska 1	nie przebija się / <i>no</i>
8	Goleniów 1	nie przebija się / <i>no</i>
9	Goleniów 2	nie przebija się / <i>no</i>
10	Nowogard	nie przebija się / <i>no</i>
11	Grzęzno	nie przebija się / <i>no</i>
12	Oświno	nie przebija się / <i>no</i>
13	Drawno	nie przebija się / <i>no</i>
15	Wapno	przebija się / <i>yes</i>
16	+Damasławek	przebija się / <i>yes</i>
18	Bracin-Zalesie (Barcin)	nie przebija się / <i>no</i>
19	Inowrocław	przebija się / <i>yes</i>

Tabela 2. Zestawienie poduszek solnych występujących na obszarze objętym projektem**Table 2.** List of salt pillows in the project area

Numer <i>Number</i>	Nazwa poduszki solnej <i>Salt pillow name</i>
1	Wysoka Kamińska 2
2	Chociwel
3	Stargard Szczeciński-Maszewo
4	Szczecin
5	Trzebież
6	Gryfino-Choszczno
7	Widuchowa-Swobodnica
8	Suliszewo-Radęcin
9	Ińsko-Rzecz
10	Łobez
11	Połczyn Zdrój 1
12	Czaplinek = Połczyn Zdrój 2
130	Szczecinek
14	Człuchów
15	Złotów = Jastrowie
16	Trzcianka
17	Piła 2
18	Szubin
19	Strzelno Krajeńskie-Toruń = Orzełek-Koronowo-Toporzyska
20	Inowrocław

nazw wprowadzono nowe, przyjmując nazwy ważniejszych miejscowości położonych na terenie zajęтым przez struktury. Subiektywizm wyboru tych miejsc powoduje - w przypadku niektórych poduszek solnych - wprowadzenie w niniejszej pracy nazw podwójnych dla tego samego obiektu np. poduszka solna Złotów określana jest przez jednego ze współautorów opracowania (Zacharski i in., 2025) jako poduszka solna Jastrowie (Tab. 2). W takich przypadkach podano obie nazwy własne łącząc je znakiem „=”.

Oznacza to że np. poduszka solna Strzelno Krajeńskie-Toruń jest przez innego autora opisywana pod nazwą poduszka solna Orzełek-Koronowo-Toporzyska. W przypadku wysadów solnych podano stopień ich przebiccia przez nadkład mezozoiczny (Tab. 1).

Sytuacja „dualizmu nazewnictwa” solnych struktur poduszkowych jest problemem i wymaga ujednolicenia terminologii i przyjęcia jednej nazwy własnej dla danego obiektu. Wiąże się to jednak z pełnym udokumentowaniem zasięgu i budowy wszystkich poduszek solnych w Polsce w świetle obecnych dostępnych danych geologicznych.

Wytypowano w bliskim otoczeniu i na terenie występowania poduszek i pokładów solnych otwory wiertnicze (dane z Centralnej Bazy Danych Geologicznych), w których – wg

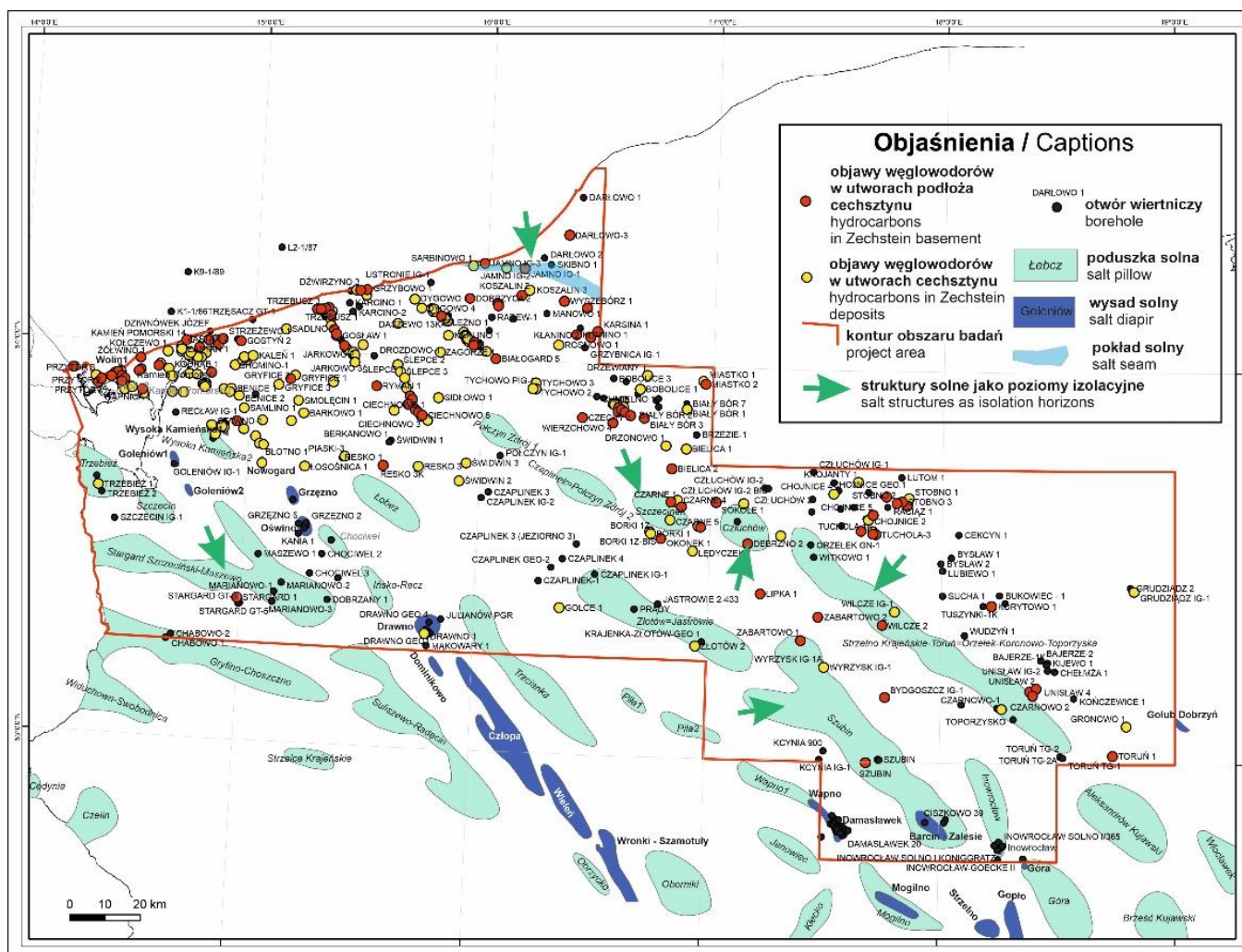
names existed, new ones were introduced, adopting the names of major localities situated within the area occupied by the structures. The inherently subjective nature of this selection has resulted – in the case of some salt pillows – in the use of double names for the same structure in the present study. For example, the Złotów salt pillow is referred to by one of the co-authors (Zacharski et al., 2025) as the Jastrowie salt pillow (Table 2). In such cases, both proper names are given and linked by the “=” symbol. Accordingly, the Strzelce Krajeńskie–Toruń salt pillow is described by another author under the name Orzełek–Koronowo–Toporzyska salt pillow. For salt domes, the degree to which they pierce the Mesozoic overburden is also indicated (Table 1).

The situation of “dual nomenclature” applied to salt pillow structures constitutes a problem and calls for the unification of terminology through the adoption of a single proper name for each individual structure. However, this requires comprehensive documentation of the extent and internal structure of all salt pillows in Poland, based on the currently available geological data.

Boreholes located within and in the immediate vicinity of salt pillows and salt beds were selected (based on data from the Central Geological Database). According to the information contained in the borehole log descriptions, manifestations of hydrocarbon presence were recorded at specific stratigraphic levels, including hydrocarbon odors, gas emanations, and oil accumulations.

Among the 395 deep boreholes drilled in the study area (Fig. 3), signs of hydrocarbon occurrence in the underlying Zechstein formations were observed in nearly 100 boreholes. These formations include the Red Sandstone (Pcs), Carboniferous (C), Devonian (D), and the Zechstein units themselves (limestones, anhydrites, and salts) in several dozen boreholes. These boreholes are compiled in a table (Table 3) and assigned to the corresponding salt structures.

Analyzing the co-occurrence of salt pillows and boreholes with signs of hydrocarbons, it was found that, among the 20 salt pillows discussed and located wholly or partially within the project area, such signs have so far been observed in the immediate vicinity of or within 9 salt pillows (Table 3). Exhibiting hydrocarbon indications in the Mesozoic overburden – for example, the Chociwel salt pillow (Table 3) – the potential isolation function for hydrocarbon-bearing Zechstein formations can be assigned to five salt pillows: Stargard Szczeciński–Maszewo, Szczecinek, Człuchów, Szubin, and Strzelno Krajeńskie-Toruń = Orzełek-Koronowo-Toporzyska. For hydrocarbon accumulations in the Devonian (D) formations, the Człuchów and Strzelno Krajeńskie-Toruń = Orzełek-Koronowo-Toporzyska pillows may serve as isolating levels, whereas for occurrences in the Red Sandstone (Pcs) formations, the isolating role can be attributed to the Stargard Szczeciński–Maszewo, Szu-



Ryc. 3. Rozmieszczenie struktur solnych i przejawów obecności węglowodorów w otworach cechsztynu i jego podłoża w profilach otworów
Fig. 3. Location of salt structures and boreholes with hydrocarbons notices within the Zechstein and the basement deposits

informacji zawartych w opisach profili otworów - odnotowano w określonych poziomach przejawy obecności węglowodorów takie jak zapach, emanacje gazowe, skupienia ropy.

Spśród 395 głębokich otworów wiertniczych (Ryc. 3) odwierconych na analizowanym obszarze w blisko 100 otworach stwierdzono objawy występowania węglowodorów w utworach podłoża cechsztynu reprezentujących: czerwony spągowiec (Pcs), karbon (C), dewon (D) oraz w utworach cechsztynu (wapienie, anhydryty i sole) w kilkudziesięciu otworach. Otwory te zestawiono w tabeli (Tab. 3) przyporządkowując je odpowiednim obiektom solnym.

Analizując współwystępowanie poduszek solnych i otworów z przejawami obecności węglowodorów stwierdzono że pośród 20 omówionych poduszek solnych, zlokalizowanych w całości lub częściowo na obszarze objętym projektem, stwierdzono te objawy jak dotąd w bliskim sąsiedztwie lub na obszarze zajęty przez 9 poduszek solnych (Tab. 3). Emitując przejawy obecności węglowodorów w nadkładzie mezozoicznym np. poduszka solna Chociwel (Tab. 3) funkcję potencjalnych poziomów izolujących dla węglowodoro-

bin, and Strzelno Krajeńskie-Toruń = Orzełek-Koronowo-Toporzyska salt pillows.

The previously mentioned salt pillows, as well as Wysoka Kamińska 2, Trzebież, and Złotów=Jastrowie, record occurrences of hydrocarbons in their vicinity and within the underlying Zechstein formations. These manifestations are observed, for example, in the anhydrite of the Werra cyclothem (A1 – a term introduced by J. Kłapciński [1966, 1971] for sulfate deposits of the PZ1 cyclothem not separated by evaporite layers), in the Lower (A1d) and Upper (A1g) Anhydrite, the Basal Anhydrite (A2), the Main Anhydrite (A3), as well as in Zechstein limestone carbonates (Ca1), Main Dolomite (Ca2), and Platy Dolomite (Ca3) (Tab. 3). The salt can act as an effective isolation layer when the salts forming the elevated part of the pillow (Fig. 2) belong to younger Zechstein cyclothem, e.g., the Younger Halite (Na3) of the PZ3 cyclothem or evaporite-clastic complexes of the PZ4 cyclothem. In such cases, the lower part of the Zechstein sedimentary succession – from PZ1 to PZ3 cyclothem, which may contain hydrocarbon accumulations in the afore-

Tabela 3. Zestawienie przejawów obecności węglowodorów w profilach otworów wiertniczych w obrębie i w najbliższym otoczeniu poduszek solnych na terenie objętym projektem. Objaśnienia głównych symboli: D - dewon, PZ – cechsztyń (symbole wydzieleni litostratigraficznych cechsztyńu wg Wagner, 1994), Pcs – czerwony spągowiec, T1 – trias dolny, J2 – jura środkowa, J3 – jura górna, K1 – kreda dolna

Table 3. List of hydrocarbons evidence in boreholes located within and nearby the salt pillows in the project area. Captions of main symbols: D – Devonian, PZ – Zechstein (symbols of Zechstein lithostratigraphic units after Wagner, 1994), Pcs – Rotliegendes, T1 – Lower Triassic, J2 – Middle Jurassic, J3 – Upper Jurassic, K1 – Lower Cretaceous

NUMER <i>Number</i>	NAZWA PODUSZKI SOLNEJ <i>Salt pillow name</i>	OTWÓR WIERTNICZY <i>Borehole name</i>	Wydzielenie stratygraficzne w otworze z objawami węglowodorów (symbol) <i>Hydrocarbons evidence in borehole (deposit age with symbols)</i>
1	Wysoka Kamińska 2	MORACZ IG 1	PZ (Ca2)
		STAWNO 1	PZ (Ca2)
2	Chociwel	CHOCIWEL 2	J2
3	Stargard Szczeciński-Maszewo	STARGARD 1	T1, Pcs
4	Trzebież	TRZEBIEŻ 1	PZ (A1g)
5	Szczecinek	CZARNE 1	PZ (Ca2)
		CZARNE 2	PZ (Ca2), Pcs
		CZARNE 3	PZ (Ca2), Pcs
		CZARNE 4	PZ (A3, Ca3, A2, A1g, A1d)
		CZARNE 5	PZ (Na2, A2, Ca2, A1g, A1d, Ca1)
		SZCZECINEK IG 1	PZ (Ca2)
		BORKI 1ZBis	PZ (A2, Ca2)
6	Czluchów	DEBRZNO 2	PZ (Ca2, A1), D
		OLSZANOWO 1	PZ (Ca2, A1g, Na1)
7	Złotów = Jastrowie	ZŁOTÓW 2	PZ (A1g, Na1, A1d, Ca1, T1m)
8	Szubin	SZUBIN IG 1	Pcs
		ZABARTOWO 1	Pcs
		WYRZYSK IG 1	PZ (Ca2, A2)
9	Strzelno Krajeńskie-Toruń = Orzełek-Koronowo-Toporzyska	WILCZE IG 1	PZ (Ca2)
		WILCZE 2	PZ (Ca3, A3, Na2, A2, Ca2, A1g), Pcs
		UNISŁAW 2	D
		UNISŁAW 4	PZ (A3, Ca3, A2, Ca2, A1g), Pcs, D
		UNISŁAW IG1	D
		CZARNOWO 1	K1
		CZARNOWO 2	K1, J3
		WAŁDOWO KRÓLEWSKIE 1	PZ (A1g)

nośnych utworów podłoża cechsztyńu może pełnić 5 poduszek solnych : Stargard Szczeciński–Maszewo, Szczecinek, Czluchów, Szubin i Strzelno Krajeńskie-Toruń=Orzełek-Koronowo-Toporzyska, Dla nagromadzeń węglowodorów w utworach dewonu (D) izolację mogą stanowić poduszki solne Czluchów i Strzelno Krajeńskie-Toruń=Orzełek-Koronowo-Toporzyska, zaś dla wystąpień w osadach czerwonego spągowca (Pcs) – poduszki solne Stargard Szczeciński–Maszewo, Szubin i Strzelno Krajeńskie-Toruń=Orzełek-Koronowo-Toporzyska.

Wymienione wcześniej oraz takie poduszki solne jak: Wysoka Kamińska 2, Trzebież, Złotów=Jastrowie rejestrują

mentioned lithostratigraphic units – remains undisturbed and forms the base of the pillow. Similar occurrences are sometimes observed in sulfate and carbonate formations within salt diapirs, e.g., in the Kłodawa diapir (Burliga, 2010; Misiek, 1997).

In summary, the five previously mentioned salt pillows have the greatest potential to act as isolation horizons for possible hydrocarbon accumulations, both within the underlying formations and within the Zechstein sequence itself.

The Oldest Halite layer (Na1), occurring in the Darłowo area at the northernmost edge of the project region, may serve as an effective isolation horizon for potential hydrocarbon ac-

w swoim sąsiedztwie i obrębie przejawy obecności węglowodorów w utworach cechsztynu jak np. w siarczanach anhydrytu Werry (A1- termin wprowadzony przez J. Kłapińskiego [1966,1971] dla utworów siarczanowych cyklotemu PZ1 nierozdzielonych osadami solnymi), anhydrytu dolnego (A1d) i górnego (A1g), anhydrytu podstawowego (A2) i głównego (A3) bądź węglanach wapienia cechsztyńskiego (Ca1), dolomitu głównego (Ca2) i płytowego (Ca3) (Tab. 3). Izolująca

cumulations in Devonian formations within the Permian basement (Fig. 3).

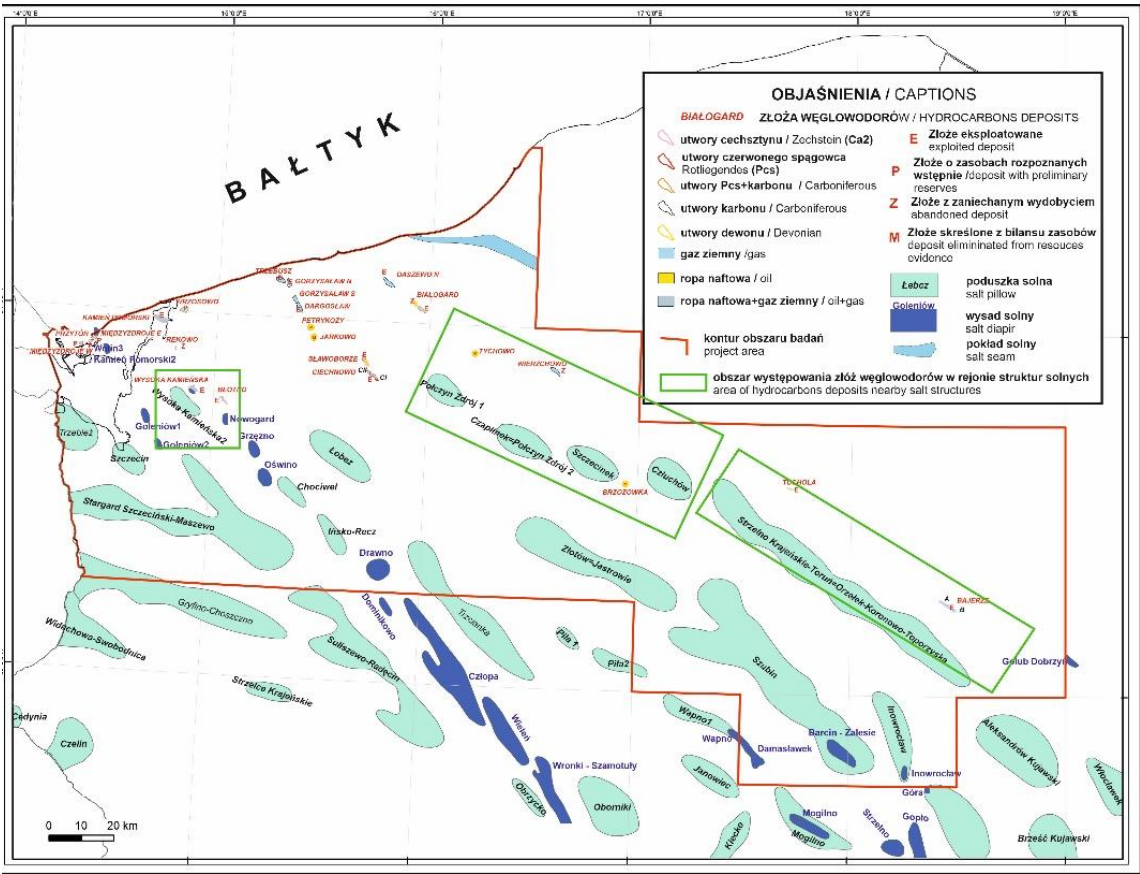
This analysis excludes documented hydrocarbon occurrences in Mesozoic formations – Triassic, Jurassic, and Cretaceous – as they constitute the overburden above the salt pillows.

Within the study area, 25 hydrocarbon deposits have been documented to date: 11 natural gas deposits, 9 oil deposits,

Tabela 4. Zestawienie udokumentowanych złóż węglowodorów na obszarze objętym projektem

Table 4. List of registered hydrocarbons deposits in the project area

RODZAJ WĘGLOWODORÓW <i>Hydrocarbon type</i>	gaz ziemny/ <i>gas</i>	13
	ropa naftowa / <i>oil</i>	9
	ropa naftowa+gaz ziemny / <i>oil+gas</i>	1
WIEK SKAŁ ZBIORNIKOWYCH <i>Reservoir rock age</i>	cechsztyń / <i>Zechstein (Ca2)</i>	13
	czerwony spągowiec <i>Rotliegendes (Psc)</i>	4
	czerwony spągowiec+karbon <i>Rotliegendes+Carboniferous</i>	2
	karbon / <i>Carboniferous</i>	5
	Dewon / <i>Devonian</i>	1
STAN ZAGOSPODAROWANIA ZŁOŻA <i>Deposit management status</i>	eksploatowane / <i>exploited</i>	14
	zasoby określone wstępnie / <i>preliminary reserves</i>	3
	eksploatacja zaniechana / <i>abandoned</i>	4
	skreślone z bilansu zasobów / <i>eliminated from reserves evidence</i>	4



Ryc. 4. Rozmieszczenie struktur solnych i udokumentowanych złóż węglowodorów

Fig. 4. Distribution of salt structures and registered hydrocarbons deposits

rola soli jest wówczas możliwa gdy sole budujące uwypuklona część poduszki (Ryc. 2) reprezentują młodsze cyklotemy cechsztynu np. młodsza sól kamienna (Na3) cyklotemu PZ3 czy kompleksy ewaporatowo-klastyczne cyklotemu PZ4. Wówczas niższa część sukcesji osadowej cechsztynu - cyklotemy PZ1 do PZ3, mogące zawierać nagromadzenia węglowodorów we wspomnianych wcześniej wydzieleniach litostratigraficznych, pozostaje niezaburzona i stanowi podstawę poduszki. Przejawy takie są obserwowane niekiedy w utworach siarczanowych i węglanowych w obrębie wysadów solnych np. w wysadzie kłodawskim (np. Burliga, 2010; Misiek, 1997).

Reasumując, największy potencjał jako poziomy izolujące dla możliwych złożowych wystąpień węglowodorów zarówno w utworach podłoża i w samym cechsztynie ma pięć wymienionych wcześniej poduszek solnych.

Pokład najstarszej soli kamiennej (Na1), występujący w rejonie Darłowa w skrajnej północnej części obszaru projektu, może stanowić dobry poziom izolacyjny dla potencjalnych złożowych nagromadzeń węglowodorów w utworach dewonu w podłożu permu (Ryc. 3).

W analizie pominięto odnotowane wystąpienia węglowodorów w utworach mezozoiku: triasu, jury i kredy gdyż stanowią one nadkład poduszek solnych.

Na omawianym obszarze udokumentowano dotychczas 25 złóż węglowodorów: 11 złóż gazu ziemnego, 9 złóż ropy naftowej i jedno złożo ropy+gazu (Ryc. 4). Eksploatowanych jest obecnie 11 złóż gazu i 4 złoża ropy naftowej, skreślono z bilansu zasobów 4 złoża zaś w 3 złożach zaniechano eksploatacji. W przypadku 3 złóż gazu zasoby zostały określone wstępnie (Tab. 4).

W złożach dominują (13 złóż) skały zbiornikowe cechsztynu (3 złoża gazu, 9 złóż ropy naftowej i 1 złożo ropa+gaz). Utwory zbiornikowe czerwonego spągowca tworzą 5 złóż gazowych, skały karbonu - 6 złóż gazowych i dewonu - 1 złożo gazowe.

Bliskie położenie niektórych złóż w pobliżu poduszek solnych (Ryc. 4) pozwala wskazać 3 obszary występowania poduszek, które mogą pełnić rolę potencjalnych poziomów izolujących:

- poduszka solana Wysoka Kamieńska 2
- zespół 3 poduszek solnych: Połczyn Zdrój 1, Czaplinek=Połczyn Zdrój 2 i Człuchów
- poduszka solna Strzelce Krajeńskie-Toruń=Orzełek-Koronowo-Toporzyska

PODSUMOWANIE

Poduszki i pokłady solne stanowią doskonałe poziomy izolujące dla nagromadzeń węglowodorów w zbiornikowych skałach podścielających.

Analiza przejawów obecności węglowodorów (otwory wiertnicze i udokumentowane złoża węglowodorów) w utwo-

and one combined oil and gas deposit (Fig. 4). Currently, 11 gas deposits and 4 oil deposits are in production; 4 deposits have been removed from the resource inventory, and production was discontinued in 3 deposits. For 3 gas deposits, resources have been assessed provisionally (Tab. 4).

Among the deposits, Zechstein reservoir rocks dominate (13 deposits: 3 gas, 9 oil, and 1 combined oil and gas). Reservoir formation of the Rotliegendes form 5 gas deposits, Carboniferous rocks form 6 gas deposits, and Devonian rocks form 1 gas deposit.

The close proximity of some hydrocarbon deposits to salt pillows (Fig. 4) allows the identification of three salt pillow areas that may serve as potential isolation horizons:

- Wysoka Kamieńska 2 salt pillow
- A cluster of three salt pillows: Połczyn Zdrój 1, Czaplinek = Połczyn Zdrój 2, and Człuchów
- Strzelce Krajeńskie-Toruń = Orzełek-Koronowo-Toporzyska salt pillow

3. SUMMARY

Salt pillows and beds represent excellent isolation horizons for hydrocarbon accumulations in underlying reservoir rocks.

The analysis of hydrocarbon indications (boreholes and documented hydrocarbon deposits) in the strata underlying the Zechstein salt series, as well as within the Zechstein itself in north-western and central Poland, observed in the vicinity of and within salt structures (beds and pillows), indicates that some of these structures may serve as isolation horizons for potential hydrocarbon accumulations.

Such structures include:

- a) Eight salt pillows: Wysoka Kamieńska 2, Stargard Szczeciński-Maszewo, Szczecinek, Połczyn Zdrój 1, Czaplinek = Połczyn Zdrój 2, Człuchów, Szubin, and Strzelce Krajeńskie-Toruń = Orzełek-Koronowo-Toporzyska;
- b) The bed of the Oldest Halite (Na1) occurring in the Darłowo region.

Beneath these structures, hydrocarbons may accumulate in selected reservoir rock horizons in commercially significant amounts, making them promising targets for more detailed geological investigations (e.g., drilling, seismic surveys) in the search for new energy resources. To date, boreholes have mainly been drilled at the margins of salt pillows, which explains the lack of data on the hydrocarbon potential beneath the centers of the pillows and within their interiors.

rach podścielających serie solne cechsztynu oraz w samym cechszynie w NW i centralnej Polsce, stwierdzonych w pobliżu i obrębie struktur solnych (pokłady i poduszki solne), wskazuje możliwość pełnienia przez niektóre z tych struktur roli izolacyjnej dla potencjalnych nagromadzeń węglowodorów.

Do takich struktur można zaliczyć:

- a) 8 poduszek solnych: Wysoka Kamieńska 2, Stargard Szczeciński–Maszewo, Szczecinek, Połczyn Zdrój 1, Czaplinek=Połczyn Zdrój 2, Człuchów, Szubin i Strzelce Krajeńskie–Toruń=Orzelek–Koronowo–Toporzyska,
- b) pokład najstarszej soli kamiennej (Na1), występujący w rejonie Darłowa.

Poniżej tych struktur możliwe jest nagromadzenie się węglowodorów w wybranych poziomach skał zbiornikowych w ilościach złożowych dlatego mogą one stanowić obiekty przyszłego bardziej szczegółowego rozpoznania geologicznego (wiercenia, sejsmika) przy poszukiwaniu nowych złóż surowców energetycznych. Dotychczasowe odwierty prowadzono głównie na obrzeżu poduszek solnych stąd brak informacji o potencjale węglowodorowym, kryjącym się pod centrum poduszek i w ich obrębie.

LITERATURA/REFERENCES

- BURLIGA S., 2010. Czynniki warunkujące rozmieszczenie węglowodorów w wysadzie solnym Kłodawy. Abstrakty XV Międzynarodowego Sympozjum Solnego pt. Potencjał gospodarczy polskiego górnictwa solnego – stan obecny i perspektywy rozwoju. Świeradów Zdrój, 21-22 października 2010 r.: 73.
- CHROMIK M., 2015. Możliwości magazynowania energii elektrycznej w soli kamiennej w postaci wodoru w regionie nadbałtyckim. Przegląd Solny (Salt Review), 11: 44-50.
- CZAPOWSKI G., HODBOD M., SKOWROŃSKI L., SOBIEN K., 2023. Pokładowe wystąpienia soli potasowo-magnezowych w południowo-zachodniej Polsce – potencjał złożowy. Przegląd Geologiczny, 71(6): 321-331.
- DADLEZ R., (red.), 1998. Mapa tektoniczna kompleksu cechsztyńsko mezozoicznego na Niżu Polskim, skala 1:500 000. Warszawa.
- GARLICKI A., SZYBIST A., 1986. Salinarne osady polskiego cechsztynu z solami potasowo-magnezowymi. Gosp. Sur. Mineral., 2 (3-4): 389-404. PAN, Kraków.
- GĄSKA K., HOSZOWSKI A., GMIŃSKI Z., KUREK A., 2012. Monografia podziemnych magazynów gazu w Polsce. 1-304. Stow. Inżynierów i Techników Przemysłu naftowego i Gazowniczego, Oddział Warszawa II. Warszawa.
- HERRMANN A. G., KNIPPING B., 1993. Waste Disposal and Evaporites. Contributions to Long-term Safety. Lecture Notes in Earth Sciences, 45: 1-193. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg.
- KALISKI M., GROSS-GOŁACKA E., JANUSZ P., SZURLEJ A., 2013. Magazynowanie gazu ziemnego w strukturach solnych, stan obecny, perspektywy rozwoju. Przegląd Solny (Salt Review), 9: 7-19.
- KŁAPCIŃSKI J., 1966. Stratygrafia anhydrytów Werra w rejonie Lubina i Sieroszowic (monoklina przedsudecka). Rocznik PTG, 36 (3): 6578..
- KŁAPCIŃSKI J., 1971. Litologia, fauna, stratygrafia i paleogeografia permu monokliny przedsudeckiej. Geol. Sudetica, 5: 77-136. Warszawa.
- KUKIAŁKA P., 2015. Kawerny solne w prowincji Alberta, Zchodnia Kanada. Przegląd Solny (Salt Review), 11: 83-90. Kraków.
- KRZYWIEC P., 2002. Oświno structure (NW Mid-Polish Trough) - salt diapir or inversion-related compressional structure? Geological Quarterly, 46(3): 337-346.
- KRZYWIEC P., 2009. Geneza i ewolucja wybranych struktur solnych z obszaru Nizu Polskiego w świetle danych sejsmicznych. Prz. Geol., 57(9): 812-818. Warszawa.
- KRZYWIEC P., STACHOWSKA A., 2016. Late Cretaceous inversion of the NW segment of the Mid-Polish Trough – how marginal troughs were formed, and does it matter at all? Z. Dt. Ges. Geowiss. (German J. Geol.), 167(2/3): 107-119. Stuttgart.
- LANKOF L., NAGY S., POLAŃSKI K., URBAŃCZYK K., 2022. Potential for Underground Storage of Liquid Fuels in Bedded Rock Salt Formations in Poland. Energies, 15 (10): 1-23.
- MAJER E., SOKOŁOWSKA M., FRANKOWSKI Zb., ADAMUSZEK M., CZAPOWSKI G., FAJFER J., JAROSIŃSKI M., MAJER K., SZABŁOWSKA M., SAMEL I., WÓJCICKI A., MAZUREK S., ROSZKOWSKA-REMIN J., CYGLICKI M., KORZENIOWSKI W., ŁUKASIAK D., JAGODA E., 2023. Zasady dokumentowania warunków geologiczno-inżynierskich na potrzeby podziemnego bezzbiornikowego magazynowania i składowania (z wyłączeniem składowania odpadów promieniotwórczych). 1-433. Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa.
- MAREK S., 1971. Przegląd cechsztyńskich struktur solnych na Niżu Polski środkowej. Mat. z Kolokwium nt. Geologii salinarnej w regionie kujawskim, Inowrocław-Kłodawa, 10-12 listopada 1971, AGH: 9-18. Kraków.

- MAREK S., 1997. Tektonika kompleksu cechsztyńskiego-mezozoicznego. Ogólne wnioski o ewolucji tektonicznej, [w:] S. Marek, M. Pajchłowa (red.), *Epikontynentalny perm i mezozoik w Polsce*. Prace PIG, 153:1-452. Warszawa.
- MISIEK G., 1997. Stratygrafia i wykształcenie utworów cechsztynu w wysadzie solnym Kłodawy. Mat. konf. pt. Tektonika solna regionu kujawskiego, Uniejów 23-25.10.1997: 20-23. WIND, Wrocław.
- ŚLIZOWSKI J., URBAŃCZYK K., (red.), 2011. Możliwości magazynowania gazu ziemnego w polskich złożach soli kamiennej w zależności od warunków geologiczno-górnictwowych. 1-132. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków
- WAGNER R., 1994. Stratygrafia i rozwój basenu cechsztyńskiego na Niżu Polskim. Prace PIG, 146:1-71. Warszawa.
- ZACHARSKI J., BECKER A., BOLEK M., CZAPOWSKI G., FELDMAN-OLSZEWSKA A., FLOREK M., HADRO J., HODBOD M., JASIONOWSKI M., JURECZKA J., KIERSNOWSKI H., KOZŁOWSKA A., KUBERSKA M., LASEK-WOROSZKIEWICZ D., LASKOWICZ R., MICHNA M., MURAŃSKI A., NOWAK-KOSZLA E., PETECKI Z., PODHALAŃSKA T., SIMLAT K., SKOWROŃSKI L., SOBIEŃ K., SZYDŁO A., WAKSMUNDZKA M., WÓJCICKI A., 2025. Regionalna analiza wybranych struktur geologicznych w celu uzyskania synergii w poszukiwaniach złóż węglowodorów, wykorzystaniu energii geotermalnej, podziemnym magazynowaniu substancji i składowaniu CO₂ w górotworze (etap II). 450 ss., PIG-PIB Warszawa.

Kawerny jako podziemne magazyny wodoru – kluczowe zagadnienia

Caverns as underground hydrogen storage – key issues

Krzysztof POLAŃSKI

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu, Katedra Inżynierii Gazowniczej,
al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, e-mail: polanski@agh.edu.pl

STRESZCZENIE

Wykorzystanie Kawernowych Podziemnych Magazynów w złożach soli do magazynowania energii pod różną postacią jest znane i rozpatrywane od wielu lat. Jeżeli chodzi o wielkoskalowe krótko- i średnioterminowe magazynowanie energii to magazyny w kawernach solnych są oceniane jako efektywne i bezpieczne. Przy stale rosnącym udziale Odnawialnych Źródeł Energii (OZE) w bilansie energetycznym krajów UE poszukiwane są możliwości zmagazynowania dużych ilości energii elektrycznej pochodzącej z OZE. Przyczyną tego jest brak możliwości korelacji produkcji energii w OZE z aktualnym zapotrzebowaniem na energię w sieci. Jedną z koncepcji na magazynowanie nadwyżek energii elektrycznej pochodzącej z OZE jest jej zamiana na energię pod postacią wodoru - produkcja wodoru w elektrolizerach zasilanych nadwyżkami energii elektrycznej. Dzięki przechowywaniu w kawernach solnych, możliwe jest jej zmagazynowanie pod postacią wodoru zarówno w krótkich jak i dłuższych okresach czasowych. W najbliższych kilkudziesięciu latach magazyny wodoru mają szansę odegrać istotną rolę w transformacji energetycznej naszego kraju pomagając bilansować sieci elektroenergetyczne zasilane z Odnawialnych Źródeł Energii. Jednak należy zauważyć, że budowa kawernowego magazynu energii w postaci wodoru i późniejsza jego eksploatacja stanowi wyzwanie zarówno technologiczne jak i ekonomiczne. W artykule przeanalizowano i wskazano najistotniejsze aspekty konieczne do rozwiązania na etapie planowania koncepcyjnego związane z wykorzystaniem kawern solnych jako magazynów energii w postaci wodoru w Polsce.

Słowa kluczowe: kawerny solne, magazynowanie energii, magazynowanie wodoru, energia z OZE

ABSTRACT

The utilization of underground cavern storage in salt formations for energy in various forms has been recognized and studied for many years. Salt cavern storage is considered an effective and safe solution for large-scale short- and medium-term energy storage. With the steadily increasing share of Renewable Energy Sources (RES) in the energy mix of EU countries, there is a growing need to store substantial amounts of electricity generated from RES. This need arises from the inherent mismatch between energy production from RES and the immediate demand on the power grid.

One proposed solution for storing surplus electricity from RES is its conversion into hydrogen through electrolyzers powered by excess electricity. Salt caverns enable the storage of hydrogen over both short and extended periods. Over the coming decades, hydrogen storage is expected to play a key role in the energy transition of Poland, supporting the balancing of power grids predominantly supplied by renewable sources.

Nevertheless, the construction and operation of a hydrogen cavern storage facility present significant technological and economic challenges. This paper analyzes the critical aspects that must be addressed during the conceptual planning stage for the implementation of salt caverns as hydrogen energy storage in Poland.

Keywords: salt caverns, energy storage, hydrogen storage, RES energy

1. INTRODUCTION

The efforts of EU member states to achieve climate neutrality by increasing the share of Renewable Energy Sources (RES) in the national energy mix have led to a growing need

1. WPROWADZENIE

Dążenie państw członkowskich UE do osiągnięcia neutralności klimatycznej poprzez zwiększanie udziału Odnawialnych Źródeł Energii (OZE) w krajowym bilansie energetycznym powoduje, że coraz częściej szuka się sposobu bilansowania zapotrzebowania na energię w sieciach elektroenergetycznych. Spowodowane jest to stochastycznością pracy OZE przekładającą się na coraz większe nadwyżki energetyczne, których „sieć” nie jest w stanie skonsumować, jak również niedobory energii w okresach kiedy zapotrzebowanie gwałtownie wzrasta (Polański, 2024; Polański, 2025).

Dlatego w nowoczesnych, niskoemisyjnych systemach energetycznych coraz częściej spogląda się z nadzieją na różne sposoby krótko- i średniokresowego „zmagazynowania prądu”. O ile w przypadku krótkookresowego magazynowania energii doskonale sprawdzają się magazyny akumulatorowe, to ich wysokie nakłady inwestycyjne, stosunkowo niewielkie pojemności (rzędu kilkunastu/kilkudziesięciu MW) oraz dość szybka utrata pojemności magazynowej w czasie, powodują poszukiwanie alternatywnych możliwości magazynowania jeszcze większych ilości energii (rzędu kilkunastu/kilkudziesięciu GW) w krótko- i średniokresowych magazynach (kilkanaście godzin/kilkanaście dni) (Polański, 2025). Jednym z pomysłów na „zmagazynowanie prądu” jest konwersja jego nadwyżek w sieci elektroenergetycznej na energię skumulowaną w „zeroemisyjnym” nośniku energii (paliwie - np. wodorze), cel ten może zostać osiągnięty poprzez elektrolizę wody do wodoru i tlenu przy udziale energii elektrycznej. Następnie w momencie konieczności uzupełnienia zapotrzebowania na prąd w sieci, następuje z powrotem konwersja wodoru na energię elektryczną poprzez spalanie w turbinie lub poprzez produkcję energii w ogniwie paliwowym.

2. CEL PRZEGLĄDU

Artykuł ma na celu wskazanie najistotniejszych aspektów związanych z wykorzystaniem kawern solnych do magazynowania energii w postaci wodoru w Polsce. Ponieważ znajdujące się na obszarze dużej części naszego kraju złoża soli (pokładowe i wysadowe) stanowią duży potencjał do budowy kawernowych magazynów energii (Ryc. 1).

Zdaniem autora w najbliższych kilkunastu latach mają one szansę odgrywać istotną rolę w transformacji energetycznej naszego kraju bilansując sieci elektroenergetyczne zasilane z coraz większej ilości Odnawialnych Źródeł Energii. Jednak należy tutaj wyraźnie wskazać, że o ile sama budowa kawernowego magazynu energii w postaci wodoru nie powinna stanowić już większego wyzwania technologicznego, to jego późniejsza eksploatacja i komercyjne wykorzystanie może okazać się na dzień dzisiejszy sporym wyzwaniem. Dlatego starano się wskazać główne aspekty związane z kawernowymi magazynami wodoru, które stanowią najistot-

for balancing electricity demand within power grids. This is driven by the stochastic nature of RES generation, which results in increasing energy surpluses that the grid cannot fully absorb, as well as energy shortages during periods of rapidly rising demand (Polański, 2024; Polański, 2025).

Therefore, in modern low-emission energy systems, increasing attention is being given to various methods for short- and medium-term electricity storage. While battery storage performs well for short-term energy needs, its high investment costs, relatively limited capacities (on the order of several to a few dozen MW), and relatively rapid loss of storage capacity over time drive the search for alternative solutions capable of storing much larger amounts of energy (on the order of several to tens of GW) in short- and medium-term storage systems (ranging from several hours to several days) (Polański, 2025).

One proposed approach for “storing electricity” is the conversion of surplus power from the grid into energy stored in a zero-emission carrier, such as fuel – hydrogen, for example. This can be achieved through the electrolysis of water, producing hydrogen and oxygen using electricity. When additional power is required in the grid, the stored hydrogen can then be converted back into electricity either by combustion in a turbine or through a fuel cell.

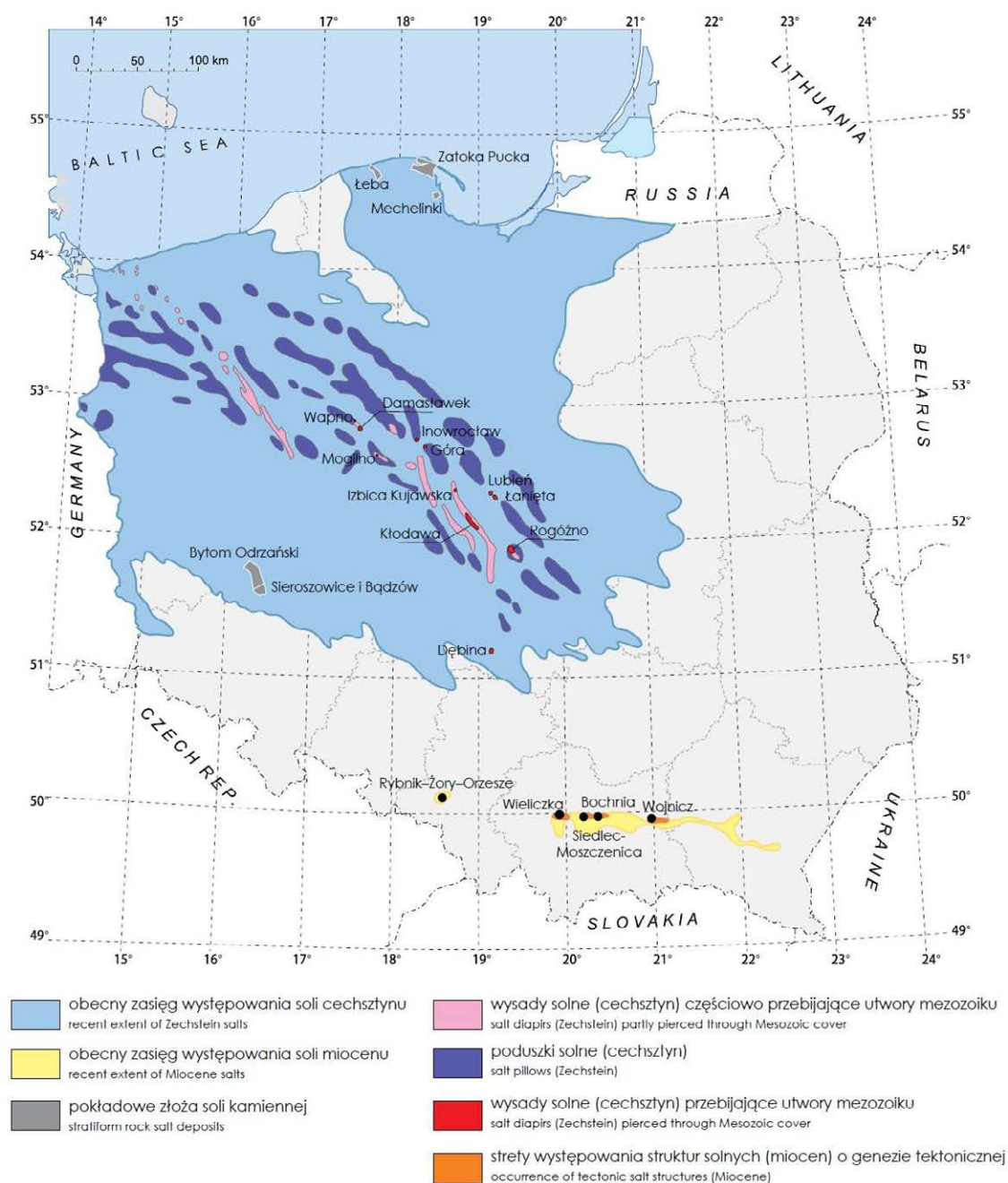
2. OBJECTIVE OF THE REVIEW

This article aims to highlight the most critical aspects related to the use of salt caverns for hydrogen energy storage in Poland. Large salt deposits (both bedded and diapiric), which are present across much of the country, represent a significant potential for the development of cavern-based energy storage systems (Fig. 1).

According to the author, over the coming decades, salt caverns have the potential to play a significant role in the energy transition of Poland by helping to balance power grids increasingly supplied by Renewable Energy Sources. However, it should be clearly noted that, while the construction of a cavern-based hydrogen storage facility may no longer pose a major technological challenge, its subsequent operation and commercial utilization may still represent a considerable challenge today. Therefore, this review aims to identify the main aspects of hydrogen cavern storage that constitute the most critical issues to be addressed during the conceptual planning stage of a hydrogen energy storage facility in a cavern.

3. POTENTIAL USES OF SALT CAVERNS FOR ENERGY STORAGE

The most widespread application of salt caverns worldwide is in Cavern Underground Gas Storage (CUGS), serving both seasonal and peak storage needs. Due to their abil-



Ryc. 1. Złoża soli kamiennej występujące na obszarze Polski (Czapowski i in., 2017)

Fig. 1. Rock salt deposits in Poland (Czapowski i in., 2017).



Ryc. 2. Możliwości wykorzystania kawern solnych do magazynowania energii (Na podstawie Polański, 2024).

Fig. 2. Possibilities of using salt caverns for energy storage (Based on: Polański, 2024).

niejsze zagadnienia konieczne do rozwiązania na etapie planowania koncepcyjnego magazynu energii w postaci wodoru w kawernie.

3. MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA KAWERNACH SOLNYCH DO MAGAZYNOWANIA ENERGII

Najbardziej rozpowszechnioną formą wykorzystania kawern solnych na świecie są Kawernowe Podziemne Magazyny Gazu (KPMG), pełniące rolę magazynów sezonowych jak i szczytowych. Ponieważ można je szybko napełniać i opróżniać z dużymi wydajnościami, kawerny solne postanowiono również wykorzystać do magazynowania energii sprężonego powietrza w instalacjach CAES (Compressed Air Energy Storage) (Crotogino, 2006). Jednakże technologia CAES nie znalazła szerokiego wykorzystania na świecie i obecnie istnieje tylko kilka instalacji tego typu (Dzierżanowski, 2011, Polański 2025). Również w przypadku wykorzystania kawern solnych do magazynowania wodoru, na świecie wybudowano dosłownie kilka instalacji (Moss Bluff, Clemens Dome, Spindletop (USA), Teesside (GB)), które opisano w kolejnym rozdziale (Ghorbani i in., 2023). Na Ryc. 2 przedstawiono schematycznie 3 główne możliwości wykorzystania kawern solnych do magazynowania energii.

4. MAGAZYNOWANIE WODORU W KAWERNACH SOLNYCH NA ŚWIECIE

Przeglądając historię eksploatacji czterech istniejących kawernowych magazynów służących do przechowywania wodoru, zauważyć można, że instalacje te służą głównie jako magazyny wodoru dla przemysłu chemicznego i petrochemicznego. Ich lokalizacje przedstawia Ryc. 3. Jeden z nich działa nieprzerwanie od 1972 roku w Teesside (UK), gdzie magazyn składa się z trzech kawern po ok. 70 000 m³ objętości geometrycznej każda (łącznie ok. 210 000 m³). Kawerny wykonano w złożu pokładowym na głębokości ok. 365 m p.p.t. Warto podkreślić, że magazyn ten jako jedyny z przywołanych czterech pracuje w warunkach izobarycznych przy ciśnieniu 45 bar. Ciśnienie utrzymywane jest za pomocą operowania solanką – tzw. kawerny mokre (Kruck et al., 2013).

Pozostałe trzy magazyny znajdują się w Teksasie (USA) i każdy z nich stanowi pojedyncza komora wyługowana w złożu wysadowym. Są to kawerny „oddychające”, czyli pracujące podobnie jak kawerny magazynowe na gaz ziemny. Magazyn w Clemens, uruchomiony w roku 1983, którego kawerna posadowiona na głębokości ok. 1000 m p.p.t. ma objętość geometryczną ok. 580 000 m³ pracuje w zakresie ciśnień pomiędzy 7 - 13,5 MPa. Magazyn w Moss Bluff, uruchomiony został w 2007 roku, a jego kawerna posadowiona jest na głębokości ok. 1200 m p.p.t. ma objętość ok. 566 000 m³ i pracuje w zakresie ciśnień pomiędzy 5,5 - 15,2 MPa (Kruck et al., 2013).

ity to be filled and emptied rapidly at high capacities, salt caverns have also been considered for storing energy in the form of compressed air in Compressed Air Energy Storage (CAES) systems (Crotogino, 2006). However, CAES technology has not found widespread adoption globally, and only a few such facilities currently exist (Dzierżanowski, 2011; Polański, 2025). Similarly, in the case of hydrogen storage in salt caverns, only a handful of installations have been built worldwide (e.g., Moss Bluff, Clemens Dome, Spindletop in the USA, and Teesside in the UK), which are described in the following chapter (Ghorbani et al., 2023). Figure 2 schematically presents the three main potential applications of salt caverns for energy storage.

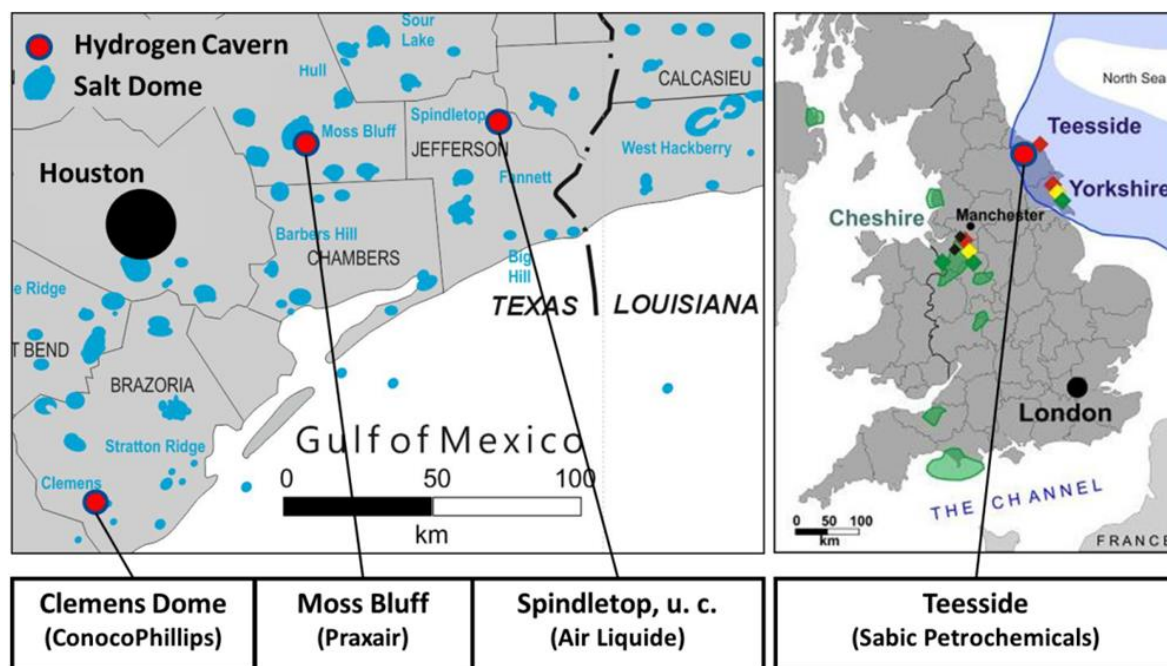
4. HYDROGEN STORAGE IN SALT CAVERNS WORLDWIDE

A review of the operational history of the four existing hydrogen cavern storage facilities shows that these installations are primarily used for supplying hydrogen to the chemical and petrochemical industries. Their locations are shown in Figure 3.

One of these facilities has been in continuous operation since 1972 in Teesside (UK), where the storage system consists of three caverns, each with an approximate geometric volume of 70,000 m³ (a total of about 210,000 m³). The caverns were constructed in a bedded salt formation at a depth of approximately 365 m below ground level. It is noteworthy that this facility is the only one among the four mentioned that operates under isobaric conditions at a pressure of 45 bar. The pressure is maintained by brine management, classifying these as “wet caverns” (Kruck et al., 2013).

The remaining three storage facilities are located in Texas (USA), each consisting of a single cavern leached in a diapiric salt formation. These are “breathing” caverns, operating similarly to natural gas storage caverns. The Clemens facility, commissioned in 1983, features a cavern located at a depth of approximately 1,000 m below ground level with a geometric volume of about 580,000 m³, operating at pressures ranging from 7 to 13.5 MPa. The Moss Bluff facility, commissioned in 2007, has a cavern situated at a depth of approximately 1,200 m with a volume of about 566,000 m³, operating at pressures between 5.5 and 15.2 MPa (Kruck et al., 2013).

The Spindletop facility is the newest, having been commissioned in 2014. Its cavern is located at a depth of approximately 1,340 m below ground level, with a volume exceeding 580,000 m³, and operates at pressures ranging from 6.8 to 20.2 MPa (Kruck et al., 2013). The parameters of the described storage facilities are summarized in Table 1.



Ryc. 3. Lokalizacje istniejących komór magazynowych na wodór (Na podstawie: Acht, Donadei, 2012).

Fig. 3. Locations of existing hydrogen storage caverns (Based on: Acht, Donadei, 2012).

Natomiast magazyn w Spindletop jest najmłodszy, bo został uruchomiony w 2014 roku, a jego kawerna posadowiona jest na głębokości ok. 1340 m p.p.t. i ma o objętość ponad 580 000 m³, pracuje przy ciśnieniach 6,8 – 20,2 MPa (Kruck i in., 2013). Parametry opisywanych magazynów zestawiono w tabeli 1.

5. POTENCJALNE LOKALIZACJE W POLSCE

Analizując występujące złoża soli w Polsce (Tarkowski R., Czapowski G., 2018; Czapowski G., Tarkowski R., 2018) (Ryc. 1), najkorzystniejsze warunki do budowy magazynów kawernowych występują w rejonie środkowopolskich wy-

5. POTENTIAL LOCATIONS IN POLAND

Analyzing the existing salt deposits in Poland (Tarkowski & Czapowski, 2018; Czapowski & Tarkowski, 2018) (Fig. 1), the most favorable conditions for the development of cavern storage facilities are found in the central Polish salt diapirs, as well as on the Łeba Uplift and in the Puck Bay region.

According to the author, when constructing the first hydrogen storage cavern (the first cavern-based hydrogen energy storage facility in Poland), priority should be given to locations near existing underground gas storage caverns, such as the Mogilno and Kosakowo CUGS facilities. This recommendation is primarily based on the well-established geo-

Tabela 1. Parametry istniejących na świecie podziemnych magazynów wodoru w kawernach solnych na podstawie projektu HyUnder (Na podstawie: Kruck i in., 2013).

Table 1. Parameters of existing underground hydrogen storage salt caverns in the world based on the HyUnder project (Based on: Kruck et al., 2013).

Lokalizacja	Geologia	Typ magazynu	Rok uruchomienia	Objętość geometryczna [tys. m ³]	Ciśnienie pracy [MPa]	Głębokość posadowienia
Clemens (USA)	Złoże wysadowe	Suchy (oddychający)	1983	580	7 - 13,5	1000
Moss Bluff (USA)	Złoże wysadowe	Suchy (oddychający)	2007	566	5,5 - 15,2	1200
Spindletop (USA)	Złoże wysadowe	Suchy (oddychający)	2014	>580	6,8 - 20,2	1340
Teesside (UK)	Złoże pokładowe	Mokry (stałe ciśnienie)	~1972	3 x 70	4,5	365

sadów solnych oraz na wyniesieniu Łeby i w rejonie Zatoki Puckiej.

Zdaniem autora przy budowie pierwszej kawerny do magazynowania wodoru (pierwszego w Polsce kawernowego magazynu energii w postaci wodoru) należy w pierwszej kolejności rozpatrywać lokalizacje przy istniejących już kawernowych magazynach gazu ziemnego tj. KPMG Mogilno i KPMG Kosakowo przede wszystkim ze względu na dobre rozpoznanie geologiczne oraz dostęp do niezbędnej infrastruktury (instalacja ługownicza, możliwość zrzutu solanki z procesu ługowania), jak również możliwość łatwego połączenia z OZE (dobre warunki wietrzne w północnej oraz centralnej Polsce) (Polański, 2024, Polański, 2025).

6. WYKORZYSTANIE MAGAZYNOWODORU W KAWERNIE SOLNEJ JAKO MAGAZYNOWODORU ENERGII

W dobie trwającej transformacji energetycznej, coraz częściej prowadzone są badania nad magazynowaniem wodoru jako nośnika energii, celem zbilansowania systemów energetycznych, w których duży udział stanowią OZE (Ghorbani i in., 2023; Evans, Shaw, 2021). Do tej pory opisywane wcześniej kawerny na wodór służyły jako magazyny dla przemysłu chemicznego i petrochemicznego, jednak potwierdza to tylko techniczną możliwość magazynowania wodoru w kawernach.

Według ogólnej koncepcji magazynu energii w postaci wodoru, wodór produkowany w elektrolizerze zasilanym z OZE (w czasie nadwyżek energetycznych), będzie magazynowany w kawernie. W momencie wzrostu popytu w sieci na energię elektryczną (dolina energetyczna) wodór wykorzystany zostanie do produkcji energii elektrycznej poprzez spalanie w turbinie wodorowej lub w ogniwach paliwowych

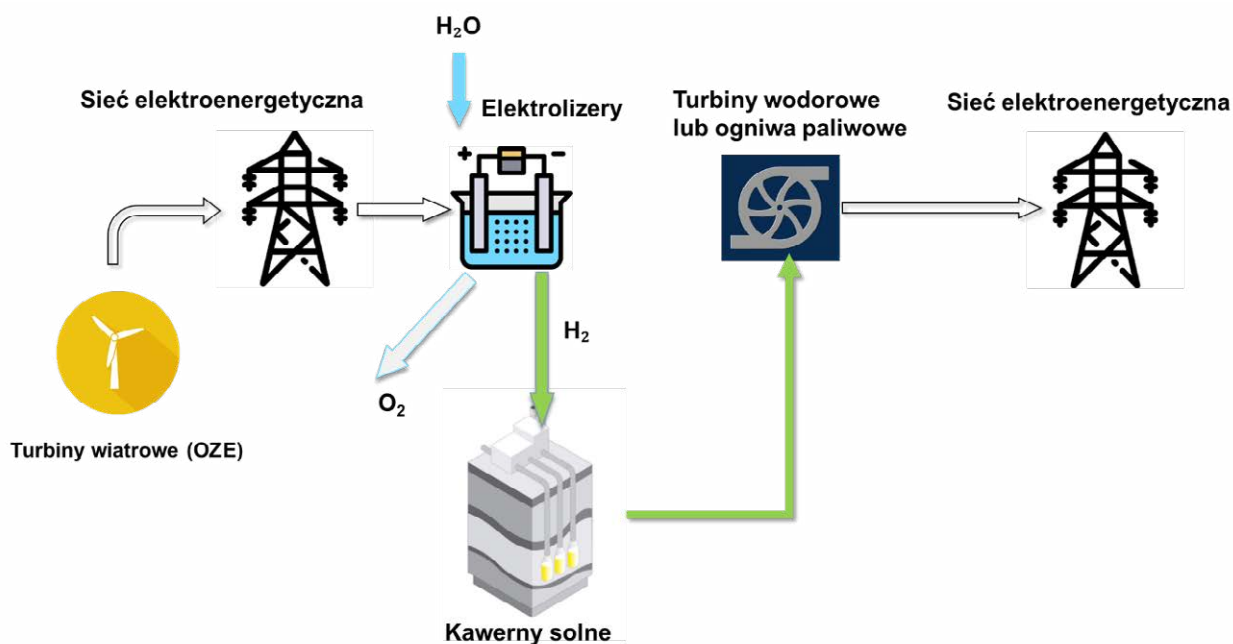
logical knowledge of these sites and the availability of necessary infrastructure (leaching facilities, brine disposal from the leaching process), as well as the possibility of convenient integration with renewable energy sources, given the favorable wind conditions in northern and central Poland (Polański, 2024; Polański, 2025).

6. USE OF A HYDROGEN CAVERNS AS AN ENERGY STORAGE FACILITY

In the era of ongoing energy transition, research on hydrogen storage as an energy carrier is increasingly being conducted to balance energy systems with a high share of renewable energy sources (Ghorbani et al., 2023; Evans & Shaw, 2021). Until now, the hydrogen caverns described earlier have primarily served the chemical and petrochemical industries; however, this only confirms the technical feasibility of storing hydrogen in caverns.

According to the general concept of a hydrogen-based energy storage system, hydrogen produced in an electrolyzer powered by renewable energy sources (during periods of energy surplus) would be stored in a cavern. When electricity demand in the grid rises (energy valley), the stored hydrogen would be used to generate electricity, either through combustion in a hydrogen turbine or in fuel cells (Fig. 4). An example of such a facility is the project implemented in Fusina, Italy, with a capacity of 12 MW (Gąsior & Kaleta, 2016; Polański, 2024).

However, the technical feasibility of the installation itself represents only part of the success in creating an energy storage system. A critical aspect of the commercial use of such a facility is the economic viability of the entire investment,



Ryc. 4. Koncepcja magazynowania wodoru w kawernach solnych (opracowanie własne).

Fig. 4. The concept of hydrogen storage in salt caverns (own study).

(Ryc. 4). Przykładem takiej instalacji może być projekt zrealizowany w Fusinie (Włochy) o mocy 12 MW (Gąsior, Kaleta, 2016; Polański, 2024).

Jednakże techniczna wykonalność samej instalacji stanowi tylko część sukcesu w postaci stworzenia magazynu energii. Istotnym aspektem związanym z komercyjnym wykorzystaniem takiego magazynu jest opłacalność ekonomiczna całej inwestycji co powiązane jest z odpowiednim dobraniem mocy instalacji oraz zaprojektowaniem scenariusza eksploatacji takiego magazynu.

Niestety ze względu na stochastyczność OZE nie jest to proste przedsięwzięcie i bez zastosowania zaawansowanych narzędzi do odpowiedniego prognozowania cykli pracy może okazać się trudnym do zrealizowania założonych celów przedsięwzięciem.

Kluczowymi z punktu widzenia projektowania magazynu okazują się m.in. aspekty związane z odpowiednim doborem elementów instalacji związanych przede wszystkim z:

- profilem pracy OZE (np. profil pracy turbin wiatrowych),
- gotowością elektrolizerów do wytwarzania wodoru,
- scenariusza pracy magazynu,
- dostępnością technologii wodorowej dla instalacji napowierzchniowej,
- sprawnością całego procesu,
- zaopatrzenie w wodę do elektrolizy.

Profil pracy OZE:

Jeśli założyć, że głównym odnawialnym źródłem energii elektrycznej do zasilania elektrolizerów będą turbiny wiatrowe pojawia się kwestia dostępności energii. Tzn. ile i w którym momencie, będziemy w stanie wykorzystać energii do produkcji wodoru w elektrolizerach? Zagadnienie to jest dość skomplikowane, bo tak naprawdę zależy od aktualnej sytuacji pogodowej (wietrzności) połączonej z zapotrzebowaniem na energię w sieci – czy w tym samym czasie kiedy mamy możliwość produkować energię elektryczną występują jej nadwyżki w sieci. Ponieważ dopiero wtedy tą nadmiarową energię można wykorzystać do produkcji wodoru w elektrolizerach. Aktualnie analizy wskazują, że w najbardziej optymistycznym wariantcie dla farm wiatrowych usytuowanych na morzu, będzie to maksymalnie 4000 h w skali roku (wg. AXPO za wysokie napięcie.pl). Jednak należy tu zaznaczyć, że nie jest to dostępność ciągła tylko łączna co oznacza, że przewiduje się przerwy w nadwyżkach np. 1-2 h kilka razy w ciągu doby.

Gotowość elektrolizerów do pracy

Obecnie najbardziej rozwinięte są technologie elektrolizerów AWE (elektroliza alkaiczna) oraz PEM (elektroliza z wymianą protonów). Przy czym warto zwrócić uwagę, że koszt elektrolizerów PEM jest prawie dwukrotnie większy niż elektrolizerów AWE. Jednak ma to przełożenie na gotowość do pracy. W przypadku zimnego elektrolizera PEM jest to kilka minut natomiast AWE kilkadziesiąt minut. W przypadku roz-

which is closely linked to the appropriate sizing of the installation and the design of an operational scenario for the storage system.

Unfortunately, due to the stochastic nature of renewable energy sources, this is not a straightforward task. Without the use of advanced tools for accurate forecasting of operational cycles, achieving the planned objectives of the project may prove challenging.

From the perspective of designing a hydrogen storage facility, key aspects include the appropriate selection of installation components, primarily related to:

- the operational profile of renewable energy sources (e.g., the performance profile of wind turbines),
- the readiness of electrolyzers for hydrogen production,
- the operational scenario of the storage system,
- the availability of hydrogen technology for above-ground installations,
- the overall efficiency of the process,
- the supply of water for electrolysis.

Operational Profile of RES

If wind turbines are assumed to be the primary renewable energy source for powering electrolyzers, the issue of energy availability arises. Specifically, how much energy, and at what times, can be used for hydrogen production in electrolyzers? This question is complex, as it depends on the current weather conditions (wind patterns) combined with electricity demand in the grid – i.e., whether surplus electricity is available at the same time as it can be generated. Only under such conditions can excess electricity be utilized for hydrogen production in electrolyzers. Current analyses indicate that, in the most optimistic scenario for offshore wind farms, this would amount to a maximum of approximately 4,000 hours per year (according to AXPO, via wysokie-napiecie.pl). It should be noted, however, that this figure represents total availability rather than continuous operation, meaning that periods of surplus energy are expected to be intermittent, typically 1–2 hours several times per day.

Readiness of electrolyzers for operation

Currently, the most developed electrolyzer technologies are Alkaline Water Electrolysis (AWE) and Proton Exchange Membrane (PEM) electrolysis. It is important to note that the cost of PEM electrolyzers is almost twice that of AWE systems. However, this has a direct impact on operational readiness. For a cold PEM electrolyzer, start-up time is a few minutes, whereas for an AWE electrolyzer, it takes several tens of minutes. For a preheated electrolyzer, PEM systems can reach operational readiness in a few seconds, while AWE systems require several minutes (Godula-Jopek, 2015).

Operational Scenario of the Storage System

A fundamental question in managing the operational scenario of the storage system is determining when and how

grzanego elektrolizera PEM gotowość do pracy to kilka sekund, a w AWE kilkanaście minut (Godula-Jopek A., 2015).

Scenariusz pracy magazynu

Podstawowe pytanie przy zarządzaniu scenariuszem pracy magazynu to kiedy i ile energii możemy wykorzystać do produkcji wodoru w elektrolizerach (nadwyżki energetyczne). Następnie kiedy i ile energii potrzebujemy oddać do sieci (doliny energetyczne). Jak wspomniano wcześniej będzie to ok. 4000 h w skali roku, ale z naprzemiennymi nadwyżkami i dolinami energetycznymi w sieci (wg. AXPO za wysokie-napięcie.pl). Stąd pojawia się konieczność naprzemiennego doładowywania i opróżniania kawerny. Częściowym rozwiązaniem w tym wypadku mogłoby być wykorzystanie kilku kawern magazynowych, gdzie część byłaby zatłaczana, a część opróżniana.

Dostępność technologii wodorowej

Stale rozwijane technologie związane z wodorem powinny spowodować spadek cen produkcji urządzeń do produkcji wodoru jak i urządzeń do produkcji energii elektrycznej z wodoru. Obecnie w przypadku elektrolizery PEM i AWE koszt waha się w granicach 500-2500 USD/kW. W przypadku ogniw paliwowych: 1800 - 2200 USD/kW. Jednak odrębną kwestią jest to czy cena rzeczywiście spadnie tak jak to pokazują prognozy, ponieważ jednocześnie wzrośnie popyt na tego typu urządzenia. W przypadku turbiny na wodór o dużej mocy pojawia się jeszcze pytanie czy będzie ona dostępna tak jak obiecują producenci już w 2035 roku (Tekin i in., 2018).

Sprawność całego procesu magazynowania energii

Sprawność samego elektrolizera to ok. 50-80%, przy czym jeśli uwzględnimy konieczność zastosowania układu przygotowania wody do elektrolizy sprawność należy szacować na poziomie ok. 60% dla całego układu elektrolizy.

Sprawność turbiny (na podstawie sprawności turbin gazowych) - w układzie prostym jest to ok. 40%, do 60% układ z odzyskiem ciepła (Giampaolo A., 2006). Należy założyć, że dla wodoru będzie podobnie.

Jeśli do tego dodamy straty na sprężarkach (ładowanie kawerny)), układzie oczyszczania wodoru, itd. to ogólna sprawność całego procesu magazynowania wynosić będzie na poziomie ok. 30 - 35%. Jednak przy uwzględnieniu, że w przypadku pojawienia się nadwyżek w sieci elektroenergetycznej nie możemy ich w żaden sposób „przechować” na później stosowanie magazynowania energii w postaci wodoru w kawernach przy wykorzystaniu „darmowej” energii może dawać wymierne korzyści nawet przy stosunkowo niskiej sprawności całego procesu.

Zaopatrzenie w wodę do procesu elektrolizy

Dostarczenie odpowiednich ilości wody do procesu produkcji wodoru (elektroliza) stanowi duże wyzwanie ze względu na zapotrzebowanie. Jak podaje hydrogentechworld (<https://hydrogentechworld.com>) na 1 kg wyprodukowanego

much energy can be used for hydrogen production in electrolyzers (energy surpluses) and, conversely, when and how much energy needs to be returned to the grid (energy valleys). As mentioned earlier, this corresponds to approximately 4,000 hours per year, but with alternating periods of surplus and deficit in the grid (according to AXPO, via wysokie-napięcie.pl). This situation necessitates alternating charging and discharging of the cavern. A partial solution could involve the use of multiple storage caverns, with some being filled while others are emptied.

Availability of Hydrogen Technology

Ongoing developments in hydrogen technologies are expected to reduce the cost of both hydrogen production equipment and devices for generating electricity from hydrogen. Currently, the cost of PEM and AWE electrolyzers ranges from approximately 500 to 2,500 USD/kW, while fuel cells cost between 1,800 and 2,200 USD/kW. However, a separate issue is whether prices will actually decrease as projected, given that the demand for such devices is simultaneously expected to rise. In the case of high-capacity hydrogen turbines, there is also the question of whether they will be commercially available as promised by manufacturers by 2035 (Tekin et al., 2018).

Overall Efficiency of the Energy Storage Process

The efficiency of the electrolyzer itself ranges from approximately 50% to 80%. When accounting for the need to implement a water treatment system for electrolysis, the overall efficiency of the electrolysis unit is estimated at around 60%.

Turbine efficiency (based on gas turbine performance) in a simple system is approximately 40%, increasing up to 60% in a system with heat recovery (Giampaolo, 2006). It is reasonable to assume that similar values will apply for hydrogen turbines.

When additional losses are considered – such as those from compressors used for charging the cavern, hydrogen purification systems, and other auxiliary components – the overall efficiency of the entire energy storage process is estimated to be around 30–35%. However, considering that electricity surpluses in the grid cannot be stored for later use by any other means, hydrogen storage in caverns utilizing “free” surplus energy can provide tangible benefits even at a relatively low overall process efficiency.

Water Supply for the Electrolysis Process

Providing sufficient water for hydrogen production via electrolysis represents a significant challenge due to high demand. According to HydrogenTechWorld (<https://hydrogentechworld.com>), producing 1 kg of hydrogen requires 9 liters of “ultrapure” water, i.e., water treated to the appropriate purity level. This, in turn, necessitates supplying varying

wodoru potrzeba 9 litrów wody „ultraczystej” czyli doczyszczanej do odpowiedniego poziomu. To z kolei przekłada się na konieczność dostarczenia (w zależności od źródła) odpowiednich ilości wody do wyprodukowania wody ultraczystej. W przypadku wody:

- gruntowej jest to 1.4 l na 1 l wody ultraczystej,
- 1.5 l wody powierzchniowej/oczyszczonych ścieków na 1 l wody ultraczystej,
- a w przypadku wykorzystania wody morskiej jest to już 3.3 l na 1 l wody ultraczystej.

7. PODSUMOWANIE

Stochastyczność pracy OZE, a w efekcie coraz większe nadwyżki energetyczne w sieci w okresach małego zapotrzebowania na energię elektryczną u konsumentów oraz deficyty energii w okresach kiedy zapotrzebowanie gwałtownie wzrasta powodują konieczność poszukiwania sposobów krótko- i średniookresowego magazynowania energii. „Magazynowanie prądu” poprzez jego zamianę na energię w postaci wodoru, którą można następnie „odzyskać” poprzez konwersję wodoru na energię elektryczną jest jednym ze sposobów na zagospodarowanie nadwyżek energii elektrycznej w sieci. Jednak o ile budowa kawerny magazynowej dla wodoru nie stanowi większego wyzwania technologicznego – na świecie istnieją od kilkudziesięciu lat takie magazyny, to jego późniejsza eksploatacja i komercyjne wykorzystanie okazuje się być sporym wyzwaniem. Kluczowe zagadnienia związane z eksploatacją takich magazynów to profil pracy OZE, gotowością elektrolizerów do produkcji wodoru, scenariusz pracy magazynu, dostępność technologii wodorowej dla instalacji napowierzchniowej, sprawnością całego procesu.

W przypadku eksploatacji magazynu energii w postaci wodoru nie bez znaczenia jest również zaopatrzenie całej inwestycji w ogromne ilości wody potrzebnej do produkcji wodoru w procesie elektrolizy. Zapewnienie odpowiedniego jej wolumenu, który następnie musi być doczyszczony do parametrów wymaganych przez elektrolizery stanowi również istotne wyzwanie technologiczne.

Dlatego odpowiednie zaplanowanie i dostosowanie parametrów całej instalacji do aktualnych i prognozowanych potrzeb lokalnego rynku energetycznego, z uwzględnieniem możliwości wykorzystania nadwyżek z OZE stanowi podstawę sukcesu komercyjnego wprowadzenia tego typu magazynów. Niestety dopasowanie możliwości produkcyjnych instalacji z aktualnym dostępem do nadwyżek z OZE, z jednoczesnym uwzględnieniem zapotrzebowania na energię elektryczną w sieci stanowi największe wyzwanie technologiczne.

amounts of source water to produce the required volume of ultrapure water, depending on its origin:

- Groundwater: 1.4 liters per 1 liter of ultrapure water,
- Surface water or treated wastewater: 1.5 liters per 1 liter of ultrapure water,
- Seawater: 3.3 liters per 1 liter of ultrapure water.

7. SUMMARY

The stochastic nature of renewable energy sources, resulting in increasing energy surpluses during periods of low electricity demand and energy deficits when demand rises sharply, necessitates the search for short- and medium-term energy storage solutions. One approach is “storing electricity” by converting it into hydrogen, which can later be recovered through the conversion of hydrogen back into electricity. While the construction of a hydrogen storage cavern does not pose a major technological challenge – such facilities have existed worldwide for several decades – their subsequent operation and commercial utilization present significant challenges. Key issues in the operation of such storage systems include the operational profile of renewable energy sources, the readiness of electrolyzers for hydrogen production, the operational scenario of the storage system, the availability of hydrogen technology for above-ground installations, and the overall efficiency of the process.

In the operation of a hydrogen-based energy storage system, the supply of large volumes of water required for hydrogen production via electrolysis is also a critical factor. Ensuring an adequate water volume, which must then be purified to meet the specifications required by the electrolyzers, represents a significant technological challenge.

Therefore, careful planning and adjustment of the entire installation's parameters to the current and projected needs of the local energy market, while taking advantage of potential surpluses from renewable energy sources, is essential for the commercial success of such storage systems. Unfortunately, aligning the production capacity of the installation with the availability of renewable energy surpluses, while simultaneously accounting for electricity demand in the grid, remains the greatest technological challenge.

LITERATURA/REFERENCES

- ACHT A., DONADEI S., 2012. Hydrogen storage in salt caverns – state of the art. *New developments and R&D projects. Solution Mining Research Institute Fall 2012 Technical Conference Bremen, Germany, 1-2 October 2012.*
- CROTOGINO F., 2006. Compressed Air Storage. *First International Renewable Energy Storage (IRES I) Conference, Gelsenkirchen. Oktober 2006.*
- CZAPOWSKI G., ALEKSANDROWSKI P., JAROSIŃSKI M., 2017. Struktury solne. [W:] Nawrocki J., Becker A. (red.) *Atlas geologiczny Polski. Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa.*
- CZAPOWSKI G., TARKOWSKI R., 2018. Uwarunkowania geologiczne wybranych wysadów solnych w polsce i ich przydatność do budowy kawern do magazynowania wodoru. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego* 472: 53–82. DOI: 10.5604/01.3001.0012.6905
- DZIERŻANOWSKI Ł., 2011. Elektrownie CAES. *Energia Elektryczna* (nr 2-3/2011).
- EVANS J., SHAW T., 2021. Storage of Hydrogen in Solution Mined Salt Caverns for Long Duration Energy Storage. *SMRI Spring 2021 Virtual Technical Conference. Solution Mining Research Institute; 2021. p. 1–20.*
- GHORBANI B., ZENDEHBOUDI S., SAADY NMC., DUSSEAU MB., 2023. Hydrogen storage in North America: Status, prospects, and challenges. *J Environ Chem Eng.* 11(3), 109957.
- GĄSIOR P., KALETA J., 2016. Wodór jako paliwo w zastosowaniach cywilnych i militarnych - hydrogen as a fuel in civil and military applications. *Problemy Techniki Uzbrojenia; Volume 138 No 2/2016, pp. 101 – 117.*
- GIAMPAOLO A., 2006. Gas Turbine Handbook: Principles and Practices, (3-rd ed.). *Fairmont Press, CRC Press, Boca Raton.*
- GODULA-JOPEK A., 2015. Hydrogen production: by electrolysis. *John Wiley & Sons.*
- KRUCK O., CROTOGINO F., PRELICZ R., 2013. Overview on all Known Underground Storage Technologies for Hydrogen - Assessment of the potential, the actors and relevant business cases for large scale and seasonal storage of renewable electricity by hydrogen underground storage in Europe. *Grant agreement no.: 303417 HyUnder.*
- POLAŃSKI K., 2025. CAES as a Way for Large-Scale Storage of Surplus Energy in Poland from Renewable Energy Sources. *Energies* 2025, 18, 803. <https://doi.org/10.3390/en18040803>
- POLAŃSKI K., 2024. Wielkoskalowe magazyny energii w kawernach solnych: do czego wykorzystać kawerny solne? — Large-scale energy storage in salt caverns : what should salt caverns be used for? *Quo vadis sal: rola soli w Polsce i Europie w dobie kryzysu geopolitycznego : XXVIII międzynarodowe sympozjum solne: Wieliczka, 16.10-18.10.2024 - Quo vadis sal: the role of salt in Poland and Europe in the age of geopolitical crisis: XXVIII international salt symposium/ red. Paulina Cyran. Kraków: Polskie Stowarzyszenie Górnictwa Solnego, [2024]. — S. 15–16. — Bibliogr. s. 16.*
- TARKOWSKI R., CZAPOWSKI G., 2018. Salt domes in Poland - Potential sites for hydrogen storage in caverns. *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (2018) 21414-21427.
- TEKIN, N., ASHIKAGA, M., HORIKAWA, A., FUNKE, H., 2018. Enhancement of fuel flexibility of industrial gas turbines by development of innovative hydrogen combustion systems. *Gas for Energy*
- Strona internetowa: <https://hydrogentechworld.com/water-treatment-for-green-hydrogen-what-you-need-to-know> Data wejścia: 30.07.2025r.
- Strona internetowa: <https://wysokienapiecie.pl/107229-wszyskichca-produkowac-wodor-ale-kto-bedzie-go-kupowac/> Data wejścia: 30.07.2025r.

Przegląd metod analitycznych stosowanych w charakterystyce chemicznej soli kamiennych i soli potasowo-magnezowych

Review of analytical methods used in the chemical characterization of rock salts and potassium-magnesium salts

Paulina CYRAN^{1,3}, Aleksandra BASIURA^{2,3}, Małgorzata GIEREK^{2,3}

¹ Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Katedra Geologii Żyłowej i Górniczej, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, e-mail: cyran@agh.edu.pl

² Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Technologii Paliw al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, e-mail: basiura@agh.edu.pl, gierек@agh.edu.pl

³ Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Górnictwa Surowców Chemicznych „CHEMKOP” Sp. z o.o., ul. Józefa Wybickiego 7, 31-261 Kraków, e-mail: paulina.cyrان@chemkop.pl, aleksandra.basiura@chemkop.pl, malgorzata.gierek@chemkop.pl

STRESZCZENIE

Charakterystyka chemiczna soli kamiennych oraz soli potasowo-magnezowych stanowi kluczowy element badań geologicznych, technologicznych i przemysłowych. Istotne znaczenie gospodarcze tych minerałów, a jednocześnie duża zmienność składu mineralnego i chemicznego wynikająca zarówno z warunków geologicznych, jak i procesów diagenetycznych powodują, że właściwa charakterystyka analityczna jest niezbędna dla oceny jakości, przydatności technologicznej i zgodności z wymaganiami regulacyjnymi.

W artykule przedstawiono przegląd wybranych technik analitycznych stosowanych do oznaczania głównych i śladowych składników chemicznych soli. Omówiono metody klasyczne, spektroskopowe, chromatograficzne, mikroskopowe, rentgenograficzne i termiczne z uwzględnieniem ich zalet, ograniczeń oraz przykładowych zastosowań. Przedstawiono spis archiwalnych norm badawczych dotyczących soli kamiennych oraz poruszono zagadnienie braku norm dla soli potasowo-magnezowych. Wskazano najważniejsze kryteria doboru metod analitycznych. Przegląd ten potwierdza konieczność stosowania zróżnicowanych metod w celu uzyskania pełnej i wiarygodnej charakterystyki chemicznej soli.

Słowa kluczowe: metody analityczne, analiza chemiczna, sól kamienna, sole potasowo-magnezowe, metody klasyczne, metody instrumentalne

ABSTRACT

The chemical characterization of rock salts and potassium-magnesium salts is a key aspect of geological, technological, and industrial research. The significant economic importance of these minerals, combined with the high variability in their mineralogical and chemical composition due to geological conditions and diagenetic processes, makes proper analytical characterization essential for assessing quality, technological suitability, and regulatory compliance.

This article presents a review of selected analytical techniques used to determine the major and trace chemical components of salts. Classical, spectroscopic, chromatographic, microscopic, X-ray, and thermal methods are discussed, highlighting their advantages, limitations, and typical applications. Archival research standards for rock salts are presented, and the lack of equivalent standards for potassium-magnesium salts is noted. Key criteria for selecting analytical methods are also identified. This review emphasizes the need for diverse analytical approaches to achieve a comprehensive and reliable chemical characterization of salts.

Keywords: analytical methods, chemical analysis, rock salt, potassium-magnesium salts, classical methods, instrumental methods

1. WPROWADZENIE

Sole kamienne oraz sole potasowo-magnezowe tworzą złożony zespół minerałów ewaporatowych o zróżnicowanym składzie jonowym, właściwościach fizykochemicznych oraz reaktywności chemicznej. Charakterystyka chemiczna tej grupy surowców stanowi kluczowy element w procesie ich identyfikacji, klasyfikacji, a także doboru odpowiednich technik analitycznych stosowanych w ich badaniach. Właściwości fizykochemiczne analizowanych soli, ich rozpuszczalność, obecność domieszek oraz zmienność mineralogiczna determinują sposób przygotowania próbek i wybór metod instrumentalnych, stosowanych do oceny składu jakościowego i ilościowego. Czynniki te wpływają również na wartość użytkową surowców oraz możliwości ich technologicznego przetwarzania. Ze względu na znaczenie gospodarcze oraz strategiczny charakter tych kopalin, niezbędne jest stosowanie rzetelnych metod pozwalających na ocenę jakości surowca i jego czystości.

Analiza chemiczna soli kamiennych i potasowo-magnezowych jest zagadnieniem złożonym ze względu na obecność licznych faz mineralnych, różną rozpuszczalność chlorków i siarczanów, higroskopijność niektórych minerałów oraz ich podatność na dehydratację. Współcześnie wykorzystuje się szeroki zestaw technik analitycznych obejmujących zarówno tradycyjne metody mokrej analizy chemicznej, jak i nowoczesne techniki instrumentalne oparte na spektroskopii, chromatografii, mikroskopii elektronowej czy dyfrakcji rentgenowskiej. Dynamiczny rozwój metod wielowymiarowych oraz technik o wysokiej czułości i rozdzielczości pozwala na coraz pełniejsze poznanie struktury, składu i właściwości soli, a jednocześnie stawia nowe wymagania dotyczące ich prawidłowego doboru i walidacji.

2. CEL PRZEGLĄDU

Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie systematycznego przeglądu technik analitycznych stosowanych w charakterystyce chemicznej soli kamiennych i soli potasowo-magnezowych, ze szczególnym uwzględnieniem metod klasycznych, spektroskopowych, chromatograficznych i mikroskopowych, rentgenowskich oraz termicznych. Przedstawiono zarówno historyczne regulacje normatywne dotyczące analizy soli kamiennych, jak i współczesne możliwości analityczne stosowane w laboratoriach chemicznych i geochemicznych.

W problematyce analityki chemicznej soli stawia się pytanie w jaki sposób przeprowadzić kompleksową analizę zawartości poszczególnych składników chemicznych soli i uzyskać wiarygodne i powtarzalne wyniki pozwalające na rzetelną ocenę chemiczną złoża i przydatne w potencjalnej eksploatacji złoża do konkretnych celów i zastosowań. Przełoży się to na rozpoznanie chemiczne złoża kopaliny z uwzględnieniem

1. INTRODUCTION

Rock salts and potassium–magnesium salts form a complex group of evaporite minerals with highly variable ionic composition, physicochemical properties, and chemical reactivity. The chemical characterization of these raw materials is a key step in their identification, classification, and the selection of appropriate analytical techniques for their study. The physicochemical properties of the analyzed salts, including their solubility, the presence of impurities, and mineralogical variability, determine sample preparation methods and the choice of instrumental techniques used to assess both qualitative and quantitative composition. These factors also affect the practical value of the raw materials and their potential for technological processing. Given the economic significance and strategic importance of these mineral deposits, it is essential to employ reliable methods to evaluate the quality and purity of the raw materials.

Chemical analysis of rock salts and potassium–magnesium salts is a complex task due to the presence of multiple mineral phases, the varying solubility of chlorides and sulfates, the hygroscopicity of certain minerals, and their susceptibility to dehydration. Currently, a wide range of analytical techniques is used, including both traditional wet chemical methods and modern instrumental techniques based on spectroscopy, chromatography, electron microscopy, and X-ray diffraction. The rapid development of multidimensional methods and high-sensitivity, high-resolution techniques allows for increasingly detailed insight into the structure, composition, and properties of salts, while simultaneously imposing new requirements for proper method selection and validation.

2. OBJECTIVE OF THE REVIEW

The aim of this article is to present a systematic review of analytical techniques used for the chemical characterization of rock salts and potassium–magnesium salts, with particular emphasis on classical, spectroscopic, chromatographic, microscopic, X-ray, and thermal methods. Both historical regulatory standards for rock salt analysis and contemporary analytical capabilities employed in chemical and geochemical laboratories are discussed.

In the field of chemical analytics of salts, a key question is how to perform a comprehensive analysis of the chemical composition of individual salt components and obtain reliable, reproducible results that enable an accurate chemical assessment of a deposit. Such analyses are essential for evaluating the potential exploitation of a deposit for specific purposes and applications. Accurate chemical characterization contributes to understanding the mineralogical variability of the deposit, which is important for geological documentation at higher classification levels and is a critical element in the planning and utilization of these resources.

zróznicowanej mineralizacji na przykład dla celów dokumentacji geologicznej w wyższej kategorii oraz będzie elementem niezbędnym m.in. przy planowaniu eksploatacji i wykorzystania tych zasobów.

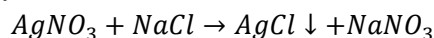
3. CHARAKTERSTYKA CHEMICZNA SOLI

Złoża soli kamiennych i potasowo-magnezowych powstają w wyniku ewaporacji (parowania) wód z płytkich mórz, lagun lub jezior w warunkach klimatu suchego i gorącego. Proces najczęściej zachodzi w zbiornikach wodnych, które zostały pozbawione dopływu wód z oceanu oraz przestały być zasilane przez duże rzeki. Z postępem wysychania wzrasta zasolenie wód w zbiorniku i zaczynają się wytrącać związki mineralne. Minerale wytrącają się z solanek zawsze w tej samej, ściśle określonej kolejności, zależnej od ich rozpuszczalności oraz stężenia substancji chemicznych rozpuszczonych w wodzie tj. węglany wapnia i magnezu (kalcyt, aragonit i dolomit), tworzące skały węglanowe, takie jak wapienie i dolomity, po zagęszczeniu solanki strąca się gips i anhydryt (siarczany wapnia), następnie sól kamienna (halit – chlorek sodu), a na końcu sole potasowo-magnezowe (PIG-PIB, 2020).

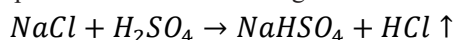
Sól kamienna to prawie czysty halit o wzorze sumarycznym NaCl jest związkiem chemicznym składającym się głównie z dwóch pierwiastków: sodu i chloru. Chlorek sodowy zawiera 39,336% m/m Na⁺ oraz 60,664% m/m Cl⁻. Mineral ten charakteryzuje się doskonałą łupliwością kostkową, ma niską twardość (2–2,5 w skali Mohsa), gęstość 2,1–2,2 g/cm³, jest łatwo rozpuszczalny w wodzie – jedna część soli rozpuszcza się w 2,8 częściach wody. Występująca w przyrodzie sól nie jest zupełnie czysta, ponieważ powstała głównie przez odparowanie wody morskiej zawierającej również inne składniki, przeciętna zawartość NaCl to ok. 98 % m/m. (Ślizowski, Saługa, 1996). Najczęstsze domieszki występujące w soli kamiennej to: KCl, MgCl₂, CaSO₄, CaCO₃, iły, inkluzje.

Chemizm reakcji soli kamiennej:

- reakcje wymiany (podwójnej wymiany) – NaCl reaguje z solami, w których powstaje: osad, gaz lub słaby elektrolit, przykład:



- reakcje z kwasami i zasadami – NaCl jest solą mocnego kwasu i mocnej zasady, czyli nie ulega hydrolizie, a roztwór jest obojętny. Wysokie stężenia H₂SO₄ mogą powodować powstawanie kwasu solnego:



Sole potasowo-magnezowe to skały osadowe pochodzenia chemicznego o budowie chemicznej chlorki i siarczany potasu, magnezu oraz wapnia. Cechuje je tendencja do uwadniania, dlatego tworzą liczne hydraty, które podatne są na częściową lub całkowitą dehydratację podczas ogrzewania lub

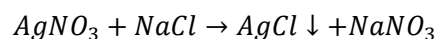
3. CHEMICAL CHARACTERIZATION OF SALTS

Deposits of rock salts and potassium–magnesium salts form through the evaporation of water from shallow seas, lagoons, or lakes under hot and arid climatic conditions. This process typically occurs in water bodies that have been cut off from ocean inflow and are no longer fed by large rivers. As evaporation progresses, the salinity of the water increases, and mineral compounds begin to precipitate. Minerals precipitate from brines in a consistent, well-defined sequence, determined by their solubility and the concentration of dissolved chemical species in the water. Carbonates of calcium and magnesium (calcite, aragonite, and dolomite) form carbonate rocks such as limestone and dolomite. As the brine becomes more concentrated, gypsum and anhydrite (calcium sulfates) precipitate, followed by rock salt (halite – sodium chloride), and finally potassium–magnesium salts (PIG-PIB, 2020).

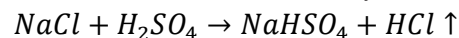
Rock salt consists almost entirely of halite, with the chemical formula NaCl, and is primarily composed of two elements: sodium and chlorine. Sodium chloride contains 39.336% w/w Na⁺ and 60.664% w/w Cl⁻. This mineral exhibits excellent cubic cleavage, low hardness (2–2.5 on the Mohs scale), a density of 2.1–2.2 g/cm³, and high solubility in water, with one part of salt dissolving in 2.8 parts of water. Naturally occurring salt is not completely pure, as it forms primarily from the evaporation of seawater containing additional components; the average NaCl content is approximately 98% w/w (Ślizowski & Saługa, 1996). Common impurities in rock salt include KCl, MgCl₂, CaSO₄, CaCO₃, clay minerals, and inclusions.

Chemical Reactions of Rock Salt

- Double displacement reactions: NaCl reacts with salts to form a precipitate, gas, or weak electrolyte. Example:



- Reactions with acids and bases: NaCl is a salt of a strong acid and a strong base, so it does not undergo hydrolysis, and its solution is neutral. However, high concentrations of H₂SO₄ can lead to the formation of hydrochloric acid:



Potassium–magnesium salts are sedimentary rocks of chemical origin, composed primarily of chlorides and sulfates of potassium, magnesium, and calcium. They are prone to hydration, forming various hydrates that are susceptible to partial or complete dehydration upon heating or exposure to low humidity. The main minerals in potassium–magnesium salts include:

- Chloride type:
 - Sylvite (potassium chloride, KCl; highly soluble)
 - Carnallite (hydrated potassium-magnesium chloride, KCl·MgCl₂·6H₂O; very highly soluble)
- Sulfate type:

obniżenia wilgotności otoczenia. Sole potasowo-magnezowe zbudowane są z następujących minerałów:

- typ chlorkowy:
 - sylwin (chlorek potasu, KCl , łatwo rozpuszczalny),
 - karnalit (uwodniony chlorek potasu i magnezu, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, bardzo łatwo rozpuszczalny),
- typ siarczanowy:
 - polihalit (uwodniony siarczan potasu, magnezu i wapnia, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$, bardzo trudno rozpuszczalny),
 - langbajnit (podwójny siarczan magnezu i potasu, $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$, trudno rozpuszczalny),
 - kizeryt (uwodniony siarczan magnezu, $MgSO_4 \cdot H_2O$, rozpuszcza się powoli),
 - kainit (uwodniony chlorek potasu i siarczan magnezu, $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, rozpuszczalny).

Wyżej wymieniona rozpuszczalność względna oznacza rozpuszczalność minerału w porównaniu z rozpuszczalnością halitu, który określany jest jako łatwo rozpuszczalny (Kunstman A. i inni, 2002).

Sole potasowo-magnezowe posiadają wiele cech wspólnych z halitem i często razem z nią występują. Mogą występować z podrzędną zawartością: halitu, anhydrytu, dolomitu, gipsu, kalcytu, magnezytu, węglanów, minerałów ilastych i innych. Obecność domieszek może wpływać na wyniki oznaczeń, powodować interferencje w technikach spektrometrycznych i wymagać odpowiednio dobranych procedur rozpuszczania, separacji lub oczyszczania próbek. Charakterystyka tych domieszek stanowi istotny element analiz jakościowych i ilościowych. Największą różnicą pomiędzy minerałami solnymi jest rozpuszczalność względna w wodzie. Siarczany o wiele słabiej rozpuszczają się w wodzie w porównaniu do chlorków. Kolejnym problemem jest zjawisko higroskopijności, które oznacza, że niektóre z minerałów soli potasowo-magnezowych posiadają zdolność do wchłaniania wilgoci z otaczającego go powietrza. Niektóre sole zawierają w swojej strukturze wodę krystalizacyjną, która stanowi istotny składnik soli.

Wybrane właściwości chemiczne soli potasowo-magnezowych:

- dysocjacja na przykładzie karnalitu:

$$KMgCl_3 \cdot 6H_2O \rightarrow K^+ + Mg^{2+} + 3Cl^- + 6H_2O$$
- hydroliza i odczyn roztworu – chlorki potasu i magnezu to roztwory prawie obojętne, $MgCl_2$ może lekko zakwaszać roztwór, gdy zachodzi hydroliza:

$$Mg^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Mg(OH)_2 + 2H^+$$
- reakcje z zasadami – tworzenie osadów wodorotlenków:

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2 \downarrow$$
- rozkład termiczny hydratów: $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ przy ogrzewaniu wydziela wodę i HCl ,

- Polyhalite (hydrated potassium, magnesium, and calcium sulfate, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$; very poorly soluble)
- Langbeinite (double sulfate of magnesium and potassium, $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$; poorly soluble)
- Kieserite (hydrated magnesium sulfate, $MgSO_4 \cdot H_2O$; slowly soluble)
- Kainite (hydrated potassium chloride and magnesium sulfate, $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$; soluble)

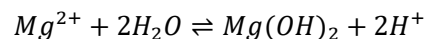
The relative solubility listed above refers to the solubility of each mineral compared to halite, which is classified as highly soluble (Kunstman et al., 2002).

Potassium–magnesium salts share many properties with halite and often occur together with it. They may contain subordinate amounts of halite, anhydrite, dolomite, gypsum, calcite, magnesite, carbonates, clay minerals, and others. The presence of these impurities can affect analytical results, cause interferences in spectrometric techniques, and necessitate carefully selected procedures for dissolution, separation, or purification of samples. Characterizing these impurities is therefore an essential part of both qualitative and quantitative analyses. The most significant difference between various salt minerals is their relative solubility in water: sulfates are much less soluble than chlorides. Another important factor is hygroscopicity, meaning that some potassium–magnesium minerals have the ability to absorb moisture from the surrounding air. Additionally, some salts contain crystallization water within their structure, which constitutes a significant component of the mineral.

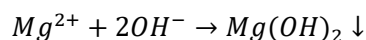
Selected Chemical Properties of Potassium–Magnesium Salts

- Dissociation (example of carnallite):

$$KMgCl_3 \cdot 6H_2O \rightarrow K^+ + Mg^{2+} + 3Cl^- + 6H_2O$$
- Hydrolysis and solution pH: Solutions of potassium and magnesium chlorides are nearly neutral. $MgCl_2$ can slightly acidify the solution when hydrolysis occurs:



- Reactions with bases – formation of hydroxide precipitates:



- Thermal decomposition of hydrates: Heating $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ releases water and HCl . Sulfate salts decompose to form anhydrites at very high temperatures:
- Exchange reactions in deposits: Salt solutions can induce transformation reactions:
 - Carnallite $\rightleftharpoons$ Sylvite + Kieserite
 - Ion exchange of K^+ , Na^+ , and Mg^{2+}
 - Formation of polyhalite from sulfate mixtures

The solubility of Cl^- , Na^+ , K^+ , and Mg^{2+} ions is very high, whereas sulfates exhibit moderate solubility. This significant-

- sole siarczanowe przechodzą w anhidryty siarczanów ($\text{MgSO}_4 \rightarrow \text{MgO} + \text{SO}_3$ przy bardzo wysokiej temp.)
- reakcje wymiany w złożach – pod wpływem roztworów solnych zachodzą reakcje transformacji:
 - karnalit $\rightleftharpoons$ sylwin + kizeryt,
 - wymiana jonowa K^+ , Na^+ , Mg^{2+} ,
 - powstawanie polihality z mieszanin siarczanów.

Rozpuszczalność Cl^- , Na^+ , K^+ i Mg^{2+} jest bardzo wysoka, natomiast siarczany cechują się rozpuszczalnością umiarkowaną, co wpływa na ich zachowanie w środowiskach naturalnych oraz podczas przygotowania próbek do analizy.

Z chemicznego punktu widzenia sole potasowo-magnezowe są bardziej reaktywne, ponieważ zmieniają skład poprzez procesy roztworowe, reakcje jonowe i rekrytalizację. Najważniejsze różnice chemiczne pomiędzy solą kamienną, a solami potasowo-magnezowymi zebrano w tabeli 1.

Tabela 1. Różnice chemiczne pomiędzy solą kamienną, a solami potasowo-magnezowymi

Cecha	Sól kamienna	Sole potasowo-magnezowe
Typ minerału	Prosty związek chemiczny, chlorek sodu	Złożone związki chemiczne, często uwodnione, chlorki i siarczany potasu, magnezu, wapnia
Reaktywność	niska	wyższa (Mg^{2+} reaguje z zasadami, łatwa hydroliza MgCl_2)
Higroskopijność	mała	duża (zwłaszcza MgCl_2 , karnalit)
Hydraty	rzadko	bardzo liczne
Rozkład termiczny	stabilny	hydraty rozkładają się łatwo

4. POLSKIE NORMY DOT. SOLI KAMIENNEJ

Pomimo obszernej literatury dotyczącej metodyki badań soli, zauważalny jest brak aktualnych, kompleksowych uregulowań normatywnych. W odniesieniu do soli kamiennych funkcjonowały niegdyś Normy Polskie PN-80/C-84081 Sól (chlorek sodowy), której opracowującym było Zjednoczenie Kopalnictwa Surowców w Krakowie, a autorem Zespół Analityczny Ośrodka Badawczo-Rozwojowego Górnictwa Surowców Chemicznych w Krakowie. Normy te powstały w latach 80-tych XX wieku i nie zostały zastąpione żadnym nowszym dokumentem normalizacyjnym. Niektóre metody z tych norm są skomplikowane lub wiążą się z użyciem niedostępnych lub szkodliwych odczynników np. silnie trujący azotan rtęci(II) stosowany przy oznaczaniu zawartości chlorków, a niejednokrotnie sporządzenie odczynników potrzebnych do wykonania badań jest problematyczne i niebezpieczne.

ly influences their behavior in natural environments and during sample preparation for analysis.

From a chemical perspective, potassium–magnesium salts are more reactive, as their composition can change through solution processes, ion-exchange reactions, and recrystallization. The main chemical differences between rock salt and potassium–magnesium salts are summarized in Table 1.

Table 1. Chemical differences between rock salt and potassium–magnesium salts

Feature	Rock Salt	Potassium–Magnesium Salts
Mineral Type	Simple chemical compound, sodium chloride	Complex chemical compounds, often hydrated; chlorides and sulfates of potassium, magnesium, and calcium
Reactivity	Low	Higher (Mg^{2+} reacts with bases, MgCl_2 easily undergoes hydrolysis)
Hygroscopicity	Low	High (especially MgCl_2 , carnallite)
Hydrates	Rare	Numerous
Thermal decomposition	Stable	Hydrates decompose readily

4. POLISH STANDARDS FOR ROCK SALT

Despite extensive literature on salt analysis methodologies, there is a noticeable lack of current, comprehensive regulatory standards. Historically, Polish standards existed for rock salt, such as PN-80/C-84081 “Salt (Sodium Chloride),” developed by the Union of Raw Materials Mining in Kraków, with the Analytical Team of the Research and Development Center for Chemical Raw Materials Mining in Kraków as the author. These standards were established in the 1980s and have not been replaced by any newer normative documents. Some methods outlined in these standards are complex or involve the use of unavailable or hazardous reagents—for example, highly toxic mercury(II) nitrate used for chloride determination. In many cases, the preparation of reagents required for the analyses is both problematic and dangerous.

Although these standards are now considered archival, some of their methods are still in use, often after updates and modifications. In contrast, no Polish standards have been developed for potassium–magnesium salts with an analytical focus. Currently, there are no research methods or standards covering this group of minerals, despite the existing demand for chemical analyses of their main components in connection with the exploration of such deposits and potential plans for their exploitation. The lack of uniform guidelines presents significant challenges for analytical practice, complicating the

Tabela 2. Wykaz archiwalnych Norm Polskich PN-C-84081 (numeracja oryginalna)

L.p.	Numer normy	Tytuł Normy Polskiej
1.	PN-80/C-84081.00	Sól (Chlorek sodowy) Postanowienia ogólne i zakres normy
2.	PN-80/C-84081.01	Sól (Chlorek sodowy) Podział i oznaczenie
3.	PN-80/C-84081.02	Sól (Chlorek sodowy) Wymagania
4.	PN-80/C-84081.08	Sól (Chlorek sodowy) Pobieranie i przygotowanie próbek do badań
5.	PN-80/C-84081.09	Sól (Chlorek sodowy) Program badań
6.	PN-80/C-84081.10	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie składu ziarnowego
7.	PN-80/C-84081.11	Sól (Chlorek sodowy) Sprawdzanie barwy, wyglądu, smaku i zapachu
8.	PN-80/C-84081.12	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie alkaliczności
9.	PN-80/C-84081.17	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości zanieczyszczeń ferromagnetycznych i mechanicznych
10.	PN-80/C-84081.18	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie gęstości nasypowej
11.	PN-80/C-84081.19	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie pH roztworu wodnego
12.	PN-80/C-84081.20	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości wody
13.	PN-80/C-84081.21	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości substancji nierozpuszczalnych w wodzie i przygotowanie roztworów podstawowych
14.	PN-80/C-84081.22	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości potasu metodą fotometrii płomieniowej
15.	PN-80/C-84081.24	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości wapnia metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej
16.	PN-80/C-84081.25	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości wapnia i magnezu metodą kompleksometryczną
17.	PN-80/C-84081.26	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości magnezu metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej
18.	PN-80/C-84081.27	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości miedzi metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej
19.	PN-80/C-84081.28	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości miedzi metodą jodometryczną
20.	PN-80/C-84081.29	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości kobaltu metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej
21.	PN-80/C-84081.30	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości kobaltu metodą fotokolorymetryczną
22.	PN-80/C-84081.31	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości chlorków metodą merkurymetryczną
23.	PN-80/C-84081.32	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości siarczanów metodą wagową
24.	PN-80/C-84081.33	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości siarczanów metodą turbidymetryczną
25.	PN-80/C-84081.34	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości jodku potasowego metodą jodometryczną
26.	PN-80/C-84081.35	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości jodku potasowego metodą fotokolorymetryczną
27.	PN-80/C-84081.36	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości bromków metodą jodometryczną
28.	PN-80/C-84081.37	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości żelaza metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej
29.	PN-80/C-84081.38	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości żelaza metodą fotokolorymetryczną
30.	PN-80/C-84081.40	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości żelazocyjanku potasowego metodą fotokolorymetryczną
31.	PN-80/C-84081.41	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości żelazocyjanku potasowego metodą addycyjną
32.	PN-80/C-84081.42	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości metali ciężkich metodą kolorymetryczną
33.	PN-80/C-84081.43	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości arsenu metodą fotokolorymetryczną
34.	PN-80/C-84081.44	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości ołowiu metodą kolorymetryczną
35.	PN-80/C-84081.45	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości kadmu metodą spektroskopii absorpcyjnej
36.	PN-80/C-84081.46	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości substancji nierozpuszczalnych w kwasie i przygotowanie wyciągu kwaśnego
37.	PN-80/C-84081.47	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości niklu metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej
38.	PN-80/C-84081.48	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości cynku metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej

Table 2. List of archived Polish Standards PN-C-84081 (original numbering)

No.	Standard Number	Title of the Polish Standard
1.	PN-80/C-84081.00	Salt (Sodium Chloride) – General provisions and scope of the standard
2.	PN-80/C-84081.01	Salt (Sodium Chloride) – Classification and identification
3.	PN-80/C-84081.02	Salt (Sodium Chloride) – Requirements
4.	PN-80/C-84081.08	Salt (Sodium Chloride) – Sampling and sample preparation
5.	PN-80/C-84081.09	Salt (Sodium Chloride) – Test program
6.	PN-80/C-84081.10	Salt (Sodium Chloride) – Determination of grain size composition
7.	PN-80/C-84081.11	Salt (Sodium Chloride) – Checking color, appearance, taste, and odor
8.	PN-80/C-84081.12	Salt (Sodium Chloride) – Determination of alkalinity
9.	PN-80/C-84081.17	Salt (Sodium Chloride) – Determination of ferromagnetic and mechanical impurities
10.	PN-80/C-84081.18	Salt (Sodium Chloride) – Determination of bulk density
11.	PN-80/C-84081.19	Salt (Sodium Chloride) – Determination of pH of aqueous solution
12.	PN-80/C-84081.20	Salt (Sodium Chloride) – Determination of water content
13.	PN-80/C-84081.21	Salt (Sodium Chloride) – Determination of insoluble matter and preparation of stock solutions
14.	PN-80/C-84081.22	Salt (Sodium Chloride) – Determination of potassium by flame photometry
15.	PN-80/C-84081.24	Salt (Sodium Chloride) – Determination of calcium by atomic absorption spectroscopy
16.	PN-80/C-84081.25	Salt (Sodium Chloride) – Determination of calcium and magnesium by complexometry
17.	PN-80/C-84081.26	Salt (Sodium Chloride) – Determination of magnesium by atomic absorption spectroscopy
18.	PN-80/C-84081.27	Salt (Sodium Chloride) – Determination of copper by atomic absorption spectroscopy
19.	PN-80/C-84081.28	Salt (Sodium Chloride) – Determination of copper by iodometric method
20.	PN-80/C-84081.29	Salt (Sodium Chloride) – Determination of cobalt by atomic absorption spectroscopy
21.	PN-80/C-84081.30	Salt (Sodium Chloride) – Determination of cobalt by photocolometric method
22.	PN-80/C-84081.31	Salt (Sodium Chloride) – Determination of chlorides by mercurimetric method
23.	PN-80/C-84081.32	Salt (Sodium Chloride) – Determination of sulfates by gravimetric method
24.	PN-80/C-84081.33	Salt (Sodium Chloride) – Determination of sulfates by turbidimetric method
25.	PN-80/C-84081.34	Salt (Sodium Chloride) – Determination of potassium iodide by iodometric method
26.	PN-80/C-84081.35	Salt (Sodium Chloride) – Determination of potassium iodide by photocolometric method
27.	PN-80/C-84081.36	Salt (Sodium Chloride) – Determination of bromides by iodometric method
28.	PN-80/C-84081.37	Salt (Sodium Chloride) – Determination of iron by atomic absorption spectroscopy
29.	PN-80/C-84081.38	Salt (Sodium Chloride) – Determination of iron by photocolometric method
30.	PN-80/C-84081.40	Salt (Sodium Chloride) – Determination of potassium ferrocyanide by photocolometric method
31.	PN-80/C-84081.41	Salt (Sodium Chloride) – Determination of potassium ferrocyanide by additive method
32.	PN-80/C-84081.42	Salt (Sodium Chloride) – Determination of heavy metals by colorimetric method
33.	PN-80/C-84081.43	Salt (Sodium Chloride) – Determination of arsenic by photocolometric method
34.	PN-80/C-84081.44	Salt (Sodium Chloride) – Determination of lead by colorimetric method
35.	PN-80/C-84081.45	Salt (Sodium Chloride) – Determination of cadmium by absorption spectroscopy
36.	PN-80/C-84081.46	Salt (Sodium Chloride) – Determination of insoluble matter in acid and preparation of acid extract
37.	PN-80/C-84081.47	Salt (Sodium Chloride) – Determination of nickel by atomic absorption spectroscopy
38.	PN-80/C-84081.48	Salt (Sodium Chloride) – Determination of zinc by atomic absorption spectroscopy

Choć normy te mają obecnie status archiwalnych, nadal niektóre metody są stosowane, często po aktualizacjach i modyfikacjach. Natomiast dla soli potasowo-magnezowych, nie opracowano Polskich Norm o charakterze analitycznym. Aktualnie nie istnieją żadne metody badawcze lub normy obejmujące tę grupę kopalin, natomiast istnieje zapotrzebowanie na analizy chemiczne podstawowych składników chemicznych w związku z prowadzeniem rozpoznania tego typu złóż oraz ewentualnymi planami eksploatacji ww. pokładów solnych. Brak jednolitych wytycznych stwarza istotne wyzwania dla praktyki analitycznej, utrudniając porównywanie wy-

comparison of test results, method validation, and the standardization of procedures used in raw material testing laboratories.

Currently, Polish standards exist for table salt:

- PN-C-84081-1:1999 – Polish version, Salt (Sodium Chloride) – Classification and Identification
- PN-C-84081-2:1998 – Polish version, Salt (Sodium Chloride) – Table Salt

The archival Polish standard PN-C-84081 from the 1980s, “Salt (Sodium Chloride),” which applied to salt intended for

ników badań, walidację metod oraz standaryzację procedur stosowanych w laboratoriach badań surowcowych.

Aktualnie istnieją Polskie Normy dot. soli spożywczej:

- PN-C-84081-1:1999 - wersja polska Sól (Chlorek sodu)
 - Podział i oznaczenie
- PN-C-84081-2:1998 - wersja polska Sól (Chlorek sodu)
 - Sól spożywcza

Archiwalna Polska Norma PN-C-84081 z lat 80-tych „Sól (chlorek sodowy)”, dotycząca soli przeznaczonej do celów przemysłowych, spożywczych i paszowych obejmowała 38 arkuszy, które zostały zebrane w tabeli 2.

5. METODY KLASYCZNE

W analizie soli kamiennych oraz soli potasowo-magnezowych od wielu lat dominują klasyczne metody analityczne, oparte na podstawowych reakcjach chemicznych, obserwacji zmian fizykochemicznych i technikach wagowo-objętościowych. Mimo rosnącego znaczenia nowoczesnych technik instrumentalnych, metody klasyczne pozostają kluczowe w wielu laboratoriach oraz stanowią podstawę oceny zgodności z archiwalnymi, wycofanymi normami (np. PN-80/C-84081). Ich główne zalety to niski koszt, relatywna prostota wykonania oraz niewielkie wymagania aparaturowe. Wadą natomiast jest ograniczona czułość, mniejsza selektywność, długi czas analizy (szczególnie w grawimetrii) oraz większa podatność na możliwość wystąpienia błędu w porównaniu z metodami instrumentalnymi.

Mimo swoich ograniczeń metody klasyczne dostarczają wiarygodnych wyników i stanowią podstawę walidacji oraz kontroli jakości w zakładach przemysłowych, kopalniach i laboratoriach.

Straty prażenia (LOI)

Oznaczanie strat prażenia jest jedną z podstawowych metod stosowanych w analizie soli potasowo-magnezowych, które jest ściśle związane z temperaturami ich dehydratacji i rozkładu. Oznaczenie polega na ogrzewaniu próbki do wysokiej temperatury (najczęściej 250–600°C, w której dochodzi do usunięcia składników lotnych, głównie wody krystalizacyjnej, dwutlenku węgla (jeśli w próbce znajdują się węglany) oraz substancji organicznych (jeżeli występują w śladowych ilościach). Metoda ta pozwala na oszacowanie stopnia uwodnienia soli oraz ich stabilności termicznej. Wartość LOI w próbkach soli potasowych jest zróżnicowana i ściśle skorelowana ze składem mineralogicznym. Minerale silnie uwodnione, takie jak karnalit czy kainit, charakteryzują się znacząco wyższymi stratami prażenia niż sylwin czy halit, co potwierdzają badania TGA przeprowadzone przez Kühn (Kühn, 2004). Zawartość wody związanej w solach potasowych (np. w kainicie, sylwinicie, karnalicie) ma duże znaczenie technologiczne, wpływając m.in. na higroskopijność, sypkosć i podatność na zlepianie czy zbrylanie podczas składowania.

industrial, food, and feed purposes, included 38 sheets, which are summarized in Table 2.

5. CLASSICAL METHODS

In the analysis of rock salts and potassium-magnesium salts, classical analytical methods have dominated for many years. These methods are based on fundamental chemical reactions, observation of physicochemical changes, and gravimetric and volumetric techniques. Despite the growing importance of modern instrumental techniques, classical methods remain essential in many laboratories and form the basis for assessing compliance with archival or withdrawn standards (e.g., PN-80/C-84081). Their main advantages include low cost, relative simplicity of execution, and minimal equipment requirements. The drawbacks include limited sensitivity, lower selectivity, longer analysis time (especially in gravimetry), and greater susceptibility to error compared to instrumental methods.

Despite these limitations, classical methods provide reliable results and constitute the foundation for validation and quality control in industrial plants, mines, and laboratories.

Loss on ignition (LOI)

Determination of loss on ignition is one of the fundamental methods used in the analysis of potassium-magnesium salts, closely related to their dehydration and decomposition temperatures. The procedure involves heating the sample to high temperatures (typically 250–600°C), at which volatile components—mainly crystallization water, carbon dioxide (if carbonates are present), and organic substances (if present in trace amounts)—are released. This method allows estimation of the degree of hydration of the salts and their thermal stability.

LOI values in potassium salt samples vary and are closely correlated with the mineral composition. Highly hydrated minerals such as carnallite or kainite exhibit significantly higher losses on ignition than sylvinite or halite, as confirmed by TGA studies conducted by Kühn (Kühn, 2004). The content of bound water in potassium salts (e.g., in kainite, sylvinite, carnallite) is of considerable technological importance, affecting properties such as hygroscopicity, flowability, and susceptibility to caking or lump formation during storage.

Water content

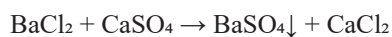
Hygroscopic water refers to water molecules present as moisture in powdered material. Drying of powdered raw material is carried out at 105°C (378 K), for example using a semi-automatic halogen moisture analyzer, in which the mass loss of the sample during drying is automatically converted to the percentage of moisture content in the material. Samples for analysis should be protected from ambient air moisture and stored in tightly sealed bags, as some

Zawartość wody

Woda higroskopijna to cząsteczki wody występujące jako wilgoć w materiale proszkowym. Suszenie surowca w postaci proszku przeprowadza się w temperaturze 105°C (378K) np. przy użyciu wagosuszarki półautomatycznej halogenowej, w której stratę masy próby po suszeniu przelicza się automatycznie na procentową zawartość wilgotności w materiale. Próbkę do badań powinny być chronione przed wilgocią otaczającego powietrza i przechowywane są w szczelnie zamkniętych woreczkach, ponieważ niektóre z nich wykazują silne właściwości higroskopijne, zwłaszcza sole potasowe typu chlorkowego jak karnalit i kainit. Minerale te wykazują silną skłonność do absorpcji wilgoci z otoczenia, co wynika z obecności wody krystalizacyjnej oraz ich termodynamicznej niestabilności w warunkach niskiej wilgotności względnej (Warren, 2016). Sole potasowe typu chlorkowego (np. karnalit) wykazują znacznie większą higroskopijność niż sole potasowe typu siarczanowego (np. polihalit, langbeinit) co wynika z różnic w energii wiązań wodorowych i stabilności strukturalnej (Kühn 2004; Warren, 2016). W przeciwieństwie do soli potasowych, halit nie jest minerałem higroskopijnym i cechuje się minimalną zawartością wilgoci zależnej głównie od czystości krystalicznej. Niewielkie ilości wilgoci obecne w soli kamiennej wynikają zazwyczaj z sorpcji powierzchniowej (Ślizowski i Saługa 1996).

Metody grawimetryczne (wagowe)

Główna idea technik wagowych polega na ilościowym wytrąceniu oznaczanej substancji w postaci związku o stałym, znanym składzie chemicznym, a następnie na jej zważeniu. Metody te są bardzo dokładne, lecz czasochłonne i wymagają wieloetapowego postępowania analitycznego. Przykładem zastosowań w analizie soli jest grawimetryczne oznaczanie siarczanów (SO_4^{2-}), które jest najbardziej klasyczną i powszechnie stosowaną metodą poprzez wytrącanie siarczanów z roztworu jako trudno rozpuszczalnego siarczanu (VI) baru:



Powstały osad filtruje się przez sączki ilościowe, przemycia wrzącą wodą, suszy sączek z osadem, praży w wysokich temperaturach, a następnie waży. Znajac masę osadu, oblicza się zawartość jonów siarczanowych w analizowanej próbce soli.

Miareczkowanie objętościowe (titracja)

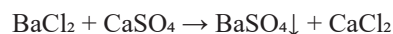
Techniki miareczkowe stanowią trzon klasycznych metod analizy soli. Są szybkie, stosunkowo dokładne i nie wymagają złożonej aparatury.

Miareczkowanie metodą Mohra jest jedną z najstarszych i najbardziej rozpowszechnionych klasycznych metod oznaczania jonów chlorkowych (Cl^-) w roztworach wodnych. W przypadku analiz soli kamiennych, metoda ta miała przez dziesięciolecia status procedury referencyjnej i mimo rozwoju nowoczesnych technik instrumentalnych metoda Mohra nadal służy jako metoda odniesienia przy porównywaniu wy-

exhibit strong hygroscopic properties, especially potassium chloride salts such as carnallite and kainite. These minerals have a pronounced tendency to absorb moisture from the environment due to the presence of crystallization water and their thermodynamic instability under low relative humidity conditions (Warren, 2016). Potassium chloride salts (e.g., carnallite) show much higher hygroscopicity than potassium sulfate salts (e.g., polyhalite, langbeinite), which results from differences in hydrogen bond energy and structural stability (Kühn, 2004; Warren, 2016). In contrast, halite is not a hygroscopic mineral and has minimal moisture content, mainly dependent on crystalline purity. Small amounts of moisture in rock salt typically result from surface sorption (Ślizowski and Saługa, 1996).

Gravimetric methods

The main principle of gravimetric techniques is the quantitative precipitation of the analyte as a compound with a known, fixed chemical composition, followed by weighing. These methods are highly accurate but time-consuming and require multi-step analytical procedures. An example of their application in salt analysis is the gravimetric determination of sulfates (SO_4^{2-}), which is a classical and widely used method. Sulfates are precipitated from solution as the sparingly soluble barium sulfate:



The resulting precipitate is filtered through quantitative filter papers, washed with boiling water, the filter with the precipitate is dried, ignited at high temperatures, and then weighed. Knowing the mass of the precipitate allows calculation of the sulfate ion content in the analyzed salt sample.

Volumetric Titration

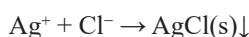
Titration techniques form the core of classical salt analysis methods. They are relatively fast, reasonably accurate, and do not require complex instrumentation.

The Mohr titration is one of the oldest and most widely used classical methods for determining chloride ions (Cl^-) in aqueous solutions. For rock salt analysis, this method held the status of a reference procedure for decades, and despite the development of modern instrumental techniques, the Mohr method still serves as a benchmark when comparing results obtained by IC or ICP-OES and continues to have practical applications in laboratories.

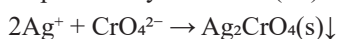
The method is simple in terms of apparatus (digital burette) and relatively rapid, making it suitable for field laboratories. In geochemical salt analysis, it is useful for quickly determining chloride content in leachates or mine waters, where the high precision of plasma instruments is not required.

The Mohr method involves titrating a solution of the sample with a silver nitrate (AgNO_3) solution of known concentration (0.05 or 0.1 M) in the presence of potassium chromate

ników uzyskanych za pomocą IC lub ICP-OES i wciąż znajduje praktyczne zastosowanie w laboratoriach. Metoda ta jest prosta aparaturowo (biureta cyfrowa) i stosunkowo szybka, która może stanowić narzędzie w laboratoriach terenowych. W analizie geochemicznej soli metoda ta jest przydatna, gdy wymagane jest szybkie oznaczenie zawartości chlorków w roztworach z ługowania lub wodach kopalnianych, a wysoka precyzja instrumentów plazmowych nie jest konieczna. Metoda Mohra polega na miareczkowaniu roztworu analizowanej próbki roztworem azotanu srebra (V) AgNO_3 o znanym stężeniu (0,05 lub 0,1 M), w obecności chromianu (VI) potasu (K_2CrO_4) zwykle 5% m/m jako wskaźnika. W pierwszej kolejności zachodzi reakcja strącania trudno rozpuszczalnego chlorku srebra:



Po wyczerpaniu jonów chlorkowych jako pierwszych tworzy się słabo rozpuszczalny chromian (VI) srebra:



Pojawienie się pomarańczowo-czerwonego osadu Ag_2CrO_4 sygnalizuje punkt końcowy titracji. Ograniczeniem metody jest wrażliwość na wysokie stężenia jonów bromkowych i jodkowych, które tworzą z Ag^+ osady bardziej trwałe niż AgCl , prowadząc do zawyżenia wyników.

Zalety metody:

- prostota wykonania, brak potrzeby stosowania zaawansowanej aparatury,
- stosunkowo dobra powtarzalność w zakresie średnich stężeń Cl^- ,
- wyraźny punkt końcowy, łatwy do zaobserwowania wizualnie,
- niskie koszty odczynników,
- metoda przydatna do szybkiej kontroli jakości i porównania z wynikami metod instrumentalnych.

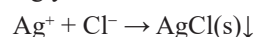
Wady i ograniczenia:

- niższa czułość niż techniki instrumentalne (IC, ICP-OES),
- interferencje bromków i jodków, które mogą współstrącać się z Ag^+ ,
- konieczność zachowania wąskiego zakresu pH,
- metoda nie nadaje się do oznaczeń śladowych, np. w solach farmaceutycznych lub wysokooczyszczonych.

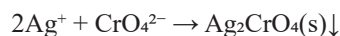
Oznaczanie wapnia i magnezu można z łatwością wykonywać za pomocą miareczkowania kompleksometrycznego (EDTA), która mimo rozwoju metod instrumentalnych nadal jest powszechnie stosowaną metodą ze względu na swoją dokładność i stosunkowo niskie koszty. Metoda polega na tym, że titrant, czyli komplekson III (EDTA) tworzy trwałe kompleksy z jonami metali dwuwartościowych, takich jak Mg^{2+} i Ca^{2+} . W analizie soli stosuje się:

- miareczkowanie Ca^{2+} i Mg^{2+} łącznie (w obecności czerni eriochromowej T),
- selektywne oznaczanie Ca^{2+} przy użyciu kalcesu,
- obliczanie Mg^{2+} z różnicy.

(K_2CrO_4), usually 5% m/m, as an indicator. Initially, the reaction precipitates sparingly soluble silver chloride:



After all chloride ions are consumed, the first indicator of the endpoint is the formation of sparingly soluble silver chromate:



The appearance of the orange-red precipitate Ag_2CrO_4 signals the endpoint of the titration. A limitation of the method is its sensitivity to high concentrations of bromide and iodide ions, which form more stable precipitates with Ag^+ than AgCl , leading to overestimation of results.

Advantages of the method:

- Simple to perform, does not require advanced instrumentation
- Relatively good reproducibility for medium chloride concentrations
- Clear endpoint, easily observed visually
- Low cost of reagents
- Useful for rapid quality control and comparison with results from instrumental methods

Disadvantages and limitations:

- Lower sensitivity compared to instrumental techniques (IC, ICP-OES)
- Interference from bromide and iodide ions, which can co-precipitate with Ag^+
- Requires maintaining a narrow pH range
- Not suitable for trace determinations, e.g., in pharmaceutical or highly purified salts

Determination of calcium and magnesium can be easily performed using complexometric titration with EDTA, which, despite the development of instrumental methods, remains widely used due to its accuracy and relatively low cost. The method is based on the formation of stable complexes between the titrant, EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid, also known as complexon III), and divalent metal ions such as Mg^{2+} and Ca^{2+} .

In salt analysis, the following approaches are applied:

- Titration of Ca^{2+} and Mg^{2+} together in the presence of Eriochrome Black T indicator
- Selective determination of Ca^{2+} using calcein as an indicator
- Calculation of Mg^{2+} by the difference between total and Ca^{2+} concentrations

6. SPECTROSCOPIC TECHNIQUES

Atomic Emission Spectroscopy with Inductively Coupled Plasma (ICP-OES) and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

ICP-OES and ICP-MS are currently the primary tools for determining both trace and major elements, enabling multi-

6. TECHNIKI SPEKTROSKOPOWE

Spektroskopia emisyjna atomowa z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-OES) oraz spektrometria masowa z plazmą sprzężoną indukcyjnie ICP-MS

Metody ICP-OES oraz ICP-MS są obecnie podstawowymi narzędziami do oznaczania pierwiastków śladowych i głównych, umożliwiającymi wielopierwiastkową analizę soli, charakteryzującą się wysoką czułością i szybkością oznaczeń.

Zalety spektrometrii atomowej w badaniach soli:

- możliwość analizy wielu pierwiastków jednocześnie,
- niski limit detekcji (ICP-MS do 1 ppt),
- możliwość oznaczenia metali ciężkich (Pb, Cd, As) w solach spożywczych i przemysłowych.

Technika ta opiera się na spontanicznej emisji fotonów z atomów i jonów, które zostały wzbudzone w wyładowaniu RF. Próbkę cieczy i gazu mogą być wstrzykiwane bezpośrednio do instrumentu, podczas gdy próbki stałe zwykle wymagają ekstrakcji lub trawienia kwasem, aby analyty były obecne w roztworze. Roztwór próbki jest przekształcany w aerozol i kierowany do centralnego kanału plazmy. W swoim rdzeniu plazma utrzymuje temperaturę około 10 000 K, więc aerozol jest szybko odparowywany. Analizowane pierwiastki są uwalniane jako wolne atomy w stanie gazowym. Dalsze dostarczanie energii przez plazmę powoduje przejście atomu w stan wzbudzony. Wzbudzone atomy mogą ulec relaksacji do stanu podstawowego poprzez emisję fotonu. Fotony te mają charakterystyczne energie (długość fali) dla każdego typu atomu, przez co mogą być użyte do zidentyfikowania pierwiastków, z których pochodzą. Całkowita liczba fotonów jest wprost proporcjonalna do stężenia danego pierwiastka w próbce. Metoda ICP w porównaniu z innymi technikami spektroskopowymi takimi jak DCP, LIP, FAAS, GFAAS charakteryzuje się wyższą temperaturą atomizacji, bardziej obojętnym środowiskiem i naturalną zdolnością do jednoczesnego oznaczania do 70 pierwiastków. Dzięki temu ICP jest mniej podatny na zakłócenia matrycy. W przypadkach, gdy objętość próbki nie jest ograniczona, ICP OES zapewnia granicę wykrywalności (LOD) porównywalną z granicami uzyskanymi za pomocą najlepszego konkurenta, GFAAS, dla większości pierwiastków (Mitko K. i in., 2000). Technika ta pozwala na dokładne wykrycie i ilościowe określenie nawet śladowych ilości pierwiastków w próbkach mineralnych, nawet do dziesiątych części $\mu\text{g/L}$. Dzięki specjalistycznej budowie ICP-OES pozwala uchwycić światło emitowane przez pierwiastki śladowe z osiowego widoku plazmy oraz przechwytuje światło emitowane przez pierwiastki występujące w wyższym stężeniu z radialnej obserwacji.

Spektroskopia w podczerwieni (FTIR) i Ramana

FTIR i spektroskopia Ramana umożliwiają identyfikację minerałów oraz wykrycie domieszek organicznych lub innych faz mineralnych poprzez analizę charakterystycznych pasm

element analysis of salts with high sensitivity and rapid measurement capabilities.

Advantages of atomic spectroscopy in salt analysis include:

- The ability to analyze multiple elements simultaneously
- Low detection limits (ICP-MS down to 1 ppt)
- Capability to determine heavy metals (Pb, Cd, As) in both food-grade and industrial salts

This technique is based on the spontaneous emission of photons from atoms and ions that have been excited in an RF discharge. Liquid and gas samples can be injected directly into the instrument, whereas solid samples usually require extraction or acid digestion to bring the analytes into solution. The sample solution is converted into an aerosol and directed into the central channel of the plasma. The plasma core maintains a temperature of approximately 10,000 K, causing the aerosol to evaporate rapidly. The analyte elements are released as free atoms in the gaseous state. Further energy supplied by the plasma excites the atoms to higher energy levels. Excited atoms can relax back to the ground state by emitting photons. These photons have characteristic energies (wavelengths) specific to each type of atom, allowing the elements to be identified. The total number of photons is directly proportional to the concentration of a given element in the sample. Compared to other spectroscopic techniques such as DCP, LIP, FAAS, and GFAAS, ICP offers higher atomization temperatures, a more inert environment, and a natural ability to simultaneously measure up to 70 elements, making it less susceptible to matrix interferences. When sample volume is not limited, ICP-OES provides a limit of detection (LOD) comparable to that of the best alternative, GFAAS, for most elements (Mitko K. et al., 2000). This technique allows for the precise detection and quantification of even trace amounts of elements in mineral samples, down to tenths of $\mu\text{g/L}$. The specialized design of ICP-OES enables axial viewing of light emitted by trace elements and radial observation of light from elements present at higher concentrations.

Infrared (FTIR) and Raman spectroscopy

FTIR and Raman spectroscopy allow the identification of minerals and the detection of organic impurities or other mineral phases through the analysis of characteristic vibrational bands. Infrared and Raman techniques are used to identify functional groups and study crystal structures, and they enable the identification of accompanying minerals (e.g., sulfates, carbonates) based on their characteristic vibrational bands. FTIR allows for:

- detection of crystallization water,
- identification of sulfates, carbonates, and organic impurities.

Raman spectroscopy is particularly valued in microscopic analyses using lasers, allowing for localized analysis of mineral phases.

drgań. Techniki w podczerwieni i Ramana służą do identyfikacji grup funkcyjnych i badania struktury krystalicznej oraz umożliwiają identyfikację minerałów towarzyszących (np. siarczany, węglany) na podstawie charakterystycznych pasm drgań. FTIR pozwala na:

- wykrycie wody krystalizacyjnej,
- identyfikację obecności siarczanów, węglanów i domieszek organicznych.

Spektroskopia Ramana jest szczególnie ceniona w analizach mikroskopowych z wykorzystaniem laserów, umożliwiając lokalną analizę faz mineralnych.

Spektroskopia absorpcji atomowej (AAS)

Metoda AAS pozwala na oznaczanie Na, K, Mg, Ca z wysoką czułością, co czyni ją szczególnie przydatną w badaniach soli kamiennej oraz soli potasowo-magnezowych. Metoda ta umożliwia precyzyjne oznaczanie zarówno głównych kationów, jak i pierwiastków występujących w mniejszych stężeniach, nawet w złożonej matrycy chlorkowej.

Fotometria płomieniowa

Metoda ta należy do technik spektrometrii emisyjnej wykorzystujących niskie energie wzbudzenia, w których rejestruje się natężenie promieniowania emitowanego przez próbkę wzbudzoną w płomieniu palnika gazowego. Umożliwia oznaczanie pierwiastków o niskich potencjałach wzbudzenia (1,4–3,0 V), emitujących promieniowanie w zakresie światła widzialnego. Fotometria płomieniowa służy do określania stężenia pierwiastków alkalicznych tj. potas, sód, wapń, lit, bar w roztworach wodnych. Metoda jest prostą i opłacalną alternatywą dla technik analitycznych spektroskopowych ICP lub AAS.

7. METODY CHROMATOGRAFICZNE

Chromatografia jonowa (IC)

Chromatografia jonowa stanowi narzędzie analizy składu chemicznego, szczególnie w kontekście kontroli jakości surowców, oceny czystości mineralnej, specjacji anionów i kationów oraz wykrywania śladowych składników. Dzięki wysokiej czułości, selektywności i powtarzalności metody chromatograficzne z powodzeniem uzupełniają klasyczne techniki analizy chemicznej, takie jak ICP-OES czy AAS (Jackson, Miller, 2000). Technika ta wyróżnia się wysoką selektywnością, precyzją oraz możliwością równoczesnej analizy wielu jonów. Chromatografia jonowa jest najczęściej stosowaną metodą chromatograficzną w badaniach soli chlorkowych. Pozwala na oznaczanie anionów i kationów w szerokim zakresie stężeń od poziomu procentowego do śladowego (Hautmann, Haddad, 1999). Przykładowe wyniki badań wykazują, że chromatografia jonowa pozwala na wykrycie anionów w halicie na poziomach poniżej $0,1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, co czyni ją

Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)

The AAS method allows for the determination of Na, K, Mg, and Ca with high sensitivity, making it particularly useful in the analysis of rock salt and potassium-magnesium salts. This method enables precise determination of both major cations and elements present in lower concentrations, even within a complex chloride matrix.

Flame Photometry

This method belongs to the class of emission spectrometry techniques that use low excitation energies, measuring the intensity of radiation emitted by a sample excited in a gas burner flame. It allows for the determination of elements with low excitation potentials (1.4–3.0 V) that emit radiation in the visible light range. Flame photometry is used to determine the concentration of alkali and alkaline earth elements such as potassium, sodium, calcium, lithium, and barium in aqueous solutions. The method is a simple and cost-effective alternative to spectroscopic analytical techniques such as ICP or AAS.

7. CHROMATOGRAPHIC METHODS

Ion Chromatography (IC)

Ion chromatography is a tool for chemical composition analysis, particularly in the context of raw material quality control, assessment of mineral purity, anion and cation speciation, and detection of trace components. Thanks to its high sensitivity, selectivity, and reproducibility, chromatographic methods successfully complement classical chemical analysis techniques such as ICP-OES or AAS (Jackson, Miller, 2000). This technique is distinguished by high selectivity, precision, and the ability to simultaneously analyze multiple ions. Ion chromatography is the most commonly used chromatographic method in chloride salt studies. It allows for the determination of anions and cations across a wide concentration range, from percentage levels down to trace amounts (Hautmann, Haddad, 1999). Example studies show that ion chromatography can detect anions in halite at levels below $0.1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, making it significantly more precise than classical gravimetric methods (Mason, 2012).

For rock salt, ion chromatography is used for:

- determination of anions: Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- , NO_3^- , I^- ,
- determination of cations: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} ,
- identification of sulfate- and bromide-type impurities,
- detection of other evaporite mineral admixtures.

Salts such as carnallite, sylvinit, kieserite, langbeinite, and polyhalite require particularly precise analytical methods due to their high solubility, the presence of several cations at high concentrations, and the potential coexistence of chlorides, sulfates, and carbonates. For these salts, ion chromatography can be applied to the analysis of the following anions:

- Cl^- (the most important anion in K-Mg chloride-type salts),

znacznie bardziej precyzyjną niż klasyczne metody wagowe (Mason, 2012).

W przypadku soli kamiennej, chromatografię jonową wykorzystuje się do:

- oznaczania anionów: Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- , NO_3^- , I^- ,
- oznaczania kationów: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} ,
- identyfikacji zanieczyszczeń o charakterze siarczanowym i bromkowym,
- wskazywania domieszek innych minerałów ewaporatowych.

Sole takie jak karnalit, sylwinit, kieseryt, langbeinit, polihalit wymagają szczególnie precyzyjnych metod analitycznych ze względu na dużą rozpuszczalność, obecność kilku kationów w wysokich stężeniach, możliwość współwystępowania chlorków, siarczanów i węglanów. W przypadku tych soli, chromatografię jonową można zastosować do analizy następujących anionów:

- Cl^- (najważniejszy anion w solach K-Mg typu chlorkowego),
- SO_4^{2-} (kluczowy składnik w solach siarczanowych),
- NO_3^- , Br^- (zanieczyszczenia naturalne) (Sheppard i in., 2005)

Chromatografia jonowa z kolumnami kationowymi również może być stosowana, zwłaszcza w badaniach:

- oznaczania kationów Mg^{2+} , K^+ , Na^+
- czystości karnalitu (Liu, Zheng, 2014).

8. TECHNIKI MIKROSKOPOWE I RENTGENOWSKIE

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM z detekcją energii promieniowania rentgenowskiego EDS)

Mikroskopia SEM-EDS jest niezwykle wartościowym narzędziem do charakteryzacji mikrostruktury i składu mineralnego soli kamiennych oraz soli potasowo-magnezowych, która pozwala na obrazowanie morfologii ziaren soli oraz na analizę składu chemicznego w mikroobszarach. Badane próbki są w niemal naturalnym stanie, bez konieczności rozpuszczania, co zapobiega utracie faz łatwo rozpuszczalnych, takich jak karnalit.

Zastosowania SEM-EDS w analizie soli obejmują:

- obrazowanie mikrostruktury kryształów soli,
- obrazowanie morfologii kryształów, co pozwala ocenić ich genezę (halit sedimentacyjny i rekrytalizowany),
- wykrycie ziaren obcych (np. siarczanów, węglanów, minerałów ilastych),
- analizę mikrochemiczną poszczególnych ziaren, umożliwiającą identyfikację siarczanów, węglanów, minerałów ilastych i zanieczyszczeń stałych,
- badanie inkluzji fluidalnych, kluczowych w rekonstrukcji warunków sedimentacji i diageny,

- SO_4^{2-} (a key component in sulfate salts),
- NO_3^- , Br^- (natural impurities) (Sheppard et al., 2005).

Cation-exchange column ion chromatography can also be applied, particularly for:

- determination of cations Mg^{2+} , K^+ , Na^+ ,
- assessing the purity of carnallite (Liu, Zheng, 2014).

8. MICROSCOPY AND X-RAY TECHNIQUES

Scanning Electron Microscopy (SEM with Energy-Dispersive X-ray Detection, EDS)

SEM-EDS microscopy is an extremely valuable tool for characterizing the microstructure and mineral composition of rock salts and potassium-magnesium salts. It allows for imaging the morphology of salt grains and analyzing the chemical composition in micro-areas. Samples are examined in an almost natural state, without the need for dissolution, which prevents the loss of easily soluble phases such as carnallite.

Applications of SEM-EDS in salt analysis include:

- imaging the microstructure of salt crystals,
- imaging crystal morphology, which allows assessment of their genesis (sedimentary versus recrystallized halite),
- detection of foreign grains (e.g., sulfates, carbonates, clay minerals),
- microchemical analysis of individual grains, enabling the identification of sulfates, carbonates, clay minerals, and solid impurities,
- examination of fluid inclusions, crucial for reconstructing sedimentation and diagenetic conditions,
- monitoring leaching and dissolution processes in technological studies, useful for evaluating salt leaching and recrystallization,
- assessing material homogeneity, important for raw material quality classification.

The high contrast of SEM images allows clear differentiation of halite, sylvite, sulfates, and foreign minerals. EDS analysis, although less precise than ICP, provides immediate point or surface composition data, making it a highly effective method for preliminary and qualitative analyses.

In potassium salt studies, SEM-EDS is used to assess spatial relationships between sylvite and halite, identify primary textures, and analyze metasomatic processes leading to transformations within the salt series.

X-ray diffraction (XRD)

The XRD method enables the identification of crystalline phases in salt samples, such as halite, sylvite, or carnallite, and allows assessment of their purity. In potassium salts, XRD analysis can distinguish between sylvite and carnallite, whose chemical composition may be difficult to define un-

- monitorowanie procesów ługowania i rozpuszczania w badaniach technologicznych, przydatne w ocenie procesów ługowania i rekrystalizacji soli,
- ocenę jednorodności materiału – istotne przy klasyfikacji jakości surowca.

Wysoki kontrast obrazów SEM pozwala na jednoznaczne rozróżnienie halitu, sylwinu, siarczanów i minerałów obcych. Analiza EDS, choć mniej dokładna niż ICP, dostarcza natychmiastowych danych o składzie punktowym lub powierzchniowym, co czyni ją metodą wysoce efektywną w analizach wstępnych i jakościowych.

W badaniach kopalin potasowych SEM-EDS znajduje zastosowanie przy ocenie relacji przestrzennych między sylwinem a halitem, rozpoznaniu tekstur pierwotnych oraz analizie procesów metasomatycznych prowadzących do przeobrażeń w obrębie serii solnych.

Dyfrakcja rentgenowska (XRD)

Metoda XRD umożliwia identyfikację faz krystalicznych w próbkach soli, takich jak halit, sylwin czy karnalit oraz ocenę ich czystości. W przypadku soli potasowych analiza XRD pozwala na rozróżnienie sylwinu i karnalitu, których skład chemiczny może być trudny do jednoznacznego zdefiniowania metodami mokrymi, szczególnie przy obecności wody krystalizacyjnej. XRD jest szczególnie przydatna w przypadkach, gdy metody chemiczne nie pozwalają na łatwe rozróżnienie minerałów o podobnym składzie, ale różnej strukturze krystalicznej (np. sylwin-halit, karnalit-bischofit). Analiza dyfrakcyjna jest również odporna na problemy związane z rozpuszczaniem próbek oraz pozwala na monitorowanie przemian fazowych zachodzących pod wpływem wilgoci i temperatury. Zalety metody XRD: nieinwazyjność, możliwość analizy mieszanin, szybki czas przygotowania próbek.

Badanie XRD jest przydatne w:

- identyfikacji faz mineralnych w próbce,
- oznaczeniu zawartości poszczególnych soli: halitu, sylwinu, karnalitu, kieserytu,
- monitorowaniu przemian fazowych pod wpływem wilgoci i temperatury,
- identyfikacji mineralogicznej: rozróżnienie faz (halit, sylwin, karnalit, kieseryt), cenna metoda ze względu na złożoność mineralogiczną tych surowców.

W kontekście badań geologicznych XRD umożliwia rekonstrukcję historii sedymentacji, diagenety oraz procesów metasomatycznych zachodzących w seriach ewaporatowych.

Fluorescencja rentgenowska (XRF)

XRF to szybka, nieniszcząca analiza pierwiastkowa całości próbki (w tym nierozpuszczalnych faz). Przydatna do oznaczeń makroelementów i częściowo śladowych. W analizach soli potasowo-magnezowych umożliwia szybkie oszacowanie proporcji K, Mg, Cl w rdzeniu, co bywa przydatne w kartowaniu jakościowym rdzenia.

ambiguously using wet chemical methods, especially in the presence of crystallization water. XRD is particularly useful when chemical methods cannot easily differentiate minerals with similar compositions but different crystal structures (e.g., sylvite–halite, carnallite–bischofite). Diffraction analysis is also resistant to issues related to sample dissolution and allows monitoring of phase transformations induced by moisture and temperature. Advantages of the XRD method include its non-invasive nature, the ability to analyze mixtures, and rapid sample preparation.

XRD analysis is useful for:

- identifying mineral phases in a sample,
- determining the content of individual salts: halite, sylvite, carnallite, kieserite,
- monitoring phase transformations under the influence of moisture and temperature,
- mineralogical identification: distinguishing phases (halite, sylvite, carnallite, kieserite), a valuable method due to the mineralogical complexity of these raw materials.

In the context of geological studies, XRD allows reconstruction of the history of sedimentation, diagenesis, and metasomatic processes occurring in evaporite series.

X-ray fluorescence (XRF)

XRF is a rapid, non-destructive method for elemental analysis of an entire sample, including insoluble phases. It is useful for determining macroelements and, to some extent, trace elements. In potassium-magnesium salt analyses, XRF allows for quick estimation of the proportions of K, Mg, and Cl in the core, which is often helpful for qualitative core mapping.

9. SELECTION OF ANALYTICAL METHOD

The chemical properties of salts directly determine the choice of analytical techniques. High concentrations of Na^+ , K^+ , and Cl^- require significant sample dilution prior to ICP-OES or ICP-MS analysis, while the presence of hydrated phases justifies the use of thermal methods to assess hydrate stability. A complex mineral composition and the coexistence of chloride and sulfate phases necessitate the application of X-ray diffraction (XRD), SEM-EDS microscopy, FTIR, and Raman spectroscopy for complete phase and structural identification. Ion chromatography enables precise determination of major anions and cations, whereas spectrometric methods are employed for the analysis of heavy metals and trace elements.

Physicochemical properties affecting the choice of analytical techniques:

- sample matrix and preparation, e.g., high content of Na^+ and Cl^- and other cations in K-Mg salts requires appropriate dilutions for ICP methods,

9. DOBÓR METODY ANALITYCZNEJ

Właściwości chemiczne soli bezpośrednio determinują sposób ich badania. Wysoka zawartość jonów Na^+ , K^+ i Cl^- wymaga stosowania dużych rozcieńczeń próbek przed oznaczeniami ICP-OES czy ICP-MS, natomiast obecność faz uwodnionych uzasadnia wykorzystanie metod termicznych do oceny stabilności hydratów. Z kolei złożony skład mineralny i obecność mieszanin faz chlorkowych i siarczanowych powodują, że techniki dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), mikroskopia SEM-EDS, spektroskopia FTIR i Raman są niezbędne do pełnej identyfikacji fazowej i strukturalnej. Chromatografia jonowa umożliwia dokładne oznaczanie głównych anionów i kationów, a metody spektrometryczne wykorzystuje się do analizy metali ciężkich i pierwiastków śladowych.

Właściwości fizykochemiczne, które wpływają na dobór technik analitycznych:

- matryca próbki i jej przygotowanie np. duża zawartość Na^+ i Cl^- oraz kationów w solach K-Mg wymaga odpowiednich rozcieńczeń do metod ICP,
- stabilność termiczna i higroskopijność badanych minerałów – hydraty, sole magnezowe (np. karnalit) szybko zmieniają skład pod wpływem temperatury i wilgotności – konieczność TGA/DSC do ich identyfikacji hydratów,
- zmienność mineralogiczna – wskazane XRD, SEM-EDS,
- jonowość > 90% – zastosowanie IC (chromatografii jonowej),
- obecność wtrąceń fluidalnych – mikroskopia optyczna / FTIR.

Przy doborze metody analitycznej do badań soli kamiennych i soli potasowo-magnezowych powinno uwzględniać się nie tylko ich właściwości chemiczne i mineralogiczne, ale również następujące kryteria:

- sposób przygotowania próbki – niektóre techniki wymagają próbki suchej proszkowej, a inne sporządzenia roztworu,
- zakres oznaczanych składników i ich stężeń – metoda musi być dopasowana do zakresu oznaczeń oraz spodziewanego udziału makroskładników lub pierwiastków śladowych, np.:
 - główne pierwiastki występujące w mineralu – metody klasyczne,
 - zawartość metali ciężkich – ICP-OES, ICP-MS,
 - obecność zanieczyszczeń organicznych – FTIR,
 - ilość nierozpuszczalnych pozostałości – analiza wagowa.
- wymaganą czułość, precyzję i granicę oznaczalności – dobór techniki zależy od wymagań oznaczeń jakościowych, ilościowych czy bardzo precyzyjnych np.
 - identyfikacja minerałów metodą XRD uzyskuje się wysoką selektywność fazową, ale nie ilościową bez Rietvela,

- thermal stability and hygroscopicity of the studied minerals – hydrates and magnesium salts (e.g., carnallite) rapidly change composition under the influence of temperature and humidity, requiring TGA/DSC for hydrate identification,
- mineralogical variability – XRD and SEM-EDS are recommended,
- ionic content > 90% – application of IC (ion chromatography),
- presence of fluid inclusions – optical microscopy / FTIR.

When selecting an analytical method for the study of rock salts and potassium-magnesium salts, one should consider not only their chemical and mineralogical properties but also the following criteria:

- sample preparation – some techniques require a dry powdered sample, while others require preparation of a solution,
- range of analytes and their concentrations – the method must match the expected content of major or trace elements, e.g.:
 - major elements present in the mineral – classical methods,
 - content of heavy metals – ICP-OES, ICP-MS,
 - presence of organic contaminants – FTIR,
 - amount of insoluble residues – gravimetric analysis,
- required sensitivity, precision, and detection limit – the choice of technique depends on whether qualitative, semi-quantitative, or highly precise measurements are needed, e.g.:
 - mineral identification by XRD provides high phase selectivity but not quantitative data without Rietveld refinement,
 - precise determination of hydration by TGA offers the highest accuracy for hydrates,
 - trace elements measured by ICP-OES can have LODs in the ppm–ppb range, whereas ICP-MS can reach ppt levels,
- chemical and spectral interferences – some methods are sensitive to interferences from ions of similar masses or emission lines:
 - in ICP-MS, chloride ions can form polyatomic interferences,
 - in flame AAS, high sodium and potassium content can alter flame temperature and affect results,
- compliance with standards and norms:
 - for determination of Na, K, and S in fertilizers, PN-EN standards recommend IC or ICP-OES,
 - for food-grade salt quality parameters, standards specify determination of Ca, Mg, sulfates, and insoluble matter,
- practical aspects such as instrument availability, cost, and analysis time – e.g., using accessible ICP-MS, ICP-OES, or AAS techniques for elemental analysis,

- dokładne oznaczenie uwodnienia metodą TGA, w której uzyskuje się najwyższą precyzję w analizie hydratów,
- śladowe pierwiastki oznaczane metodą ICP-OES, gdzie LOD (*Limit od Detection*) może wynosić rzędu ppm i ppb, a w metodzie ICP-MS może sięgać nawet w ppt.
- interferencje chemiczne i widmowe – niektóre metody są podatne na interferencje wynikające z obecności jonów o podobnych masach lub linii emisyjnych:
 - w ICP-MS jony chlorkowe tworzą interferencje poliatomowe,
 - w AAS (płomieniowym): wysoka zawartość sodu i potasu może zmieniać temperaturę płomienia i zaburzać wyniki.
- zgodność metody z normami i standardami:
 - dla oznaczania sodu, potasu, siarki w nawozach normy PN-EN wskazują metody IC lub ICP-OES,
 - dla parametrów jakości soli spożywczej, normy wskazują na oznaczanie zawartości Ca, Mg, siarczanów oraz substancji nierozpuszczalnych.
- praktyczne aspekty jak dostępność aparatury, koszt i czas analizy, np. stosowanie dostępnych technik ICP-MS, ICP-OES, AAS w analizach pierwiastkowych,
- niszczący lub nieniszczący charakter analizy – w przypadku próbek cennych mineralogicznie, mikroskopowych lub z rdzeni wiertniczych preferuje się techniki nieniszczące:
 - Raman i FTIR – analiza hydratów i faz drobnoziarnistych bez przygotowania próbki,
 - XRF – analiza w terenie, bez niszczenia np. rdzenia wiertniczego,
 - SEM-EDS – mikroanaliza w punktach nieniszczących.
- cel badania i oczekiwany typ wyniku – dobór metody zależy od tego, czy celem jest identyfikacja faz, analiza ilościowa, analiza zmian termicznych, określenie pochodzenia geochemicznego czy rutynowej kontroli jakości.

W zależności od zastosowania różne oznaczenia wymagają doboru odpowiednich technik analitycznych, tak aby zapewnić wymaganą czułość, dokładność i selektywność pomiaru. Ostateczny wybór metody jest więc kompromisem między właściwościami próbki, zakresem oznaczanych stężeń a możliwościami i ograniczeniami dostępnych technik.

Zazwyczaj podstawowy zakres oznaczeń dla celów rozpoznania złoża soli kamiennej obejmuje oznaczenie stężeń następujących składników rozpuszczonych w wodzie: Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} , I^- , Na^+ oraz KI. Analiza składników nierozpuszczalnych w wodzie zazwyczaj wymaga mineralizacji próbek, oznaczenie poziomów Ca^{2+} , Mg^{2+} i SO_4^{2-} oraz oznaczenie części ilastych. Wymienione analizy mogą być wykonywane z powodzeniem metodami klasycznymi lub łączonymi. Z kolei sole przeznaczone do spożycia, farmacji i przemysłu chemicznego muszą spełniać odpowiednie wymagania z czym wiąże się dobór stosownych technik.

- destructive vs. non-destructive nature of the analysis – for valuable mineralogical or core samples, non-destructive methods are preferred:
 - Raman and FTIR – analysis of hydrates and fine-grained phases without sample preparation,
 - XRF – in-field analysis without damaging the core,
 - SEM-EDS – non-destructive microanalysis at specific points,
- purpose of the study and expected type of result – method selection depends on whether the goal is phase identification, quantitative analysis, thermal behavior assessment, geochemical origin determination, or routine quality control.

Depending on the application, different analyses require the selection of appropriate analytical techniques to ensure the required sensitivity, accuracy, and selectivity of the measurement. The final choice of method is therefore a compromise between the sample properties, the range of analyte concentrations, and the capabilities and limitations of the available techniques.

Typically, the basic scope of determinations for the purpose of characterizing a rock salt deposit includes the measurement of concentrations of the following water-soluble components: Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} , I^- , Na^+ , and KI. Analysis of water-insoluble components generally requires sample mineralization, including determination of Ca^{2+} , Mg^{2+} , and SO_4^{2-} levels as well as the content of clay fractions. These analyses can be successfully performed using classical or combined methods. In contrast, salts intended for consumption, pharmaceutical use, or the chemical industry must meet specific standards, which necessitates the selection of appropriate analytical techniques.

New directions in advanced research focus on the application of high-resolution techniques such as:

- laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS), which enables spatially resolved analysis of trace-element distributions and is widely applied in isotope geochemistry and paleoclimatology;
- three-dimensional Raman microanalysis;
- X-ray tomography (micro-CT), which allows the acquisition of three-dimensional images of the internal structure of salt bodies and is particularly useful in studies of tectonic deformation, porosity, and fluid inclusions.

Modern approaches that integrate multiple analytical techniques enable a more comprehensive characterization of materials, including investigations of the spatial distribution of impurities and fluid inclusions.

10. SUMMARY

The collected data indicate that the chemical characterization of rock salt and potassium–magnesium salts requires

Nowe kierunki zaawansowanych badań koncentrują się na wykorzystaniu technik wysokorozdzielczych, takich jak:

- spektroskopia masowa z jonizacją laserową (LA-ICP-MS) – umożliwia analizę przestrzenną rozkładu pierwiastków śladowych, znajduje zastosowanie w geochemii izotopowej i paleoklimatologii,
- mikroanaliza Ramanowska 3D,
- tomografia rentgenowska (micro-CT) – pozwala uzyskać trójwymiarowy obraz struktury wewnętrznej brył soli. Jest to szczególnie przydatne w badaniach deformacji tektonicznych, porowatości i inkluzji.

Nowoczesne podejścia integrujące różne techniki pozwalają na pełniejszą charakterystykę materiału, w tym badania przestrzennego rozmieszczenia domieszek oraz inkluzji fluidalnych.

10. PODSUMOWANIE

Zgromadzone dane wskazują, że charakterystyka chemiczna soli kamiennych i potasowo-magnezowych wymaga stosowania szerokiego spektrum metod analitycznych obejmujących zarówno klasyczne techniki analizy chemicznej, jak i metody instrumentalne. Metody klasyczne, choć coraz częściej wypierane przez nowoczesne techniki instrumentalne, nadal znajdują zastosowanie w analizach rutynowych i terenowych. W kontekście badań soli kamiennych oraz soli potasowo-magnezowych pozostają ważnym elementem porównawczym metod oceny jakości. Techniki instrumentalne, takie jak ICP-OES, ICP-MS, znacząco poszerzają możliwości analityczne, umożliwiając przeprowadzanie analiz wielopierwiastkowych o bardzo niskich granicach oznaczalności. Metoda chromatografii jonowej pozwala na precyzyjne oznaczanie anionów i kationów oraz wykrywanie niektórych zanieczyszczeń na poziomach śladowych. Z kolei metody mineralogiczne (XRD, SEM-EDS) pozwalają zrozumieć strukturalny kontekst występowania pierwiastków i są niezbędne przy określaniu form występowania składników w badaniach geologicznych. Metoda XRD stanowi uzupełnienie analizy chemicznej o informacje o formach występowania pierwiastków.

Współczesne badania soli kamiennej oraz soli potasowo-magnezowych wymagają zastosowania szerokiego wachlarza metod analitycznych łączących metody o różnym stopniu czułości, selektywności i odporności na interferencje jonowe. Wybór odpowiedniej techniki zależy od wielu aspektów m.in.: zakresu oznaczanych składników i ich stężeń, wymaganej czułości, precyzji i granicy oznaczalności, rutynowej kontroli jakości, prac laboratoryjnych lub terenowych, badań geochemicznych czy zaawansowanych studiów strukturalnych. Współczesne laboratoria dążą do integracji technik klasycznych, instrumentalnych i mineralogicznych, co pozwala

the application of a broad spectrum of analytical methods, encompassing both classical chemical techniques and modern instrumental approaches. Although classical methods are increasingly being replaced by advanced instrumental techniques, they remain relevant in routine laboratory work and field analyses. In studies of rock salt and potassium–magnesium salts, they continue to serve as important reference and comparative tools in quality assessment.

Instrumental techniques such as ICP-OES and ICP-MS significantly expand analytical capabilities, enabling multi-element determinations with very low detection limits. Ion chromatography allows for precise quantification of anions and cations and for the detection of selected contaminants at trace levels. Mineralogical methods, including XRD and SEM-EDS, provide essential insight into the structural and phase-related context of element occurrence and are indispensable in geological investigations. In particular, XRD complements chemical analyses by supplying information on the mineralogical forms in which elements occur.

Contemporary studies of rock salt and potassium–magnesium salts therefore, require the combined use of analytical methods with varying sensitivity, selectivity, and resistance to ionic interferences. The choice of an appropriate technique depends on numerous factors, including the range and concentration of target components, required sensitivity and precision, detection limits, the purpose of the analysis (routine quality control, laboratory or field studies, geochemical investigations, or advanced structural research), and practical constraints. Modern laboratories increasingly aim to integrate classical, instrumental, and mineralogical techniques to obtain a comprehensive picture of the chemical and mineral composition of the investigated raw materials.

The absence of current analytical standards for potassium–magnesium salts and the archival status of Polish standards for rock salt clearly indicate the need to develop unified and up-to-date analytical guidelines that reflect advances in modern instrumental methods. New analytical methodologies are both desirable and necessary to ensure accurate, reliable, and reproducible geochemical analyses of salts. Such developments are of key importance not only for the extractive industry, but also for assessing the potential of new deposits and ensuring raw material security.

The selected issues of chemical analysis presented in this paper constitute part of ongoing research conducted within two implementation-oriented doctoral projects carried out at the Research and Development Center for Chemical Raw Materials Mining “CHEMKOP” Ltd. in Kraków and at the AGH University of Science and Technology in Kraków (Faculty of Geology, Geophysics and Environmental Protection; Faculty of Energy and Fuels).

uzyskać pełny obraz składu chemicznego i mineralnego analizowanych surowców.

Brak obowiązujących norm dla soli potasowo-magnezowych oraz archiwalny status norm PN dotyczących soli kamiennych wskazują na potrzebę opracowania ujednoliconych standardów analitycznych, które uwzględniałyby rozwój nowoczesnych metod instrumentalnych. Nowe metodyki badawcze są pożądane i konieczne w celu prawidłowego wykonywania i uzyskiwania wiarygodnych wyników i właściwych analiz geochemicznych soli. Rozwiązanie to ma znaczenie zarówno dla przemysłu wydobywczego, jak i dla oceny potencjału nowych złóż oraz dla bezpieczeństwa surowcowego.

Wybrane zagadnienia analizy chemicznej przedstawione w tym artykule są przedmiotem badań w ramach dwóch doktoratów wdrożeniowych realizowanych w Ośrodku Badawczo-Rozwojowym Górnictwa Surowców Chemicznych „CHEMKOP” sp. z o.o. w Krakowie oraz Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie (Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Wydział Energetyki i Paliw).

LITERATURA / REFERENCES

- HAUTMANN, M., & HADDAD, P. R. (1999). Ion chromatography for the analysis of inorganic ions in environmental samples. *Journal of Chromatography A*, 850(1–2), 31–45.
- JACKSON, P. E., & MILLER, R. B. (2000). Ion chromatography in the analysis of inorganic anions. *Journal of Chromatography A*, 881(1–2), 1–20.
- KÜHN, M. (2004). Thermal behaviour of magnesium and potassium salts. *Thermochimica Acta*, 421, 81–88.
- KUNSTMAN, A., POBORSKA-MŁYNARSKA, K., & URBAŃCZYK, K. (2002). Zarys otworowego ługownictwa solnego. Aktualne kierunki rozwoju. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków.
- LIU, X., & ZHENG, Y. (2014). Ion chromatographic determination of magnesium and potassium in potash ores. *Talanta*, 129, 502–507.
- MASON, P. R. D. (2012). Inorganic ion chromatography for geological and environmental samples: developments and applications. *Analytical Methods*, 4, 2213–2230.
- MITKO, K., DANKO, Z., & PAPAŁ, Z. (2000). Spektrometria emisyjna z plazmą indukcyjnie sprzężoną w analizie materiałów nieorganicznych. *Prace Instytutu Metalurgii Żelaza*, 1–20.
- Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy (PIG-PIB). (2020). Sole potasowo-magnezowe. Projekt: Działalność informacyjna państwowej służby geologicznej w zakresie udostępniania danych o surowcach mineralnych. https://www.pgi.gov.pl/images/muzeum/kopalnia_wiedzy/surowce/foldery/sole_potasowe.pdf
- SHEPPARD, S. M. F., GOLDSTEIN, S. J., & REYNOLDS, R. L. (2005). Geochemistry of evaporite minerals and brines. W: P. Pe-loggia (red.), *Evaporite Systems* (s. 35–58). Geological Society Special Publication.
- ŚLIZOWSKI, K., & SAŁUGA, P. (1996). Surowce chemiczne: sól kamienna. Polska Akademia Nauk, Centrum Podstawowych Problemów Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią, Kraków.
- WARREN, J. (2016). *Evaporites: A Geological Compendium*. Springer.

Kopalnia Soli „Wieliczka” a promieniowanie kosmiczne

“Wieliczka” Salt Mine and cosmic radiation

Jerzy PRZYBYŁO

Jerzy Przybyło, Kopalnia Soli „Wieliczka” S.A. Park Kingi 1, 32-020 Wieliczka, e-mail grapher@op.pl

STRESZCZENIE

Końcowe lata XIX wieku i pierwsze dekady wieku XX to gwałtowny rozwój fizyki współczesnej. Victor Franz Hess podczas lotu balonem odkrył wzrost jonizacji powietrza wraz ze wzrostem wysokości nad powierzchnią Ziemi, a jego hipotezy dotyczące istnienia promieniowania spoza ziemskiej atmosfery potwierdziło w latach 1923 – 1926 doświadczenie Roberta Andrews Millikana, który wprowadził pojęcie promieniowania kosmicznego. W drugiej połowie lat 30. węgierscy małżonkowie Madelein Forro - Barnothy i Jeno Barnothy dokonali serii pomiarów promieniowania kosmicznego pod ziemią, w węgierskiej kopalni węgla Dorog pod Budapesztem, na głębokości około 1000 metrów. Wyniki pomiarów były bardzo ciekawe, na podstawie pomiarów promieniowania kosmicznego na tej głębokości stwierdzono, że ma ono dodatkową składową, bardzo słabo jonizującą, ale obecną, nieznanego pochodzenia. Zjawisko to nazwano efektem Barnothy'ego. Polscy fizycy w okresie międzywojennym włączyli się w badania promieniowania kosmicznego. W latach 30. zrodziły się dwa bardzo ciekawe projekty. Jeden dotyczył pomiarów promieniowania kosmicznego na wysokości stratosfery przy użyciu balonu o nazwie „Gwiazda Polski”. Lot balonu zaplanowany na październik 1938 roku w Tatrach w Dolinie Chochołowskiej niestety nie doszedł do skutku – doszło do eksplozji i balon częściowo spłonął. Drugi projekt dotyczył pomiarów pod ziemią. Profesor Jan Weyssenhoff, wybitny krakowski fizyk, bardzo interesował się promieniami kosmicznymi. Z jego inicjatywy Kraków odwiedził znany francuski fizyk prof. Pierre Auger. Stwierdził on, że do badań promieniowania pod ziemią idealnie nadaje się kopalnia soli „Wieliczka”. Przygotowano aparaturę i ustawiono ją pod ziemią, między innymi w komorze *Sienkiewicza*, czyli dzisiejszej komorze *Warszawa*. Rozpoczęte pomiary przerwał wybuch wojny, a w czasie niemieckiej administracji kopalnię urządzenia zostały zniszczone. Po zakończeniu wojny krakowscy fizycy powrócili do idei pomiarów promieniowania

ABSTRACT

The final years of the nineteenth century and the first decades of the twentieth century marked a period of rapid development in modern physics. During a balloon flight, Victor Franz Hess discovered that air ionization increases with altitude above the Earth's surface. His hypothesis concerning the existence of radiation originating outside the Earth's atmosphere was confirmed between 1923 and 1926 by experiments conducted by Robert Andrews Millikan, who introduced the term “cosmic radiation.”

In the second half of the 1930s, the Hungarian spouses Madelein Forro-Barnothy and Jeno Barnothy carried out a series of underground measurements of cosmic radiation in the Dorog coal mine near Budapest, at a depth of approximately 1,000 meters. The results proved highly intriguing: measurements performed at this depth revealed an additional component of radiation, very weakly ionizing but clearly present, and of unknown origin. This phenomenon became known as the Barnothy effect.

Polish physicists also became involved in cosmic radiation research during the interwar period. In the 1930s, two particularly noteworthy projects were initiated. One concerned measurements of cosmic radiation at stratospheric altitudes using a balloon named “Gwiazda Polski” (Star of Poland). Unfortunately, the balloon flight planned for October 1938 in the Tatra Mountains, in the Chochołowska Valley, did not take place due to an explosion in which the balloon partially burned.

The second project focused on underground measurements. Professor Jan Weyssenhoff, an eminent physicist from Kraków, took a keen interest in cosmic rays. At his initiative, the renowned French physicist Professor Pierre Auger visited Krakow and concluded that the Wieliczka salt mine was ideally suited for underground cosmic radiation research. The measuring equipment was prepared and installed underground, including in the Sienkiewicz chamber, now known

kosmicznego w podziemiach wielickiej kopalni. Doświadczenia zakończono w 1949 roku. Ich wyniki były bardzo interesujące, ponownie pomierzono dodatkową składową promieniowania kosmicznego, odfiltrowanego przez skały nadkładu. Polscy fizycy zinterpretowali wyniki badań odmiennie niż węgierskie małżeństwo. Stwierdzono, że efekt dodatkowej składowej promieniowania wynika z oddziaływania skał znajdujących się wokół aparatury, a nie jest rezultatem promieniowania kosmicznego. Wyniki badań opublikowano w prestiżowym *Physical Review*. Praca wyjaśniająca efekt Barnothy’ego cieszyła się dużym uznaniem w świecie fizyków i była wielokrotnie cytowana. W oparciu o pewne obserwacje naturalnego promieniowania skał, rozpoczęto wkrótce prace nad profilowaniem promieniotwórczości naturalnej w odwiertach poszukiwawczych i eksploatacyjnych. Te prace doprowadziły do powstania i rozwoju Międzyresortowego Instytutu Fizyki i Techniki Jądrowej AGH (od 2004 roku jest to Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH).

Słowa kluczowe: Kopalnia „Wieliczka”, promieniowanie kosmiczne, efekt Barnothy’ego, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH

1. WSTĘP

Końcowe lata XIX wieku i pierwsze dekady wieku XX to gwałtowny rozwój fizyki współczesnej. W 1895 roku Wilhelm Roentgen odkrył nowy typ promieniowania, nazwany od jego nazwiska promieniami Roentgena. W 1896 roku Henri Becquerel dokonał odkrycia zjawiska promieniotwórczości. Kontynuacja badań nad promieniotwórczością przez małżeństwo Marii Skłodowskiej - Curie i Piotra Curie przynosi odkrycie polonu i radu. W 1912 roku Victor Franz Hess podczas lotu balonem odkrył wzrost jonizacji powietrza wraz ze wzrostem wysokości nad powierzchnią Ziemi, a jego hipotezy dotyczące istnienia promieniowania spoza ziemskiej atmosfery potwierdziło w latach 1923 – 1926 doświadczenie Roberta Andrews Millikan’a, który wprowadził pojęcie promieniowania kosmicznego. Wraz ze wspomnianymi odkryciami promieniowania przenikliwego zaczęły powstawać urządzenia wykrywające takie promieniowanie. W 1900 roku Charles Wilson skonstruował urządzenie do detekcji promieniowania jądrowego znane jako komora Wilsona (komora mgłowa), natomiast w 1928 roku Hans Geiger i Walter Müller opracowali detektor promieniowania jądrowego, szeroko znany jako licznik Geigera-Müllera (Pawłowska, 2018).

2. POLSKIE POMIARY PROMIENIOWANIA KOSMICZNEGO W STRATOSFERZE

Polscy fizycy w okresie międzywojennym włączyli się w badania promieniowania kosmicznego. W latach 30. zrodziły się dwa bardzo ciekawe projekty. Jeden dotyczył po-

as the Warsaw chamber. The outbreak of World War II interrupted the measurements, and during the period of German administration of the mine the equipment was destroyed.

After the war, physicists from Krakow returned to the idea of conducting cosmic radiation measurements in the underground chambers of the Wieliczka mine. The experiments were completed in 1949, and once again yielded highly interesting results. An additional component of cosmic radiation, filtered by the overburden rocks, was measured again. Polish physicists interpreted these results differently from the Hungarian researchers, concluding that the observed additional component resulted from interactions with the surrounding rocks rather than from cosmic radiation itself. The results were published in the prestigious journal *Physical Review*. The paper explaining the Barnothy effect was widely recognized within the international physics community and was frequently cited.

Based on observations of the natural radioactivity of rocks, work soon began on profiling natural radioactivity in exploratory and production boreholes. These efforts ultimately led to the establishment and development of the Interdepartmental Institute of Nuclear Physics and Technology at AGH University of Science and Technology (since 2004, the Faculty of Physics and Applied Computer Science at AGH).

Keywords: Wieliczka Salt Mine, cosmic radiation, Barnothy effect, Faculty of Physics and Applied Computer Science AGH

1. INTRODUCTION

The closing years of the nineteenth century and the early decades of the twentieth century witnessed a dynamic development of modern physics. In 1895, Wilhelm Röntgen discovered a new type of radiation, later named X-rays after him. In 1896, Henri Becquerel discovered the phenomenon of radioactivity. Continued research into radioactivity by Marie Skłodowska-Curie and Pierre Curie led to the discovery of polonium and radium.

In 1912, Victor Franz Hess, during a balloon flight, discovered that air ionization increases with altitude above the Earth’s surface. His hypothesis regarding the existence of radiation originating outside the Earth’s atmosphere was confirmed between 1923 and 1926 by experiments conducted by Robert Andrews Millikan, who introduced the concept of cosmic radiation. Alongside these discoveries of penetrating radiation, instruments capable of detecting such radiation began to be developed. In 1900, Charles Wilson constructed a device for detecting nuclear radiation, known as the Wilson cloud chamber, while in 1928 Hans Geiger and Walter Müller developed a nuclear radiation detector widely known as the Geiger-Müller counter (Pawłowska, 2018).

miarów promieniowania kosmicznego na wysokości stratosfery przy użyciu balonu. W okresie międzywojennym nasi aeronauci odnieśli olbrzymie sukcesy w sporcie balonowym, wygrywając trzy razy pod rząd w latach 1934 – 1936 zawody o puchar Gordona Benetta. W kręgach wojskowych pojawił się apetyt na kolejny sukces – rekord w wielkości balonu oraz w wysokości lotu. Projekt prowadziło wojsko, ale by przekazać fundusze na lot władze wymagały także jakiegoś celu naukowego. Balon był idealnym narzędziem do pomiarów promieniowania kosmicznego, zatem powstał zespół naukowców, który przygotował aparaturę oraz opracował metodykę badań. Kierownikiem zespołu naukowego był znany polski fizyk Mieczysław Wolfke.

Balon o nazwie „Gwiazda Polski” prezentował się okazale (Fot. 1), miał 120 m wysokości. Lot miał się odbyć w październiku 1938 roku w Tatrach. W dniu 12 października w Dolinie Chochołowskiej balon prawie już wystartował, ale jednak imponująco eksplodował. Świadek katastrofy wybitny polski fizyk Marian Mięśowicz tak ją wspomina: *Lot był wielokrotnie odraczany, z powodów meteorologicznych, wreszcie termin ustalono. Balon napelniano wodorem z kilkuset butli. Z Wojtowem wmontowaliśmy już całą aparaturę w gondolę. Po południu włączyliśmy zasilanie z akumulatorów samochodowych dużej pojemności, tak że pomiar właściwie się już zaczął. Liczniki „tykały”. Zasilanie było przewidziane na 48 godzin. Przyszli piloci, przekazaliśmy im aparaturę. Poszliśmy z Wojtowem do schroniska na obiad. Zmęczeni ale zadowoleni usiedliśmy na tarasie i obserwowaliśmy podnoszenie się powłoki balonu. Był piękny wieczór. I teraz przyszło nieszczęście. Nastąpił wybuch wodoru i balon bez większego huku splonął. To był dramatyczny ale piękny widok szczytów tatrzańskich oświetlonych niebieskawym światłem wybuchu.*

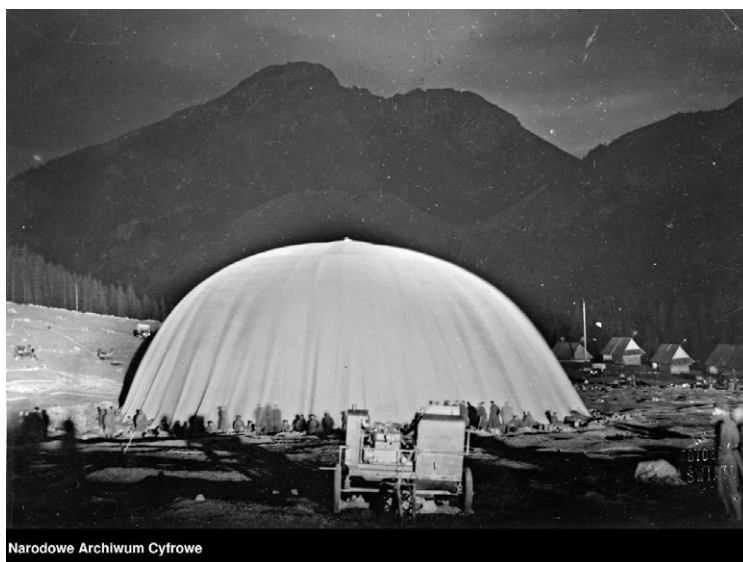
2. POLISH MEASUREMENTS OF COSMIC RADIATION IN THE STRATOSPHERE

During the interwar period, Polish physicists joined international efforts to study cosmic radiation. In the 1930s, two particularly ambitious projects were undertaken. One involved measuring cosmic radiation at stratospheric altitudes using a balloon.

In the interwar years, Polish aeronauts achieved spectacular success in ballooning sports, winning the Gordon Bennett Cup three consecutive times between 1934 and 1936. This success generated interest within military circles in achieving another milestone: setting records for balloon size and flight altitude. Although the project was led by the military, securing funding required a scientific objective. A balloon was an ideal platform for cosmic radiation measurements, and a team of scientists was therefore assembled to prepare the instrumentation and develop the research methodology. The scientific team was headed by the renowned Polish physicist Mieczysław Wolfke.

The balloon, named “Gwiazda Polski,” was an impressive structure (Photo 1), standing approximately 120 meters high. The flight was scheduled for October 1938 in the Tatra Mountains. On 12 October, in the Chochołowska Valley, the balloon was nearly ready for launch when it suddenly exploded. Marian Mięśowicz, an outstanding Polish physicist and eyewitness to the accident, later recalled the event in the following words:

“The flight was postponed many times due to meteorological conditions, until finally a date was set. The balloon was filled with hydrogen from several hundred cylinders. Wojtow and I had already installed all the equipment in the gondola. In the afternoon, we switched on the power supply from large-capacity car batteries, so the measurements had essentially



Narodowe Archiwum Cyfrowe

Fot. 1. Napęnianie „Gwiazdy Polski” wodorem. W niedługim czasie po zrobieniu tego zdjęcia balon eksplodował. Źródło – Narodowe Archiwum Cyfrowe.

Fig. 1. Filling the “Star of Poland” (*Gwiazda Polski*) balloon with hydrogen. Shortly after this photograph was taken, the balloon exploded. Source: National Digital Archives.

Nigdy tego nie zapomnę! (Fizycy wspominają, 2014). Inny polski fizyk, Szczepan Szczeniowski tak opisał katastrofę: *Był to duży balon (125 000 m³). Wzlot wyglądał tak, że napełniało się tylko 4000 m³ wodoru, a cały balon wisiał do wysokości 70 m. Kompania wojska trzymała liny przy zapuszczaniu i to wymagało spokojnego powietrza (...). Pierwszy lot się nie udał, bo w trakcie puszczenia balonu podniósł się wiatr. Trzeba było cofnąć wszystko i wypuścić gaz. Przy wypuszczaniu gazu na skutek wyładowania elektrostatycznego w pyłach talkowych, zajęła się powłoka i około 150 m² się spaliło* (Fizycy wspominają, 2014)

Na szczęście nikt nie zginął, gondola z aparaturą ocalała. Postanowiono odbudować balon, a jego lot zaplanowano na 10 września 1939 roku. 3 września 1939 roku miała wystartować kolejna edycja zawodów o puchar Gordona Benetta, a ich organizatorem była Polska, zawody miały się odbywać się we Lwowie, prawdopodobnie lot balonu zaplanowany jako jedna z atrakcji zawodów. Balon miał być tym razem napełniony helem, specjalnie ściągniętym na tę okazję z USA. Z przyczyny agresji Niemiec na Polskę zawody się nie odbyły, balon „Gwiazda Polski” już nigdy nie wzbił się w przestrzeń powietrzną. Jego czasza wykonana z nieprzemakalnego jedwabiu, składowana w magazynie w Warszawie, została podczas oblężenia miasta pocięta na mniejsze kawałki, z których praktyczni warszawiacy szyli później eleganckie płaszcze (Fizycy wspominają, 2014; Pawłowska, 2018).

3. BADANIA PROMIENIOWANIA KOSMICZNEGO MADELEIN FORRO - BARNOTHY I JENO BARNOTHY

Kolejne badania promieniowania kosmicznego podążyły w przeciwnym kierunku. W drugiej połowie lat 30. węgierscy małżonkowie Madelein Forro - Barnothy i Jeno Barnothy dokonali serii pomiarów promieniowania kosmicznego pod ziemią, w węgierskiej kopalni węgla Dorog pod Budapesztem, na głębokości około 1000 metrów. Wyniki pomiarów były bardzo ciekawe, na podstawie pomiarów promieniowania kosmicznego na tej głębokości stwierdzono, że ma ono dodatkową składową, bardzo słabo jonizującą, ale obecną, nieznanego pochodzenia. Zjawisko to nazwano efektem Barnothy'ego (Fizycy wspominają, 2014).

4. POMIARY PROMIENIOWANIA KOSMICZNEGO W KOPALNI „WIELICZKA”

Wyniki badań Węgrów wywołały duże zainteresowanie w świecie naukowym. Profesor Jan Weyssenhoff, wybitny krakowski fizyk, bardzo interesował się promieniami kosmicznymi. Z jego inicjatywy Kraków odwiedziła kolejna sława - znany francuski fizyk prof. Pierre Auger. Stwierdził on, że do badań promieniowania pod ziemią idealnie nadaje się kopalnia soli „Wieliczka”.

already begun. The counters were ticking. The power supply was designed to last 48 hours. The pilots arrived, and we handed the equipment over to them. Wojtow and I went to the shelter for dinner. Tired but satisfied, we sat on the terrace and watched the balloon envelope rising. It was a beautiful evening. Then disaster struck. A hydrogen explosion occurred and the balloon burned without a loud bang. It was a dramatic yet beautiful sight, with the Tatra peaks illuminated by the bluish light of the explosion. I will never forget it.” (Fizycy wspominają, 2014)

Another Polish physicist, Szczepan Szczeniowski, described the accident as follows:

“It was a large balloon (125,000 m³). The ascent procedure involved filling it initially with only 4,000 m³ of hydrogen, with the entire balloon suspended up to a height of 70 m. A military unit held the ropes during launch, which required calm weather. (...) The first flight attempt failed because wind arose during the release. Everything had to be reversed and the gas released. During gas release, as a result of electrostatic discharge in the talc dust, the envelope ignited and about 150 m² burned.” (Fizycy wspominają, 2014)

Fortunately, no one was killed, and the gondola with the scientific equipment survived. It was decided to rebuild the balloon and plan another flight for 10 September 1939. On 3 September 1939, another edition of the Gordon Bennett Cup was to begin, with Poland as the host and Lwów as the venue. The balloon flight was likely intended as one of the event's highlights. This time, the balloon was to be filled with helium specially imported from the United States. Due to Germany's aggression against Poland, the competition did not take place, and “Gwiazda Polski” never flew again. The balloon envelope, made of waterproof silk and stored in a warehouse in Warsaw, was cut into smaller pieces during the siege of the city, from which resourceful Warsaw residents later sewed elegant coats (Fizycy wspominają, 2014; Pawłowska, 2018).

3. UNDERGROUND COSMIC RADIATION RESEARCH BY MADELEIN FORRO-BARNOTHY AND JENO BARNOTHY

Subsequent studies of cosmic radiation proceeded in the opposite direction. In the second half of the 1930s, the Hungarian spouses Madelein Forro-Barnothy and Jeno Barnothy conducted a series of underground measurements of cosmic radiation in the Dorog coal mine near Budapest, at a depth of about 1,000 meters. The results were highly intriguing: measurements at this depth revealed the presence of an additional component of cosmic radiation, very weakly ionizing yet detectable, and of unknown origin. This phenomenon became known as the Barnothy effect (Fizycy wspominają, 2014).

Marian Mięśowicz wspominał po latach: *Eksperyment w Wieliczce wynikał z ważnego kontaktu, jaki przed wojną profesor Jan Weyssenhoff nawiązał ze znakomitym fizykiem (...) Pierre Augerem. Pomysł polegał na rejestrowaniu wielkich pęków promieniowania kosmicznego z odfiltrowaniem składowej elektronowej(...). Zwiedzając kopalnię w Wieliczce, Auger powiedział mi, że tutaj byłoby warto zrobić te pomiary. Przygotowano aparaturę i ustawiono ją pod ziemią (Fot. 2), między innymi w komorze Sienkiewicza, czyli dzisiejszej komorze Warszawa (Fizycy wspominają, 2014, Fot. 3).*

Rozpoczęte podziemne pomiary przerwał wybuch wojny. W czasie niemieckiej administracji kopalnię urządzenia zostały zniszczone. Fizyk Jan Wesołowski tak zapamiętał pomiary w kopalni:

Zbudowaliśmy wówczas aparaturę do badań w kopalni i rozpocząłem w Salinach wielickich w 1938 roku badania układami liczników Geigera-Müllera. W tym okresie badania promieniowania kosmicznego na dużej głębokości dopiero się zaczynały (...). Te badania trwały do dnia wybuchu wojny. W czasie wojny Niemcy zniszczyli wszystko, rozwalili aparaty, które były zainstalowane na różnych głębokościach w kopalni... (Fizycy wspominają, 2014).

Po zakończeniu wojny krakowscy fizycy powrócili do idei pomiarów promieniowania kosmicznego w podziemiach wielickiej kopalni. Jan Wesołowski wyniósł z magazynów Zakładu Fizyki elementy aparatury tuż przed zajęciem siedziby Zakładu przez Niemców – budynku Collegium Witkowskiego. Po wojnie metodą chałupniczą (olbrzymim problemem było np. sklejenie elementów metalowych ze szkłem) sporządzono z tych części urządzenie

4. COSMIC RADIATION MEASUREMENTS IN THE WIELICZKA SALT MINE

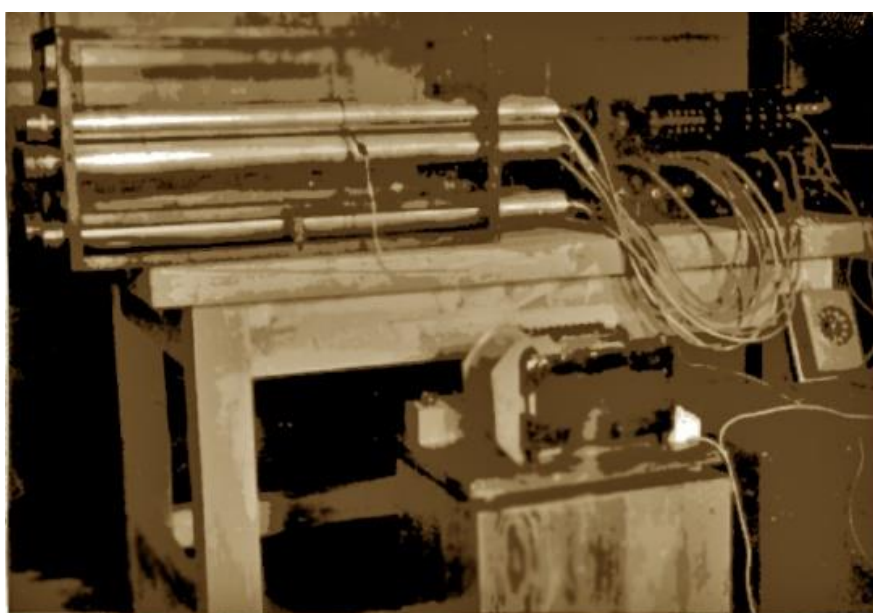
The results obtained by the Hungarian researchers attracted considerable interest within the scientific community. Professor Jan Weyssenhoff, an eminent physicist from Kraków, was deeply interested in cosmic rays. At his initiative, another prominent scientist visited Kraków: the renowned French physicist Professor Pierre Auger. He concluded that the Wieliczka salt mine was ideally suited for underground radiation research.

Marian Mięśowicz later recalled: *“The experiment in Wieliczka resulted from an important pre-war contact established by Professor Jan Weyssenhoff with the outstanding physicist Pierre Auger. The idea was to register large bundles of cosmic radiation while filtering out the electronic component. (...) While visiting the Wieliczka mine, Auger told me that this would be an excellent place to conduct such measurements.”*

The equipment was prepared and installed underground (Photo 2), including in the Sienkiewicz chamber, now known as the Warsaw chamber (Fizycy wspominają, 2014, Photo 3).

The outbreak of World War II interrupted the underground measurements. During the period of German administration, the equipment was destroyed. Physicist Jan Wesołowski recalled the work carried out in the mine as follows:

“We built the apparatus for mine measurements and in 1938 began studies in the Wieliczka salt works using Geiger-Müller counter systems. At that time, research on cosmic radiation at great depths was only just beginning. (...) These studies continued until the outbreak of the war. During the war, the Germans destroyed everything; they smashed the instruments installed at various depths in the mine...”



Fot. 2. Aparatura pomiarowa wykonana w sposób chałupniczy, którą w latach 1948 – 1949 dokonano serii pomiarów w wielickiej kopalni.

Fot. <https://fizyka1001.5v.pl/podstrony/LICZNIK/LICZNIK.html> dostęp 28.11.2025 r.

Fig. 2. Measurement apparatus constructed in a makeshift manner, used to carry out a series of measurements in the Wieliczka mine in 1948–1949. Source: <https://fizyka1001.5v.pl/podstrony/LICZNIK/LICZNIK.html>, accessed 28.11.2025.

pomiarowe, oparte na trzech licznikach Geigera–Müllera. Wesołowski wspominał: *Po wojnie usiłowałem wznowić badania w Wieliczce. Z zapasowych urządzeń elektronicznych, które udało mi się wynieść z Zakładu, zanim Niemcy Zakład objęli, zbudowałem skromną akość aparatury spotkała się ze sceptycyzmem środowiska naukowego.*

Marian Mięśowicz relacjonował: *Przed wszystkim zdobywaliśmy sprzęt elektroniczny z różnych po-niemieckich urządzeń wojskowych, które nam udostępniano, lub które kupowało się na „tandencie” Bardzo dużą akcję zorganizowali profesorowie Niewodniczański i Weyssenhoff, którzy jeździli samochodem do Niemiec (...), mieli do dyspozycji dużo marek niemieckich i zakupili mnóstwo różnej aparatury. Według naszej oceny przywozili wprost „skarby”. Była to wspólna akcja Uniwersytetu i Akademii Górniczej”. Po konfrontacji z wynikami pomiarów aparaturą profesjonalną stwierdzono, że urządzenie działa bez zarzutu (Fizycy wspominają, 2014).*

5. POMIARY WYKONANE PO ZAKOŃCZENIU WOJNY

W 1947 roku w Krakowie odbył się międzynarodowy zjazd fizyków – konferencja na temat pomiarów promieniowania kosmicznego. Kraków nie był zniszczony działaniami wojennymi, pracowała w nim grupa fizyków związanych z Uniwersytetem Jagiellońskim i Akademią Górniczą, a stalinizm nie był jeszcze oficjalną religią. W zjeździe uczestniczyli znani fizycy z całego świata, a jednym z punktów programu była wizyta w kopalni „Wieliczka” i pokaz pomiarów promieniowania kosmicznego pod ziemią. Marian Mięśowicz relacjonował: *W konferencji brali też udział fizycy węgierscy: profesor Barnothy i jego żona Madeleine Forro, którzy na jednym z posiedzeń konferencji, które odbywało się w wielkiej komorze w kopalni wielickiej, referowali swą pracę pt. „Neutralne produkty rozpadu mezonów na dużych głębokościach”. Ze względu na atrakcyjność tematu postanowiliśmy badania te powtórzyć w Wieliczce”.*

Do komory Warszawa zwieziono aparaturę i jak zwykle w takich sytuacjach nie odbyło się bez komplikacji. Fizyk Adam Strzałkowski uczestniczący w pokazie wspominał po latach: *W 1947 roku odbył się w Krakowie duży międzynarodowy zjazd poświęcony promieniowaniu kosmicznemu. Z Janikiem zawieźliśmy uczestników tego zjazdu do Wieliczki, żeby im pokazać naszą aparaturę. Jak często się zdarza w takich wypadkach (Niemcy to nazywają Vorführungseffekt), urządzenie przestało działać. Ale ja wiedziałem, że gdy się lekko kopnie w podstawę, na której aparatura była ustawiona, to liczniki liczą. Wobec tego ja kopalem od czasu do czasu, a Wesołowski mówił: – O właśnie w tej chwili przeszedł neutron kosmiczny! Pokaz odbył się z powodzeniem, krakowski zjazd fizyków zakończył się sukcesem, a do pomiarów promieniowania kosmicznego wrócono w 1948 roku (Fizycy wspominają, 2014).*

After the war, physicists from Kraków returned to the idea of measuring cosmic radiation in the underground chambers of the Wieliczka mine. Jan Wesołowski managed to remove components of the apparatus from the storerooms of the Physics Department just before the building of Witkowski College was taken over by the Germans. After the war, using improvised methods (a major challenge was, for example, bonding metal components to glass), a measuring device based on three Geiger–Müller counters was constructed from these parts.

The modest quality of the apparatus initially met with skepticism from the scientific community.

Marian Mięśowicz recalled: *“First of all, we acquired electronic equipment from various post-German military devices that were made available to us or purchased at flea markets. A very large-scale effort was organized by Professors Niewodniczański and Weyssenhoff, who travelled by car to Germany (...), had substantial amounts of German marks at their disposal, and purchased a great deal of assorted equipment. In our assessment, they were bringing back nothing less than “treasures.” It was a joint undertaking of the University and the Academy of Mining”.*

After comparison with measurements obtained using professional equipment, it was concluded that the device operated flawlessly (Fizycy wspominają, 2014).

5. MEASUREMENTS CONDUCTED AFTER THE WAR

In 1947, an international conference on cosmic radiation measurements was held in Kraków. The city had not suffered extensive war damage, a group of physicists affiliated with the Jagiellonian University and the Academy of Mining was active there, and Stalinism had not yet become the official doctrine. Renowned physicists from around the world attended the conference, and one of the program highlights was a visit to the Wieliczka mine with a demonstration of underground cosmic radiation measurements.

Marian Mięśowicz reported: *“Hungarian physicists also took part in the conference – Professor Barnothy and his wife, Madeleine Forro – who, at one of the conference sessions held in a large chamber of the Wieliczka mine, presented their paper entitled “Neutral Products of Meson Decay at Great Depths.” Owing to the attractiveness of the subject, we decided to repeat these studies in Wieliczka”.*

The equipment was transported to the Warsaw chamber, and, as often happens in such situations, technical complications arose.

Physicist Adam Strzałkowski, who took part in the demonstration, recalled years later: *“In 1947, a major international conference devoted to cosmic radiation was held in Kraków. Together with Janik, we took the conference participants to Wieliczka to show them our apparatus. As often happens on*



WIELICZKA. Komora im. Sienkiewicza

Fot. 3. Komora Warszawa widok z okresu międzywojennego. Wówczas nosiła nazwę Sienkiewicza. Fot. Władysław Gargul.

Fig. 3. Warsaw Chamber, view from the interwar period. At that time, it was called the Sienkiewicz Chamber. Photo by Władysław Gargul.

Doświadczenia w wielickiej kopalni trwały około roku i były dla ich wykonawców bardzo uciążliwe, wymagały codziennego zjazdu na dół w celu odczytania dobowych rezultatów pomiarów. Pojawił się też niespodziewany dodatkowy ich hamulcowy w postaci Urzędu Bezpieczeństwa Publicznego. Druga połowa lat 40. to gwałtowny rozwój broni jądrowej, pierwsze bomby atomowe już wybuchły, rozpoczęła się era wyścigu nuklearnego. Pomiary w kopalni „Wieliczka” tajemniczego dla funkcjonariuszy UB promieniowania, wykonywane przez podejrzanych fizyków z Krakowa, wzbudziły niezdrowe zainteresowanie. Wielokrotnie Marian Mięśowicz musiał tłumaczyć funkcjonariuszom o co w badaniach chodzi

such occasions (the Germans call it the Vorführungseffekt), the device stopped working. However, I knew that if one gave a light kick to the base on which the apparatus was mounted, the counters would start counting. So I would give it an occasional kick, and Wesołowski would say: “Ah, at this very moment a cosmic neutron has just passed through!” Despite these difficulties, the demonstration was successful, and systematic measurements resumed in 1948 (Fizycy wspominają, 2014).

The experiments in the Wieliczka mine lasted about a year and were extremely demanding for those involved, requiring daily descents to read the measurement results. An unexpected additional obstacle appeared in the form of interest from



Fot. 4. Profesorowie Marian Mięśowicz i Leopold Jurkiewicz, wykonawcy badań w kopalni i autorzy artykułu zamieszczonego w *Physical Review* nr 77, z 1 lutego 1950 r. (trzecim autorem artykułu był Jerzy Massalski) – rok 1951. Fot. <https://auger.ifj.edu.pl/archiwum/Historia-k/index.php?var=2>, dostęp 10.07.2024 r.

Fig. 4. Professors Marian Mięśowicz and Leopold Jurkiewicz, researchers conducting the mine experiments and authors of the article published in *Physical Review* No. 77, February 1, 1950 (the third author of the article was Jerzy Massalski) – 1951. Photo: <https://auger.ifj.edu.pl/archiwum/Historia-k/index.php?var=2>, accessed July 10, 2024.

(Fot. 4), a musiał wspierać go w tym rektor Akademii Górniczej (późniejszego AGH) profesor Walery Goetel. Mięśowicz tak to zapamiętał: *W czasie pomiarów w Wieliczce mieliśmy problemy z docieklivością Urzędu Bezpieczeństwa, któremu nie umieliśmy wytłumaczyć, co my tam właściwie robimy. Musiałem kilkakrotnie interweniować w tym urzędzie. Pomagał mi rektor Akademii Górniczej Walery Goetel* (Fizycy wspominają, 2014).

6. WYNIKI POMIARÓW

Pomiary w wielickiej kopalni zakończono w 1949 roku. Ich wyniki były bardzo interesujące, ponownie pomierzono dodatkową tajemniczą składową promieniowania kosmicznego, odfiltrowanego przez skały nadkładu, nazwanego efektem Barnothy’ego. Marian Mięśowicz wraz z kolegami pokusili się o interpretację wyników, odmienną od tej, którą zaproponowało węgierskie małżeństwo. Stwierdzono, że efekt dodatkowej składowej promieniowania wynika z oddziaływania skał znajdujących się wokół aparatury, a nie jest rezultatem promieniowania kosmicznego. Mięśowicz napisał na maszynie artykuł w 10 kopiach, które rozesłał do znajomych fizyków: *Praca w Wieliczce skończyła się sukcesem. Ja sam wystukałem na maszynie dziesięć egzemplarzy artykułu, w którym przedstawiliśmy wyniki i rozesłałem do dziesięciu laboratoriów pracujących w tej dziedzinie w różnych krajach* (Fizycy wspominają, 2014). Doradzono mu publikację w prestiżowym *Physical Review*. Po wahaniach zapewne wynikających z obaw przed stalinowskimi represjami opublikował go w tym piśmie w 1950 roku. Praca wyjaśniająca efekt Barnothy’ego cieszyła się dużym uznaniem w świecie fizyków i była wielokrotnie cytowana. Marian Mięśowicz tak podsumował wyniki badań: *...muszę wspomnieć o zainicjowaniu prac z zakresu technicznej fizyki jądrowej, bo dla nich praca w Wieliczce miała zasadnicze znaczenie. W oparciu o pewne obserwacje naturalnego promieniowania skał, rozpoczęliśmy wkrótce prace nad profilowaniem promieniotwórczości naturalnej w odwiertach poszukiwawczych i eksploatacyjnych. Te prace doprowadziły do powstania i rozwoju dzisiejszego Międzyresortowego Instytutu Fizyki i Techniki Jądrowej AGH* (od 2004 roku jest to Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH); (Fizycy wspominają, 2014). Tak to kopalnia „Wieliczka” przyczyniła się do rozwoju badań nad promieniowaniem kosmicznym.

Bardzo dziękuję P. Renacie Kierepko z Instytutu Fizyki Jądrowej PAN w Krakowie za pomoc i korektę tekstu.

the Public Security Office. In the late 1940s, with the rapid development of nuclear weapons and the beginning of the nuclear arms race, underground measurements of mysterious radiation attracted the attention of security authorities. Marian Mięśowicz was repeatedly required to explain the nature of the research, with support from Professor Walery Goetel, Rector of the Academy of Mining (later AGH).

Mięśowicz recalled it as follows: *“During the measurements in Wieliczka, we encountered problems with the inquisitiveness of the Security Office, to whom we were unable to explain what we were actually doing there. I had to intervene with this office on several occasions. I was assisted in this by Walery Goetel, the rector of the Academy of Mining”* (Fizycy wspominają, 2014).

5. MEASUREMENTS RESULTS

The measurements in the Wieliczka mine were completed in 1949. The results were highly interesting, once again revealing the presence of an additional, mysterious component of cosmic radiation filtered by the overburden rocks, referred to as the Barnothy effect. Marian Mięśowicz and his colleagues proposed an interpretation different from that of the Hungarian researchers, concluding that the additional radiation component resulted from interactions with the surrounding rocks rather than from cosmic radiation itself.

Mięśowicz typed the article in ten copies and sent them to fellow physicists: *“The work in Wieliczka ended in success. I personally typed ten copies of the paper presenting our results and sent them to ten laboratories working in this field in various countries”* (Fizycy wspominają, 2014). He was advised to submit the paper to the prestigious *Physical Review*. After some hesitation – most likely stemming from concerns about possible Stalinist repercussions – he published it in that journal in 1950. The paper explaining the Barnothy effect was highly regarded within the physics community and was cited many times.

Marian Mięśowicz summarized the significance of the research as follows: *“I must also mention the initiation of work in the field of applied nuclear physics, for which the research carried out in Wieliczka was of fundamental importance. Based on certain observations of natural rock radiation, we soon began work on profiling natural radioactivity in exploratory and production boreholes. This work led to the establishment and development of what is now the Interministerial Institute of Nuclear Physics and Technology at AGH”* (since 2004, the Faculty of Physics and Applied Computer Science at AGH) (Fizycy wspominają, 2014).

In this way, the Wieliczka salt mine contributed significantly to the development of research on cosmic radiation.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author would like to thank Ms Renata Kierepko from the Institute of Nuclear Physics of the Polish Academy of Sciences in Kraków for her assistance and proofreading of the text.

LITERATURA/REFERENCES

Fizycy wspominają, 2014, Polska Akademia Umiejętności, Kraków 2014 r.

Physicists reminisce, 2014, Polish Academy of Arts and Sciences, Krakow 2014.

<https://auger.ifj.edu.pl/archiwum/Historia-k/index.php?var=2>, dostęp 10.07.2024 r.

<https://fizyka1001.5v.pl/podstrony/LICZNIK/LICZNIK.html> dostęp 28.11.2025 r.

PAWŁOWSKA Marta, 2018. Osiągnięcia krakowskich fizyków badających promieniowanie kosmiczne w latach trzydziestych i czterdziestych XX wieku, *Foton* nr 140.

PAWŁOWSKA Marta, 2018. Achievements of Krakow physicists researching cosmic radiation in the 1930s and 1940s, *Foton* No. 140.

Tektonika solna i archeologiczne perełki północnej Tunezji

Salt tectonics and archaeological gems of northern Tunisia

Stanisław BURLIGA¹, Marta HODBOD², Joanna JAWORSKA³

¹Uniwersytet Wrocławski, Instytut Nauk Geologicznych, pl. M. Borna 9, 50-204 Wrocław; e-mail: stanislaw.burliga@uwr.edu.pl

²Państwowy Instytut Geologiczny - Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, Warszawa; e-mail: marta.hodbod@pgi.gov.pl

³Uniwersytet Adama Mickiewicza, Instytut Geologii UAM, ul. B. Krygowskiego 12, Poznań; e-mail: veronika@amu.edu.pl

STRESZCZENIE

Triasowe ewaporaty są badane w Tunezji od ponad 100 lat. W regionie gór Atlas na powierzchni udokumentowano kilkadziesiąt różnych typów struktur solnych zbudowanych z triasowych ewaporatów, od diapirów po ciała ekstruzywne. Jest to doskonały obszar do pogłębiania wiedzy o różnych aspektach tektoniki solnej. Obserwacje terenowe i studia literatury naukowej wykazują, że triasowe ewaporaty stanowiły jeden z elementów przyczyniających się do rozwoju tektoniki fałdowo-nasuwej Atlasu, jak również do uformowania wielu złóż surowców mineralnych, m.in. rud cynku, ołowiu i żelaza. Tektonika solna wpłynęła ponadto na ukształtowanie systemu hydrologicznego kraju, a pośrednio na rozwój wielu ośrodków cywilizacyjnych już od czasów starożytnych. Z tego względu w północno-zachodniej Tunezji występują liczne chronione stanowiska archeologiczne i architektoniczne stanowiące ogólnoswiatowe dziedzictwo kulturowe.

Słowa kluczowe: tektonika solna, ewaporaty, trias, góry Atlas, stanowiska archeologiczne, północna Tunezja

ABSTRACT

Triassic evaporites have been studied in Tunisia for over 100 years. Dozens of different types of salt structures built of Triassic evaporites, ranging from diapirs to extrusive bodies, have been documented on the ground surface in the Atlas Mountains region. This is an excellent area for deepening our understanding of various aspects of salt tectonics. Field observations and studies of the scientific literature indicate that Triassic evaporites contributed to the development of the Atlas fold-and-thrust tectonics, as well as to the formation of numerous mineral deposits, including zinc, lead, and iron ores. Salt tectonics also influenced the formation of the country's hydrological system and, indirectly, contributed to the development of many civilizational centres since ancient times. For this reason, northwestern Tunisia has numerous protected archaeological and architectural sites that constitute world cultural heritage.

Keywords: salt tectonics, evaporites, Triassic, Atlas Mountains, archaeological sites, northern Tunisia

WPROWADZENIE

Region północno-zachodniej Afryki należy do obszarów pionierskich badań nad tektoniką solną. Przyczyniły się do tego poszukiwania węglowodorów i surowców mineralnych prowadzone w północnej Afryce pod koniec XIX w. i na początku XX wieku, które zaowocowały m.in. powstawaniem map geologicznych krajów Maghrebu, dokumentujących obecność licznych struktur solnych w obrębie pasm fałdowo-nasuwczych Atlasu i gór Rif. Struktury te były powiązane ze strefami uskokowymi, co skierowało uwagę badaczy na związki struktur solnych ze strefami uskokowymi. Wpływ soli kamiennych na rozwój tektonicznych odłuków i łusek w górach Rif w Maroku po raz pierwszy zasugerował Yova-

INTRODUCTION

North-western Africa is one of the pioneering regions for research on salt tectonics. This research was driven by hydrocarbon and mineral resource exploration carried out in North Africa in the late 19th and early 20th centuries. These activities resulted, among other outcomes, in the compilation of geological maps of the Maghreb countries, documenting the presence of numerous salt structures within the fold-and-thrust belts of the Atlas and Rif Mountains. These structures were associated with fault zones, which drew researchers' attention to the links between salt structures and fault systems. The influence of rock salt on the development of tectonic décollements and thrusts in the Rif Mountains of Morocco was

novitch w roku 1922. Zapoczątkowało to długą historię badań nad rolą ewaporatów w wielkoskalowej deformacji kompleksów skalnych oraz procesami diapiryzmu, lateralnej mobilności soli i jej ekstruzji na powierzchnię ziemi. Jednym z obszarów, umożliwiających studia nad tektoniką solną jest tunezyjska część Atlasu, gdzie na powierzchni zaledwie 10 000 km² występuje ponad 40 struktur solnych (Ryc. 1) (Amri i in., 2020). Z tego względu północno-zachodnia Tunezja stała się celem wyprawy naukowej PSGS, umożliwiającej poszerzenie wiedzy w zakresie budowy geologicznej, tektoniki solnej, surowców mineralnych oraz dziedzictwa kulturowego Tunezji.

WPLYW SOLI KAMIENNYCH NA BUDOWĘ GEOLOGICZNĄ WSCHODNIEGO KRAŃCA ATLASU

Łańcuch górski Atlas rozciąga się na odcinku ok. 2500 km od Maroka przez Algierię po Tunezję i w większości zbudowany jest z utworów mezozoicznych i kenozoicznych. Jego segment tunezyjski formował się wieloetapowo (Troudi i in., 2017). W etapie mezozoicznym był to obszar ekstensji litosfery i rozwoju intrakontynentalnych basenów sedymentacyjnych, umożliwiających akumulację sukcesji węglanowo-ewaporatowo-klastycznej o dużej miąższości. Na przełomie kredy i paleogenu nastąpiła zmiana reżimu tektonicznego na kompresyjny, inicjująca inwersję basenów i rozwój tektoniki fałdowo-nasuwczej. Kompresja litosfery w regionie tunezyjskiego Atlasu dominowała przez większość kenozoiku, z jedynie krótkim epizodem ekstensyjnym trwającym od

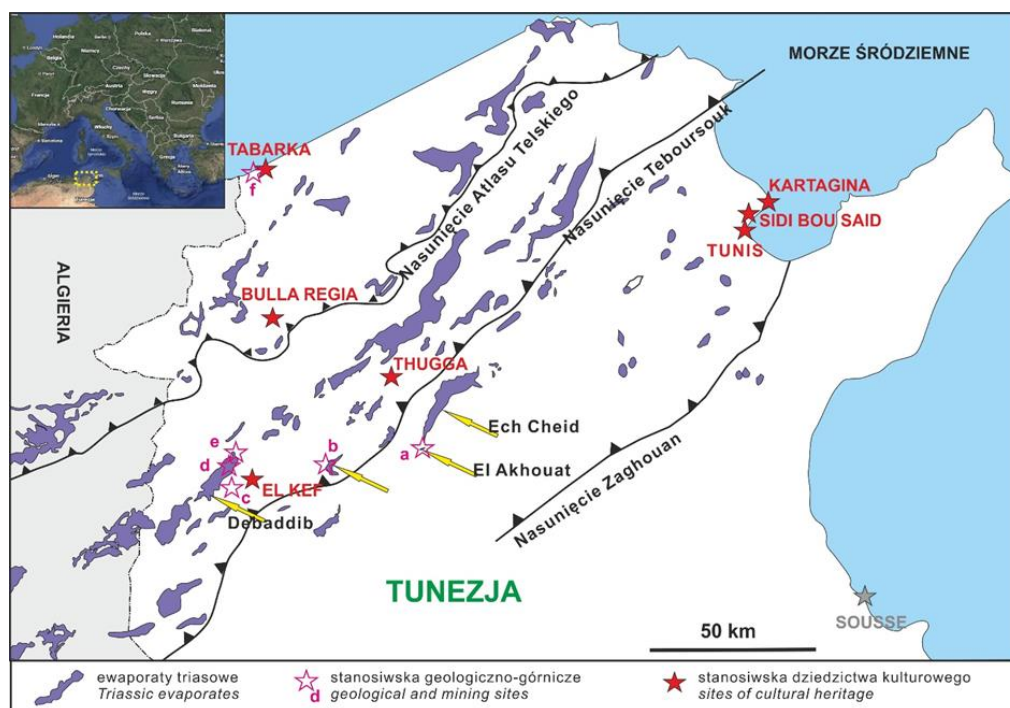
first suggested by Yovanovitch in 1922. This initiated a long history of investigations into the role of evaporites in large-scale deformation of rock complexes and the processes of diapirism, lateral salt mobility, and salt extrusion to the surface.

One of the areas enabling detailed studies of salt tectonics is the Tunisian Atlas region, where more than 40 salt structures occur within an area of only 10,000 km² (Fig. 1) (Amri et al., 2020). For this reason, north-western Tunisia became the target of a scientific expedition organized by the Polish Society of Salt Mining, aimed at expanding knowledge of the geology, salt tectonics, mineral resources, and cultural heritage of Tunisia.

THE INFLUENCE OF ROCK SALT ON THE GEOLOGY OF THE EASTERN ATLAS

The Atlas Mountain Range stretches for approximately 2,500 km from Morocco through Algeria to Tunisia and is built mostly of Mesozoic and Cenozoic deposits. Its Tunisian segment developed in multiple stages (Troudi et al., 2017). During the Mesozoic, it was an area of lithospheric extension and the development of intracontinental sedimentary basins, enabling the accumulation of a thick carbonate–evaporite–clastic succession. At the Cretaceous–Paleogene transition, the tectonic regime shifted to compression, initiating basin inversion and the development of fold-and-thrust tectonics.

Lithospheric compression in the Tunisian Atlas region dominated throughout most of the Cenozoic, with only a brief



Ryc. 1. Mapa rozmieszczenia struktur solnych w północno-zachodniej Tunezji (na podstawie Masrouhi i in., 2014 i Troudi i in., 2017, zmienione) oraz lokalizacji stanowisk geologiczno-górnictwowych i dziedzictwa kulturowego przedstawionych w artykule.

Fig. 1. Map of the distribution of salt structures in northwestern Tunisia (based on Masrouhi et al., 2014 and Troudi et al., 2017, modified) and the location of sites of geological-mining and cultural heritage presented in the article.

schyłku paleocenu do schyłku eocenu. Długotrwała ekstensja i kompresja sprzyjały wieloetapowemu rozwojowi uskokuw tektonicznych: w przewadze normalnych w mezozoiku i od późnego paleocenu do późnego eocenu oraz w przewadze nasuwczych i inwersyjnych od przełomu kredy i paleogenu po pliocen. Wydarzenia te spowodowały rozczłonkowanie obszaru Atlasu na bloki tektoniczne, w czym olbrzymią rolę odegrały ewaporaty.

Ewaporaty na omawianym obszarze Tunezji osadzały się w triasie, od lądynu po retyk (Troudi i in., 2017). Powstawały one w środowisku płytkomorskim i sebkhy, z tej przyczyny sukcesja ewaporatowa zbudowana jest ze skał siarczanowych i soli kamiennych przewarstwionych skałami węglanowymi i klastycznymi. Ich sumaryczna miąższość szacowana na podstawie danych z otworów wiertniczych i geofizycznych przekraczała pierwotnie co najmniej 1 000 m (Zouaghi i in., 2013; Ayed-Khaled i in. 2015). Jeszcze w triasie prawdopodobnie rozpoczęła się deformacja ewaporatów w odpowiedzi na postępujące rozciąganie i ryfting litosfery. Wskazują na to bazytowe dajki i sille wieku triasowego, przecinające ewaporaty (Ryc.1, stanowisko d; Ryc. 2), jak również zmienność miąższości utworów górnego triasu i jury.

Zdaniem Perthuisota (1981) przebijanie się struktur diapirowych przez utwory nadkładu rozpoczęło się dopiero we wczesnej kredzie (apt). Ponieważ współcześnie na powierzchni ziemi struktury te posiadają wydłużone zarysy i stanowią wyróżniające się w morfologii elewacje, pierwotnie uważano je za klasyczne diapiry solne. Sukcesywny postęp eksploracji otworowej, a szczególnie badań geofizycznych ujawnił

extensional episode lasting from the late Paleocene to the late Eocene. This prolonged alternation of extension and compression favoured the multistage development of tectonic faults: predominantly normal faults during the Mesozoic and from the late Paleocene to the late Eocene, and predominantly thrust and inversion faults from the Cretaceous–Paleogene transition to the Pliocene. These events resulted in the fragmentation of the Atlas region into tectonic blocks, in which evaporites played a significant role.

Evaporites in the study area were deposited during the Triassic, from the Ladinian to the Rhaetian (Troudi et al., 2017). They precipitated in shallow-marine and sabkha environments; hence, the evaporite succession consists of sulphates and rock salt interbedded with carbonate and clastic rocks. Their total thickness, estimated on the basis of borehole and geophysical data, originally exceeded at least 1,000 m (Zouaghi et al., 2013; Ayed-Khaled et al., 2015).

Evaporite deformation most likely began in the Triassic, in response to progressive lithospheric stretching and rift-ing. This is indicated by Triassic mafic dykes and sills cutting through the evaporites (Fig. 1, site d; Fig. 2), as well as by thickness variations in the Upper Triassic and Jurassic deposits.

According to Perthuisot (1981), the upward penetration of diapiric structures through the overburden began only in the Early Cretaceous (Aptian). Because these structures currently display elongated surface outlines and form distinctive topographic elevations, they were originally interpreted as classic salt diapirs.



Ryc. 2. Wychodnia dajki bazytowej (B) przecinającej triasowe ewaporaty (E) w strukturze solnej Kebbouch. Lokalizacja na Ryc. 1.
Fig. 2. Outcrop of a Triassic basic igneous rock dyke (B) cutting through the Triassic evaporites (E) in the Kebbouch Salt Structure. Location in Fig. 1.

bardziej złożoną formę tych struktur pod powierzchnią ziemi, m.in.: obecność rozległych przewieszek solnych, wskazujących na okresy ekstruzji soli na powierzchnię dna basenów sedimentacyjnych w późnej kredzie i kenozoiku, asymetrię i nieregularność kształtu struktur diapirowych w przekroju pionowym, kilkietapową reaktywację ich pionowego wzrostu, jak również obecność odkorzenionych warstw triasowych ewaporatów w obrębie utworów młodszych (Perthuisot, 1981; Jallouli i in., 2005; Zouaghi i in., 2013; Jaillard i in., 2017; Troudi i in., 2017; Gharbi i in., 2024). Ta złożoność form i rozmiarów struktur solnych wynika ze zmienności regionalnych układów naprężeń tektonicznych, tj. nakładania się efektów deformacji kształtowanej naprzemiennie w warunkach ekstensji i kompresji mezozoiczno-kenozoicznych basenów sedimentacyjnych. Pionowy wzrost struktur diapirowych odbywał się ponad uskokami podłoża w obu etapach ekstensji litosfery na kierunkach N-S i NE-SW, a w okresach silnej subsydencji możliwa była również ekstruzja soli na dno basenu. Podczas kompresji struktura i kształty diapirów były przebudowywane tektonicznie, wzdłuż powierzchni uskokowych dochodziło do odkorzenia części ciał ewaporatowych od warstw źródłowych oraz włączenia ich w młodsze struktury fałdowe. Ostateczna forma struktur solnych ukształtowana została na etapie oligoceńsko-miocenkiej kompresji na kierunku NW-SE, w którym ukształtował się system fałdowo-nasuwczy Atlasu, z nasunięciami o przebiegu SW-NE. To właśnie triasowe ewaporaty stały się głównymi powierzchniami odkłuć ich nadkładu i doprowadziły do odspojenia tektoniki podtriasowego podłoża od tektoniki mezozoiczno-kenozoicznego kompleksu skalnego oraz do rozdziału pasm Atlasu na bloki tektoniczne. Największa ilość struktur solnych na powierzchni odsłania się obecnie w obszarze określanym jako strefa diapirów solnych (Perthuisot, 1981; Troudi i in., 2017), pomiędzy frontalnym nasunięciem Atlasu Telskiego a frontalnym nasunięciem jednostki tektonicznej Zaghoun (Ryc. 1). Jak wykazały obserwacje prowadzone w obrębie struktur solnych Ech Cheid, El Akhouat, Kebbouch i Debaddib (Ryc. 1 stanowiska a,b,c,d; Ryc. 3-4), przypowierzchniowe części struktur obecnie zbudowane są w przewadze z siarczanów (gips), skał węglanowych (dolomit, wapień) i skał ilastych, stanowiących melange tektoniczne rozwinięte w strefach uskokowych podczas migracji pionowej i lateralnej migracji niejednorodnych litologicznie ewaporatów oraz brekcje powstałe w procesach formowania się czap gipsowo-węglanowo-ilastych. Sole kamienne występują na większych głębokościach, co wynika z ich sukcesywnego rozpuszczania przez wody podziemne i infiltracyjne podczas formowania struktur solnych i ich czap.

Większość struktur solnych ograniczona jest przynajmniej częściowo uskokami. Uskoki te stanowiły drogi migracji roztworów z głębokiego podłoża, umożliwiając rozwój mineralizacji kruszczowej w sąsiedztwie triasowych ewaporatów i ich

Subsequent advances in borehole exploration, and particularly in geophysical investigations, revealed a much more complex subsurface architecture of these structures. This includes the presence of extensive salt overhangs, indicative of episodes of salt extrusion onto the floors of sedimentary basins during the Late Cretaceous and Cenozoic; asymmetry and irregular geometry of diapiric bodies in vertical cross-section; multi-stage reactivation of their vertical growth; and the occurrence of detached layers of Triassic evaporites incorporated within younger formations (Perthuisot, 1981; Jallouli et al., 2005; Zouaghi et al., 2013; Jaillard et al., 2017; Troudi et al., 2017; Gharbi et al., 2024).

The complexity of the forms and sizes of salt structures reflects variations in regional tectonic stress regimes, resulting from the superposition of deformation phases associated alternately with extension and compression during the evolution of Mesozoic–Cenozoic sedimentary basins. Vertical growth of diapiric structures occurred above basement faults during both phases of lithospheric extension oriented N–S and NE–SW, and during periods of strong subsidence, salt extrusion onto the basin floor also took place.

During compressional phases, the internal structure and geometry of diapirs were tectonically reworked. Along fault zones, parts of evaporite bodies were detached from their source layers and incorporated into younger fold structures. The final geometry of the salt structures was shaped during Oligocene–Miocene NW–SE compression, which led to the development of the Atlas fold-and-thrust system, with SW–NE-trending thrusts. Triassic evaporites became the main décollement horizons, leading to the decoupling of pre-Triassic basement tectonics from Mesozoic–Cenozoic cover tectonics and to the compartmentalisation of the Atlas ranges into multiple tectonic blocks.

The greatest number of salt structures currently exposed at the surface occurs in the area known as the Diapir Zone (Perthuisot, 1981; Troudi et al., 2017), located between the frontal thrust of the Tellian Atlas and the frontal thrust of the Zaghoun tectonic unit (Fig. 1). Field observations within the Ech Cheid, El Akhouat, Kebbouch, and Debaddib salt structures (Fig. 1, sites a–d; Figs. 3–4) show that the near-surface parts of these bodies are dominated by sulphates (gypsum), carbonates (dolostone and limestone), and clay-rich rocks. These materials form tectonic mélanges developed in fault zones during vertical and lateral migration of lithologically heterogeneous evaporite successions, as well as breccias formed during the development of gypsum–carbonate–clay caprocks. Rock salt occurs at greater depths, reflecting its progressive dissolution by groundwater and infiltrating waters during the growth of salt structures and caprock formation.

The majority of salt structures are at least partially bounded by faults. These faults provided pathways for the migration of fluids from the deep basement, enabling the development



Ryc. 3. Hałdy odpadów poflotacyjnych w rejonie nieczynnej kopalni rud cynku i ołowiu przy strukturze solnej El Akhouat. W tle masyw struktury solnej Ech Cheid. Lokalizacja na Ryc. 1.

Fig. 3. Heaps of flotation waste in the area of the abandoned zinc and lead ore mine near the El Akhouat salt structure. In the background is the Ech Cheid salt structure massif. Location in Fig. 1.

obrębnie. Rouvier i in. (1985) wskazują na 34 złoża z bogatą mineralizacją cynku, ołowiu oraz żelaza powiązane ze strukturami solnymi, a obecne są ponadto złoża fluorytowo-barytowe. Złoża te eksploatowane były na przemysłową skalę od XIX wieku i część z nich jest wyeksploatowana. Należy do nich m.in. złoża cynku i ołowiu eksploatowane w latach 1892-1992 w rejonie niewielkiej struktury solnej El Akhouat, stanowiącej przedłużenie ponad 20-km długości wysadu Ech Cheid. Złożo to uformowało się w strefie kontaktowej ewaporatów triasowych i skał otaczających i zawierało paragenezę galeny, sfalerytu markasytu i pirytu występujących w kalcytowej i barytowej matriks. Produkcja metali oparta była na złożonej flotacji, umożliwiającą uzyskanie koncentratów o zawartości cynku i ołowiu do kilkudziesięciu procent. Obecnie jedynymi śladami po eksploatacji są hałdy poflotacyjne i szkody pogórnice w rejonie kopalni (Ryc. 1 stanowi- sko a; Ryc. 3). Z kolei czynna kopalnia rud cynku i ołowiu

of ore mineralization within Triassic evaporites and their surrounding rocks. Rouvier et al. (1985) identified 34 deposits with rich zinc, lead, and iron mineralization associated with salt structures. Moreover, fluorite-barite deposits are also present near the salt structures. These deposits have been mined on an industrial scale since the 19th century, and some are now depleted.

These include a zinc and lead deposit mined between 1892 and 1992 near the small El Akhouat salt structure, which constitutes an extension of the more than 20-km-long Ech Cheid Diapir. This deposit formed at the interface between Triassic evaporites and surrounding rocks and contained a paragenesis of galena, sphalerite, marcasite, and pyrite occurring in a calcite and barite matrix. Metal production was based on complex flotation, enabling the production of concentrates with zinc and lead contents exceeding 70%. Currently, the only traces of these deposits are post-flotation dumps and mining-related damage around the mine area (Fig. 1, site a, and Fig. 3).



Ryc. 4. Struktura solna Kebbouch. A – Panorama ze szczytu wzgórza zbudowanego ze zwietrzelin triasowych ewaporatów (czapa siarczanowo-dolomitowo-ilasta) w rejonie czynnej kopalni rud cynku i ołowiu Kebbouch. B – paragenеза galenowo-sfalerytowa z markasytem i pirytem z kopalni Kebbouch. Lokalizacja na Ryc. 1.

Fig. 4. The Kebbouch salt structure. A – View from the top of a hill built of weathered Triassic evaporites (sulphate-dolomite-clay caprock) in the area of the active Kebbouch zinc and lead ore mine. B – a sample of paragenesis of galena, sphalerite, marcasite and pyrite from the Kebbouch mine. Location in Fig. 1.

w obrębie wysadu Kebbouch oparta jest na złożach występujących w strefach tektonicznych w obrębie czapy gipsowo-dolomityczno-marglistej utworzonej ponad ekstrudowanymi ewaporatami triasowymi. Mineralizacja jest analogiczna jak w rejonie wysadu Ech Cheid (Ryc. 1 stanowisko b; Ryc. 4), a podziemna eksploatacja prowadzona jest metodą ubierkowo-zabierkową (*cut and fill*). Szacuje się, że strefa diapirów solnych dostarczyła dotychczas sumarycznie ok. 1 mln t ołowiu, 1,5 mln t cynku, 41 mln t żelaza oraz 0,4 mln t barytu.

Złożony system uskoku utworzonych w nadkładzie triasowych ewaporatów przyczynił się również do zeszczenia i skrasowienia mezozoicznych i kenozoicznych formacji skał węglanowych, które w efekcie stały się cennymi rezerwuarami wód słodkich. Źródła wypływające w rejonach stref tektonicznych stanowią podstawę zasilania w wodę wielu społeczności w interiorze Atlasu, m.in. w rejonie największego miasta strefy struktur solnych i jednego z najstarszych miast w Tunezji – El Kef (Ryc. 5). Obecność takich źródeł wód słodkich była jedną z podstawowych przyczyn lokowania i rozwoju ośrodków cywilizacyjnych w Atlasie od czasów prehistorycznych, w tym najbardziej znanych w rejonie miast rzymskich – Thugga i Bulla Regia. Z głęboko zakorzenionymi strefami uskoku wiąże się występowanie wód termalnych. Wody takie wykorzystywane były już od czasów rzymskich, m.in. w termach zbudowanych na obrzeżach wysadu Dabiddab, w Hammam Mallegue, gdzie występują ciepłe wody chlorkowo-sodowo-magnezowe (Ryc. 1 stanowisko e;

One of the active zinc and lead ore mines is located within the Kebbouch Salt Structure. Mining focuses on deposits located in and near tectonic zones within the gypsum-dolomite-marl caprock developed above extruded Triassic evaporites. Mineralization is similar to that in the Ech Cheid Diapir region (Fig. 1, site b, and Fig. 4), and underground mining is conducted using the cut-and-fill method. It is estimated that the Diapir Zone has so far yielded approximately 1 Mt of lead, 1.5 Mt of zinc, 41 Mt of iron, and 0.4 Mt of barite.

A complex system of faults formed in the overburden of Triassic evaporites also contributed to the fracturing and karstification of Mesozoic and Cenozoic carbonate rock formations, which subsequently became valuable freshwater reservoirs. Springs emerging in these tectonic zones provide the main source of water for many communities in the Atlas interior, including the area around the largest city of the Diapir Zone and one of the oldest cities in Tunisia – El Kef (Fig. 5). The presence of such freshwater sources was one of the primary factors for the establishment and development of civilization centres in the Atlas since prehistoric times, including some of the most famous Roman towns in the region: Thugga and Bulla Regia.

Furthermore, deep fault zones are associated with the occurrence of thermal waters. Such waters have been used since Roman times, for example, in the thermal baths erected on the edge of the Dabiddab dome in Hammam Mallegue, where warm sodium-magnesium-chloride waters occur (Fig. 1, site e,



Ryc. 5. El Kef – największe miasto strefy diapirów solnych i jedno z najstarszych miast Tunezji. A – kolaż historii miasta w ujęciu architektonicznym: z ruin miasta kartagińskiego (Sicca) zbudowano miasto rzymskie (*Sicca Veneria*), po którym pozostały m.in. relikty łaźni (strop kamiennej cysterny wskazany strzałką), na nich zbudowano nowe miasto w okresie arabsko-otomańskim (El Kef), a ostatecznie przeszłość zwieńczyły budowle z czasów współczesnych. B – Pomimo burzliwej historii, kanały deszczowe z czasów rzymskich na niektórych ulicach miasta służą do dziś. Lokalizacja na Ryc. 1.

Fig. 5. El Kef – the largest city in the Diapir Zone and one of the oldest cities in Tunisia. A – a collage of the city's history from an architectural perspective: the ruins of the city from the Carthaginian period (Sicca) gave rise to a Roman city (Sicca Veneria), from which, among others, relics of Roman baths remained (the ceiling of a stone cistern indicated by an arrow), upon which a new city was built in the Ottoman period, and finally, the past was crowned by modern structures. B – In spite of its turbulent history, rainwater channels from Roman times are still in use on some streets today. Location in Fig. 1.



Ryc. 6. Wykorzystywana do dziś łaźnia z czasów rzymskich z wodami termalnymi w Hammam Mallegue. Lokalizacja na Ryc. 1.

Fig. 6. The Roman-era baths with thermal waters in Hammam Mallegue, still in use today. Location in Fig. 1.

Ryc. 6). Są to jedyne termy na świecie funkcjonujące od czasów rzymskich do dziś!

Zmiany reżimu tektonicznego na przełomie kredy i paleogenu oraz początek kompresyjnej tektoniki solnej przyczyniły się do istotnej zmiany w środowiskach sedimentacyjnych obszaru Atlasu. Doszło wówczas do znacznego spłylenia basenów morskich i relatywnie gwałtownej zmiany sedimentacji z węglanowej na klastyczną. Zmiana ta koreluje się ze zmianami światowego poziomu oceanu, jak również z okresem wielkiego wymierania fauny i flory na granicy kredy i paleogenu, przypisywanego kosmicznej kolizji, tj. zderzeniu asteroidy z Ziemią. Zapisem tego wydarzenia jest tzw. warstwa irydowa. Stratotypowy profil granicy kreda-paleogen z warstwą irydową udokumentowano również w okolicy El Kef (Molina i in., 2006; Jones i in., 2023). Niepozorna warstewka irydowa osiąga tam zaledwie milimetrową miąższość i zbudowana jest z brązowego goethytu wzbogaconego w iryd i nikłonośne spinele (Ryc. 1 stanowisko c; Ryc. 7). Wyznacza ona epizod masowego wymierania organizmów na Ziemi ok. 201,3 mln lat temu. W basenie morskim rejonu Atlasu wyginęło ok. 90-95% fotosyntezujących mikroorganizmów o skorupkach węglanowych, co przyczyniło się do rozwoju warunków anoksyicznych w basenach wczesnego paleocenu.



Ryc. 7. Stratotypowy profil granicy kredy i paleogenu w rejonie El Kef. Czas katastrofy kosmicznej i masowego wymierania organizmów zapisany jest w subtelnej warstewce bogatej w iryd (wskazana strzałką). Lokalizacja na Ryc. 1.

Fig. 7. Stratotype profile of the Cretaceous-Paleogene boundary in the area of El Kef. The period of the cosmic catastrophe and mass extinction is recorded in a subtle iridium-enriched layer (indicated by the arrow). Location in Fig. 1.

and Fig. 6). These are the only thermal baths in the world that have been in continuous operation since Roman times!

The change in the tectonic regime at the Cretaceous-Paleogene boundary and the onset of compressional salt tectonics led to a significant change in the sedimentary environment of the present Atlas Mountains area. A major shallowing event took place in marine basins, resulting in a relatively sudden shift in sedimentation from carbonate to clastic sediments. This change correlates with global sea level rise as well as the period of the great extinction of fauna and flora at the Cretaceous-Paleogene boundary, which coincided with the asteroid impact event. The so-called iridium layer is a record of this cosmic event. A stratotype profile of the Cretaceous-Paleogene boundary with the iridium layer is also documented in the area of El Kef (Jones et al., 2023). The inconspicuous iridium layer is only a millimetre thick, consisting of brown-

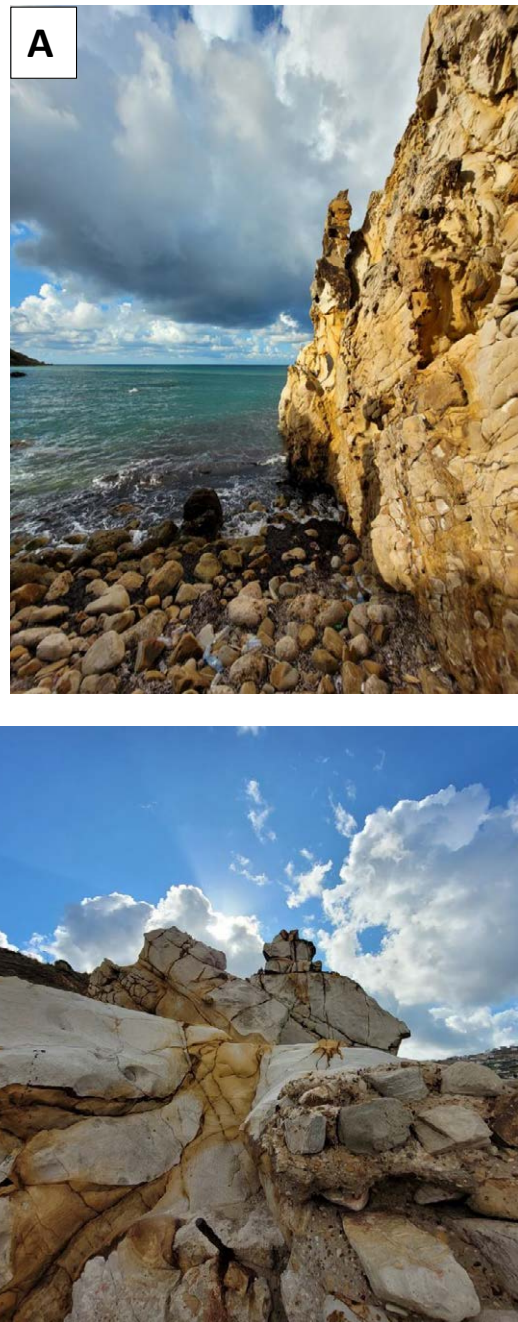
Tektonika solna pośrednio przyczyniła się również do powstania w północno-zachodniej Tunezji wielu spektakularnych form morfologicznych, m.in. form występujących w rejonie miasta Tabarka, określanych jako Iglice Tabarki (fr. *Aiguilles de Tabarka*). Buduje je ciąg masywnych, grubych bloków bogatego w żelazo piaskowca kwarcowego, o długości ok 10 m każdy. Same iglice osiągają wysokość ok. 25 m (Ryc.1 stanowisko f; Ryc. 8). Piaskowce należą do formacji fliszu numidyjskiego, a towarzyszą im iłowce, iłołupki, mułowce oraz zlepieńce. Jest to sekwencja turbidytów, osiągająca maks. 2 000–2 600 m miąższości (Stow i in., 2009, Fildes i in., 2010, Riahi i in., 2010, Pinter i in., 2016), która osadzona została w głębokowodnym maghrebskim basenie fliszowym, istniejącym między Europą a Afryką w czasie ostatecznego zamykania oceanu Tetydy. Cała formacja jest datowana na wczesny oligocen-wczesny miocen (Belayouni i in., 2010; Fildes i in., 2010; Riahi i in., 2010; Belayouni i in., 2023). W czasie formowania się łańcucha Atlasu seria fliszu numidyjskiego została nasunięta z NW na SW, tzn. z maghrebskiego basenu fliszowego na północną krawędź kontynentu afrykańskiego (Stow i in., 2009, Fildes i in., 2010, Riahi i in., 2010, Belayouni i in., 2023). W wyniku przemieszczeń fałdowo-nasuwczych w strefach frontalnych nasunięć doszło do rotacji warstw sekwencji turbidytowej niemal do pionu. Selekttywne wietrzenie fizyczne i chemiczne usunęło większość

ish goethite enriched in iridium and nickel-bearing spinels (Fig. 1, site c, and Fig. 7). It marks the episode of mass extinction of organisms on Earth around 201.3 Ma ago. In the marine basin of the Atlas region, approximately 90–95% of photosynthetic microorganisms with carbonate shells died, contributing to the development of anoxic conditions in the early Paleocene basins.

Salt tectonics also indirectly contributed to the formation of many spectacular morphological features in northwestern Tunisia, including those found near the town of Tabarka, known as the Tabarka Needles (French: *Aiguilles de Tabarka*). They consist of a series of massive, thick blocks of ferruginous quartz sandstones, each approximately 10 meters long. The spiers (“needles”) themselves reach a height of approximately 25 meters (Fig. 1, site f, and Fig. 8). The sandstones belong to the Numidian Flysch formation and are accompanied by claystones, shales, mudstones, and conglomerates. This sequence of turbidites reaches a maximum thickness of 2,000–2,600 m (Stow et al., 2009; Fildes et al., 2010; Riahi et al., 2010; Pinter et al., 2016) and was deposited in the deep-water Maghrebian Flysch Basin that existed between Europe and Africa during the final closure of the Tethys Ocean. The entire formation is dated to the Early Oligocene–Early Miocene (Belayouni et al., 2010; Fildes et al., 2010; Riahi et al., 2010; Belayouni et al., 2023).



Ryc. 8. Tabarka, Iglice Tabarki.
Fig. 8. Tabarka, Tabarka Needles.



Ryc. 9. A, B. Tabarka, Iglice Tabarki, formacja piaskowców numidyjskich tworzących malownicze postrzępione skałki na wybrzeżu Morza Śródziemnego.

Fig. 9. A, B. Tabarka, Tabarka Needles, beds of Numidian Fm sandstones forming picturesque jagged rocks on the Mediterranean coast.

najmniej odpornych warstw iłołupkowych i mułowcowych, pozostawiając ostańce bardziej odpornych ławic piaskowców, które obecnie tworzą postrzępione skałki, niekiedy łuki oraz iglice skalne (Ryc. 9).

ARCHEOLOGICZNE PERELKI PÓŁNOCNO-ZACHODNIEJ TUNEZJI

W rejonie tunezyjskiego Atlasu występuje kilka unikatowych obiektów archeologicznych i architektonicznych. Część z nich wpisana jest na listę światowego dziedzictwa kulturowego UNESCO (medyna w Tunisie i stanowisko ar-

During the formation of the Atlas Mountains, the Numidian flysch series was thrust from the NW to the SW, i.e., from the Maghreb Flysch Basin onto the northern margin of the African continent (Stow et al., 2009; Fildes et al., 2010; Riahi et al., 2010; Belayouni et al., 2023). As a result of fold-and-thrust displacements, layers of the turbidite sequence in the frontal zones of the overthrusts rotated almost to a vertical arrangement. Selective physical and chemical weathering removed the least resistant claystone and mudstone layers, exposing individual beds of more resistant sandstones, which now form jagged rocks and rock spires (Fig. 9).

cheologiczne Kartaginy od roku 1979, stanowisko archeologiczne Thugga od roku 1997), część aspiruje do tej listy (jak np. miejscowość Sidi Bou Said w okolicach Tunisu oraz stratotypowy profil granicy kredy i paleogenu z rejonu El Kef), a część objęta jest ochroną w ramach programu krajowego. Cały obszar Atlasu usiany jest relikami architektonicznymi i infrastrukturalnymi z okresu rzymskiego, obejmującymi całe miasta (jak Bulla Regia), ich części (np. w El Kef) jak i pojedyncze budowle, termy, akwedukty i trakty. Większość budowli i obiektów inżynierskich zbudowana została z lokalnych surowców skalnych, głównie z wapieni, a w mniejszym stopniu z piaskowców. Często wykorzystywano wapienie numulitowe i inne zawierające skamieniałości. Z tego względu obecnie są to również interesujące obiekty do studiów paleontologicznych.

Thugga (fr. Dougga) to stanowisko archeologiczne, położone ok. 4,5 km na południe od Tébourouk. Zajmuje powierzchnię ok. 70 ha i uznawane jest za najlepiej zachowany przykład rzymskiej architektury i urbanistyki w północnej Tunezji. Miasto założono w strategicznym miejscu, na skrzyżowaniu dróg handlowych, na wzgórzu (ok 600 m n.p.m.), 100–110 km na zachód od dzisiejszego Tunisu. Najstarsza wzmianka o tym punickim mieście pochodzi z 307 roku p.n.e. w kontekście kampanii wojennej w Afryce prowadzonej przez tyrana Syrakuz – Agatoklesa. Ok. roku 150 p.n.e. Thuggę włączono do Numidii, a po zwycięstwie Rzymu nad Kartaginą w 146 roku p.n.e. miasto weszło w skład rzymskiej prowincji afrykańskiej (Afryka Prokonsularna). Straciło na znaczeniu i podupadło w okresie bizantyjskim, a w 698 roku zajęli je Arabowie (Bahn, 2019, Aounallah i in., 2021).

Na terenie tego stanowiska archeologicznego znajduje się kilka wyjątkowych obiektów, w tym m.in.:

- Mauzoleum Atebana (wzorowany na mauzoleum w Halikarnasie), mający formę trójkondygnacyjnej, czworokątnej wieży zwieńczonej piramidą Mauzoleum zdobią płaskorzeźby oraz zachowana punicko-libijska inskrypcja, której wiek jest szacowany na III/II p.n.e.
- Kapitol (poświęcony Jowiszowi, Junonie i Minerwie; Ryc. 10), wzniesiony w 166 n.e., obok którego znajduje się plac z wyjątkową mozaiką przedstawiającą różę wiatrów,
- Odnowiony amfiteatr (Ryc. 11) z 168 roku n.e., w którym mogło zasiadać ok. 3500 widzów, a także
- Łaźnie Licyniańskie, łuk triumfalny Septymiusza Sewera,
- świątynie, w tym Saturna, Junony Celestis, a także Merkurego, Plutona, Fortuny, Wenus, niektóre z początku III wieku n.e. (Khanoussi, 2003, Khanoussi i in., 2004, Aounallah i in., 2021).

W Thugga można podziwiać ruiny rzymskich willi, domów mieszkalnych, forum, łaźnie, cysterny, akwedukty oraz dobrze zachowaną sieć dróg z kanalizacją.

ARCHAEOLOGICAL GEMS OF NORTHWESTERN TUNISIA

The Tunisian Atlas region boasts several unique archaeological and architectural sites. Some are listed as UNESCO World Heritage Sites (the Medina of Tunis and the archaeological site of Carthage since 1979, and the archaeological site of Thugga since 1997), some aspire to this list (such as the village of Sidi Bou Said near Tunis and the stratotype profile of the Cretaceous-Paleogene boundary in the El Kef area), and others are protected under a national program.

The entire Atlas region is abundant in architectural and infrastructural relics from the Roman period, including entire towns (such as Bulla Regia), parts of them (e.g., El Kef), as well as individual buildings, thermal baths, aqueducts, and roads. Most of the buildings and engineering structures were constructed from local rock materials, primarily limestone, and to a lesser extent, sandstone. Numulitic limestones and other fossil-bearing limestones were frequently used, making them interesting objects for paleontological study.

Thugga (French: Dougga) is an archaeological site located approximately 4.5 km south of Tébourouk. Covering approximately 70 hectares, it is the best-preserved example of Roman architecture and urban planning in northern Tunisia. The city was founded in a strategic location at a road junction, on a hill approximately 600 m above sea level, 100–110 km west of Tunis. The oldest mention of this Punic city dates back to 307 BC in connection with a war in Africa led by Agathocles, the tyrant of Syracuse. Around 150 BC, Thugga was incorporated into Numidia, and after the Roman conquest of Carthage in 146 BC, it became part of Roman Africa (Proconsular Africa). It lost importance and fell into decline during the Byzantine period and, in 698, was occupied by the Arabs (Bahn, 2019; Aounallah et al., 2021).

This archaeological site contains several unique structures, including:

- The Mausoleum of Ateban (modeled after the Mausoleum at Halicarnassus), a three-story quadrangular tower topped by a pyramid, decorated with bas-reliefs and a preserved Punic-Libyan inscription, is estimated to date from the 3rd or 2nd century BCE.
- The Capitol (dedicated to Jupiter, Juno, and Minerva; Fig. 10), built in 166 CE, next to which is a square with a unique mosaic depicting a compass rose.
- The renovated amphitheatre (Fig. 11) from 168 CE, which could seat approximately 3,500 spectators, as well as the Licinian Baths and the triumphal arch of Septimius Severus.
- Temples, including those of Saturn, Juno Celestis, Mercury, Pluto, Fortune, and Venus, some dating back to the early 3rd century CE (Khanoussi, 2003; Khanoussi et al., 2004; Aounallah et al., 2021).



Ryc. 10. Thugga, Kapitol.
Fig. 10. Thugga, Capitol.

Bulla Regia to stanowisko archeologiczne położone ok. 10 km na północ od miasta Jendouba, w północno-zachodniej części Tunezji. Ta pierwotnie punnicka osada została założona prawdopodobnie przed V w. p.n.e., na płaskowyżu Mejerda, ponad 600 m n.p.m. Od roku 156 p.n.e. pełniła funkcję stolicy Numidii, stąd nazwa *Bulla Regia* oznaczająca „Królewską Bullę”. W 46 roku p.n.e. miasto podbił Juliusz Cezar i przyłączył do rzymskiej prowincji afrykańskiej (Afryka Prokonsularna). Miało status *civitas libera* (wolnego miasta) (Wilson, 2015). Straciło na znaczeniu i podupadło w okresie bizantyjskim, a w 698 roku zajęli je Arabowie. Ostatecznie miasto zostało zniszczone przez trzęsienie ziemi, opuszczone, stopniowo przysypane przez piaski i zapomniane. W 1906 roku francuska ekspedycja rozpoczęła pierwsze wykopaliska; prace na tym stanowisku są kontynuowane.

Na terenie tego obiektu archeologiczne zachowały się:

- Kapitol (poświęcony Jowiszowi, Junonie i Minerve),
- świątynie Apollina, Izdy i Saturna,
- amfiteatr i biblioteka,
- łaźnie publiczne (w tym Łaźnie Memmijskie – Julli Memmii), a także
- forum, bazyliki.

Plan miasta oparty był na hellenistycznej siatce ulic. Na terenie Bulla Regia odsłonięto pozostałości domów, którym nadano nazwy, np. Dom Amfitryty (Ryc. 12), Dom Orfeusza, Dom Fauna, Dom Łowiecki/Polowania, Nowy Dom Łowiecki/Polowania, Dom Rybaka, Dom Mozaik, Skarbiec, nawiązując do odkrytego motywu kunsztownych mozaiki zdobiących posadzki w tych obiektach. Te mozaiki są uznawane za jedne z najlepiej zachowanych i najpiękniejszych w całej Afryce Północnej. Przedstawiają sceny mitologiczne, zwierzęta i motywy geometryczne (<https://web.archive.org/>). Część z tych domów była dwupiętrowa. W tych luksusowych rezydencjach dolna kondygnacja znajdowała się częściowo pod ziemią, a górna – nad ziemią. Dolne piętro było wykorzystywane najprawdopodobniej latem w celu izolacji przed



Ryc. 11. Thugga, amfiteatr.
Fig. 11. Thugga, amphitheater.

In Thugga, one can admire the ruins of Roman villas, residential houses, a forum, baths, cisterns, aqueducts, and a well-preserved road network with a sewage system.

Bulla Regia is an archaeological site located approximately 10 km north of Jendouba, in northwestern Tunisia. This originally Punic settlement was probably founded before the 5th century BC on the Mejerda Plateau, over 600 m above sea level. From 156 BC, it served as the capital of Numidia, hence the name Bulla Regia, meaning “Royal Bull.” In 46 BC, the city was conquered by Julius Caesar and incorporated into the Roman province of Africa (Africa Proconsular). It held the status of a *civitas libera* (free city) (Wilson, 2015). It declined during the Byzantine period and, in 698 AD, was occupied by the Arabs. Ultimately, the city was destroyed by an earthquake, abandoned, gradually buried by sand, and forgotten. In 1906, a French expedition began the first excavations; work at the site continues.

Archaeological remains include:

- The Capitol (dedicated to Jupiter, Juno, and Minerva),
- Temples of Apollo, Isis, and Saturn,
- An amphitheatre and library,
- Public baths (including the Memmian Baths – Julia Memmia),
- A forum and basilicas.

The city plan was based on the Hellenistic street grid. Remains of houses were discovered and given names such as the House of Amfitrite (Fig. 12), the House of Orpheus, the House of the Faun, the Hunting House, the New Hunting House, the House of the Fisherman, the House of Mosaics, and the Treasury, reflecting the elaborate mosaics decorating the floors. These mosaics are considered among the best-preserved and most beautiful in North Africa, depicting mythological scenes, animals, and geometric motifs (<https://web.archive.org/>).

Some houses were two-story; the lower floor was partially underground for summer insulation, while the upper floor was

nadmiernym upałem, natomiast górne – zimą (Ryc. 13). Mozaikowe posadzki pełniły funkcję klimatyzacji – polewane wodą w gorące dni – parując, chłodziły. Większość budowli wzniesionych w tym miejscu pochodzi z II i III wieku p.n.e. (Beschtaouch i in., 1977, Moormann, 2011, <https://www.wmf.org/projects/bulla-regia>).

Tunis to stolica i największe miasto Tunezji, położone w północnej części kraju, na wybrzeżu Morza Śródziemnego. Jest ważnym centrum politycznym, gospodarczym i kulturalnym państwa, łączącym nowoczesność z bogatą historią sięgającą starożytności. Historycznym sercem Tunisu jest medyna. Jest jednocześnie jednym z najlepiej zachowanych zespołów starożytnych w świecie arabskim. Powstała w VII wieku wraz z rozwojem miasta islamskiego i do dziś zachowała średniowieczny układ urbanistyczny. Medyna to labirynt wąskich uliczek, suków i dziedzińców, w których koncentruje się tradycyjne życie miasta. Znajdują się tu liczne zabytki, m.in. Wielki Meczet Zajtuna, medresy, pałace, hammamy. Jest to także ważne centrum rzemiosła i handlu, gdzie można kupić rękodzieło, przyprawy i wyroby lokalne, a całość tworzy wyjątkową atmosferę łączącą historię, kulturę i codzienność Tunisu.

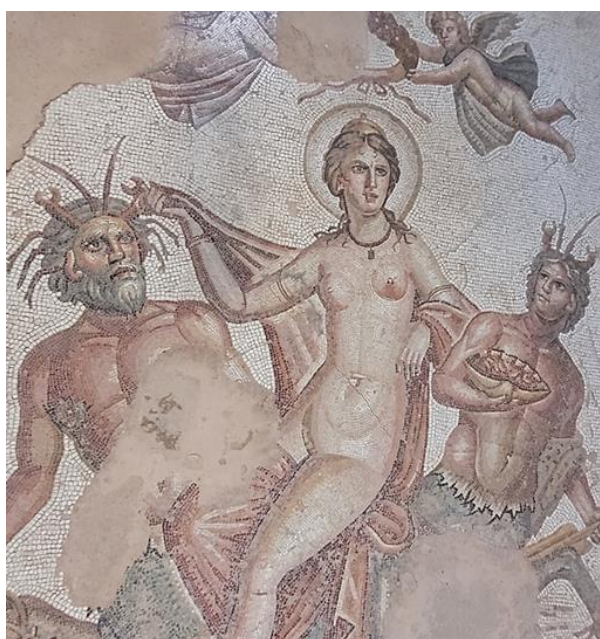
Sidi Bou Said to urokliwa miejscowość, obecnie w aglomeracji Tunisu, położona na stromym wzgórzu nad Morzem Śródziemnym. Jest znana z jednolitej, białoniebieskiej architektury: białych ścian domów, niebieskich drzwi, okien i zdobionych bram (Ryc. 14). Wąskie, brukowane uliczki, kwiaty bugenwilli i liczne galerie sztuki tworzą wyjątkowy, spokojny klimat. Nazwa miejscowości pochodzi od XIII-wiecznego mistyka sufickiego Abu Said ibn Khalef ibn Yahia Al-Tamimi Al-Baji, którego mauzoleum znajduje się na wzgórzu. Od

used in winter (Fig. 13). Mosaic floors served as air conditioning—sprinkled with water on hot days, they cooled the air as it evaporated. Most structures date from the 2nd and 3rd centuries BC (Beschtaouch et al., 1977; Moormann, 2011; <https://www.wmf.org/projects/bulla-regia>).

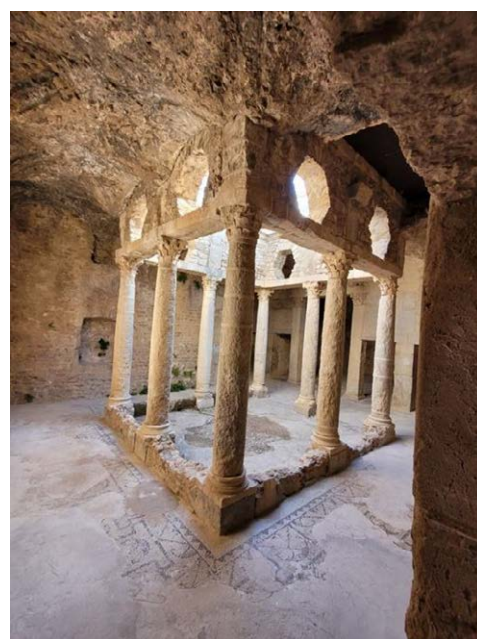
Tunis, the capital and largest city of Tunisia, is located in the northern part of the country on the Mediterranean coast. It is an important political, economic, and cultural centre, combining modernity with a rich history dating back to antiquity. The historic heart of Tunis is the medina, one of the best-preserved old town complexes in the Arab world. Founded in the 7th century alongside the development of the Islamic city, it retains its medieval urban layout. The medina is a labyrinth of narrow streets, souks, and courtyards, housing numerous historical monuments, including the Great Mosque of Zaytoun, madrasas, palaces, and hammams. It is also an important centre of crafts and commerce, offering handicrafts, spices, and local products, combining history, culture, and everyday life.

Sidi Bou Said, now part of the Tunis metropolitan area, is a charming village on a steep hill overlooking the Mediterranean Sea. It is known for its uniform blue and white architecture: white walls, blue doors, windows, and ornate gates (Fig. 14). Narrow cobblestone streets, bougainvillea, and art galleries create a peaceful atmosphere. The village is named after the 13th-century Sufi mystic Abu Said ibn Khalef ibn Yahia Al-Tamimi Al-Baji, whose mausoleum is on the hill. Since the early 20th century, it has attracted artists, writers, and musicians, becoming a symbol of Tunisian culture and art. Today, it is one of Tunisia's most recognizable attractions.

Carthage is a unique archaeological site located approximately 15 km from Tunis. Carthage was an ancient city-state



Ryc. 12. Bulla Regia, mozaika w Domu Amfitryty.
Fig. 12. Bulla Regia, a mosaic in the House of Amphitrite.



Ryc. 13. Bulla Regia, dolna kondygnacja rezydencji.
Fig. 13. Bulla Regia, lower floor of a residence.

początku XX wieku miejsce to przyciągało artystów, pisarzy i muzyków, stając się symbolem kultury i sztuki Tunezji. Dziś Sidi Bou Said jest jedną z najbardziej rozpoznawalnych atrakcji kraju. Spacerując jej uliczkami można podziwiać piękne widoki na Zatokę Tuniską, tradycyjne kawiarnie oraz zabytkowe pałace, a także zwiedzić wnętrza jednego z zabytkowych domów mieszkalnych – Dar El Annabi.

Kartagina jest unikatowym stanowiskiem archeologicznym usytuowanym ok. 15 km od Tunisu. Kartagina była starożytnym miastem-państwem położonym w Afryce Północnej, na terenie dzisiejszej Tunezji. Została założona ok. 814 r. p.n.e. przez Fenicjan z Tyru jako ważny ośrodek handlowy nad Morzem Śródziemnym. Dzięki flocie i kupiectwu Kartagina szybko stała się potęgą morską, kontrolując handel w zachodniej części Morza Śródziemnego. Największym rywalem Kartaginy był Rzym. Konflikt między nimi doprowadził do trzech wojen punickich (lata 264–146 p.n.e.), z których najsłynniejsza była druga wojna punicka z udziałem wodza Hannibala. Ostatecznie Kartagina została pokonana w trzeciej wojnie punickiej, zburzona w 146 r. p.n.e., a jej mieszkańcy sprzedani w niewolę. Później Rzymianie założyli na tym miejscu nowe miasto rzymskie. Na terenie tego stanowiska archeologicznego znajdują się m.in.:

- Termy Antoniusza – jedno z największych i najlepiej zachowanych łaźni rzymskich w Afryce Północnej, zbudowany w II wieku n.e., za panowania cesarza Antoninusa Piusa. Pełniły one ważną funkcję społeczną oraz rekreacyjną. Kompleks obejmował sale z gorącą, ciepłą i zimną wodą, baseny, gimnazja oraz ogrody. Był bogato zdobiony marmurami i mozaikami, a jego monumentalna architektura świadczyła o potędze i znaczeniu rzymskiej Kartaginy (Ryc. 15). Zachowane do dziś ruiny, reprezentują jedynie potężne podziemia term i fragmenty murów, jednak pozwalają wyobrazić sobie skalę i splendor tego miejsca.
- Wzgórze Byrsa – najważniejsze i najstarsze miejsce starożytnej Kartaginy, gdzie znajdowało się pierwotne centrum miasta założone przez fenicką królową Dydonę. Pełniło funkcję akropolu i serca życia religijnego oraz

located in North Africa, in present-day Tunisia. Founded around 814 BC by Phoenicians from Tyre as a major trading centre on the Mediterranean Sea, Carthage quickly became a maritime power thanks to its fleet and trade in the western Mediterranean. Carthage's greatest rival was Rome. The conflict between them led to three Punic Wars (264–146 BC), the most famous of which was the Second Punic War, fought by Hannibal. Ultimately, Carthage was defeated in the Third Punic War, destroyed in 146 BC, and its inhabitants were sold into slavery. The Romans later founded a new Roman city on the site. This archaeological site includes:

- Antonius Baths – one of the largest and best-preserved Roman baths in North Africa, built in the 2nd century AD

during the reign of Emperor Antoninus Pius. They served important social and recreational functions. The complex included halls with hot, warm, and cold water, swimming pools, gymnasiums, and gardens. Richly decorated with marble and mosaics, its monumental architecture testified to the power and importance of Roman Carthage (Fig. 15). The ruins preserved today represent only the vast basement of the baths and fragments of the walls, but they offer a glimpse into the scale and splendour of this site.

- Byrsa Hill – the most important and oldest site of ancient Carthage, the site of the original city centre founded by the Phoenician Queen Dido. It served as an acropolis and the heart of Carthaginian religious and political life. In Punic times, Byrsa was densely built

up with temples and houses (Fig. 16), and after the destruction of Carthage by the Romans, it was rebuilt as a Roman administrative centre. Today, the hill is home to the Cathedral of St. Louis and the National Museum of Carthage, and numerous archaeological excavations reveal the remains of Punic and Roman architecture.

SUMMARY

Northwestern Tunisia is one of the most interesting areas for studying salt tectonics and the role of evaporites in shaping regional geological structures, which can be analyzed



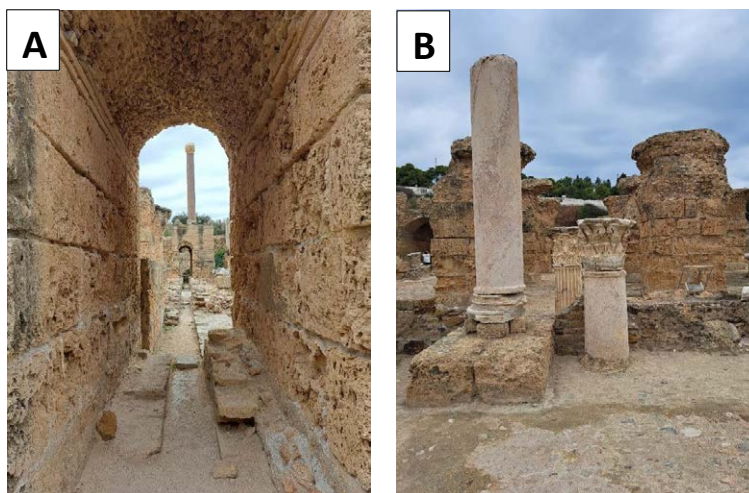
Ryc. 14. Malownicza uliczka Sidi Bou Said.

Fig. 14. Picturesque street of Sidi Bou Said.

politycznego Kartagińczyków. W czasach punickich Byrsa była gęsto zabudowana świątyniami i domami (Ryc. 16), a po zniszczeniu Kartaginy przez Rzymian została przebudowana na rzymskie centrum administracyjne. Dziś na wzgórzu znajduje się katedra św. Ludwika oraz Muzeum Narodowe Kartaginy, a liczne wykopaliska archeologiczne ukazują pozostałości zabudowy punickiej i rzymskiej.

PODSUMOWANIE

Północno-zachodnia Tunezja jest jednym z ciekawszych obszarów do studiowania zagadnień tektoniki solnej i roli ewaporatów w kształtowaniu regionalnej budowy geologicznej, gdyż obecnie można ją analizować zarówno w bezpośrednich badaniach powierzchniowych oraz na bazie danych geofizycznych. Ok. 100-letnia historia badań struktur solnych w Tunezji pozwoliła odtworzyć dość precyzyjnie kształt i ewolucję części z nich, niemniej budowa i ewolucja wielu struktur wciąż pozostaje przedmiotem dyskusji. Przegląd literatury naukowej wskazuje, iż istnieje pewne podobieństwo w ewolucji struktur solnych na obszarze Polski i Tunezji w zakresie dwuetapowości ich rozwoju: najpierw następował wzrost struktur diapirowych w warunkach ekstensji litosfery i długotrwałej subsydencji intra-kontynentalnego basenu sedimentacyjnego (w Polsce od permu po późną kredę), a następnie ich kształt został przebudowany podczas inwersji basenu sedimentacyjnego w warunkach kompresyjnych (w Polsce również między późną kredą a wczesnym paleogenem). Z powyższego względu wiedzę o budowie struktur solnych i ich ewolucji na obszarze Tunezji można wykorzystać do studiów porównawczych w zakresie rozwoju struktur solnych na obszarze Polski, gdzie w interpretacjach bazujemy jedynie na skąpych danych otworowych i danych sejsmicznych. Walorem wyprawy naukowej do Tunezji była niewątpliwie możliwość zgłębienia zagadnień niedostępnych do obserwacji w Polsce: relacji ewaporatów z intruzywnymi ciałami magmowymi, roli struktur solnych w formowaniu złóż surowców rudnych oraz stratotypowego stanowiska granicy kredy i paleogenu, wyznaczającej okres



Ryc. 15. A, B. Kartagina, pozostałości term Antoniusza.
Fig. 15. A, B. Carthage, remains of the Baths of Antonius.

both through direct surface studies and geophysical data. Approximately 100 years of research on salt structures in Tunisia have enabled a relatively precise reconstruction of some structures, although many remain debated. Literature review shows similarities between the evolution of salt structures in Poland and Tunisia, with two-stage development: first, diapiric structures grew under lithospheric extension and long-term subsidence of an intracontinental sedimentary basin (in Poland, from the Permian to Late Cretaceous); second, they were geometrically rearranged during basin inversion under compressional conditions (in Poland, between the Late Cretaceous and Early Paleogene).

Therefore, knowledge of salt structures in Tunisia can be used for comparative studies in Poland, where interpretations rely on limited borehole and seismic data. The scientific expedition to Tunisia offered the opportunity

to explore geological sites otherwise unavailable in Poland, including the relationship between evaporites and intrusive igneous bodies, the role of salt structures in ore deposit formation, and the stratotype site of the Cretaceous-Paleogene boundary, marking a major shift in Earth's life evolution. An additional advantage was exploring Tunisia's unique historical and cultural heritage.



Ryc. 16. Kartagina, ruiny punickich domostw na wzgórzu Byrsa.
Fig. 16. Carthage, ruins of Punic houses on Byrsa Hill.

dramatycznej zmiany w ewolucji życia na Ziemi. Niewątpliwą zaletą była również możliwość poznania unikalnego dziedzictwa historycznego i kulturowego Tunezji.

PODZIĘKOWANIA

Materiały do artykułu zebrano podczas wyprawy naukowej Polskiego Stowarzyszenia Górnictwa Solnego w dniach 22-29.09.2025 r. Autorzy dziękują Zarządowi za podjęcie wyzwania organizacji tego wyjazdu.

LITERATURA/REFERENCES

- AMRI Z., NAJI C., MASROUHI A., BELLIER O., 2020. Interconnection salt diapir–allochthonous salt sheet in northern Tunisia: The Lansarine–Baoula case study. *Journal of African Earth Sciences* 170, 103876 p.
- AOUNALLAH S., BROUQUIER-REDDÉ V., ABIDI H., BEN ROMDHANE H., CHÉRIF A., CUZEL P., 2021. Topographie, architecture et épigraphie culturelle de Dougga. [In:] De Carthage à Carthagène, Bâtir En Afrique Et En Ibérie Durant l'Antiquité. L. Ben Abid, F. Prados Martinez, Mohamed Gira (Eds). IN-APH, Collection PETRACOS 4: 445–483.
- AYED-KHALED, A., ZOUAGHI, T., ATAWA, M., GHANMI, M., 2015. New evidence on the geologic setting of Medjerda Valley plain (northern Tunisia) from integrated geophysical study of Triassic evaporite bodies. *Annals of Geophysics* 58 (3) S0326.
- BAHN P. (red.), 2019. Historia archeologii. Wydawnictwo Arkady, Warszawa.
- BELAYOUNI H., BRUNELLI D., CLOCCHIATTI R., BRUNELLI D., CLOCCHIATTI R., DI STASO A., HASSANI I.E.A.E., GUERRERA F., KASSAA S., OUAZAA N.L.M., MANUEL M.M., SERRANO F., TRAMONTANA M., 2010. La Galite Archipelago (Tunisia, North Africa): stratigraphic and petrographic revision and insights for geodynamic evolution of the Maghreb Chain. *Journal of African Earth Sciences* 56: 15–28.
- BELAYOUNI H., GUERRERA F., MARTIN-MARTIN M., LE BRETON E., TRAMONTANA M., 2023. The Numidian formation and its Lateral Successions (Central-Western Mediterranean): a review. *International Geology Review* 65 (22): 3570–3602; <https://doi.org/10.1080/00206814.2023.2199429>
- BESCHAOUCH A., HANOUNE R., THÉBERT Y., 1977. Les ruines de Bulla Regia. *Collection de l'École française de Rome* 28, 144 p.
- FILDES C., STOW D., RIAHI S., SOUSSI M., PATEL U., MILTON A.J., MARSH S., 2010. European provenance of the Numidian Flysch in northern Tunisia. *Terra Nova* 22: 94–102.
- GHARBI M., BOOTE D., MOUAKHAR H., GABTNI H., GRAVELEAU F., SOUA M., 2024. Role of the pre-orogenic rifting and preexisting Mesozoic salt tectonics on the deformation of the Southern Atlas front of Tunisia. *Italian Journal of Geosciences* 143 (3): 345–364.
- JAILLARD E., BOUILLIN J-P., OUALI J., DUMONT T., LATIL J-L., CHIAHOUI A., 2017. Albian salt-tectonics in Central Tunisia: Evidences for an Atlantic-type passive margin. *Journal of African Earth Sciences* 135: 220–234.
- JALLOULLI CH., CHIKHAOU M., BRAHAM A., TURKI M.M., MICKUS K., BENASSI R., 2005. Evidence for Triassic salt domes in the Tunisian Atlas from gravity and geological data. *Tectonophysics* 396: 209–225.
- JONES H.L., WESTERHOLD T., BIRCH H., HULL P., NEGRA M.H., RÖHL U., SEPÚLVEDA J., VELLEKOOP J., WHITESIDE J.H., ALEGRET L., HENEHANI M., ROBINSON L., VAN DIJK J., BRALOWER T., 2023. Stratigraphy of the Cretaceous/Paleogene (K/Pg) boundary at the Global Stratotype Section and Point (GSSP) in El Kef, Tunisia: New insights from the El Kef Coring Project. *Geological Society of America Bulletin* 135 (9/10): 241–247; <https://doi.org/10.1130/B36487.1>.
- KHANOUSSE M., 2003. L'évolution urbaine de Thugga (Dougga) en Afrique proconsulaire: de l'agglomération numide à la ville africo-romaine. CRAI.
- KHANOUSSE M., RITTER S., VON RUMMEL P., 2004. The German-Tunisian project at Dougga: First results of the excavations south of the Maison du Trifolium (Introduction en Français). *Antiquités africaines* 40-41: 43–66; <https://doi.org/10.3406/antaf.2004.1386>
- MOLINA E., ALEGRET L., ARENILLAS I., ARZ J.A., GALLA-LA N., HARDENBOL J., SALIS K.V., STEURBAUT E., VANDENBERGHE N., ZAGHBIB-TURKI D., 2006. The global boundary stratotype section and point for the base of the Danian stage (Paleocene, Paleogene, Tertiary, Cenozoic) at El Kef, Tunisia-original definition and revision: *Episodes* 29: 263–273.
- MOORMANN E.M., 2011. Divine Interiors: Mural Paintings in Greek and Roman Sanctuaries. Amsterdam University Press, 145 p.
- PERTHUISOT V., 1981. Diapirism in northern Tunisia. *Journal of Structural Geology* 3: 231–235.
- PINTER P.R., BUTLER R.W.H., HARTLEY A.J., MANISCALCO R., BALDASSINI N., DI STEFANO A., 2016. The numidian of sicily revisited: A thrust-influenced confined turbidite system. *Marine and Petroleum Geology* 78: 291–311; <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2016.09.014>.
- RIAHI S., MOHAMED S., BOUKHALFA K., BEN ISMAIL LATRACHE K., DORRIK S., KHOMSI S., BEDIR M., 2010. Stratigraphy, sedimentology and structure of the Numidian Flysch thrust belt in northern Tunisia. *Journal of African Earth Sciences* 57: 109–126.
- ROUVIER H., PERTHUISOT V., MANSOURI A., 1985. Pb-Zn Deposits and Salt-Bearing Diapirs in Southern Europe and North Africa. *Economic Geology* 80: 666–687.
- STOW D.A.V., RIAHI S., SOUSSIM., FILDES C., PATEL U., MARSH S., JOHANSSON M., 2009. Reservoir characteristics of deepwater massive sandstones: case studies from the Numidian Flysch and Mediterranean region. Abstract AAPG Annual Meeting, Denver.

- TROUDI H., TARI G., CANTARELLA G., ALOUANI W., 2017. Styles of salt tectonics in central Tunisia: an overview. [In:] *Permo-Triassic Salt Provinces of Europe, North Africa and the Atlantic Margins. Tectonics and Hydrocarbon Potential*. Elsevier Book, Chapter 25: 543-561.
- WILSON R.J.A., 2015. Oxford Classical Dictionary; <https://doi.org/10.1093/acrefore/9780199381135.013.1194>.
- YOVANOVITCH, B., 1922. La géologie du pétrole au Maroc. *Bulletin de la Societe Geologique de France* 22 (8–9): 234–245.
- ZOUAGHI, T., BÉDIR, M., AYED-KHALED, A., LAZZEZ, M., SOUA, M., AMRI, A., INOUBLI M., 2013. Autochthonous versus allochthonous Upper Triassic evaporites in the Sbiba graben, central Tunisia. *Journal of Structural Geology* 52: 163–182.
<https://www.wmf.org/projects/bulla-regia> (data dostępu: 27.12.2025)
https://web.archive.org/web/20160304060746/http://looklex.com/tunisia/bulla_regia.htm (data dostępu: 27.12.2025)