

Załącznik nr 2

AUTOREFERAT

przedstawiający opis dorobku i osiągnięć naukowych
dr inż. Tomasza Toboły

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

KRAKÓW 2018

I. DANE OSOBOWE

Imię i Nazwisko: Tomasz Toboła

Wykształcenie:

1984 r. -Świadectwo Dojrzałości, Technikum Elektrotechniczne, specjalność: miernictwo elektryczne i elektroniczne.

1990 r. -Magister Inżynier. Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH. Tytuł rozprawy: „Łupki ilowo - anhydrytowe z wkładkami soli kryształowej jako horyzont przewodni złoża Siedlec – Moszczenica.” Promotor rozprawy: prof. dr hab. Aleksander Garlicki,

1999 r. -Doktor Nauk o Ziemi. Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH. Tytuł rozprawy: „Petrologiczna i geochemiczna charakterystyka soli miocenkich w Polsce. Promotor rozprawy: prof. dr hab. Aleksander Garlicki .

Zatrudnienie i doświadczenie zawodowe

1990 - 1991 r. -asystent - Akademia Górniczo-Hutniczej, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Instytut Matematyki, Zakład Geometrii Wykreślnej,

1991 - 1999 r. -asystent -Akademia Górniczo-Hutniczej, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Katedra Geologii Złożowej i Górniczej,

1999 r. - obecnie -adiunkt -Akademia Górniczo-Hutniczej, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Katedra Geologii Złożowej i Górniczej.

Kursy i szkolenia

1993-1994 r. -Studium Przygotowania Pedagogicznego, AGH, Kraków,

II. WSKAZANIE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO

Wskazanie Osiągnięcia Naukowego wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zm.):

Tytuł osiągnięcia naukowego: **Przemiany epigenetyczne i tektoniczne utworów ewaporatowych wysadu kłodawskiego i obszaru LGOM w świetle badań inkluzji fluidalnych oraz ramanowskiej spektroskopii materii organicznej.**

Spis publikacji powiązanych tematycznie stanowiących osiągnięcie naukowe:

[P1] **Toboła T.**, 2014 - The influence of tectonics on petrological characteristics of anhydrite and anhydrite-halite intercalations in the Oldest Halite (Na1) (Zechstein, Upper Permian) of the Bądźów area (SW Poland). *Geological Quarterly*, 58 (3): 531–542. DOI: <http://dx.doi.org/10.7306/gq.1171> [IF₂₀₁₄ = 1.00, IF₅ = 1.00, MNiSW = 20]

[P2] Wachowiak J., **Toboła T.**, 2014 - Phase transitions in the borate minerals from the Kłodawa salt dome (central Poland) as indicators of temperature processes in salt diapirs. *Geological Quarterly*, 58 (3): 543–554. DOI: <http://dx.doi.org/10.7306/gq.1170> [IF₂₀₁₄ = 1.00, IF₅ = 1.00, MNiSW = 20] (udział 40%)

[P3] **Toboła T.**, 2016 - Inclusions in anhydrite crystals from blue halite veins in the Kłodawa Salt Dome (Zechstein, Poland). *Geological Quarterly* 60(3), 572–585. [IF₂₀₁₆ = 1.129, IF₅ = 1.111, MNiSW = 20]

[P4] Weselucha-Birczyńska A., **Toboła T.**, 2016 - Hydrocarbon alteration in the bituminous salt of the Kłodawa Salt Dome (Central Poland). *Marine and Petroleum Geology* 75, 325-340. [IF₂₀₁₆ = 2.888, IF₅ = 1.111, MNiSW = 35] (udział 50%)

[P5] **Toboła T.**, 2018 - Raman spectroscopy of organic, solid and fluid inclusions in the Oldest Halite of LGOM area (SW Poland). *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 189, 381–392 [IF₂₀₁₆ = 2.536, IF₅ = 2.346, MNiSW₂₀₁₆ = 30]

[P6] **Toboła T.**, Wachowiak J., 2018 - Evidence of high-temperature rock salt transformations in the areas of occurrence of borate minerals (Zechstein, Kłodawa salt dome,

Poland). Geological Quarterly. 62(1), 134–145 [IF₂₀₁₆ = 1.129, IF₅ = 1.111, MNiSW₂₀₁₆ = 20] (udział 60%)

Opis osiągnięcia naukowego

Wstęp

Utworki ewaporatowe ze względu na swoje własności chemiczne, fizyczne i mechaniczne ulegają skomplikowanym procesom przeobrażeń i wtórnych przemian. Wzrost temperatury i ciśnienia wywołany pograżaniem osadów, migracja roztworów resztkowych i dopływ wód zewnętrznych był najczęściej rozważany przy analizie przemian minerałów i skał solnych (m.in. Borchert and Muir 1964, Braitsch 1971). Rozważano przy tym zakres temperatur do około 100°C, nie znajdując dowodów na wpływ wyższych temperatur.

W eksploatowanych podziemnie polskich kopalniach soli w Wapnie, Inowrocławiu i Kłodawie utworki epigenetyczne są często obserwowane. Pomimo tego nie były one przedmiotem szerszego zainteresowania geologów do połowy lat 70tych XX wieku. Zbiorcze opracowanie utworów epigenetycznych dla tych złóż zostało przedstawione przez I. Stańczyk-Stasik (1976). Przedstawiono w nim pozycję geologiczną poszczególnych odsłoneń, skład mineralny i sposób wykształcenia minerałów oraz ich wzajemne relacje. Omówiono także pochodzenie roztworów mineralnych, zjawiska metamorfozy minerałów pod wpływem roztworów i temperatury oraz procesy prowadzące do tworzenia się wybranych minerałów epigenetycznych. W późniejszym okresie, pomimo rozwoju metod badawczych, utworki epigenetyczne nie stanowiły większego zainteresowania.

W literaturze polskiej jak i światowej brak jest szczegółowych danych dotyczących tzw „soli niebieskich”. Utworki te będące rzadkością mineralogiczną znane są z wielu formacji solonośnych m.in. kambryjskiej w południowej części platformy syberyjskiej (Pustyl'nikov 1975), Mississippian rocks we wschodniej Kanadzie (Roulston, Waugh, 1983; Waugh and Urquhart, 1983; Davison, 2009), dolnopermskich osadów depresji Solikamska w zapadlisku przeduralskim (Vinokurov, 1958; Ivanov and Voronova, 1972; Smetannikov, 2011), górnopermskich osadów basenu Delaware (Bickham, 2012) oraz Niemiec (Borchert, 1959) czy mioceńskich osadów zapadliska przedkarpaccyjskiego na Ukrainie (Koriń, 1994). W pracach tych w większości ograniczono się jedynie do krótkich informacji na temat ich pozycji

geologicznej, bez szczegółowej interpretacji. Podsumowanie wieloletnich badań zarówno geologicznych jak i laboratoryjnych przedstawił P. Sonnenfeld (1995) wykazując, że metody sztucznego zabarwienia halitu nie znajdują uzasadnienia w warunkach naturalnych. W wysadzie kłodawskim sole te są niezwykle często spotykane w różnych wydzieleniach profilu litostratygraficznego i o bardzo zmiennej kolorystyce.

Od początku eksploatacji kopani soli Kłodawa znane było występowanie węglowodorów w obrębie soli kamiennych a nawet ich wypływy do wyrobisk górniczych. Przez dłuższy okres czasu nie stanowiły one jednak przedmiotu wnikliwych badań. Bardziej szczegółowych informacji dostarczyły dopiero badania stref gazonośnych (Burliga St. et al. 2008) oraz substancji organicznej występującej w dolomicie głównym (Ca²), łupku cuchnącym (T2) oraz bituminów z przecinających skały żył (Czechowski et al. 2011). Sole bitumiczne o charakterystycznym miodowym lub brązowym zabarwieniu były przedmiotem badań Natkaniec-Nowak L. et al. (2001a,b). Otrzymane wyniki pozwoliły na wyciągnięcie szeregu ciekawych wniosków, jednak zastosowana metodyka badań nie pozwoliła na szczegółową identyfikację typów inkluzji z węglowodorami oraz przemian jakim ulegały.

Pokładowe złożo soli kamiennej na monoklinie przedsudeckiej, z racji swojego położenia w bezpośrednim sąsiedztwie złóż rud miedzi, było wielokrotnie przedstawiane w literaturze geologicznej (m.in. Banaszak et al. 2007 op. cit.). Prace te dotyczą przede wszystkim pozycji złoża na tle regionalnym, tektoniki wewnętrznej itp. Brak jest natomiast informacji dotyczących parametrów fizyko-chemicznych migracji roztworów, ich genezy i powiązania z otoczeniem.

Prace wykazane jako dorobek habilitacyjny [P1-P6] są uzupełnieniem informacji o procesach migracji roztworów w obręb formacji solonośnych. Wykazano przede wszystkim, że w obrębie wysadu solnego Kłodawa migrowały wysokotemperaturowe roztwory hydrotermalne powodujące przeobrażenia skał solnych, obecność nietypowo wykształconych minerałów boranowych, występowanie automorficznych siarczków i kwarcu oraz niebieskie zabarwienie halitu. Migracja tych roztworów związana jest z procesami halotektonicznymi i halokinetycznymi, a ich geneza związana jest z głębokim podłożem podcechsztyńskim. Pomimo odrębnej budowy geologicznej i historii rozwoju osadów solnych na monoklinie przedsudeckiej, również tutaj zaznacza się znaczny udział migracji roztworów i materii organicznej z głębokiego podłoża. Wpłynął on na zróżnicowanie w wykształceniu

petrologicznym soli kamiennych, a ich przepływ związany był z aktywnością tektoniczną i uruchomieniem dróg migracji w obrębie formacji solonośnej.

Wyniki badań uwzględnione w publikacjach [P1-P6]

Tematem pracy [P1] był wpływ tektoniki na petrologiczną charakterystykę przerostów anhydrytowych i brekcji anhydrytowo – solnych występujących w obrębie najstarszych soli kamiennych (Na1) w rejonie Bądzowa (Sierszowice LGOM). Makroskopowo wyróżniono cztery podstawowe typy skał anhydrytowych różniących się cechami teksturalnymi oraz dwa typy brekcji anhydrytowo – solnych. Spośród skał anhydrytowych dwa typy (laminowane i warstwowane) wykazują tekstury pierwotne, kierunkowe ale o wyraźnie zaburzonym tektonicznie przebiegu. Dwa pozostałe (soczewkowe i koncentryczne oraz bezteksturalne) są skałami o bardzo dużym zaangażowaniu tektonicznym. W obserwacjach mikroskopowych wyróżnionych zostało 5 typów kryształów anhydrytu których cechy wskazują na różny stopień zaangażowania tektonicznego. W oparciu o zaobserwowane, gęsto upakowane inkluzje pierwotne, zajmujące centralne części kryształów, anhydryty typu I, II i IV zostały uznane za częściowo pierwotne, tj. ich środkowe części powstały na drodze sedymentacyjnej. Zewnętrzne ich części, pozbawione inkluzji, stanowią partie kryształów zregenerowane i powstałe w wyniku migracji granic ziarn pod wpływem ciśnienia (den Brok et al. 1999, Passchier and Trouw 2005). Typ III i V są całkowicie zrekrystalizowanymi, bardzo czystymi kryształami (nie posiadającymi inkluzji pierwotnych). Współwystępowanie oraz wzajemne przestrzenne ułożenie poszczególnych typów kryształów jak również obecność soczewkowatych form wskazują na znaczne przeobrażenia skał anhydrytowych.

Towarzyszące przerostom anhydrytowym brekcje anhydrytowo – solne zostały podzielone makroskopowo na dwie grupy. Podstawą podziału był sposób rozmieszczenia i wykształcenia anhydrytu w skale oraz jego relacja do halitu. Pierwszy typ stanowią typowe brekcje tektoniczne z okruchami anhydrytu miejscami zanieczyszczonego minerałami ilastymi. Są one spojone różnej wielkości kryształami halitu. Okruchy anhydrytu wykazują zróżnicowanie kształtów od nieregularnych, ostrokrawędzistych po soczewkowate. Drugi typ brekcji to skały anhydrytowo-halitowe, masywne, bezteksturalne – nie wykazujące typowych

cech brekcji. Anhydryt jest równomiernie rozmieszczony w skale a jego proporcja do halitu jest zmienna.

Oba typy brekcji są skałami o zróżnicowanym stopniu przeobrażeń tektonicznych. Drugi typ wykazuje większy stopień zaangażowania tektonicznego, w którym pierwotna skała anhydrytowa została całkowicie roztarta. Oba typy wykazują także wyraźne ślady rekrytalizacji z wtórnym wzrostem kryształów anhydrytu, obecnością wtórnych zespołów inkluzji w halicie, charakterystycznie wykształconymi inkluzjami na granicach kryształów halitu wskazujących na proces migracji granic ziarn itp. W oparciu o przeprowadzone obserwacje stwierdzono, że w obrębie najstarszej soli kamiennej (Na1) istotną rolę odgrywały ruchy tektoniczne o charakterze ścinającym i przebiegu zbliżonym do horyzontalnego.

Praca [P2] jest kontynuacją prac dotyczących występowania minerałów boranowych w wysadzie kłodawskim (Wachowiak 1998, 2010, Wachowiak & Pieczka 2012). Scharakteryzowano w niej przemiany termiczne dwóch minerałów tj. boracytu i kongolitu. Występują one w postaci automorficznych kryształów o pokroju wskazującym na wysokotemperaturowe odmiany (krystalizacja w układzie regularnym), podczas gdy ich struktura wewnętrzna odznacza się niższą symetrię - rombową (Pca2₁) dla boracytu i trygonalna (R3C) dla kongolitu. Charakterystyczną ich cechą była również budowa zonalna odzwierciedlająca regularny kształt kryształów. Celem badań było określenie temperatur przejść fazowych w obu minerałach i ich zonach. W przypadku boracytu stopniowe zmiany własności optycznych (zanikanie barw interferencyjnych) zostały zaobserwowane w przedziale temperaturowym 210-270°C dla poszczególnych zon. Całkowite przejście kryształów w układ regularny odbywał się w wąskim przedziale temperaturowym 269-270°C. Dla kryształów kongolitu całkowita transformacja do układu regularnego odbywała się w szerszym przedziale 290-338°C. Otrzymane wartości nieznacznie różnią się od sztucznie wyhodowanych kryształów boracytu i kongolitu i pokrywają się z obserwacjami dla naturalnych kryształów z innych złóż (Burns and Carpenter, 1996, 1997, Sueno et al., 1973; Schmid and Tippmann, 1978). Zmienność temperatur przejść fazowych w obu minerałach powiązano z zmiennością składu chemicznego poszczególnych zon w kryształach. Największy wpływ na przemiany fazowe wywiera stosunek Fe²⁺ do Mg²⁺, w którym wzrost zawartości Fe²⁺ powoduje wzrost temperatury przejść fazowych. Istotną rolę w tych procesach odgrywa również obecność manganu. Zachowany regularny kształt kryształów typowy dla odmian wysokotemperaturowych wskazuje, że oba minerały powstały jako minerały

epigenetyczne w trakcie diagenety lub metamorfizmu w temperaturach powyżej 270 i 338°C. Obecność tak wysokich temperatur w obrębie wysadu solnego została zinterpretowana jako oddziaływanie roztworów hydrotermalnych pochodzących z głębokiego podłoża cechsztynu. Migracja ta była związana z procesami halokinetycznymi i halotektonicznymi zachodzącymi w trakcie rozwoju wysadu kłodawskiego.

W pracy przedstawiono także genezę obu minerałów. Boracyt, który współwystępuje z szajbelitem, był spotykany jedynie w obrębie warstw karnalitowo-kizerytowych soli potasowych młodszych (K3) i górnej części młodszej soli kamiennej dolnej (Na3a). Oba minerały są minerałami wtórnymi powstałymi na etapie diagenety z przeobrażeń pierwotnego hydroboracytu, kaliborytu lub pinnoitu. Dalsze procesy rozwoju wysadu kłodawskiego i migracja gorących roztworów spowodowała przeobrażenie α -boracytu i jego rekrytalizację w β -boracyt. W przeciwieństwie do boracytu, kongolit nie jest bezpośrednio związany z solami potasowo – magnezowymi. Jego występowanie wiąże się z solami kamiennymi kontaktującymi się z anhydrytem pegmatytowym (A4). Ze względu na silne zaangażowanie tektoniczne anhydrytu pegmatytowego i liczne ślady rekrytalizacji oraz występowanie w jego obrębie halitu epigenetycznego mógł on być główną drogą migracji gorących roztworów. Źródłem jonu boranowego mogły być sole potasowe młodsze (K3).

Przedmiotem kolejnej pracy [P3] były badania soli niebieskich w wysadzie kłodawskim. We wcześniejszych badaniach [Zał. 3, poz. A77] przedstawiono wyniki badań mikrotermometrycznych inkluzji w halicie niebieskim, które sugerowały stosunkowo wysokie temperatury ich powstania. Ze względu na takie cechy halitu jak łatwa rozpuszczalność i reaktywność z solankami występującymi w inkluzjach, pomiary mikrotermometryczne są mało wiarygodne (Roedder 1984a,b,c). Ponadto przeprowadzone badania dotyczyły inkluzji wtórnych lub pseudowtórnych.

W pracy [P3] przedstawiono wyniki badań inkluzji fluidalnych występujących w kryształach anhydrytu wyługowanych z soli niebieskich. Anhydryt w porównaniu z halitem jest minerałem znacznie bardziej odpornym na przemiany termiczne i reaktywność z roztworami w inkluzjach. Z tego względu pomiary mikrotermometryczne są bardziej wiarygodne. Badania mikrotermometryczne inkluzji pierwotnych w anhydrycie wykazały homogenizację w dwóch kierunkach, tj. w kierunku cieczy (LG→L, LL→L) lub w kierunku gazu (LG→G). Zachowanie takie jest charakterystyczne dla utworów hydrotermalnych (m.in.

Diamond 1990). Otrzymany zakres temperatur homogenizacji w kierunku cieczy (LG→L, LL→L) mieścił się w szerokich granicach od 174 do 513°C, przy czym większość pomiarów zawarta była w zakresie 371-513°C. Liczną grupę stanowiły także inkluzje dla których nie udało się pomierzyć temperatury homogenizacji ze względu na możliwości aparaturowe (zakres do 550°C). Wykazywały one jednak podczas podgrzewania takie cechy jak zmniejszanie objętości bańki gazowej i gwałtowne ruchy Browna (Roedder 1984a) sygnalizujące bliską homogenizację. Homogenizacja kierunku gazu (LG→G) odbywała się w węższym zakresie temperaturowym 224-285°C. Dla inkluzji wtórnych i pseudowtórnych zakres temperatur homogenizacji wynosił 325-451°C i generalnie pokrywał się z inkluzjami pierwotnymi.

W składzie inkluzji fluidalnych oprócz solanek stwierdzono także obecność CO₂ w fazie ciekłej, któremu zmiennej ilości towarzyszył metan oraz siarkowodór. Często też w obrębie inkluzji można było zaobserwować przezroczyste lub nieprzezroczyste minerały potomne.

Wraz z anhydrytem wyługowano z próbek soli niebieskich także automorficzne kryształy pirytu i kwarcu. Oba minerały także występują w obrębie kryształów anhydrytu jako wrostki. Zaobserwowane paragenezy minerałów oraz badania mikrotermometryczne wyraźnie wskazują na hydrotermalne warunki powstawania soli niebieskich i oddziaływanie na skały solne roztworów o skomplikowanym składzie chemicznym. Kolejnymi czynnikami tworzenia się soli niebieskich były warunki redukcyjne migracji roztworów, potwierdzone obecnością pirytu oraz obecność defektów sieci krystalicznej halitu wywołana aktywnością tektoniczną. Przeprowadzone badania potwierdzają wskazany w pracy P2 przepływ przez wysad kłodawski wysokotemperaturowych roztworów pomimo że dotyczą innej grupy skał solnych.

Praca [P4] stanowi kontynuację badań soli bitumicznych w wysadzie kłodawskim zapoczątkowane pracą A28 [Zał. 3]. W pracy tej [Zał. 3, poz. A28] przedstawiono wyniki badań petrograficznych inkluzji. Łącznie wyróżniono siedem typów zespołów inkluzji fluidalnych różniących się przebiegiem w obrębie kryształów, wielkością i kształtami inkluzji oraz proporcjami faz. Wszystkie te typy pod względem petrologicznym wykazują cechy inkluzji wtórnych (Roedder & Belkin 1979, 1980, 1981, Roedder 1984a,b,c, 1990, Goldstein & Reynolds 1994). Zaobserwowano także, że w poszczególnych zespołach inkluzji występujące węglowodory posiadają zróżnicowane cechy optyczne i wykazują różne

wzbudzenie w świetle UV, co wskazuje na ich różny skład chemiczny. Stało się to podstawą do podjęcia dalszych szczegółowych badań ramanowskich przedstawionych w pracy [P4].

Dla wybranych czterech typów zespołów inkluzji z węglowodorami wydzielonych petrologicznie w pracy A28 [Zał. 3] oraz inkluzji występujących na wrostkach anhydrytu przeprowadzono badania ramanowskie w celu określenia zróżnicowania ich składu chemicznego. Wykazały one złożony skład chemiczny węglowodorów w inkluzjach oraz wyraźne zróżnicowanie pomiędzy poszczególnymi typami zespołów inkluzji. Wykonane w obrębie inkluzji wgłębne profile pomiarów ramanowskich wielokrotnie wykazały heterogeniczny rozkład węglowodorów w inkluzjach. Na powierzchniach inkluzji stwierdzono obecność cienkiej powłoki wykazującej znaczną fluorescencję i zbudowanej z bituminów stałych złożonych z długołańcuchowych i skompensowanych pierścieniowych węglowodorów. Podobną powłokę spotykano niekiedy także w miejscach inkluzji wypełnionych jedynie solanką. Wewnętrzne części inkluzji wypełnione są lżejszymi węglowodorami często z niewielką domieszką takich gazów jak: COS, H₂S, CO₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈. Taki typ materii organicznej, wykazujący różny stopień uporządkowania struktury wewnętrznej, spotykany był w skałach podlegających przeobrażeniom termicznym (Jehlička et al., 1997, 2003, 2007, 2009; Jehlička & Edwards 2008; Wopenka and Pasteris 1993).

Przeprowadzone badania potwierdzają wieloetapowy proces migracji węglowodorów w obręb wysadu solnego Kłodawa. Wskazują również, że w trakcie lub po migracji węglowodorów następowała ich termiczna degradacja. Powodowała ona prawdopodobnie częściowe rozszczelnienie inkluzji i ucieczkę lżejszych produktów rozkładu a pozostanie cięższych, mniej ruchliwych.

W kolejnej pracy [P5] przedstawione zostały wyniki badań soli kamiennych i brekcji anhydrytowo – solnych nawierconych otworem Ra10 G-27 w złożu Bądźów (LGOM). Oparte były one głównie na analizie ramanowskiej i obserwacjach petrologicznych. Makroskopowo sole te posiadają zabarwienie od białych, często z odcieniem miodowym, do ciemnoszarych, prawie czarnych. Obserwacje mikroskopowe wykazały, że zabarwienie związane jest z obecnością domieszek, z których największy wpływ na kolorystykę wywarła rozproszona materia organiczna. W kryształach halitu oprócz anhydrytu stwierdzono również obecność takich minerałów jak: celestyn, magnezyt, piryt, lepidokrokitek, getyt. W obrębie halitu wydzielono pod względem kształtów, rozmiarów i proporcji faz cztery zespoły inkluzji

fluidalnych. Należą one do typu wtórnego lub pseudowtórnego. W solach kamiennych w niektórych zespołach zaobserwowano niewielką zawartość H_2S rozpuszczonego w solance. Wyraźnie większe stężenia tego gazu oraz obecność CH_4 , N_2 , jak również jonu SO_4^{2-} zaobserwowano w skałach o charakterze brekcji. Dużą zawartość jonu SO_4^{2-} powiązano z obecnością rozpuszczonych siarczanów metali ciężkich. Ponadto w niektórych typach zespołów inkluzji występowały także węglowodory ciekłe. W poszczególnych próbkach nie wykazywały one wyraźnego zróżnicowania pod względem optycznym i w widmach ramanowskich. Bardzo nietypowe dla soli kamiennych i warte podkreślenia jest występowanie niewielkich nagromadzeń bardzo drobnokrystalicznego moissanitu w inkluzjach fluidalnych. Minerale ten został stwierdzony w kilku próbkach także na granicach kryształów anhydrytu jak również jako wrostki w halicie.

W pracy poświęcono wiele uwagi przede wszystkim materii organicznej. Jej charakterystyczne widma ramanowskie wskazują, że posiada ona niewielki stopień uporządkowania budowy wewnętrznej wynikający z przeobrażenia termicznego. Pod tym względem materia ta przypomina bituminy stałe (Jehlička et al., 1997, 2003, 2007, 2009). Analiza ramanowska wykazała generalnie niewielkie zróżnicowane widm w poszczególnych próbkach, natomiast większe zróżnicowanie obserwowano pomiędzy próbkami. W pracy podjęto próbę zastosowania metody obliczania temperatur przeobrażeń materii organicznej zaproponowaną przez Kouketsu et al. (2014) dla skał o niskim stopniu metamorfizmu. Pozwoliło to na oszacowanie temperatur w granicach 87,5-154,8°C. Zróżnicowanie pomiędzy próbkami wskazuje, że przemiany termiczne nie wynikają z pogrążenia soli kamiennych lecz z migracji gorących roztworów. Roztwory te pochodziły z głębokiego podłoża skąd mogły wnieść drobne kryształki moissanitu. W trakcie migracji ulegały one schładzaniu, przemianom chemicznym oraz wzbogaceniu w materię organiczną. Ich przepływ przez pokład soli kamiennej musiał być związany z ruchami tektonicznymi udrożniającymi drogi migracji.

Praca [P6] stanowi uzupełnienie badań występowania boracytu i kongolitu w wysadzie kłodawskim. Jej celem było potwierdzenie występowania wysokich temperatur w miejscach obecności minerałów boranowych oraz stwierdzenie ich wpływu na macierzyste dla nich skały solne. Badania oparto głównie na analizie inkluzji fluidalnych i stałych występujących w halicie i towarzyszących mu kryształach anhydrytu. W halicie oprócz szeregu inkluzji wtórnych, stwierdzono także obecność bardzo nietypowo wykształconych

inkluźji. Ze względu na ich wykształcenie i sposób rozmieszczenia przyporządkowano je do inkluźji pierwotnych. Zawierały one minerały potomne (sylwin) o objętościach proporcjonalnych do objętości inkluźji i temperaturach topnienia około 420°C. Wskazuje to na krystalizację halitu powyżej wykazanej temperatury w wyniku stopniowego schładzania roztworów nasyconych względem NaCl.

W obrębie kryształów anhydrytu wylugowanych wraz z minerałami boranowymi jedynie w strefie występowania kongolitu stwierdzono obecność w środkowych częściach kryształu pasm gęsto upakowanych inkluźji pierwotnych. Te części kryształów stanowią relikty po pierwotnych (sedymentacyjnych) kryształach anhydrytu. Pozostałe fragmenty, jak również całe kryształy anhydrytu ze strefy boranowej są całkowicie przeobrażonymi, wtórnymi minerałami. Pomiarzy mikrotermometryczne inkluźji fluidalnych w tych częściach kryształów wykazały temperatury homogenizacji w granicach 197,8-473,8°C. Stosunkowo częste w tych partiach kryształów były także inkluźje stałe i stało-gazowe. Wśród nich szczególną uwagę zwrócono na inkluźje karnalitu, którego opisane w pracy przemiany termiczne wnoszą istotne informacje co do genezy minerałów.

Wyniki badań przedstawione w pracy [P6] bardzo dobrze potwierdzają tezę o wysokotemperaturowych warunkach powstawania minerałów boranowych. Jednocześnie potwierdzają przepływ roztworów hydrotermalnych sugerowany w pracach [P2, P3] poprzez wysad solny Kłodawa. Ich skład chemiczny oprócz jonu boranowego zawierał także znaczne zawartości sodu, potasu, magnezu, a także strontu, na co wskazały badania chemiczne kryształów anhydrytu oraz obecność celestynu.

Podsumowanie

Przedstawione prace dotyczą dwóch różnych pod względem rozwoju budowy geologicznej obszarów tj. wysadu kłodawskiego i pokładowej soli kamiennej (Na1) na obszarze LGOM. Obejmują one swym zakresem zagadnienia związane z przemianami epigenetycznymi utworów ewaporatowych pod wpływem migracji roztworów o stosunkowo wysokich temperaturach. Przepływy te związane są z tektoniką, głównie o charakterze dysjunktywnym udrożniającą drogi dla migracji. Pomimo różnic w budowie geologicznej obu

obszarów zarówno w pierwszym jak i drugim przypadku w obrębie ewaporatów można dostrzec podobne cechy, wskazujące na skomplikowane procesy formowania się złóż solnych.

Zastosowane w nich metody oparte głównie na analizie inkluzji fluidalnych i stałych oraz ramanowskiej spektroskopii pozwoliły na określenie parametrów migracji takich jak temperatura, chemizm roztworów i ich wpływu na cechy petrograficzne otaczających skał solnych. Pod tym względem są nowatorskie i uzupełniają lukę w literaturze dotyczącej badań formacji solonośnych i złóż solnych. Za najważniejsze osiągnięcia przedstawionego dorobku habilitacyjnego uważam:

1. Udokumentowanie przepływów roztworów hydrotermalnych poprzez wysad kłodawski i związane z nim występowanie minerałów boranowych oraz soli niebieskich. Na podstawie badań inkluzji fluidalnych określono temperatury roztworów na znacznie przekraczające 300°C. W oparciu o asocjacje mineralne powstałych utworów epigenetycznych oraz analizę inkluzji fluidalnych podjęto próbę odtworzenia ich składu chemicznego. Jednocześnie badania te wyjaśniają obecność w wysadzie kłodawskim takich minerałów jak automorficzny kwarc, piryty, boracyt czy kongolit oraz nagromadzeń gazów (CO₂, H₂S, CH₄) w formacji solonośnej. Zarówno wysokie temperatury jak i chemizm wskazują na migrację roztworów z głębokiego podłoża formacji cechsztyńskiej. W trakcie tej migracji ulegały one znacznej modyfikacji chemicznej w wyniku kontaktu z łatwo rozpuszczalnymi osadami solonośnymi. Procesy te związane z rozpuszczaniem i rekrytalizacją w znacznym stopniu ułatwiały mas solnych i rozwój wysadu solnego.

2. Wykazanie bardzo nietypowego środowiska tworzenia się soli niebieskich w oparciu o badania inkluzji fluidalnych w kryształach anhydrytu. Obejmuje ono oprócz odpowiednio wysokiej temperatury, również warunki redukcyjne, jako dwa niezbędne czynniki wymagane do ich powstania. Tego typu warunki sugerowane były w wyniku badań laboratoryjnych przeprowadzonych przez Kreutz'a (1892), jednak nie zostały w kolejnych latach udokumentowane w formacjach solonośnych.

Wcześniejsze szczegółowe badania soli niebieskich w wyniku których ustalone zostało współwystępowanie z epigenetycznymi minerałami soli K-Mg i minerałami pochodzenia nie ewaporatowego a także wyraźny związek z tektoniką nieciągłą, wykazały także deformację struktury wewnętrznej barwnych kryształów halitu [Zał. 3, poz. A6, A7, A8, A11, A77]. Istotnym ich osiągnięciem było wykazanie odstępstw od układu regularnego

barwnego halitu w kierunku romboedrycznym, rombowym lub trójskośnym, co dowodzi ich zdeformowania na poziomie atomowym. Deformacje te powiązane z naprężeniami tektonicznymi, a ich stopień jest bezpośrednio skorelowany z zabarwieniem kryształów halitu i zarazem z obecnością różnych centrów barwnych. Jednocześnie deformacje i obecność defektów sieci krystalicznej są trzecim, niezbędnym czynnikiem, który przy współdziałaniu dwóch wyżej wymienionych odpowiada za niebieskie zabarwienie halitu. Niewykluczony jest również udział promieniowania pochodzącego z rozpadu ^{40}K . Izotop ten obecny jest w minerałach potasowo-magnezowych często współwystępujących z halitem niebieskim.

3. Udokumentowanie wieloetapowych migracji węglowodorów w obręb wysadu kłodawskiego i związanych z tym występowaniem różnych generacji węglowodorów. W oparciu o badania ramanowskie wykazano, że w pojedynczych inkluzjach węglowodory mogą ulegać rozwarstwieniu oraz podlegały one termicznym przeobrażeniom. Jednocześnie badania soli bitumicznych pośrednio potwierdziły obecność podwyższonych temperatur w wysadzie.

4. Wykazanie połączeń hydraulicznych pomiędzy pokładem soli kamiennej najstarszej Na1 w LGOM a głębokim podłożem monokliny przedsudeckiej i związaną z tym migracją gorących roztworów wraz z materią organiczną (bituminy i węglowodory ciekłe) oraz gazami (H_2S , N_2 , CH_4). Stwierdzono przy tym obecność w obrębie soli kamiennych niezwykle rzadkiego w przyrodzie minerału jakim jest moissanit. Wskazuje on na migrację roztworów z bardzo głębokiego podłoża monokliny, gdzie panowały warunki do jego powstania. Te skomplikowane procesy doprowadziły do daleko posuniętych przeobrażeń skał solnych i znacznych nagromadzeń materii organicznej w obrębie soli kamiennej. Badania przerostów anhydrytowych i brekcji anhydrytowo – halitowych wykazały, że są to skały wyraźnie zmienione tektonicznie a naprężenia miały kierunki sub-horyzontalne. W skali mikroskopowej wykazano, że kryształy anhydrytu w wyniku naprężeń tektonicznych podobnie jak halit podlegają procesowi migracji granic ziarn. Ich forma występowania (rozmiary, kształty, przestrzenny sposób ułożenia) są także wypadkową naprężeń tektonicznych.

W przyszłości zamierzam kontynuować badania inkluzji fluidalnych występujących w minerałach ewaporatowych. Metoda ta wraz z analizą ramanowską pozwala na określenie parametrów fizyko-chemicznych krystalizacji minerałów oraz migracji roztworów gazów i

węglowodorów. Zagadnienia te są trudne w przypadku ewaporatów ze względu na reaktywność minerałów solnych z roztworami i wymagają szczegółowych badań laboratoryjnych oraz obserwacji w warunkach naturalnych. Badania te mogą posiadać znaczenie nie tylko poznawcze ale także praktyczne m.in. przy budowie magazynów podziemnych w złożach soli kamiennej.

III. OSIĄGNIĘCIA BADAWCZE UZYSKANE PRZED DOKTORATEM

W trakcie zatrudnienia jako asystent w Instytucie Matematyki AGH brałem udział w przygotowaniu publikacji dotyczącej działań geometrycznych na powierzchniach topograficznych, która ukazała się w "Opuscula Mathematica" w 1995 [Zał. 3, poz. A1]. Praca ta obejmowała przegląd możliwości aplikacji działań na powierzchniach topograficznych mających zastosowanie w budownictwie, geodezji, górnictwie i geologii.

Po rozpoczęciu pracy na Wydz. Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, zajmowałem się badaniami budowy geologicznej złóż na Podkarpaciu. Skupione one były głównie na nowo udostępnionym złożu Siedlec-Moszczenica [Zał. 3, poz. A2, A3]. W okresie tym zbierano materiały do pracy doktorskiej tematem której była „Petrologiczna i geochemiczna charakterystyka soli miocenów w Polsce”. Pierwsze wyniki badań geochemicznych przedstawiono na Międzynarodowej Konferencji „Anthropogenic Changes of the Content of Elements in the Environment and Human Food Chain The Perspectives of Primary Prevention.” w Krakowie [Zał. 3, poz. A4].

Duże doświadczenie zdobyłem biorąc udział w granicie pod kierownictwem prof. dr hab. inż. Aleksandra Garlickiego pt ”Studium możliwości likwidacji zagrożenia wodnego dla zabytkowej Kopalni Soli „Wieliczka” za pomocą bariery drenażowej lub ekranu izolującego.” [Zał. 3, poz. B1]. W ramach prac wykonywałem analizę wytypowanych profili otworów wiertniczych które posłużyły do konstrukcji map i przekroi geologicznych.

IV. POZOSTAŁE OSIĄGNIĘCIA BADAWCZE UZYSKANE PO DOKTORACIE

Poza zdefiniowanymi w przedstawionym powyżej osiągnięciu naukowym pracami, po doktoracie prowadziłem dalsze badania geochemiczne i petrologiczne dotyczące mioceńskiej formacji solonośnej. Po uzupełnieniu danych stały się one przedmiotem szeregu publikacji i materiałów konferencyjnych [Zał. 3, poz. A16-A21, A23, A39]. Dotyczą one przede wszystkim rozkładu pierwiastków śladowych takich jak Br, K, Mg, Sr, REE w profilach złóż Bochna i Siedlec-Moszczenica, które dotychczas nie posiadały szerszego geochemicznego opracowania. Badania te wykazały, że woda morska z której następowała krystalizacja ewaporatów była w znacznym stopniu zmodyfikowana poprzez dopływy a sedymentacja soli kamiennych następowała w początkowym stadium etapu krystalizacji chlorków. Wskazuje na to bardzo niska zawartość bromu i współczynnika bromochlorowego. Relatywnie duże zawartości potasu i magnezu sugerują natomiast dopływy solanek pochodzących z rozpuszczania starszych formacji solonośnych. Zwrócono także uwagę na korelację pomiędzy zawartości pierwiastków śladowych a obecnością części nierozpuszczalnych w wodzie. Wynika z niej, że dopływy wód powierzchniowych dostarczające znacznej ilości minerałów ilastych powodowały nie tylko rozcieńczenie solanek w basenie sedymentacyjnym ale także zmiany chemizmu roztworów w wyniku absorpcji pierwiastków przez minerały ilaste.

Brałem także udział w badaniach zębów cechsztyńskich realizowanych w ramach grantu KBN pt. „Geneza zębów cechsztynu (górnym perm) z obszaru Polski.” [Zał. 3, poz B2]. W ramach prac wykonywałem analizy chemiczne głównych składników skał zębowych. Wyniki badań przedstawione zostały w opracowaniu A80 [Zał. 3] a porównanie z zębami mioceńskimi w poz. A81 [Zał. 3]. Badania geochemiczne cechsztyńskich soli kamiennych realizowano natomiast w ramach grantu KBN pt. „Wzorcowe profile bromowe jako obiektywne narzędzie dla ustalenia wieku i podziału wewnętrznego ogniw solnych cechsztynu z obszaru Polski.” [Zał. 3, poz. B5]. W ramach prac wykonywałem także oznaczenia głównych składników skał solnych.

Szczególnie dużo uwagi poświęciłem badaniom soli niebieskich występujących w wysadzie Kłodawa. Praca [A22] stanowi wstępną publikację rozpoczynającą cykl artykułów dotyczących badań tych utworów. Skupiono się w niej głównie na formie i sposobie ich występowania w największym znanym odsłonięciu w kopalni zlokalizowanym w końcowej części komory KS39 na poz. 600 i kontynuującym się w chodniku wentylacyjno - zbiorczym pomiędzy komorami KS39 i KS38 na poz. 575. Obserwacje w kopalni wykazały, że

nagromadzenia soli niebieskich są niejednorodne pod względem nasycenia barwy i składu mineralnego. W oparciu o pobrane próbki przeprowadzono wstępne badania makroskopowe i geochemiczne. Badania makroskopowe pojedynczych barwnych kryształów halitu wykazały, że zabarwienie zmienia się od jasnoniebieskiego i fioletowego poprzez niebieską do granatowej lub prawie czarnej. Badania geochemiczne przeprowadzone na różnych odmianach barwnych kryształów sugerują, że jasnoniebieskie kryształy halitu są pochodzenia pierwotnego, natomiast ciemnoniebieskie i fioletowe posiadają epigenetyczną genezę.

Prace A6, A7, A9, A77 [Zał. 3]] stanowi kontynuację badań nad występowaniem soli niebieskich w kopalni soli Kłodawa. Przeprowadzono je w ramach realizowanego od 2004 roku w Zakładzie Geologii Żłozowej i Górniczej WGGiOŚ AGH grantu KBN nr 4 T12B 073 27 pt.: „Sole niebieskie i ich znaczenie dla określenia geologiczno – górniczych warunków eksploatacji w wysadzie kłodawskim” [Zał. 3, poz. B4]. W pracy [A6] udokumentowano pozycję geologiczną kolejnych odsłoneń i porównano je z największym odsłonięciem w chodniku wentylacyjno - zbiorczym na poz. 575. Stwierdzono, że sole niebieskie występują na wszystkich poziomach kopalnianych. Najczęściej związane są z utworami chlorkowymi tj. solami kamiennymi starszymi (Na2) i młodszymi (Na3) a w mniejszym stopniu najmłodszymi (Na4). Oprócz utworów chlorkowych występują one również w siarczanach (głównie anhydryt główny A3), utworach terygenicznym (szary ił solny T3) oraz terygeniczno - ewaporatowym określanym jako zubry (Na3t, Na4t). W trakcie prac w kopalni zaobserwowano współwystępowanie soli niebieskich z solami potasowo-magnezowymi (sylwin, karnalit, polihalit). Ich pozycja i forma występowania wskazują, że są to także utwory epigenetyczne. Zlokalizowane są one bezpośrednio w obrębie skupień soli niebieskich bądź też w niewielkiej odległości od nich. Stwierdzono również bardzo ścisły związek pomiędzy solami niebieskimi a tzw solami kryształowymi. W wyniku prac dokumentacyjnych w kopalni kłodawskiej stwierdzono, że nagromadzenia soli niebieskiej związane są także ze strefami tektonicznymi. W otaczających skałach przejawiają się one występowaniem fałdów i przerwań ciągłości warstw o różnej intensywności.

W pracy A7 [Zał. 3] przedstawione zostały wstępne wyniki badań strukturalnych na poziomie atomowym oraz spektroskopowych w zakresie UV-VIS. Badaniom poddano próbki halitu o zabarwieniu granatowym, jasnoniebieskim oraz fioletowym. Dla celów porównawczych przeprowadzono badania bezbarwnego fragmentu halitu. Wyznaczone wartości parametrów sieciowych pozwoliły na stwierdzenie odkształceń od symetrii

regularnej, typowej dla halitu. Dla fragmentów granatowych próbki odkształcenie to jest w kierunku symetrii jednoskośnej lub sporadycznie tetragonalnej. Próbki o zabarwieniu jasnoniebieskim wykazywały odkształcenie symetrii w kierunku romboedrycznym lub rombowym. W przypadku halitu fioletowego nie stwierdzono odstępstw od symetrii regularnej a jedynie w przypadku jednego monokryształu stwierdzono odkształcenie w kierunku symetrii trójskośnej.

Badania spektroskopowe w zakresie UV-VIS wykazały, że badane preparaty w zależności od zabarwienia posiadały charakterystyczne zestawy pasm absorpcyjnych. Generalnie w uzyskanych widmach absorpcyjnych i refleksyjnych zaobserwowano występowanie od 2 do 5 pasm w zależności od typu preparatu. W zakresie 560-640 nm najintensywniejszego i najbardziej typowego w obszarze widzialnym pojawia się jedno pasmo o płynnie zmieniającym się położeniu odpowiadające za barwę od fioletowej (zakres absorpcji 560-610 nm) po niebieską (zakres absorpcji 610-650 nm). Zmienność ta świadczy o silnej zależności położenia pasm od deformacji sieci krystalicznej w badanym obszarze. Kolejne pasma obserwowane były przy około 380-400 nm oraz poniżej 300 nm. Szczególnie intensywne pasmo przy około 380 nm odnotowano dla preparatu o zabarwieniu granatowym. Pasma to odpowiada za barwę żółtozieloną co w rezultacie nałożenia na barwę niebieską (630 nm) daje wrażenie zabarwienia ciemnoniebieskiego.

Zaobserwowany szeroki zakres pasm absorpcyjnych w próbkach jest odpowiedzialny za widoczne różnice w zabarwieniu i może wynikać z kondensacji centrów barwnych oraz ich stabilizacji mechanicznych defektach sieci. Stwierdzono, że wielkość i struktura takich agregatów oraz typ stabilizującego defektu sieci decydują o położeniu pasma wynikającego z energii całego układu.

W kolejnej pracy dotyczącej soli niebieskich [Zał. 3, poz. A8] opublikowanej w *Vibrational Spectroscopy*, przedstawiono wstępne wyniki badań metodą spektroskopii ramanowskiej inkluzji fluidalnych występujących w kryształach niebieskiego halitu. Jako tło do dalszych rozważań przedstawiono wyniki pomiarów ramanowskich halitu sztucznie wyhodowanego w warunkach laboratoryjnych, naturalnego bezbarwnego oraz posiadającego intensywnie niebieskie zabarwienie. Wykazały one dużą różnicę w obrazie spektralnym pomiędzy bezbarwną a niebieską częścią halitu. W obrębie niebiesko zabarwionego halitu stwierdzono obecność m.in. pasma 199 cm^{-1} co zinterpretowano jako obecność domieszek

KCl w halicie. Obserwacje petrologiczne inkluzji fluidalnych pozwoliły na wydzielenie czterech głównych ich typów różniących się co do pozycji i orientacji względem osi krystalograficznych, kształtu i rozmiaru inkluzji a także stosunku fazy ciekłej do gazowej. Należą one do typu inkluzji wtórnych lub pseudowtórnych. Analiza ramanowska wykazała, że inkluzje fluidalne niejednokrotnie otoczone są obwódką zawierającą KCl co wskazuje na dużą zawartość potasu w roztworach. Ponadto roztwory w inkluzjach są często wzbogacone także w jon SO_4^{2-} oraz CO_3^{2-} . W część gazowej inkluzji oprócz pary wodnej bardzo często obecne są różne węglowodory wraz z metanem oraz CO_2 . Niekiedy także pojawia się SO_2 i O_2 . Oprócz typowych inkluzji ciekło-gazowych napotkano także inkluzje z materią organiczną wykazującą wysoki stopień uwęglenia.

Monografia A77 [Załącznik 3] stanowi podsumowanie kilkuletnich prac przeprowadzonych w kopalni kłodawskiej jak i badań laboratoryjnych wykonanych w ramach grantu KBN nr 4 T12B 073 27 [Załącznik 3, poz. B4]. Udokumentowano w niej 19 głównych odsłoneń soli niebieskich występujących na wszystkich poziomach kopalnianych. Na pobranych próbkach przeprowadzono badania mikroskopowe oraz SEM-EDS standardowych szlifów jak i płytek grubych wykonanych z monokryształów. Rozszerzono badania inkluzji fluidalnych o badania mikrotermometryczne i kontynuowano badania ramanowskie składu chemicznego inkluzji. Uzupełniono także badania strukturalne halitu niebieskiego oraz przeprowadzono badania strukturalne faz stałych z inkluzji w halicie niebieskim.

Obserwacje mikroskopowe w świetle spolaryzowanym, badania SEM-EDS oraz inkluzji fluidalnych wykazały obecność w kryształach niebieskiego i fioletowego halitu licznych wrostków mineralnych. Były to przede wszystkim minerały chlorkowe, które posiadały zawsze obłe kształty, często ze śladami wtórnych przeobrażeń i rozmywania, a także charakterystyczne obwódki reakcyjne. Należały do nich m.in.: sylwin, karnalit i trudne do identyfikacji „mieszanin chlorku sodu i potasu”. Napotkano także siarczki żelaza o nietypowych formach wykształcenia, kryształy rombowej siarki S8 oraz towarzyszące im niekiedy pojedyncze kryształy autogenicznego kwarcu.

W kryształach halitu niebieskiego stwierdzono obecność złożonych i nierównomiernie rozmieszczonych zespołów inkluzji fluidalnych. W oparciu o takie kryteria jak: przebieg zespołów inkluzji w stosunku do osi krystalograficznych i ich rozprzestrzenienia w kryształach halitu, wielkość i kształt inkluzji, proporcje faz wypełniających inkluzje, w

pracy wydzielone i opisane zostały cztery ich typy. Wykazują one cechy typowe dla inkluzji wtórnych lub pseudowtórnych. Przeprowadzone badania mikrotermometryczne wykazały, że znaczna część inkluzji nie ulega homogenizacji w temperaturach powyżej 400°C, co wskazuje na obecność w pęcherzykach skomplikowanego pod względem chemicznym zespołu gazów. Potwierdzone zostało to badaniami ramanowskimi, na podstawie których określono występowanie takich gazów jak: CO₂, CO, SO₂, COS, O₂, N₂, CH₄, C₃H₈, aromatyczne węglowodory, a także różne mieszaniny trudnych do identyfikacji węglowodorów. Jedynie w pojedynczych przypadkach udało się określić temperatury homogenizacji (Th). Mieszczą się one w przedziale od 166,1 do 272,2°C dla typu I i od 48 do 347°C dla typu II. Tak wysokie temperatury i szeroki ich zakres sugeruje, że sole niebieskie powstały z stosunkowo wysokotemperaturowych roztworów. Pomiar w niskich temperaturach ujawniły, że roztwory posiadają skomplikowany skład chemiczny (jonowy) z dużym udziałem KCl o czym świadczą pojawiające się minerały potomne.

Całokształt przeprowadzonych badań wskazuje, że procesy prowadzące do powstania utworów epigenetycznych i różnych odmian barwnych halitu były skomplikowane i zmienne w czasie. Bezsprzecznie są one związane z tektoniką nieciągłą i migracją roztworów wtórnych. Pozwoliły one także na wyznaczenie trzech głównych etapów ich rozwoju. Pierwszym była migracja solanek o dużych koncentracjach K i Mg, z których w sprzyjających warunkach następowała krystalizacja minerałów soli K-Mg. Drugi etap to stopniowa zmiana chemizmu solanek na chlorkowo-sodowy i krystalizacja halitu. Etapowi temu towarzyszyła aktywność tektoniczna powodująca mechaniczne zdefektowanie kryształów halitu. Ostatni etap obejmował spękanie powstałych utworów i procesy rekrystalizacji. Towarzyszyła temu migracja solanek o nadal znacznym udziale potasu i magnezu oraz węglowodorów ciekłych i mieszaniny gazów.

Praca A11 [Zał. 3] jest podsumowaniem badań strukturalnych halitu niebieskiego. Przedstawiono w niej nowe wyniki badań strukturalnych na monokryształach halitu niebieskiego potwierdzające odstępstwa od jego symetrii regularnej. Ponadto w pracy zestawiono i porównano wyniki badań mikroskopowych, UV–VIS, spektroskopii ramanowskiej, SEM-EDS, rentgenowskiej analizy strukturalnej przeprowadzonej na wyseparowanych wrostkach stałych. Celem pracy było udokumentowanie obecności centrów barwnych w halicie, ich charakteru i sposobu stabilizacji. Nowe dane dotyczące wartości parametrów sieciowych halitu barwnego skorelowano z zawartością potasu dla kryształów

wykazujących podwyższone parametry stałej sieciowej. W przypadkach obserwowanej kontrakcji parametru sieciowego zinterpretowano to jako wakaty w sieci krystalicznej. Obserwacje geologiczne i całokształt badań strukturalnych oraz spektroskopowych wskazują, że kryształy halitu są wyraźnie zdeformowane na poziomie atomowym w wyniku naprężeń tektonicznych. Stopień deformacji jest bezpośrednio skorelowany z zabarwieniem kryształów halitu i zarazem z obecnością różnych centrów barwnych. Stabilizacja dyskretnych centrów barwnych powstałych w wyniku napromieniowania promieniowaniem powstałym w wyniku rozpadu izotopu ^{40}K odbywała się na różnych zespołach już istniejących defektów sieci krystalicznej. Wielkość centrów barwnych i typ defektów sieci krystalicznej oddziaływały na stabilizację całego systemu i są odpowiedzialne za obserwowaną różnorodność pasm absorpcyjnych i różnorodność kolorystyczną halitu. Jednocześnie prezentowana teoria jest odmienna od dotychczas przyjmowanej (Howard and Kerr 1960), w której zakłada się, że naświetlanie promieniowaniem γ powoduje deformację struktury halitu.

W okresie tym prowadziłem także badania złóż mioceńskiej soli kamiennej. Skoncentrowano się w nich głównie na aspektach związanych z zabezpieczeniem zabytkowych kopalń soli. W ramach udziału w granicie pt. „Określenie rozkładu przemieszczeń w górotworze i na powierzchni dla potrzeb zabezpieczenia zabytkowych kopalń soli.” [Zał. 3, poz. B3] realizowanego pod kierownictwem dr hab. Grzegorza Kortasa przeprowadzałem obserwacje stanu zachowania wyrobisk górniczych w kopalniach soli Wieliczka i Bochnia. Wykazały one w przypadku złoża bocheńskiego bardzo dobrze widoczne nierównomierne tempo zaciskania się wyrobisk górniczych w zależności od kierunku ich przebiegu w stosunku do rozciągłości złoża. W trakcie prac terenowych dokonano także inwentaryzacji śladów po całkowicie zaciśniętych wyrobiskach górniczych pochodzących z pierwszych wieków eksploatacji złoża oraz pomiarów stopnia zaciskania elementów obudowy górniczej i ociosów wyrobisk. Na tej podstawie określono średnie tempo konwergencji wyrobisk dla okresu znacznie dłuższego niż pozwalają na to metody geodezyjne. Przeprowadzono także analizę danych dotyczących neotektonicznych i współczesnych ruchów tektonicznych w regionie oraz powiązano je z wykonanymi obserwacjami w kopalniach. Wyniki zebranych danych i obserwacji w kopalniach przedstawione zostały w pracach A24 i A78 [Zał. 3].

W okresie tym realizowano także prace związane z badaniami tektoniki w zabytkowych kopalniach soli Wieliczka i Bochnia [Zał. 3, poz. A5, A25, A26, A42].

Ukierunkowane one były na planowane zabezpieczenia i udostępnienia dla ruchu turystycznego wyrobisk górniczych. Przedstawiono w nich opisy mezostruktur tektonicznych (fałdy, powierzchnie spękań i zlustrowań itp), wykonano pomiary ich elementów zalegania a także obserwacje w mikroskali m.in. inkluzji fluidalnych. Przebieg poszczególnych mezostruktur w stosunku do osi wyrobisk górniczych ma istotny wpływ na powstawanie niekorzystnych zjawisk geodynamicznych (m.in. obrywy, odspojenia) na ociosach wyrobisk. Podczas prac terenowych w kopalni zwrócono także uwagę na walory przyrodnicze i geoturystyczne kopalni soli Bochnia, co przedstawiono na międzynarodowych sympozjach GEOTUR 2005 w Krakowie i International Geological Congress w Oslo 2008 [Zał. 3, poz. A40 i A49].

Ciekawym doświadczeniem był dla mnie udział w grantie dotyczącym badań utworów czwartorzędowych w Starunii (Ukraina) na terenie nieczynnej kopalni ozokerytu [Zał. 3, poz. B6]. Miały one na celu określenie warunków środowiskowych w jakich zginęły i zostały zakonserwowane nosorożce włochate. W ramach prac przeprowadzałem badania zasolenia gruntów jako czynnika sprzyjającemu konserwacji obumarłych zwierząt. Otrzymane wyniki porównano z badaniami geoelektrycznymi, zawartością bituminów będących kolejnym czynnikiem konserwującym oraz obecnością na powierzchni terenu roślin halofitycznych [Zał. 3, poz. A9, A10]. Zasolenie utworów czwartorzędowych na terenie kopalni ozokerytu wykazało bardzo dużą zmienność pomiędzy otworami wiertniczymi a mniejszą w obrębie ich profili. Zmienność ta podobnie jak zmienność zawartości bituminów jest wypadkową naturalnych procesów migracji obu składników i antropogenicznego udroźnienia drug w wyniku eksploatacji ozokerytu. Na podstawie przeprowadzonych prac wyznaczono obszary w których panowały najkorzystniejsze warunki do zachowania skamieniałości.

W ramach prac statutowych prowadzonych w Katedrze Geologii Żyłowej i Górniczej AGH, wspólnie z pracownikami Pracowni Żył Surowców Skalnych brałem udział w szczegółowych badaniach diatomitów ze złoża Jawornik w Karpatach wschodnich. Celem badań było określenie struktury porowej diatomitów i ich własności a przede wszystkim zbadanie oddziaływania stężonych solanek chlorkowych o złożonym składnie chemicznym z skałą diatomitową. Różne makroskopowo odmiany diatomitów poddano badaniom petrograficznym, SEM, XDR, chemicznym, porozymetrycznym, mikrotwardości a wyniki przedstawiono w pracy [Zał. 3, poz. A31]. Skały diatomitowe w formie bloków o rozmiarach

do kilkunastu centymetrów poddano nasączeniu w stężonych roztworach zawierające mieszaninę chlorków sodu, potasu i magnezu. Obserwowano sposób i czas podsiąkania solanki a następnie formy powstających wykwitów solnych na powierzchni bloków skalnych oraz sposób krystalizacji w przestrzeni porowej. Powstałe wykwitki i kryształki w przestrzeni porowej poddano szczegółowym badaniom petrograficznym i SEM-EDS. Zaobserwowano m.in. że na powierzchni powstały formy włókniste mieszanin NaCl i KCl o bardzo silnie wydłużonych i powyginanych kształtach oraz skomplikowanych przekrojach poprzecznych. W przestrzeniach porowych głównie krystalizowały formy krótkosłupkowe lub pory zostały całkowicie wypełnione przez halit i sylwin, uniemożliwiając określenie ich postaci. Pomimo znacznego udziału magnezu w solankach służących do nasączenia diatomitów nie stwierdzono krystalizacji minerałów magnezowych. Otrzymane rezultaty przedstawiono na konferencji „2nd International Multidisciplinary Microscopy and Microanalysis Congress & Exhibition” w Oludeniz (Turcja) [Zał. 3, poz. A60, A61] a szczegółowe wyniki w formie publikacji [Zał. 3, poz. A32, A33].

W ostatnich latach moimi głównymi kierunkami badawczymi były inkluzje fluidalne i ramanowska spektroskopia materii organicznej jako metody pozwalającej na określenie parametrów fizyko-chemicznych krystalizacji minerałów w różnych formacjach skalnych. Z utworów ewaporatowych badaniom poddano automorficzne kryształki kwarcu występujące w nadkładzie wysadu Wapno [Zał. 3, poz. A30, A59]. Stwierdzono w nich obecność licznych inkluzji fluidalnych dla których pomiary mikrotermometryczne wykazały temperatury w przedziale 86,4 do 126,5°C, a w jednym przypadku odnotowano temperaturę 158,8°C. Ponadto w obrębie kryształów kwarcu stwierdzono także obecność materii organicznej wykazującej różny stopień uporządkowania budowy wewnętrznej. Przeprowadzona analiza wskazuje, że kryształki te genetycznie związane są z cechsztyńską formacją solonośną i rozwojem wysadu solnego Wapno. Ich powstanie wiąże się także z temperaturami przekraczającymi 100°C.

Od wielu lat współpracuję przy badaniach topazów. Wstępne wyniki badań zespołów inkluzji stałych i fluidalnych, w topazach pochodzących z miarolitycznych pegmatytów Wołodarska-Wołyńskiego (zachodnia Ukraina) przedstawione zostały na konferencji w 2010 roku „XIX Congress of Carpathian-Balkan Geological Association (CBGA)” w Salonikach w Grecji [Zał. 3, poz. A29, A53] oraz w 2012 na konferencji „3rd Gem & Jewellery Conference” w Bangkoku w Tajlandii [Zał. 3, poz. A57]. Spośród inkluzji stałych stwierdzono

obecność topazu, kwarcu, K-skalenia, berylu, Li-miki (lepidolit, zinnwaldyt), goethytu, pirytu, rutylu, które były produktem procesów pomagmowych od etapu pegmatytowego po hydrotermalny. Inkluzje fluidalne występujące w topazach należały głównie do typu wtórnego, natomiast pierwotne spotykane były rzadziej. Były to inkluzje dwufazowe, ciekło-gazowe a pomierzone temperatury homogenizacji dla inkluzji pierwotnych wahały się w przedziale 350-380°C. Ponadto w topazie stwierdzono również różnych rozmiarów skupienia substancji organicznej (substancja węglista i ciekłe węglowodory).

Innym miejscem występowania topazu z którego miałem możliwość przeprowadzenia badań był pegmatyt Serrinha w Minas Gerais w Brazylii. Przeprowadzono dla niego szczegółowe badania inkluzji, których wstępne wyniki przedstawiono na „International Conference on Advanced Vibrational spectroscopy ICAVS 8” w Wiedniu w 2015 r. [Zał. 3, poz. A64] a pełne wyniki badań w czasopiśmie *Vibrational Spectroscopy* [Zał. 3, poz. A12]. Analizowany topaz zawierał liczne stałe wrostki pochodzenia protogenicznego (kwarc, mikroklin, albit, annit), syngenetycznego (topaz) oraz epigenetycznego (rutyl, wolframit, uranofan). Inkluzje fluidalne były typu pierwotnego lub pseudowtórnego, głównie ciekło-gazowe wypełnione CO₂ z nieznaczną zawartością metanu. Jego obecność w inkluzjach może być związana z asymilacją skał metamorficznych (gnejsy grafitowe, skały krzemianowo-wapienne) z otoczenia macierzystej magmy granitowo-pegmatytowej. Brak inkluzji wtórnych w topazie wskazuje na brak aktywności tektonicznej po utworzeniu się tego minerału. W oparciu o badania mikrotermometryczne i przy założeniu wartości średniego gradientu litostatycznego 0.023MPa/m obliczono, że topaz krystalizował w stadium pneumatolitycznym na głębokości ca. 8.5-10.0 km.

Przedmiotem badań był także ametyst o budowie klepsydrowej pochodzący z Boudi (Maroko). Badania mikrotermometryczne przeprowadzone dla inkluzji pseudowtórných wykazały wyższe temperatury homogenizacji w strefach o fioletowym zabarwieniu niż w częściach bezbarwnych. Generalnie w oparciu o przeprowadzoną analizę kryształów ametystu stwierdzono, że minerał ten krystalizował na etapie hydrotermalnym z od średnio- do niskotemperaturowych roztworów krzemianowych (191–445°C, 64–131 MPa) zawierających pewne ilości CO₂ oraz żelaza. Jego głębokość powstawania oszacowano na około 2,8-5,7 km. Szczegółowe wyniki badań przedstawiono w *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* [Zał. 3, poz. A15].

Brałem także udział w badaniach formacji łupkowej z Gór Pieprzowych. Przedmiotem badań była materia organiczna oraz autogeniczne kryształy kwarcu, występujące w postaci drobnych druz i żył. Wstępne wyniki badań przedstawione zostały na sympozjum XXIInd Meeting of the Petrology Group of the Mineralogical Society of Poland “Contemporary challenges in the mineralogical sciences” w Sandomierzu [Zał. 3, poz. A62, A63]. Substancję organiczną analizowano przy użyciu mikrospektrometrii ramanowskiej. Substancja ta występuje w formie bardzo drobno rozproszonej lub postaci kilku mikrometrycznych skupień wraz z pirytem framboidalnym. Analiza widm ramanowskich wykazała, że posiada ona pewien stopień uporządkowania budowy wewnętrznej spowodowany termicznym przeobrażeniem. W oparciu o rozkład widm ramanowskich oszacowano temperaturę przeobrażeń na 100-150°C. W wyniku badań petrograficznych stwierdzono, że autogeniczne kryształy kwarcu zawierają wrostki euhedralnych lub subhedralnych kryształów kalcytu, których krystalizacja poprzedzała wzrost kryształów kwarcu. Badania mikrotermometryczne pierwotnych inkluzji fluidalnych wykazały temperatury homogenizacji w zakresie 171° to 266°C oraz niskie ciśnienia, wskazujące na hydrotermalną genezę kwarcu. W obrębie inkluzji wtórnych stwierdzono obecność CH₄, N₂ i CO₂, sugerujące znaczną aktywność migracji gazów po utworzeniu się kwarcu. Szczegółowe wyniki badań autogeniczne kryształy kwarcu przedstawione zostały w publikacji zamieszczonej w Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy [Zał. 3, poz. A13].

Badania mikrotermometryczne oraz ramanowska spektroskopia materii organicznej przeprowadzona została także na żyłach kalcytowych pochodzących z Gór Pieprzowych. Wstępne wyniki badań przedstawiono na VIII Ogólnopolska Konferencja “Badania petrologiczne i mineralogiczne w geologii” w Krakowie [Zał. 3, poz. A73, A74]. Wykazały one temperatury homogenizacji inkluzji fluidalnych w zakresie 180-220°C oraz niski stopień zasolenia (4-6%wag. NaCl ekw.) przy złożonym składzie chemicznym. Stopień uporządkowania materii organicznej zamkniętej w kryształach kalcytu wskazuje na temperatury nieco powyżej 200°C, co bardzo dobrze koresponduje z pomiarami mikrotermometrycznymi i jednocześnie potwierdza tezę o powstaniu kalcytu w warunkach średnotemperaturowej hydrotermy. Szczegółowe wyniki badań są przygotowywane do druku.

W trakcie swojej pracy naukowej współuczestniczyłem w badaniach formacji węglonośnych. Początkowo moim zadaniem była analiza inkluzji fluidalnych występujących żyłowych utworach towarzyszących pokładom węgla jako metoda pozwalająca na uściślenie parametrów diagenetycznych tworzenia się formacji węglonośnych. Badaniom poddano złożę węgla kamiennego Sabero położone w NW części Hiszpanii. Porównanie wyników badań refleksyjności wityrynytu i temperatur homogenizacji inkluzji fluidalnych przedstawiono na czesko – polskiej konferencji „Geologia formacji węglonośnych” w Ostrawie [Zał. 3, poz. A51]. Pozwoliły one na stwierdzenie, że na uwęglenie miało wpływ nie tylko pograżanie osadów, lecz również procesy syn- i post-orogeniczne. Było ono efektem interakcji kilku znaczących procesów takich jak wysokie tempo subsydencji basenu przy prawie równoczesnej aktywności magmatycznej i hydrotermalnej.

Szczegółowym badaniom poddano również osady dolnokarbońskiej facji kulmu basenu morawsko-śląskiego (Nížký Jeseník, Czechy). Wstępne wyniki datowania za pomocą metody trakowej na apatytach i datowania cyrkonów za pomocą metody helowej przedstawiono na „15 Meeting of the Central European Tectonic Studies Group (CETeG)” [Zał. 3, poz. A76]. Przeprowadzono także szczegółowe badania refleksyjności wityrynytu i analizę ramanowską rozproszonej substancji organicznej w osadach kulmu oraz inkluzji fluidalnych w żyłkach kalcytowych i kwarcowych. Ich wyniki przedstawione zostały na VIII Ogólnopolskiej Konferencji “Badania petrologiczne i mineralogiczne w geologii” w Krakowie [Zał. 3, poz. A70, A71, A72] a szczegóły omówione zostały w pracy A14 [Zał. 3]. Wyznaczona maksymalna paleotemperatura w utworach kulmu wyniosła od około 200°C na wschodzie do około 390°C w NW części obszaru badań. Zróznicowanie temperatur związane jest z pograżeniem osadów w wschodniej części basenu oraz dodatkowym podgrzaniem związanym z metamorfizmem i cyrkulacją gorących roztworów w permie lub triasie w zachodniej i centralnej części basenu.

Dla wysadu Kłodawskiego przeprowadzono badania mineralogiczne oraz materii organicznej występującej w utworach czapy wysadu. Wstępne wyniki badań przedstawiono na VIII Ogólnopolska Konferencja “Badania petrologiczne i mineralogiczne w geologii” w Krakowie [Zał. 3, poz. A68, A69]. Badania mineralogiczne wykazały obecność oprócz typowych dla czap wysadów siarczanów (anhydryt, gips) czy węglanów (kalcyt, dolomit) także magnezytu, automorficznych kryształów kwarcu, anatazu, rutyli i piryty. Materia organiczna w utworach czapy występuje w dwóch formach tj. jako substancja

drobno rozproszona oraz w postaci skupień. Pierwsza z nich tworzy otoczki lub bardzo drobne skupienia na granicach minerałów oraz inkluzje najczęściej w obrębie kryształów gipsu. Druga to jednorodne skupienia o rozmiarach do kilkudziesięciu mikrometrów. Dla obu form przeprowadzono badania ramanowskie a dla skupień dodatkowo przeprowadzono pomiary refleksyjności. Badania ramanowskie wykonane dla drobno rozproszonej materii organicznej wykazały bardzo dużą zmienność widm ramanowskich, wskazujące na duże zróżnicowanie stopnia uporządkowania struktury wewnętrznej i jednocześnie jej różny stopień dojrzałości termicznej. Druga forma wykazuje znacznie mniejszą zmienność. Wyniki badań utworów czapy oraz utworów triasu występujących ponad czapą wysadu są przygotowywane do publikacji.

W ostatnim okresie badaniom poddano także sole kamienne pod kątem relacji pomiędzy zawartością domieszek i obecnością inkluzji fluidalnych a parametrami wytrzymałościowymi i reologicznymi skał. Wstępne wyniki prac przedstawione zostały na konferencji pt. „Wyzwania polskiej geologii: 3. Polski Kongres Geologiczny” we Wrocławiu [Zał. 3, poz. A67] oraz w formie publikacji w Biuletynie PIG i w Przeglądzie Solnym [Zał. 3, poz. A34, A35, A36]. Przeprowadzone obserwacje petrologiczne wskazują, że na wytrzymałość skał solnych wywiera wpływ nie tylko ilość zanieczyszczeń ale także sposób ich rozmieszczenia w skale. Podobne znaczenie może mieć ilość i sposób rozmieszczenia inkluzji fluidalnych. Tego typu petrologiczne cechy bardzo dobrze tłumaczą dlaczego podobne makroskopowo skały solne posiadają bardzo różne parametry wytrzymałościowe i reologiczne.

W trakcie pracy zawodowej realizowałem lub współuczestniczyłem w szeregu opracowań dla przemysłu. Były to początkowo badania mineralogiczno - petrograficzne przeprowadzone dla utworów węglanowych (wapień cechsztyński Ca1) i siarczanowych (anhydryt dolny A1d) występujące w cechsztyńskiej formacji solonośnej monokliny przedsudeckiej na obszarze ZG „Rudna” [Zał. 3, poz. C1]. Następnie przeprowadzono kompleksowe badania mineralogiczno - petrograficzne i inkluzji fluidalnych w profilu cechsztynu i czerwonego spągowca nawierconego otworem S-421A [zał 3, poz. C2]. Dotyczyły one zarówno skał węglanowych i siarczanowych jak również najstarszej soli kamiennej (Na1) i piaskowców zalegających bezpośrednio pod utworami cechsztynu. Późniejsze opracowania [zał. 3, poz. C4, C5, C8] dotyczyły głównie najstarszej soli kamiennej (Na1). Oprócz badań mineralogiczno - petrograficznych podstawowych typów soli

kamiennej, przeprowadzono analizę przestrzennego obrazu złoża solnego w wyniku której przedstawiono rozwiązania kartograficzne (mapy, przekroje geologiczne) służące do planowania dalszej eksploatacji [Zał. 3, poz. C4]. Tematem badań była także analiza geologiczno-górnicza poprawności doboru grubości pól bezpieczeństwa dla złoża soli kamiennej „Bądzów” [Zał. 3, poz. C5] oraz prognoza rozpoznania zagrożenia gazowego i gazogeodynamicznego oparta głównie na badaniach inkluzji fluidalnych [Zał. 3, poz. C8].

W roku 2010 kierowałem badaniami związanymi z budową kawern w wysadzie Góra [Zał. 3, poz. C3]. Miały one na celu wyznaczenie parametrów chemicznych solanki wskazujące na rozługowywanie stref przerostów soli potasowo-magnezowych stanowiących zagrożenie pod względem poprawności kształtów kawern. W ramach prac przeprowadzono analizę składu chemicznego soli kamiennych i przerostów soli potasowo-magnezowych w wytypowanych otworach wiertniczych. Stanowiła ona podstawą do dalszej rozważań, w ramach których wykonano szczegółowe porównanie składu chemicznego solanek z kształtami komór powstałymi na poszczególnych etapach procesu ługowania.

W ostatnim okresie prowadziłem badania mineralogiczne i geochemiczne formacji Lotsberg w Kanadzie [Zał. 3, poz. C7, C9, C10, C11]. Formacja ta jest słabo zbadana pod względem petrograficznym i geochemicznym. Badania prowadzone były na zlecenie firm zajmujących przesyłem oraz magazynowaniem surowców petrochemicznych oraz chemicznych w celu lepszego rozpoznania budowy geologicznej formacji solonośnej Lotsberg. Były one ukierunkowane na budowę magazynów podziemnych. Ich celem było usprawnienie procesu ługowania i eksploatacji kawern.

Literatura

- Banaszak A., Garlicki A., Markiewicz A., 2007 – Budowa geologiczna złoża najstarszej soli kamiennej Kazimierzów w OG Sieroszowice I (kopalnia Polkowice – Sieroszowice). (Geology of the Oldest Rock Salt Kazimierzów in Sieroszowice I area (Polkowice – Sieroszowice Mine). (in Polish with English abstract). Przegląd Solny, Kwart. Gospodarka Surowcami Mineralnymi PAN, Wyd. IGSMiE, Kraków; v. 23, Spec. issue 1, p. 9-20.
- Bickham, M., 2012. Chemical Analysis of Blue Halite. South-Central Section - 46th Annual Meeting (8–9 March 2012). Geological Society of America, Abstracts with Programs, 44 (1): 8.

- Borchert, H., 1959. Ozeane Salzlagerstätten. Gebrüder Borntraeger, Berlin, 1-237.
- Borchert H., Muir R. O., 1964 - Salt Deposits. The Origin, Metamorphism and Deformation of Evaporites. D. Van Nostrand Company, LTD. Londyn, p. 1-338.
- Braitsch O., 1971 – Salt Deposits Their Origin and Composition. Springer- Verlag, New York. p. 1-297.
- Burliga St., Czechowski F., Hojniak M. 2008 – Zjawiska gazodynamiczne w wysadzie solnym Kłodawy jako narzędzie stratygraficzne cechsztynu (Gas hazards in Kłodawa salt structure as a Zechstain stratygraphic indicator) (in Polish with English summary). Przegląd Solny, Kwart. Gospodarka Surowcami Mineralnymi PAN, Wyd. IGSMiE, Kraków; v. 23, Spec. issue 1, p. 35-49.
- Burns, P.C., Carpenter, M.A., 1996. Phase transitions in the series boracite–trembathite–congolite: phase relations. Canadian Mineralogist, 34: 881–892.
- Burns, P.C., & Carpenter, M.A., 1997. Phase transitions in the series boracite-trembathite-congolite: an infrared spectroscopic study. Canadian Mineralogist 35, 189-202.
- den Brok B., Zahid M., Passchier C. W. 1999 – Stress induced grain boundary migration in very soluble brittle salt. Journal of Structural Geology v. 21, p. 147-151.
- Czechowski F., Burliga S., Hojniak M., 2011 - Geochemia węglowodorów z pierwszego udokumentowanego wystąpienia dolomitu głównego (Ca₂) w wysadzie solnym Kłodawy (Geochemistry of hydrocarbons from the first time documented occurrence of Main Dolomite (Ca₂) in the Kłodawa Salt Dome) (In Polish with English summary). Geologia T. 37, z. 2, p. 231–244.
- Davison I., 2009 - Faulting and fluid flow through salt. Journal of the Geological Society, London, Vol. 166, pp. 205–216.
- Diamond L. W., 1990 – Fluid inclusion evidence for P-V-T-X evolution of hydrothermal solutions in Late-Alpine gold-Quartz veins at Brusson, Val d’Ayas, NW Italian Alps. American Journal of Science [Am. J. Sci.] 290, 912 – 958.
- Goldstein R. H., Reynolds T. J. 1994 – Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. SEPM Short Course 31, Tulsa, 199 pp.
- Howard, C.L.H., Kerr P.F., 1960 - Blue Halite, Science 132 (3443), 1886-1887.
- Ivanov A. A., Voronova M. L., [А. А. ИВАНОВ, М. Л. ВОРОНОВА] 1972 – ГАЛОГЕННЫЕ ФОРМАЦИИ (минеральный состав, типы и условия образования; методы поисков и разведки месторождений минеральных солей).. ВСЕСОЮЗНЫЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ВСЕГЕИ). ИЗДАТЕЛЬСТВО «НЕДРА», Москва 1-329. (Salt-bearing Formations. [in Russian] Russian Geological Research Institute (VSEGEI). Edition NEDRA, Moscow 1-329.
- Jehlička J., Bény C., Rouzaud J.N., 1997 - Raman Microspectrometry of Accumulated Non-Graphitized Solid Bitumens. JOURNAL OF RAMAN SPECTROSCOPY, v. 28, 717-724.
- Jehlička J., Edwards H.G.M., 2008 - Raman spectroscopy as a tool for the non-destructive identification of organic minerals in the geological record. Organic Geochemistry 39, 371–386.

- Jehlička J., Urban O., Pokorný J., 2003 - Raman spectroscopy of carbon and solid bitumens in sedimentary and metamorphic rocks. *Spectrochimica Acta Part A* 59 2341-2352. DOI:10.1016/S1386-1425(03)00077-5.
- Jehlička J., Edwards H.G.M., Villar S.E.J., 2007 - Raman spectroscopy of natural accumulated paraffins from rocks: Evenkite, ozokerite and hatchetine. *Spectrochimica Acta Part A* 68, 1143–1148. DOI:10.1016/j.saa.2007.01.017
- Jehlička J., Edwards H.G.M., Vitek P., 2009 - Assessment of Raman spectroscopy as a tool for the non-destructive identification of organic minerals and biomolecules for Mars studies. *Planetary and Space Science* 57, p. 606–613. DOI:10.1016/j.pss.2008.05.005
- Koriń, S.S., 1994. Geology of the Miocene salt-bearing formations of the Ukrainian Fore-Carpathians (in Polish). *Przegląd Geologiczny*, 42: 744-747.
- Kouketsu Y., Mizukami T, Mori H, Endo S., Aoya M., Hara H., Nakamura D, Wallis S, 2014 - A new approach to develop the Raman carbonaceous material geothermometer for low-grade metamorphism using peak width. *Island Arc* 23, 33–50. DOI:10.1111/iar.12057
- Kreutz F., 1892 – O przyczynie niebieskiego zabarwienia soli kuchennej. *Akademia Umiejętności. Kraków* 194-205.
- Natkaniec-Nowak L., Heflik W., Pawlikowski M., Sikora M., 2001a – Petrochemia soli bitumicznych piętra PZ2 z kopalni soli w Kłodawie. (Petrochemical studies of bitumic salts from PZ2 horizon (Kłodawa Salt Mine)). *Zesz. Nauk. AGH, Geologia*, T.27, z.2-4, p. 383-410.
- Natkaniec-Nowak L., Heflik W., Pawlikowski M., 2001b – Wyniki badań petrochemicznych kłodawskich soli bitumicznych. *Wiadomości Naftowe i Gazownicze* nr 6(38), s. 9-15.
- Passchier C. W., Trouw R. A. J, 2005 – *Microtectonics*. Wyd. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- Pustyl'nikov, A.M., 1975 -Origin of blue color in halite in Cambrian salt deposits of the Siberian Platform. *Lithol. Mineral. Resour. (Engl. Transl.) (Litol. Polezn. Iskop)*, 10(3): 388-389.
- Roedder E., 1984a. Fluid inclusions. W: Ribbe P.H. (Ed.), *Reviews in Mineralogy. Short Course Notes*, Mineralogical Society of America, 12, 644.
- Roedder E., 1984b. The fluid in salt. *American Mineralogist*, 69, 413–439.
- Roedder E., 1984c. Final report on a study of fluid inclusions in core from Gibson Dome No. 1 bore, Paradox Basin, Utha. *Open-File Report 84-696*, Department of the Interior.
- Roedder E., 1990. Fluid inclusions analysis – prologue and epilogue. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54, 495–507.
- Roedder E. & Belkin H.E., 1979. Application of studies of fluid inclusions in Permian Salado salt, New Mexico, to problems of siting the Waste Isolation Pilot Plant. *Scientific Basis for Nuclear Waste Mangement*, 1, G.J. McCarthy, Editor: New York, Plenum Pub. Corp., 313–321.

- Roedder E. & Belkin H.E., 1980, Migration of fluid inclusions in polycrystalline salt under thermal gradients in the laboratory and in Salt Block II (abst.). Proceedings of the 1980 National Waste Terminal Storage Program Information Meeting, 212, 361–363.
- Roedder E. & Belkin H.E., 1981. Petrographic study of fluid inclusions in salt core samples from Asse mine, Federal Republic of Germany. United States Geological Survey Openfile Report 81-1128.
- Roulston B. V., Waugh D. C. E., 1983 - Stratigraphic Comparison of the Mississippian Potash Deposits in New Brunswick, Canada. Sixth International Symposium on Salt (eds. Schreiber, B. Charlotte and H. Lincoln Harner), Vol. I p. 115-129
- Schmid, H., Tippmann, H., 1978. Spontaneous birefringence in boracites – measurements and applications. *Ferroelectrics*, 20: 21–36.
- Smetannikov A. F. 2011 - Hydrogen Generation during the Radiolysis of Crystallization Water in Carnallite and Possible Consequences of This Process. ISSN 0016#7029, *Geochemistry International*, 2011, Vol. 49, No. 9, pp. 916-924.
- Sonnenfeld P., 1995 – The color of rock salt – a review. *Sedimentary Geology*, 94: 267-276.
- Stańczyk-Stasik I. 1976 - Utwory epigenetyczne w kopalniach soli regionu kujawskiego. Les dépôts épigénétiques dans les mines de sel de la région de Kujawy (in Polish with French summary) (*Prace Geologiczne*) Pr. Geol. Kom. Nauk Geol. PAN Oddz. w Krakowie, 90: p. 1-64.
- Sueno, S., Clark, J.R., Papike, J.J., Konnert, J.A., 1973. Crystal-structure refinement of cubic boracite. *American Mineralogist*, 58: 691–697.
- Vinokurov, V.M., 1958 - Blue rock salt from the Solikamsk district (in Russian). *Zapisy Vsesoyuznogo Mineralogicheskogo Obshchestva* (Proceedings of the All-Union Mineralogical Society), 87: 504-507.
- Wachowiak J. 1998 - Studium mineralogiczne skał chemicznych i silikoklastycznych wysadu solnego Kłodawa. Praca doktorska. Maszynopis. Bibl. Główna AGH: 171.
- Wachowiak J. 2010 - Poziomy mineralne w solach cechsztyńskich wysadu solnego kłodawa jako narzędzie korelacji litostratigraficznej (Mineral levels in Upper Permian (Zechstein) salts of the Kłodawa salt diapir as a tool for lithostratigraphic correlation) (in Polish with English summary). *Przegląd Solny* (Salt Review), Kwart. Geol. AGH, Geologia, T. 36, z. 3, s. 367-393.
- Wachowiak J., Pieczka A., 2012 – Congolite and trembatite from the Kłodawa Salt Mine, central Poland: record of the thermal history of the parental salt dome. *The Canadian Mineralogist* v. 50, pp. 1387-1399.
- Waugh D.C.E., Urquhart B. R. 1983 - The Geology of Denison-Potacan's New Brunswick Potash Deposit. Sixth International Symposium on Salt, 1983—Vol. I p. 85-98
- Wopenka B., Pasteris J. D., 1993 - Structural characterization of kerogens to granulite-facies graphite: Applicability of Raman microprobe spectroscopy. *American Mineralogist*, V. 78, p. 533-557.

T. Toboła