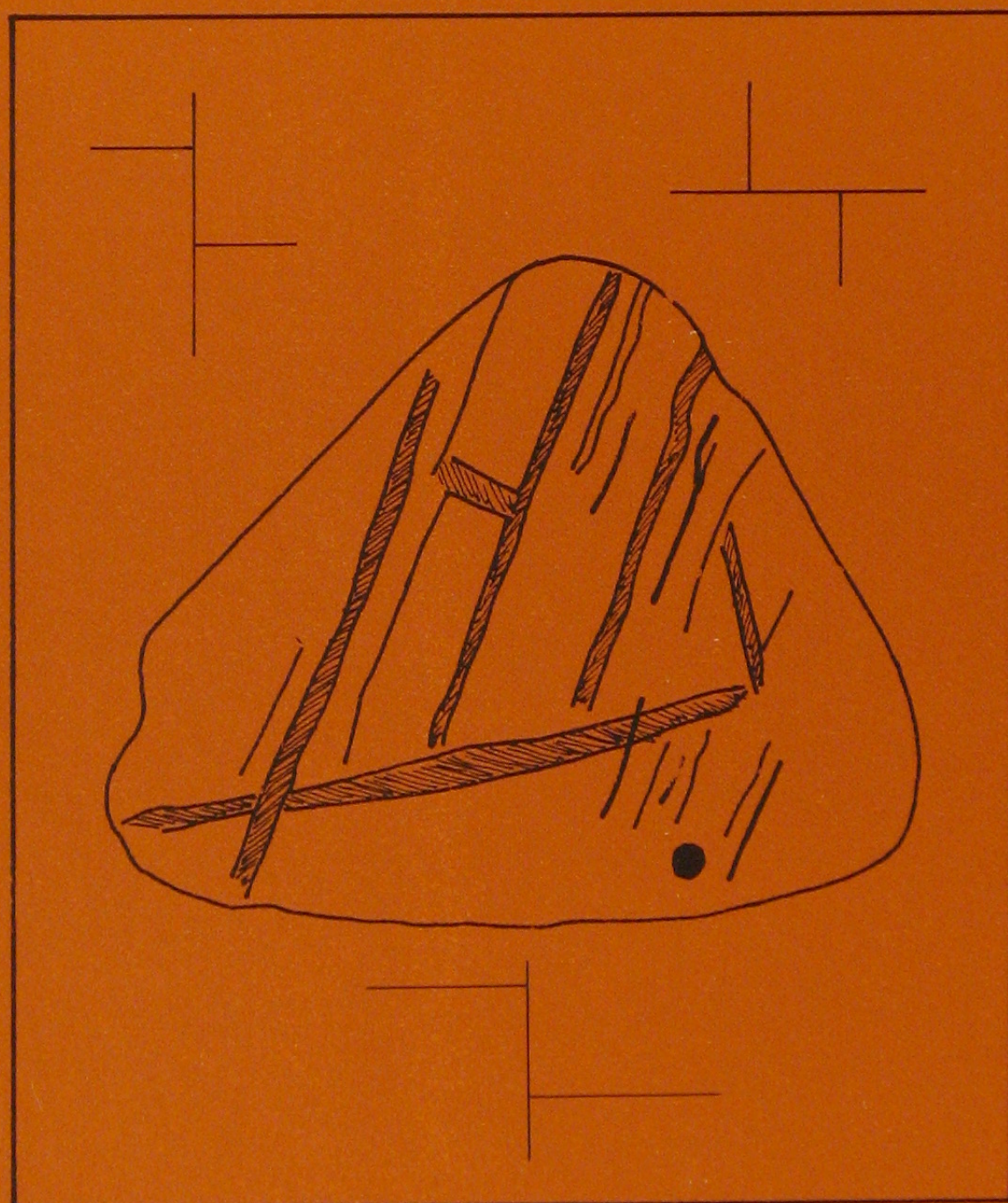


# Paragenese- og geokemistudier af K–Mg–zoner i det nordjyske Zechstein bassin

Af Johannes Fabricius



**DGU**

Danmarks Geologiske Undersøgelse

Miljøministeriet

1988



# Paragenese- og geokemistudier af K-Mg-zoner i det nordjyske Zechstein bassin

Slutrapport for EFP-84  
Parageneseprojektet

Af Johannes Fabricius  
(Appendix III af Povl V. Andersen)

Juli 1988

DGU serie D nr. 5

**DGU**

Danmarks Geologiske Undersøgelse  
Miljøministeriet

**Nøgleord:**

Kvarts, mikrotermometri, kemisk sammensætning, P-T forhold, saltdome.

**Vignet:**

Carnallitkorn med tryklameller i stensalt.

DGU Serie D nr. 5

ISBN 87-88640-26-4

ISSN 0900-6257

Trykt i 500 eksemplarer

Tryk: DGU, offset

Tegninger: Eva Melskens,

Foto: Ole Bang Berthelsen. KU

Johannes Fabricius

Danmarks Geologiske Undersøgelse

Redaktør: Peter Frykman

© Danmarks Geologiske Undersøgelse

Thoravej 8, DK-2400 København NV.

---

**INDHOLDSFORTEGNELSE**

---

FORORD.....	5
INDLEDNING.....	7
GEOLOGISKE FORHOLD.....	9
MIKROTERMOMETRI.....	13
Materialer og metoder.....	14
Kvartskrystaller med indeslutninger.....	15
1. Væskerige indeslutninger.....	15
2. Væskefattige indeslutninger, type III.....	15
Kemi, fasediagram, metastabilitet.....	17
Beregning af dannelsesstrykket $P_t$ .....	19
Højtryksgas i indfangede mineralkorn.....	20
MÅLERESULTATER.....	22
Måleresultater og beregninger.....	22
Type I indeslutninger.....	22
Type II indeslutninger.....	24
Gruppe A indeslutninger.....	26
Gruppe B indeslutninger.....	29
Gruppe C indeslutninger.....	30
Gruppe D indeslutninger.....	31
Type V indeslutninger.....	32
AUTOKLAVEUNDERSØGELSER.....	34
Materialer og metoder.....	34
Disseminerede carnallitkorn i stensalt.....	34
MÅLERESULTATER, BEREGNINGER OG TOLKNINGER.....	37

DISKUSSION.....	40
Kvartskrystallerne.....	40
Højtryksgas i indeslutningerne.....	40
Veggerby kalizone K2 og dækstensaltet Na <sub>2</sub> r.....	42
Post-Zechstein sedimentation.....	42
Veggerby kalizone K2.....	43

#### KONKLUSIONER

APPENDIX I.	Na-K-Mg-Cl-H <sub>2</sub> O systemet. Datterminera- ler og indfangede mineralkorn.....	49
APPENDIX II.	Litteraturliste.....	59
APPENDIX III.	Af Povl V. Andersen. Temperatur-tryk- forsøg på saltkerner. Autoklaveliniens opbygning og drift.....	79

---

**FORORD**

---

Energiforskningsprojektet EFP-84 (EM-Journal nr. 2251-404): Paragenese- og geokemistudier af K-Mg-zoner i det nordjyske Zechstein bassin blev udført på Danmarks Geologiske Undersøgelse i samarbejde med Afdelingen for Eksperimentel Petrologi under Institutet for Petrologi, Københavns Universitet i tidsrummet 01.07.1984 - 31.12.1986. Projektet blev afsluttet med foreløbig rapportering pr. 31.12.1986, DGU Journal nr.: 071-017 af 09.01.1987.

Projektet er udført som forlængelse af energiforskningsprojektet EFP-84, "Salthorstprojektet", DGU Serie C Nr. 1, I-IV, 1984.

Den daglige ledelse af projektet blev i hele perioden forestået af geolog Johannes Fabricius. Øvrigt personel tilknyttet projektet var miljøtekniker Povl V. Andersen i hele perioden samt afdelingsleder John Rose-Hansen, Københavns Universitet. Geolog Fritz Lyngsie Jacobsen har været repræsentant for DGU (kontaktperson) under hele projektforløbet. Sekretærhjælp, tegnestuearbejde og fotoarbejde er ydet af DGU's servicefunktioner.



---

## INDLEDNING

---

Parageneseprojektets formål var at forbedre indsigten i relationerne mellem på den ene side Zechstein saltbjergarternes, specielt K-Mg bjergarternes, kemiske og mineralogiske sammensætning og på den anden side de temperatur- og trykforhold, som findes i saltforekomsterne.

Som følge af den begrænsede rådige tid i forbindelse med visse tidsrøvende vanskeligheder under opbygningen og driften af autoklavelinien, blev det besluttet at gennemføre undersøgelserne på salt med dissemineret carnallit fra boringen Erslev-1.

Undersøgelserne blev udført som en kombination af 1. Mikrotermometrisk undersøgelse af det naturlige Na-K-Mg-Cl-H<sub>2</sub>O system i indeslutninger indfanget af kvartskrystaller, der krystalliserede i saltet i perioden mellem trias - nedre kridt, og 2. Autoklaveundersøgelse af saltmineralet carnallits barotermale stabilitetsforhold.

Da det viste sig, at saltet i kerne 30 fra boringen Erslev-1 var bedst egnet til ovennævnte parallelt løbende undersøgelser, blev hovedvægten lagt på dette salt.

Delresultater er blevet publiceret, medens projektet stod på:

Fabricius, J., 1984: The thermal stability of natural carnallite in cognate geological environments. DGU Serie C. Nr. 1, IV. 63-83.

Fabricius, J., 1987a: Natural Na-K-Mg-Cl solutions and solid derivatives trapped in euhydrat quartz from Danish Zechstein salt. Chem. Geol. 61, 95-112.



Fabricius, J., 1987b: Geochemical investigation of potassium-magnesium chloride mineralization of Zechstein 2 salt, Mors Dome, Denmark. Microthermometry on solid inclusions in quartz crystals. DGU Serie A. Nr. 19. 48 pp.

Fabricius, J. and Rose-Hansen, J., 1987: Pressure-dependent melting curve of natural carnallite,  $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , in a closed system, where evaporation is prevented. Bidrag til IX Symposium on Fluid Inclusions, Oporto.

Nærværende tekst er et oversat uddrag af ovenstående publikationer. For at fremme læseligheden og overskueligheden er referencer udeladt. De i publikationerne anvendte referencer fremgår af litteraturlisten, Appendix II.

---

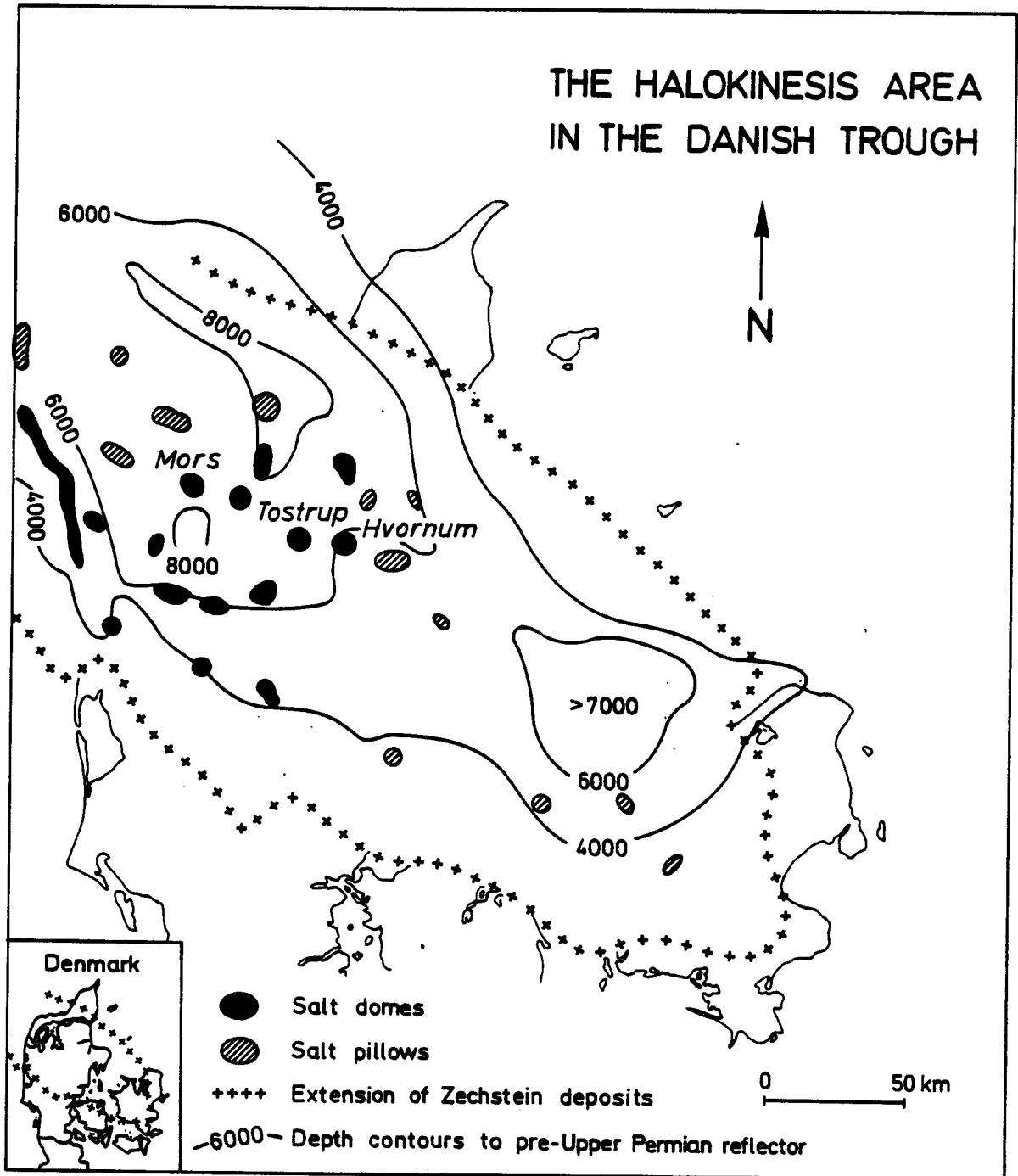
## GEOLOGISKE FORHOLD

---

I det danske subbassin sedimenteredes i Zechstein fire evaporitcykler Z1-Z4. Zechsteinsaltenes litostratigrafi er detaljeret beskrevet af F.L. Jacobsen i DGU Serie C Nr. 1. Vol. I og II, 1984.

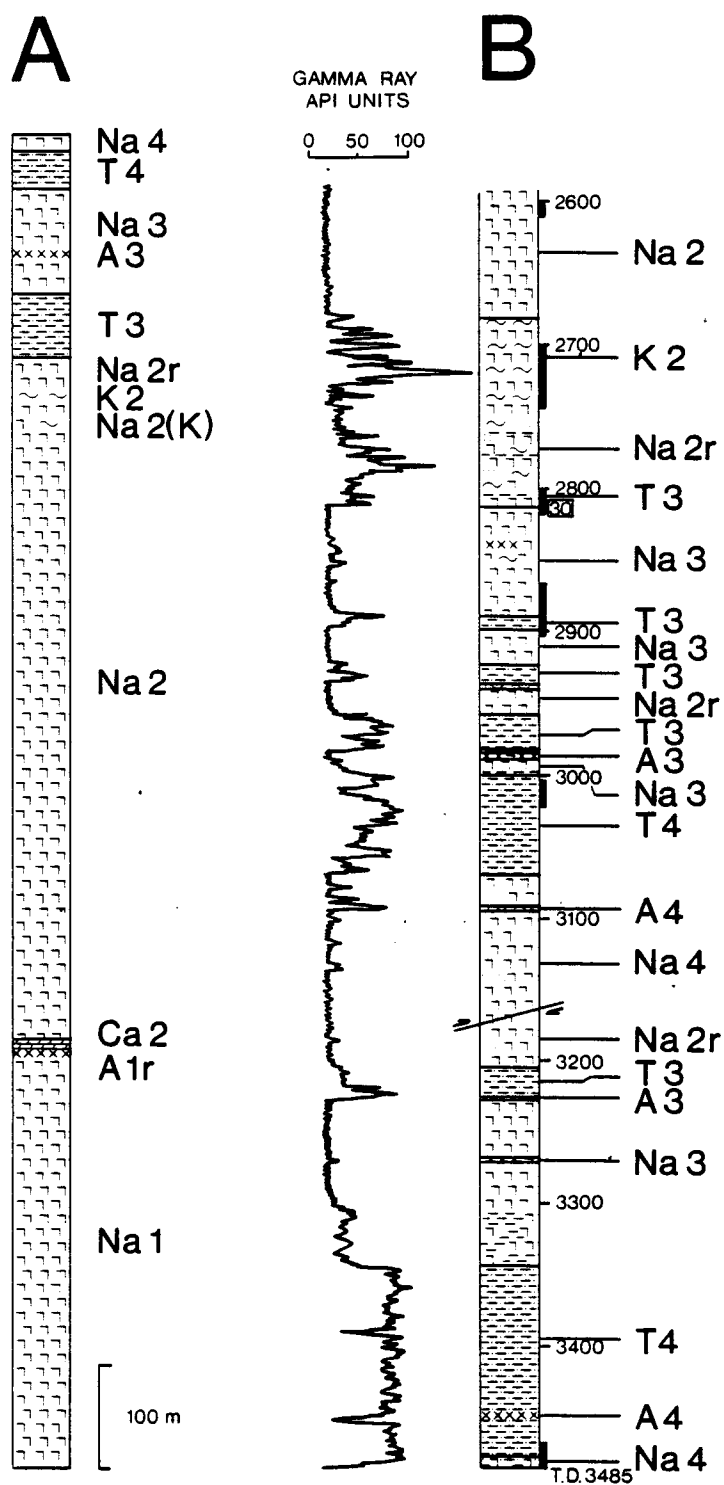
Figur 1 viser halokineseområdet i det danske subbassin med saltstrukturer. Figur 2A viser Z1-Z4 som en idealiseret litologisk søjle med symboler for de forskellige salttyper.

I forbindelse med indkøring af autoklavelinien anvendtes salt fra Tostrup og Hvornum saltdomer. Den egentlige undersøgelse blev foretaget på kernemateriale fra boringen Erslev-1 i Morsdomen. Erslev-1 er ideel til undersøgelse af den danske Zechstein stratigrafi, fordi alle fire evaporitcykler er repræsenteret. Figur 2B viser den nederste del af Erslev-1 under Z1. Lagene er inverterede og stærkt tektonisk forstyrrede. Det undersøgte salt, dækstensaltet Na<sub>2</sub>r, findes i kerne 30, ca. 100 m under Veggerby kalizone K2 (fig. 3).

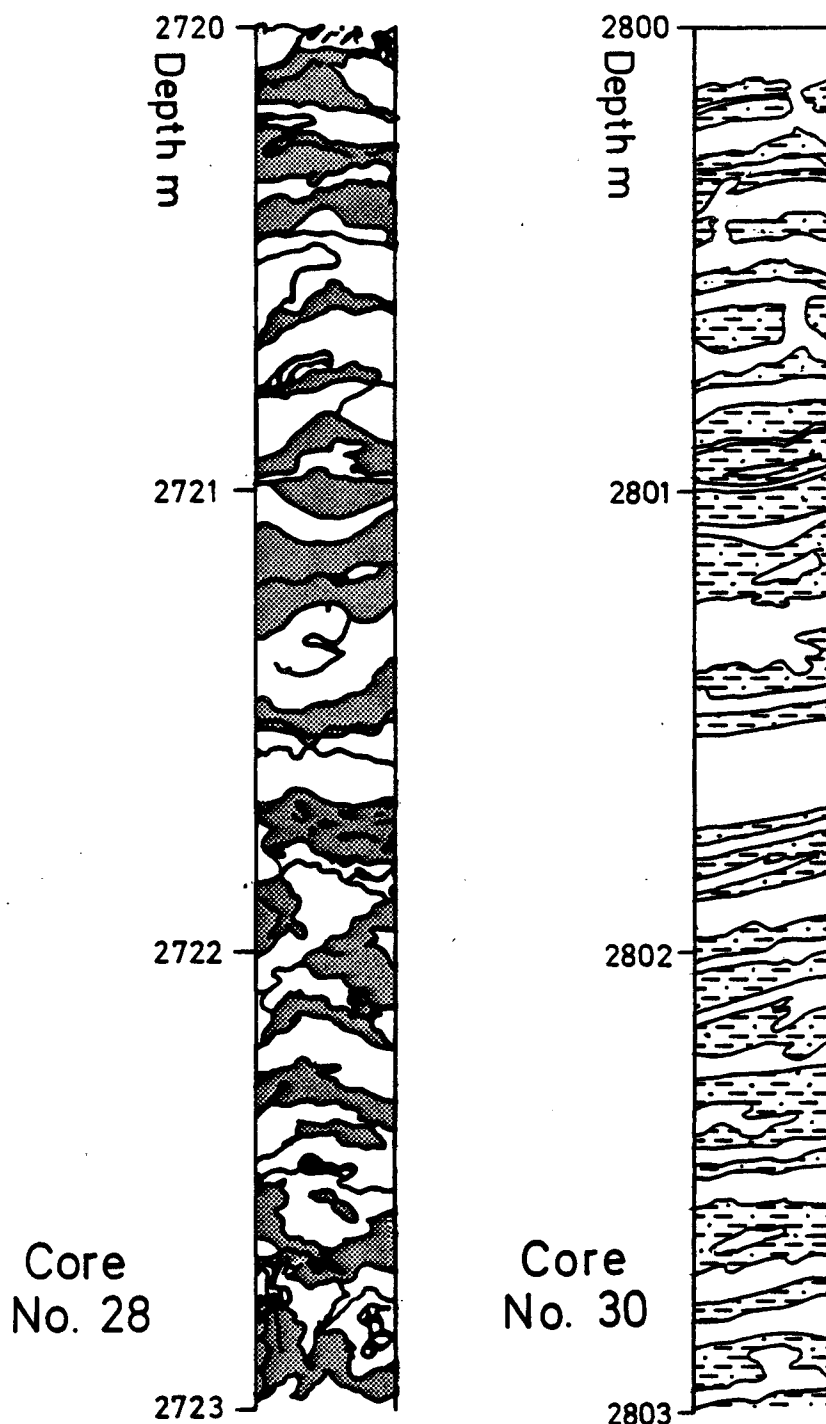


Figur 1. Zechstein evaporiternes udbredelsesområde med saltstrukturer og dybdekurver til basis af Zechstein sedimenterne. Udfyldte områder: Saltdomer. Skraverede områder: Saltpuder. Bemærk 8000 m dybdekurven syd for Morsdomen.





Figur 2.A. Idealiseret stratigrafisk søjle af de danske Zechstein evaporiter Z1-4 med symboler for de forskellige salttyper: Na - halit, stensalt; A - anhydrit; Ca- karbonat; (K) - kalirigt salt; K - kalizone; T - saltler. B. Den nederste del af boringen Erslev-1 med gamma log. Lagene er inverterede og stærkt tektonisk forstyrrede. Det undersøgte salt, dækstensaltet Na2r, findes i kerne 30 i en dybde af 2800-2809 m, ca. 100 m under kerne 28 med Veggerby kalizone K2 (fig. 3).



Figur 3. Kerne nr. 28 Veggerby kalizone K2 fra log dybde 2720-2723 m. Hårdsalt bestående af ca. 30% kieserit, ca. 30% sylvin, ca. 30% halit og mindre end 10% anhydrit. Aggregater og tynde bånd af boracit. Disseminerede små indeslutninger af carnallit. Hvid til lysegrå kieserit (blandet med salt: prikket), rødlig orange til rødlig brun halit og sylvin (hvid). Hårdsaltet er stærkt forstyrret, hovedsaglig som følge af den store volumenreduktion af den oprindelige carnallit efter geotermal metamorfose og udpresning af metamorfoseluden.

Kerne nr. 30. Dækstensalt Na<sub>2</sub>r fra boret dybde 2800-2803 m. Kernen består af mørk gullig orange til rødlig brun halit (hvid) med stærkt breccieret mørkebrun til gråsort leret siltsten. I saltet findes dissemineret anhydrit, kieserit, carnallit og sylvin. I frakturer og porer sekundær carnallit med hematitskæl.

---

**MIKROTERMOMETRI**

---

Når krystaller, f.eks. anhydrit, halit, kvarts, vokser i en vandig opløsning, vil uregelmæssigheder i krystaloverfladen indfange små mængder af opløsningen. Ved krystallens videre vækst bliver den indfangede væske forsejlet som en primær væskeindeslutning. Væskeindeslutningerne er således fossile prøver af de opløsninger, der var til stede under krystaldannelsen.

Langt den almindeligste type væskeindeslutninger består af to faser ved stuetemperatur: væske og damp. Væsken er oftest en vandig opløsning af salte, der primært består af  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  og  $\text{Cl}^-$  med en række andre stoffer som spor. Hvis koncentrationen af saltene i opløsningen er så stor, at den bliver overmættet med hensyn til et eller flere af de opløste salte under afkølingen fra indfangningstemperaturen, vil disse udfældes som dattermineraller. Der dannes i disse tilfælde flerfase indeslutninger: damp-væske-dattermineraller.

Dampfassen (boblen) er et resultat af forskellen mellem væskens og værtskrystallens sammentrækning under afkølingen til stuetemperatur. Væsken trækker sig langt mere sammen end værtsmineralet. Dampboblen består derfor af mættet damp under tryk af få mm Hg.

Den mikrotermometriske undersøgelsesmetode af væske-damp indeslutninger består af to dele:

1. Nedkøling af prøven med væskeindeslutningerne til bestemmelse af frysepunktdepressionen. Da væsken som regel er meget rene opløsninger uden krystallisationskim, er det nødvendigt at foretage denne bestemmelse efter stærk underafkøling, f.eks. ved langsom opvarmning fra  $-150^{\circ}\text{C}$ . Frysepunktssænkningen giver en kvalitativ bestemmelse af de vigtigste opløste salte. Ud fra det fasediagram, der gælder



for den pågældende kemiske system, bestemmes saliniteten og en sandsynlig kvantitativ sammensætning.

2. Opvarmning af prøven. Dampboblen forsvinder, når væsken under opvarmningen har udvidet sig til at fylde hele indeslutningen. Denne temperatur  $T_b$  kaldes homogeniseringstemperaturen.  $T_b$  er minimumsdannelsestemperatur for værtskrystallen. Trykket i indeslutningen er mættede dampes tryk. Da væskeindeslutningen blev indfanget, herskede et vist indfangningstryk  $P_t$  på krystal og væske.

I flerfase indeslutninger som i nærværende undersøgelse noteres  $T_b$  og dattermineralets opløsningstemperatur  $T_m$ . I meget saline opløsninger homogeniserer indeslutningen i væskefase på  $T_m$ , der er højere end  $T_b$  og derfor nærmere den sande  $T_t$  men stadig en minimumsdannelsestemperatur. Trykket på væsken i indeslutningen på  $T_m$  beregnes ved hjælp af trykbestemmelsesfaktoren  $dP/dT$ , der udtages af diagrammet figur 6.

I denne undersøgelse er opløsningerne under indfangningen mættet med NaCl. Dattermineralet halits opløsningstemperatur  $T_h$  er derfor den søgte dannelsesstemperatur  $T_t$ . Herved er dannelsesbetingelserne for værtsmineralet bestemt: opløsningernes kvantitative sammensætning,  $T_t$  °C og  $P_t$  MPa.

### Materialer og metoder

Prøvematerialet blev udtaget af saltet i kerne 30 fra Erslev-1 (fig. 3). Saltet i ca. 1 kg kernemateriale blev opløst og den vandopløselige rest, bestående overvejende af euhedrale anhydritkorn og leret materiale, blev undersøgt. Følgende mineraler, der kun forekommer i små mængder, er af særlig vigtighed:

- euhedral kvarts med væskeindeslutninger
- euhedral pyrit, der postdaterer kvartsen, indicerer tilstedeværelsen af  $H_2S$  i saltet
- euhedral magnesit (breunnerit), der er ældre end kvartsen, dannes kun i evaporitbassinets dybere dele.

De mikrotermometriske undersøgelser blev udført ved hjælp af et ChaixMeca kulde/varmebord med elektronisk temperaturudlæsning.

### Kvartskrystaller med indeslutninger

Kvartskrystallerne er alle af den langprismatiske type (fig. 4) med længder fra ca. 50  $\mu\text{m}$  op til ca. 1.5 mm. Middellængden af de brugelige krystaller er ca. 0.75 mm. I nogle krystaller findes et uregelmæssigt hul efter et carnallitkorn, der blev opløst med det øvrige salt under præparationen.

#### 1. Væskerige indeslutninger

Type I, II og V indeslutningerne er irregulære og små med længste dimension fra  $<10 \mu\text{m}$  til ca. 20  $\mu\text{m}$ . Forholdet dattermineral:væske (S:L) er lille:  $<1:10$  - ca. 1:1.

Type I og II tilhører systemet  $\text{Na-K-Mg-Cl-H}_2\text{O}$  med carnallit som dattermineral. Under opvarmning går carnallit i opløsning på en temperatur, der er lavere end  $T_b$  i type I og højere end  $T_b$  i type II.

Type V tilhører systemet  $\text{NaCl}-(\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2)-\text{H}_2\text{O}$ . Det eneste dattermineral ved stuetemperatur er en halitterning.

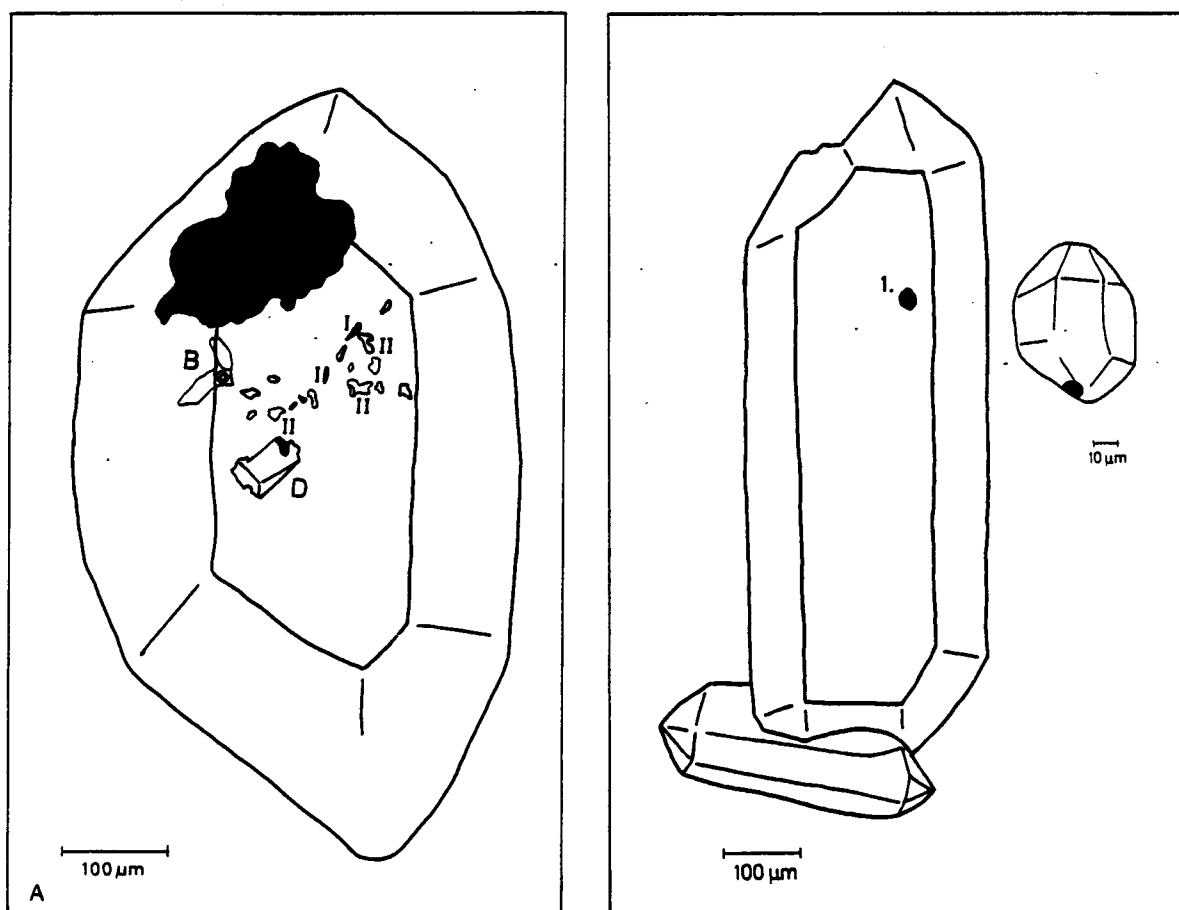
#### 2. Væskefattige indeslutninger, type III

Type III inddeles i gruppe A-D indeslutninger, der er karakteriseret ved at være negative krystaller med facetter i krystallografisk orientering med værtskrystallen. Længden op til 100  $\mu\text{m}$ . S:L er ekstremt stort. Ofte består væskeindholdet kun af en tynd film om dattermineralerne, eller væsken er samlet i lille hulning i overfladen af disse. Under opvarmning smelter carnallit inkongruent på temperaturer højere end  $167.5^\circ\text{C}$ .

Efter første varmeløb inddeles indeslutningerne efter deres indhold af dattermineraller således:

- Gruppe A: Carnallit + sylvin (+ bischofit)  
 B: Carnallit + sylvin + bischofit  
 C: Carnallit + tetrahydrat + sylvin + bischofit  
 D: Tetrahydrat  $\pm$  sylvin  $\pm$  bischofit.

I tre tilfælde er fundet indfangede carnallitkorn uden væske, type III. Kornene er stærkt uregelmæssige og svarer til de huller efter carnallit, der findes i nogle krystaller (fig. 4A).



Figur 4.A. Kvartskrystal nr. 29, 730 x 420  $\mu\text{m}$ , med aftryk efter et delvis indfanget, nu opløst, carnallitkorn (sort). Der ses mange uregelmæssige type I og enkelte type II indeslutninger samt en atypisk gruppe B indeslutning og en negativ krystal af gruppe D. Datterminerallerne er ikke indtegnet.

B. Kvartskrystal nr. 41, 900 x 300  $\mu\text{m}$ , med indeslutning nr. 1 tilhørende gruppe B. Indeslutningen er en facetteret ellipsoide med ekstremt stort S:L forhold. Væsken er samlet i lille hulhed i overfladen af dattermineralet (ikke tegnet). Væsken røbes af den lille dampboble.



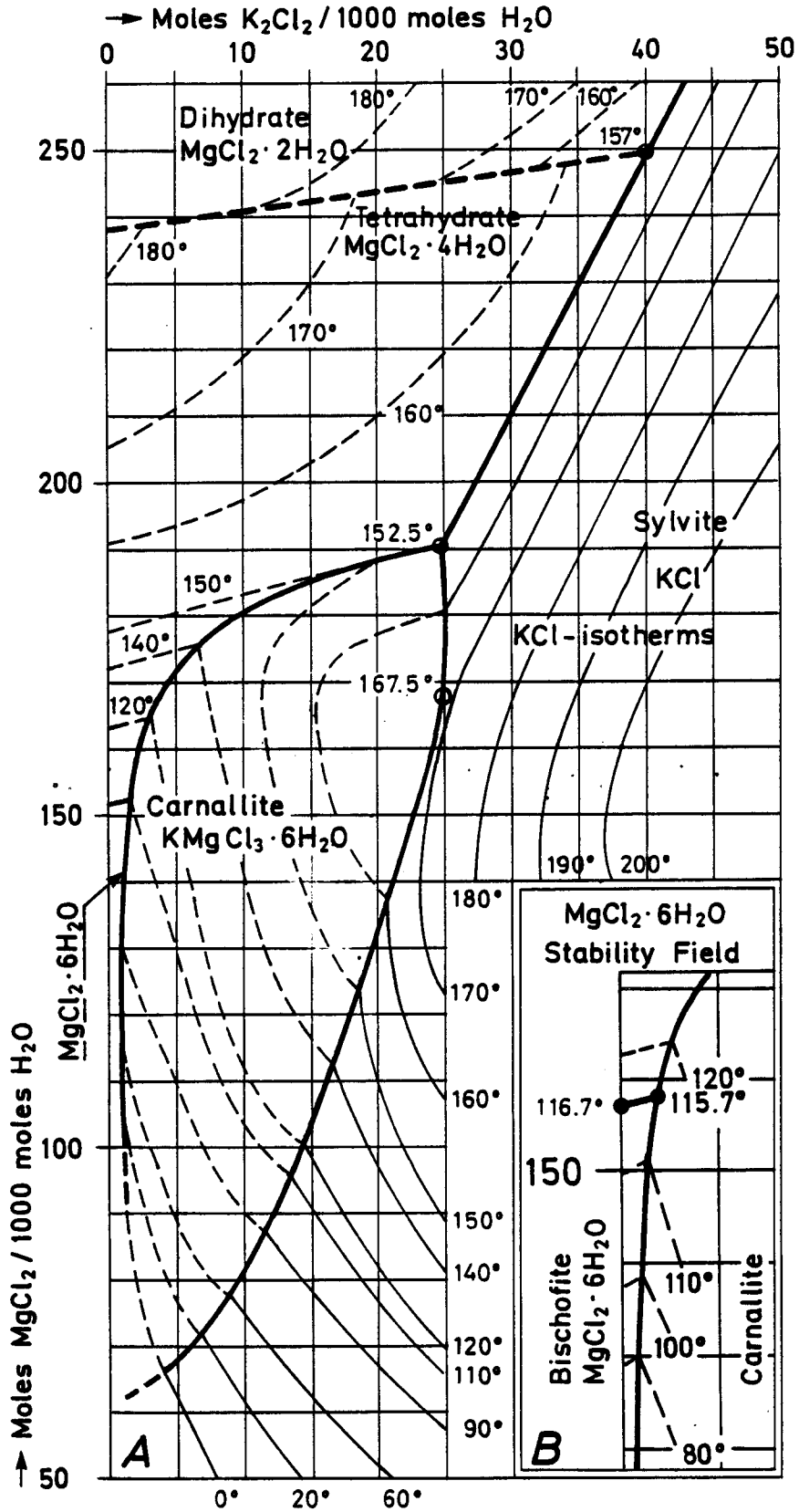
Kemi, fasediagram, metastabilitet

Kun indeslutninger tilhørende systemet Na-K-Mg-Cl-H<sub>2</sub>O vil blive nærmere behandlet. Måleresultater og tolkninger af 4 type V indeslutninger tilhørende systemet NaCl-(CaCl<sub>2</sub> + MgCl<sub>2</sub>)-H<sub>2</sub>O er anført i tabel 6.

Opløsningerne er ikke rene Na-K-Mg-Cl opløsninger. Andre komponenter som calcium, jern, strontium, borat, sulfat, bromid m.fl. er tilstede som spor. Da koncentrationen af disse formentlig er lille i de undersøgte opløsninger, anses deres indflydelse på de kemiske processer for at være ringe.

Følgende faste faser er af særlig betydning: halit - NaCl; sylvin - KCl; carnallit - KMgCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O; tetrahydrat - MgCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O; bischofit - MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O. I fasediagrammet figur 5 er vist sammenhængen mellem temperatur og koncentration for systemet MgCl<sub>2</sub>-KCl-H<sub>2</sub>O mættet med NaCl under atmosfæretryk. Koncentrationerne af MgCl<sub>2</sub> og K<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> er angivet i mol pr. 1000 mol H<sub>2</sub>O.

Datterminerallerne i indeslutningerne er under naturlige forhold dannet under ekstremt langsomme afkølingsbetingelser igennem årmillioner. De faste faser og den resterende opløsning har haft tid til at komme i ligevægt. I laboratoriet forstyrres denne ligevægt så meget under varmeløbene der f.eks. varer et par timer, at ligevægten vanskeligt genoprettes inden for en rimelig tid. Særlig ved faseovergangene fra fast stof til opløsning og vice versa er metastabiliteten stor. Det er derfor nødvendigt at benytte meget langsom opvarmning eller afkøling under disse faseovergange. Det er tillige nødvendigt lade indeslutningerne opnå ligevægt i et døgn eller mere efter hvert varmeløb. Ligevægten bliver dog sjældent genoprettet helt i disse højsaline og komplekse opløsninger, hvilket bedst ses af sammensætningen i gruppe B og C indeslutningerne: bischofit + sylvin vil danne carnallit efter passende lang tid.



### Beregning af dannelsesstrykket $T_t$

I væskerige indeslutninger, der ved stuetemperatur har dannet en dampboble og en halitterning, kan dannelsesstrykket  $P_t$  beregnes, når saliniteten af væsken, dampboblens forsvindningstemperatur  $T_b$  og halitterningens opløsningstemperatur  $T_m$  er kendt:

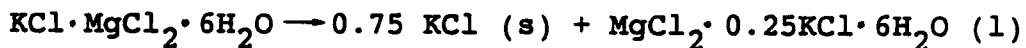
$$P_t = 0.1 + (dP/dT)(T_t - T_b) \text{ MPa.}$$

Trykkorrektionsfaktoren  $dP/dT$  MPa/ $^{\circ}\text{C}$  over  $T_b$  udtages af diagrammet figur 6. Diagrammet bygger på målinger af V.B. Naumov (åbne cirkler) og lineære ekstrapolationer (krydser) samt resultater fra nærværende undersøgelser (prik-streg kurver).

Denne beregningsmetode er anvendt på fire indeslutninger med koncentreret havvand af systemet  $\text{NaCl}-(\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2)-\text{H}_2\text{O}$ , figur 14.

Metoden er også anvendt til beregning af trykket i type II indeslutninger på dattermineralet carnallits opløsningstemperatur, figur 9.

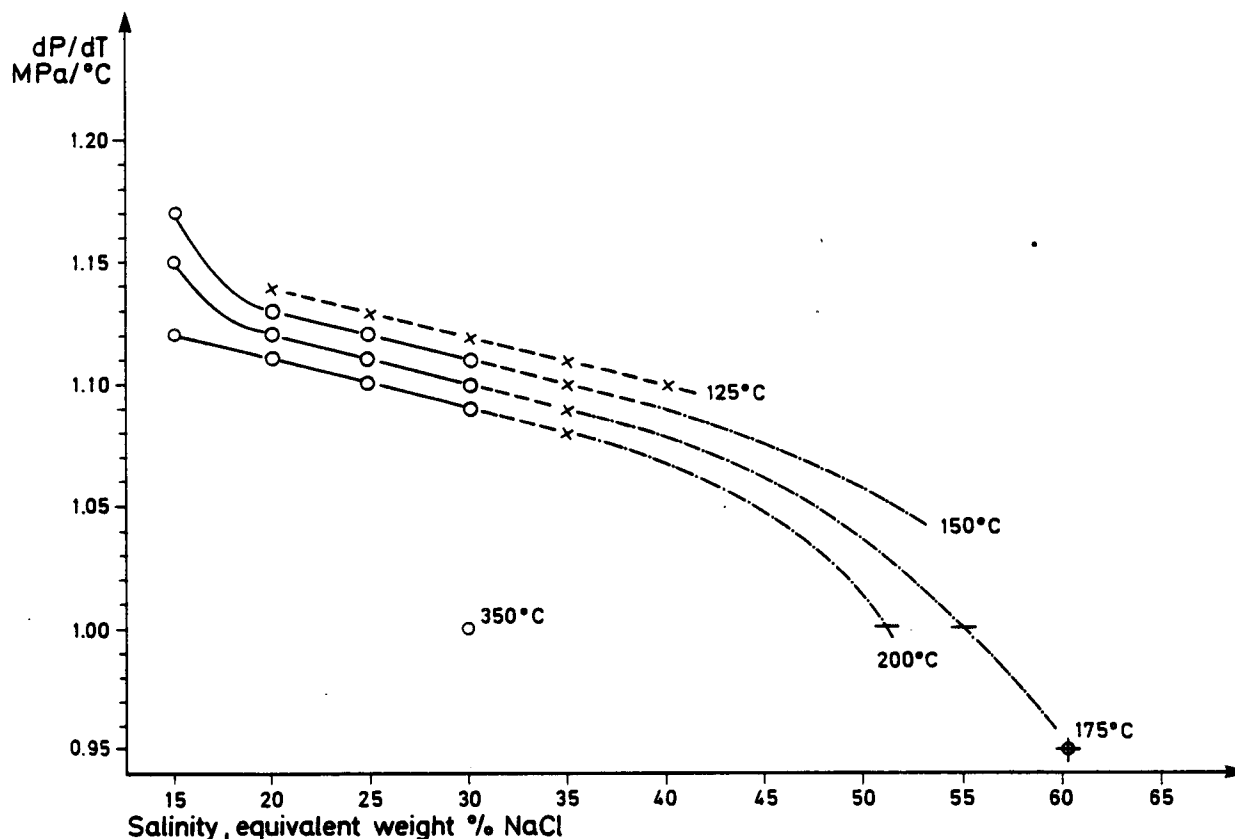
←  
Figur 5. Fasediagram for systemet  $\text{KCl}-\text{MgCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  mættet med  $\text{NaCl}$ . I punktet  $167.5^{\circ}\text{C}$  smelter carnallit inkongruent under atmosfæretryk under dannelse af reaktionssylvin og smelte:



Saliniteten af denne opløsning i vægt% (wt%) totalt opløst salt: 42.9 wt%  $\text{MgCl}_2$  + 8.4 wt%  $\text{KCl}$  = 51.3 wt%. Ligevægtsopløsningen i samme punkt består af 166.7 mol  $\text{MgCl}_2$  + 25 mol  $\text{K}_2\text{Cl}_2$  + ca. 4 mol  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$  pr. 1000 mol  $\text{H}_2\text{O}$  svarende til 41.7 wt%  $\text{MgCl}_2$  + 9.8 wt%  $\text{KCl}$  + ca. 1.4 wt%  $\text{NaCl}$  = ca. 53 wt%.

I punktet mærket  $152.5^{\circ}\text{C}$  er carnallit, tetrahydrat og sylvin i ligevægt med hinanden. Ligevægtsopløsningen består af 190 mol  $\text{MgCl}_2$  + 25 mol  $\text{K}_2\text{Cl}_2$  + 0 mol  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$  pr. 1000 mol  $\text{H}_2\text{O}$  svarende til 45.5 wt%  $\text{MgCl}_2$  + 9.4 wt%  $\text{KCl}$  = 54.9 wt%.



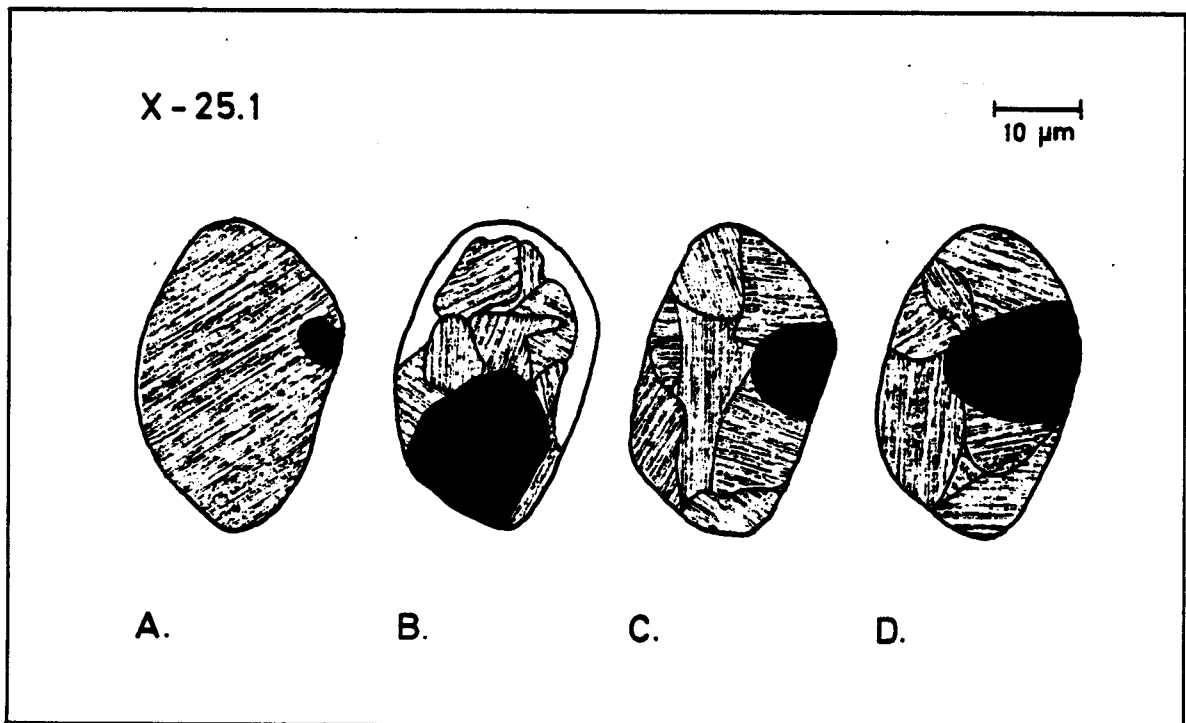


Figur 6. Salinitet (ekvivalent wt% NaCl) vs.  $dP/dT$  på dattermineralets opløsningstemperaturer 125-200°C. Trykkorrektionsfaktoren  $dP/dT$  MPa/°C over  $T_0$  er baseret på beregninger af V.B. Naumov (åbne cirkler) samt lineær ekstrapolationer (krydser) og resultater fra nævarende arbejde (prik-streg kurver).

### Højtryksgas i indfangede mineralkorn

I en del indeslutninger findes indfangede halitkorn, der har været i suspension i den indfangede opløsning. Ved stuetemperatur før første varmeløb er halitkornet indvokset i de dattermineraller, der er dannet under afkølingsperioden siden kvartskrystallens dannelse. Den resterende opløsning har trukket sig mere sammen end kvartskrystallen under denne afkøling, hvorved der dannes en dampboble med mattede dampes tryk (figur 7A). Datterminerallerne har i den lange afkølingsperiode ekvibreret til et homogent korn, der skjuler halitkornet. Hvis halitkornet under første varmeløb bringes til opløsning ( $T_{ha} = 275-300^\circ\text{C}$ ), frigives der højtryksgas, der har været opløst i halitkornet. Da gas praktisk taget

ikke kan opløses i højsaline (40-60 wt%) opløsninger, vil der efter varmeløbet være dannet en stor gasholdig boble (figur 7B-D). Dette er uheldigt, da gasboblen skjuler store dele af de udfældede dattermineraller. Med mindre det er nødvendigt at konstatere, om det indfangede korn er halit og ikke sylvin, bør varmeløbene afbrydes, før halitkornet begynder at gå i opløsning, normalt under 225<sup>o</sup>C. Tilstedeværelsen af højtryksgas efter total opløsning af den sidste faste fase viser, at denne fase blev indfanget som et mineralkorn i suspension i den indfangede højsaline opløsning. Foruden halit er også i få tilfælde observeret indfangede korn af sylvin og carnallit med højtryksgas.



Figur 7.A. Indeslutning nr. 1 i kvartskrystal nr. 25 før første varmeløb. Datterminerallerne (tetrahydrat + bischofit) har ekvibreret til et homogent korn, der skjuler et indfanget halitkorn. En lille sammentræknings-dampboble afslører tilstedeværelsen af en smule væske. B. Umiddelbart efter første varmeløb, i hvilket det indfangede halitkorn blev bragt til opløsning. Datterminerallerne danner et aggregat af små korn. Der er en del væske tilbage og den store boble indeholder højtryksgas og mattede dampe. C. Efter et døgn ekvibrering er de sidste dattermineraller udfældet og lidt højtryksgas er opløst i de faste faser. D. Efter 2. varmeløb og ekvibrering er alle dattermineraller udfældet som et aggregat, i hvilket der ikke er opløst højtryksgas.

---

**MÅLERESULTATER OG BEREGNINGER**


---

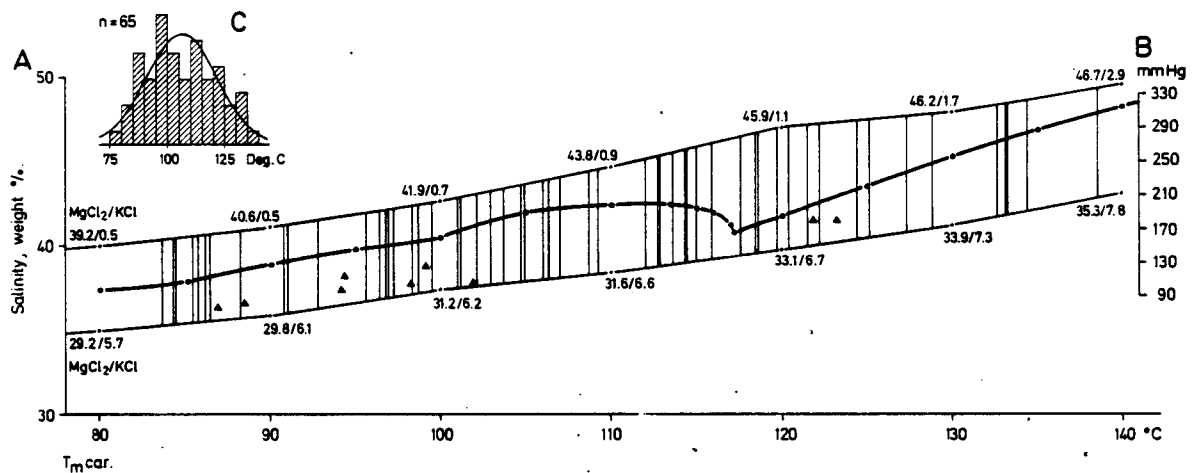
De væskerige type I og II indeslutninger tilhørende systemet Na-K-Mg-Cl-H<sub>2</sub>O kunne ikke bringes til is- og hydratdannelse selv under stærkt nedkøling i lang tid. Dette er tegn på meget rene opløsninger uden krystallisationskim som f.eks. lerpartikler. Ligevægtsopløsningernes kemiske sammensætning bestemmes ud fra dattermineralernes opløsningstemperatur i fasediagrammet figur 5.

De væskefattige gruppe B, C og D indeslutninger tilhørende samme kemiske system blev dannet ved indfangning af opløsninger, der efter afkøling dannede de observerede dattermineraller. Den indfangede opløsnings sammensætning er derfor lig med dattermineralernes sammensætning i forhold til mængden af de forskellige dattermineraller i den betragtede indeslutning. Den tilstedeværende ringe mængde ligevægtsopløsning er neglignibel.

**Måleresultater og beregninger**
Type I indeslutninger

Ved stuetemperatur i 65 indeslutninger består indeslutningen af ligevægtsopløsning, dampboble og carnallitkorn (dattermineral). I 9 indeslutninger findes tillige en sylvinterning. Under opvarmning går carnallit og sylvin i opløsning på en lavere temperatur  $T_b$  end boblens forsvindingstemperatur  $T_m$ , d.v.s. opløsningen af dattermineralet finder sted under mættede dampes tryk på  $T_m$ . Hvis en sylvinterning er til stede før varmeløbet, bestemmes ligevægtsopløsningens kvantitative sammensætning ud fra  $T_m$  sy, der på grænselinien mellem carnallits og sylvins stabilitetsfelter angiver koncentrationen af K<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> i mol pr. 1000 mol H<sub>2</sub>O. Koncentra-

tionen af  $\text{MgCl}_2$  bestemmes ved skæring mellem  $\text{K}_2\text{Cl}_2$  koncentrationen og den pågældende carnallitisoterm ( $T_{\text{car}}$ ). Hvis en sylvinterning ikke er til stede, bestemmes koncentrationen som middeltallet af koncentrationerne i pågældende carnallitisoterms endepunkter. Figur 8A og C viser temperaturmålinger på type I indeslutningerne i forbindelse med en mættet  $\text{MgCl}_2$  opløsnings damptrykkurve (B).



Figur 8. Type I indeslutninger med carnallit, der går i opløsning under damptryk.

A. Den nederste del af carnallits stabilitetsfelt i fasediagrammet (figur 5) mellem isotermerne  $75^{\circ}\text{C}$  og  $140^{\circ}\text{C}$  er konstrueret, således at isotermerne er lodrette rette linier. De indtegnede isotermer angiver de målte opløsningstemperaturer  $T_{\text{car}}$ :  $76.7^{\circ}\text{C}$  -  $138.5^{\circ}\text{C}$ . Ligevægtsopløsningernes (= indfangede opløsningers) koncentrationer, er beregnet i vægt% på grundlag af middelværdierne (mol/1000 mol  $\text{H}_2\text{O}$ ) på carnallitisotermerne  $80^{\circ}\text{C}$  og  $140^{\circ}\text{C}$  for  $\text{MgCl}_2$  og  $\text{K}_2\text{Cl}_2$  samt for  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$  fra figur 1 i Appendix I således:

$80^{\circ}\text{C}$ :  $32.2\% \text{MgCl}_2 + 2.6\% \text{KCl} + 1.6\% \text{NaCl} = 37.4$  vægt%

$140^{\circ}\text{C}$ :  $41.0\% \text{MgCl}_2 + 5.3\% \text{KCl} + 0.4\% \text{NaCl} = 46.7$  vægt%.

Koncentrationen af  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$  findes i diagrammet figur 1 i Appendix I. De udfyldte trekantede angiver målinger på indeslutninger, som også har sylvin som dattermineral. Den tykke kurve igennem figur 8A angiver i forbindelse med skalaen B damptrykket i mm Hg i temperaturintervallet  $80$ - $140^{\circ}\text{C}$  for en mættet  $\text{MgCl}_2$  opløsning, det vil sige det omtrentlige tryk i dampboblen, når carnallitkomponenten i pågældende indeslutning går i opløsning. Histogrammet figur 8C viser de målte opløsningstemperaturer  $T_{\text{car}}$  sammenlignet med normalfordelingskurven. Middellopløsningstemperaturen for de 65 indeslutninger er  $109.4^{\circ}\text{C}$ .

### Type II indeslutninger

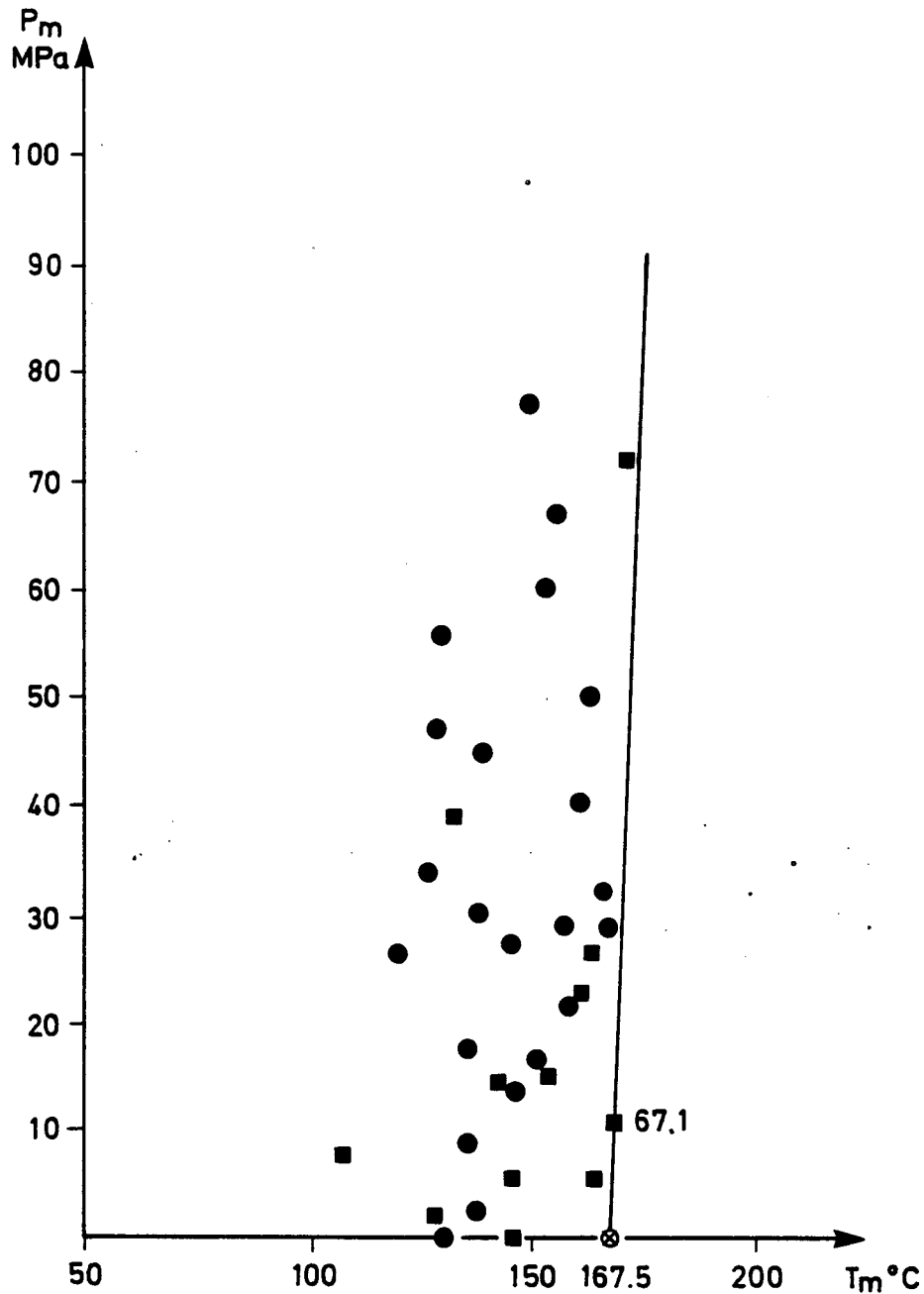
Den vigtigste forskel mellem type I og II indeslutningerne er, at carnallitkomponenten i type II indeslutningerne går i opløsning på en højere temperatur  $T_{car}$  end dampboblens forsvindingstemperatur  $T_b^m$ . Der opbygges et tryk i indeslutningen, efterhånden som temperaturen stiger over  $T_b^m$ . Trykket  $P_{car}$  MPa på temperaturen  $T_{car}$  C beregnes som beskrevet foran under anvendelse af diagrammet figur 6.

Ligevægtsopløsningernes (= indfangede opløsningers) koncentrationer beregnes på samme måde som angivet for type I indeslutninger. Type II plotter i carnallits stabilitetsfelt (figur 5) imellem isoterme  $120^\circ\text{C}$  og punktet  $167.5^\circ\text{C}$ . Ligevægtsopløsningernes koncentrationer er henholdsvis ( $120^\circ\text{C}$ ):  $39.6 \text{ wt}\% \text{MgCl}_2 + 3.7 \text{ wt}\% \text{KCl} + 0.7 \text{ wt}\% \text{NaCl} = 44.0 \text{ wt}\% \text{TDS}$  og ( $167.5^\circ\text{C}$ ):  $42.0 \text{ wt}\% \text{MgCl}_2 + 9.8 \text{ wt}\% \text{KCl} + 0.6 \text{ wt}\% \text{NaCl} = 52.4 \text{ wt}\% \text{TDS}$ . I 6 indeslutninger fandtes tillige en sylvintning, hvorved en kvantitativ bestemmelse af saliniteten er mulig. De laveste og højeste koncentrationer er henholdsvis ( $140.7^\circ\text{C}$ ):  $41.1 \text{ wt}\% \text{MgCl}_2 + 4.9 \text{ wt}\% \text{KCl} + 0.7 \text{ wt}\% \text{NaCl} = 44.0 \text{ wt}\% \text{TDS}$  og ( $167.5^\circ\text{C}$ ):  $42.0 \text{ wt}\% \text{MgCl}_2 + 9.8 \text{ wt}\% \text{KCl} + 0.6 \text{ wt}\% \text{NaCl} = 52.4 \text{ wt}\% \text{TDS}$ .

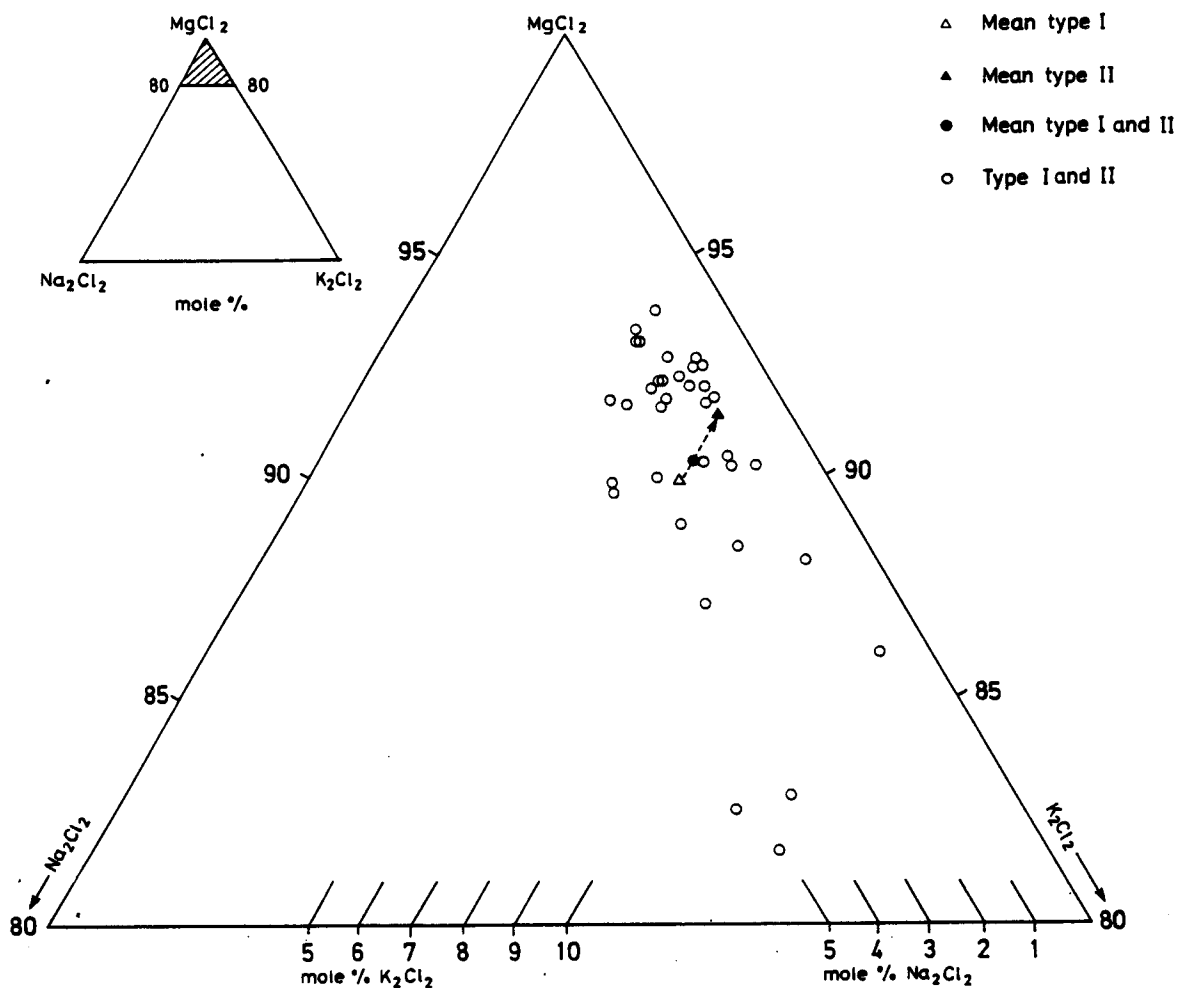
Diagrammet figur 9 viser de målte opløsningstemperaturer  $T_{car}$  versus de beregnede opløsningstryk  $P_{car}$ . De udfyldte kvadrater angiver supplerende mikrotermometriske målinger i forbindelse med autoklaveundersøgelserne. På grundlag af de plottede målinger er tegnet den nederste del af carnallits trykafhængige smeltekurve med begyndelsestemperaturen  $167.5^\circ\text{C}$ , hvor carnallit smelter inkongruent under atmosfæretryk (0.1 MPa) i et lukket system. Kurven kan udtrykkes ved  $T_{car} \text{ C} = 167.5^\circ\text{C} + dT/dP(P_{car} - 0.1)^\circ\text{C}$ , hvor  $dT/dP = 0.1^\circ\text{C}/\text{MPa}$  over 0.1 MPa (atmosfæretryk).

Figur 10 viser de analyserede type I og II indeslutningers estimerede sammensætning i mol% af komponenterne  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Cl}_2$  og  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$ . Sammensætningen af 9 type I og 6 type II indeslutninger er kvantitativt bestemt som følge af tilstedeværelsen af en sylvintning.





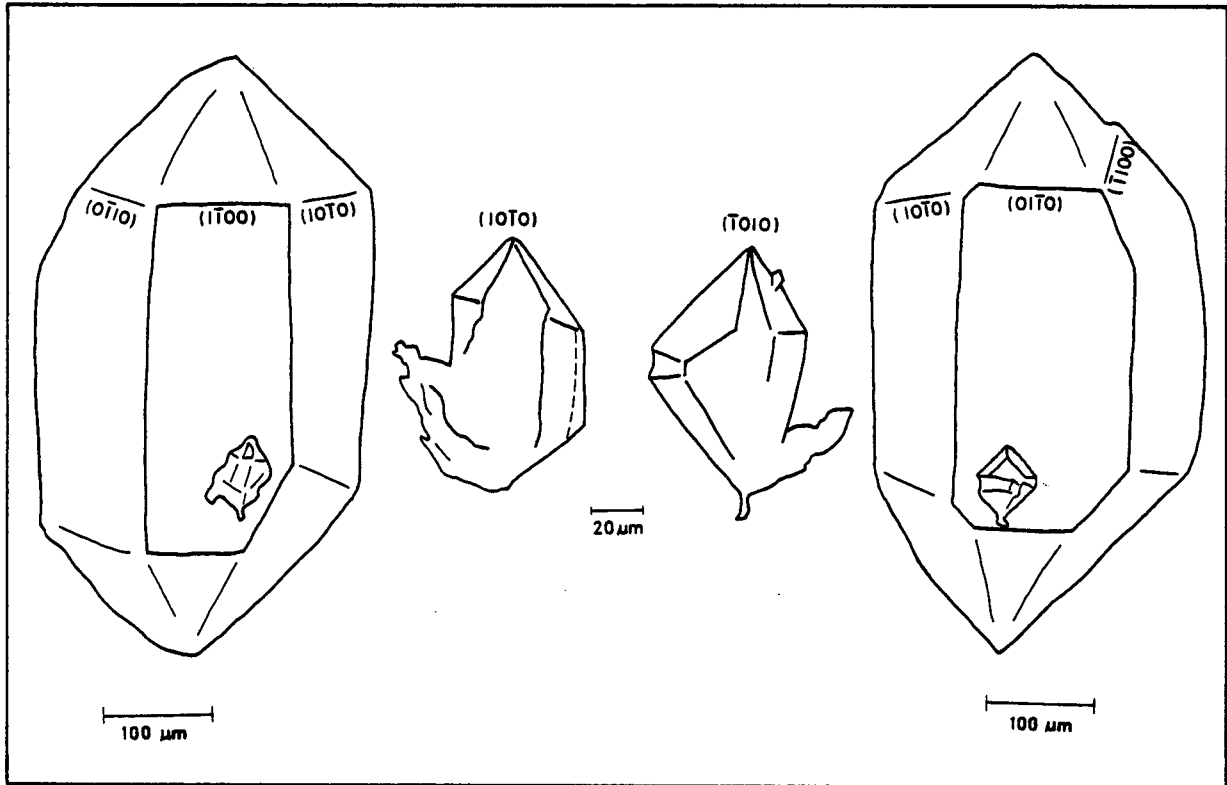
Figur 9. Målte opløsningstemperaturer  $T_{car}$  for carnallit versus beregnede opløsningstryk  $P_{car}$  for type II indeslutninger. Den fuldt optrukne linie repræsenterer den nederste del af carnallits trykafhængige smeltekurve udtrykt ved formlen  $T_{car}^{\circ}C = 167.5^{\circ}C + \frac{dT}{dP}(P_{car} - 0.1)^{\circ}C$ , hvor  $\frac{dT}{dP} = 0.1^{\circ}C/MPa$  over 0.1 MPa. Indeslutning nr 67.1: se tekst.



Figur 10. Estimerede sammensætninger (middelværdier) i mol% af ligevægts- opløsninger på den totale opløsningstemperatur for carnallitkomponenten i 35 type I og II indeslutninger.

### Gruppe A indeslutning

Der findes kun een indeslutning i denne gruppe: indeslutning nr. 1 i kvartskrystal nr. 67, figur 11. Indeslutningen adskiller sig fra gruppe B-D indeslutningerne ved at have meget mindre S:L (ca. 5:1) før første varmeløb, ved ikke at danne bischofit efter varmeløbene og ved før første varmeløb at indeholde en euhedral krystal af et dattermineral, der formodes at være almerait:  $KCl \cdot NaCl \cdot MgCl_2 \cdot 2H_2O$ . Indeslutningen adskiller sig fra type II indeslutningerne ved at være



Figur 11. Kvartskrystal nr. 67 med indeslutning nr. 1. Indeslutningen er set gennem fire forskellige prismeflader. Dattermineraller og dampboble er ikke indtegnet.

en negativ krystal med mange gange større rumindhold, ved at have et halitkorn i suspension i den indfangede opløsning, ved at have andre dattermineraller ud over carnallit og sylvin og ved at reagere på nedkøling under dannelse af  $\text{MgCl}_2$ -hydraterne dodeca-, octa- og hexahydrat.

Det vigtigste dattermineral er carnallit, der udgør mere end 90 volumen% af de faste faser, der før første varmeløb foruden carnallit består af en sylvinterning med kantlængde ca.  $10 \mu\text{m}$  og en ?almeraitkrystal med tetragonal konfiguration, ca.  $25 \times 20 \mu\text{m}$ . Desuden dampboble uden højtryks gas. Halit er ikke tilstede før første varmeløb men blev dannet, efter at ?almerait var opløst. ?Almerait gendannes ikke efter total opløsning. Carnallitkomponenten går i opløsning under opvarmningen. Inkongruent smeltning finder ikke sted.

I tabel 1 er anført de målte middeltemperaturer under varmeløbene og i tabel 2 de målte middeltemperaturer under fryseløbene.

$T_b$	$T_{m,car}$	$T_{m,sy}$	$T_{m,A}$	$T_{m,ha}$
157.5	168.3	186.5	292.7	292.8

Tabel 1. Målte værdier for gruppe A.  $T_b$ : dampboblens forsvindingstemperatur.  $T_m$ : opløsningstemperatur. car: carnallit; sy: sylvin; A: ?almerait; ha: halit.

$T_{m,car} = 168.3 \pm 0.3^\circ \text{C}$ , 95% konfidensgrænse. Ligevægtsopløsningen på  $168^\circ \text{C}$  består af 167 mol  $\text{MgCl}_2$  + 25 mol  $\text{K}_2\text{Cl}_2$  + ca. 1.5 mol  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$  pr. 1000 mol  $\text{H}_2\text{O}$ , hvilket giver en salinitet på ca. 52 wt% TDS. Saliniteten af totalt opløst carnallit er ca. 61 wt%. Saliniteten af opløsningen i indeslutningen efter opløsning af carnallitkomponenten er derfor ca. 59 wt%. Fra figur 6:  $dP/dT = 0.95 \text{ MPa}/^\circ\text{C}$  over  $T_b$ .  $T_{m,car} - T_b = 10.8 \pm 0.3^\circ \text{C}$ . Trykket  $P_{m,car} = 10.0 - 10.5 \text{ MPa}$ . Målingerne viser, at indeslutningen plotter tæt på carnallits smeltekurve:  $P_m = 10(T_m - 167.5) \text{ MPa} = 8 \pm 3 \text{ MPa}$  (figur 9).

Under fryseløbene dannedes  $\text{MgCl}_2$ -hydraterne i de pågældende hydraters termale stabilitetsområder fortløbende fra dodecahydrat ( $12\text{H}_2\text{O}$ ) over octahydrat ( $8\text{H}_2\text{O}$ ) til hexahydrat ( $6\text{H}_2\text{O}$ ), bischofit, som angivet i tabel 2.

$T_{r,dod}$	$T_{r,oct}$	$T_{r,hex}$	$T_{m,hex}$
-32	-18	-2.8	89.2

Tabel 2.  $T_r$ : dannelses-/omdannelses-T for  $\text{MgCl}_2$ -hydrater.

Ligevægtsopløsningens sammensætning på hexahydratets opløsningstemperatur (ca.  $90^\circ \text{C}$ ): 130 mol  $\text{MgCl}_2$  + 1.5 mol  $\text{K}_2\text{Cl}_2$  + 5 mol  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$  pr. 1000 mol  $\text{H}_2\text{O}$ , hvilket giver en salinitet på ca. 42 wt%.

### Gruppe B indeslutninger

Een indeslutning (66.1) indeholdt før første varmeløb en kemisk forbindelse, der er kaldt E, se Appendix II. Efter første varmeløb var indeslutningen ved stuetemperatur udfyldt af carnallit, meget lidt bischofit (hex), en halitterning med kantlængde ca. 8  $\mu\text{m}$  samt meget lidt væske. Den indfangede opløsning bestod af 167 mol  $\text{MgCl}_2$  + 83 mol  $\text{KCl}$  + ca. 3 mol  $\text{NaCl}$  pr. 1000 mol  $\text{H}_2\text{O}$  svarende til 34 wt%  $\text{MgCl}_2$  + 27 wt%  $\text{KCl}$  + ca. 1 wt%  $\text{NaCl}$  = 62 wt%. Denne sammensætning af opløsningen, indfanget under kvartskrystallens dannelse, findes også i indeslutningerne 4.3 og 35.1.

Een indeslutning (1.3) bestod af et amøboidalt carnallitkorn, der er indfanget under kvartskrystallens dannelse. Der er ingen væske til stede før første varmeløb. Carnallitkornet smelter inkongruent på  $T_{\text{car}} = 172.4^\circ\text{C}$  under dannelse af reaktionssylvn og opløsning bestående af 167 mol  $\text{MgCl}_2$  + 21 mol  $\text{KCl}$  pr. 1000 mol  $\text{H}_2\text{O}$  svarende til 44.2 wt%  $\text{MgCl}_2$  + 8.7 wt%  $\text{KCl}$  = 52.9 wt%.

I tabel 3 er anført carnallitkomponenternes smeltetemperaturer  $T_{\text{car}}$  og de beregnede smeltetryk  $P_{\text{car}}$  i pågældende indeslutning:  $P_{\text{car}} \text{ MPa} = 0.1 + 10(T_{\text{car}} - 167.5) \text{ MPa}$ .  $T_{\text{car}}$  og  $P_{\text{car}}$  er minimumsdannelsesbetingelser for den pågældende kvartskrystal. Under afkølingsperioden efter varmeløbene dannedes bischofit i alle indeslutningerne. Men da mængden af dette var meget lille, kunne  $T_{\text{hex}}$  kun måles i to af indeslutningerne.

x-	$T_{\text{car}}$	$T_{\text{hex}}$	$T_{\text{sy}}$	$T_{\text{ha}}$	$P_{\text{car}}$
1.3	172.4	?	215	/	49
4.3	176.3	98.9	190.8	272.4	88
35.1	182.8	?	295.8	/	153
66.1	176.3	113.2	211.6	289.8	88

Tabel 3. Målte og beregnede værdier for gruppe B.  $P_{\text{car}}$  MPa: smeltetrykket på  $T_{\text{car}}$ .



Gruppe C indeslutninger

Før første varmeløb indeholdt alle indeslutningerne den kemiske forbindelse E med undtagelse af 63.1, se Appendix I. Alle indeslutningerne med undtagelse af 33.1 havde et halitkorn i suspension i den indfangede opløsning. Indeslutning nr. 48.1 dannede i alle varmeløbene en kemisk forbindelse bestående af  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  og antagelig også lidt  $\text{KCl}$  i temperaturintervallet  $182.6^\circ - 185.7^\circ \text{C}$ . Forbindelsen opløstes igen i temperaturintervallet  $293.4 - 297.2^\circ \text{C}$ .

Efter smeltning af E i første varmeløb dannedes i alle indeslutninger  $\text{MgCl}_2$  tetrahydrat (tet), carnallit og bischofit. Ligevægtsopløsningen på T tet bestod af 190 mol  $\text{MgCl}_2 + 25 \text{ mol } \text{KCl} + \text{mindre end } 1 \text{ mol } \text{NaCl}$  pr. 1000 mol  $\text{H}_2\text{O}$  svarende til 45.5 wt%  $\text{MgCl}_2 + 9.4 \text{ wt% } \text{KCl} + \text{ca. } 0.1 \text{ wt% } \text{NaCl} = 55 \text{ wt\%}$ .

I tabel 4 er anført opløsnings/smelte-temperaturerne for ovenanførte dattermineraller samt for reaktionssylvin og indfangede halitkorn samt trykket P car MPa i indeslutningen på carnallitkomponentens smeltetemperatur. Smeltetemperaturen og smeltetrykket er minimumsdannelsesbetingelser for den pågældende kvartskrystal.

x-	$T_m^{\text{hex}}$	$T_m^{\text{tet}}$	$T_m^{\text{car}}$	$P_m^{\text{car}}$
33.1	120.9	135.4	179.6	121
44.1	116.3	155	175.9	84
48.1	114.7	138.4	178.7	112
54.3	118.4	152.1	170.6	31
57.1	?	156.4	174.4	69
60.1	117.2	133.1	175.7	82
63.1	119.1	157.8	174.6	33
79.1	113.3	158.5	176.3	88
82.1	116.6	156.8	171.6	41

Tabel 4. Målte og beregnede værdier for gruppe C.

### Gruppe D indeslutninger

Der er undersøgt 11 indeslutninger af denne gruppe, hvor af 7 indeholdt den kemiske forbindelse E før første varmeløb. Ingen af indeslutningerne havde carnallit som dattermineral. Kun  $MgCl_2$  tetrahydrat og bischofit dannedes efter første varmeløb. I fire indeslutninger (16.1, 29.1, 51.1, 81.1) var KCl-koncentrationen så stor, at der også dannedes dattersylvin.

Opløsningstemperaturen for tetrahydratkomponenten  $T_{tet}$  er minimumsdannelsestemperatur for dannelsen af pågældende kvartskrystal. Kun indeslutning nr. 51.1 havde en dampboble uden højtryksgas. Dampboblens forsvindingstemperatur  $T_b = 104.3^\circ C$  er antagelig gældende for alle de indeslutninger, der har  $T_{tet}$  i intervallet  $175.1 - 176.6^\circ C$  med en gennemsnitstemperatur på  $175.9 \pm 0.4^\circ C$ , 95% konfidensgrænse.  $T_b - T_m = 71.6^\circ C$ , hvilket giver et tryk på ca. 70 MPa i indeslutningen på  $T_m^\circ C$ .

x-	$T_m^{hex}$	$T_m^{tet}$	$T_m^{sy}$	$T_m^{ha}$
12.3	/	181.2	/	/
16.1	/	181.5	177.0	/
16.2	/	181.9	/	/
29.1	/	171.3	122.0	/
51.1	116.9	176.1	169.3	293.2
71.1	113.9	175.9	/	292.4
73.1	112.6	176.6	/	297.4
74.1	113.3	175.7	/	292.9
78.1	112.6	175.1	/	287.8
80.1	110.5	175.9	/	282
81.1	115.0	175.8	225	291.6

Tabel 5. Målte værdier for gruppe D.

Indeslutning nr. 16.2, der er en negativ spheroide med svagt udviklede krystalflader, bestod af en tetrahydratkrystal uden opløsning og uden andre dattermineraller ved stuetemperatur. Den indfangede opløsning bestod derfor af 250 mol

MgCl<sub>2</sub> pr. 1000 mol H<sub>2</sub>O svarende til 57 wt% TDS. T<sub>m</sub> = 181.9 C er minimumstemperatur for dannelsen af kvartskrystal nr. 16.

I tabel 5 er anført opløsning/smeltetemperaturer for dattermineraller og halitkorn i suspension i den indfangede opløsning.

x-	T <sub>b</sub>	T <sub>m</sub> ha	T	Sal.	dP/dT	P <sub>t</sub>	Sed.
77.1	101.6	137.6	36.0	30	1.12	40.3	1.8
21.1	109.4	156.8	47.4	30	1.12	53.1	2.3
28.1	98.5	176.3	77.8	35	1.09	84.8	3.7
52.1	87.1	183.7	96.6	40	1.06	102.4	4.5

Tabel 6. Målte og beregnede værdier for type V. T: T<sub>m</sub> ha - T<sub>b</sub>. Sal.: omtrentlige salinitet, eq. wt.% NaCl. dP/dT: MPa per °C over T<sub>b</sub>. P<sub>t</sub>: dannelsesstryk i MPa. Sed.: sedimentmægtighed i km. Se tekst.

### Type V indeslutninger

Type V indeslutningerne er karakteriseret ved at have en halitterning som eneste dattermineral. Kun fire kvartskrystaller udelukkende med type V indeslutninger blev fundet i dækstensaltet i Erslev-1. Da indeslutningerne ikke reagerede på nedkøling, kan saliniteten og opløsningernes sammensætning ikke bestemmes direkte. Men typen er velkendt fra undersøgelserne af Na1 og 2 saltene fra Batumdomen. Disse undersøgelser gav til resultat, at halitterningens opløsningstemperatur giver et omtrentligt mål for saliniteten af den indfangede opløsning tilhørende NaCl-(CaCl<sub>2</sub> + MgCl<sub>2</sub>)-H<sub>2</sub>O systemet. Eftersom opløsningerne under alle forhold er mættet med hensyn til NaCl, vil halitterningens opløsningstemperatur T<sub>m</sub> ha være lig med indeslutningens indfangningstemperatur, som er det samme som kvartskrystalens dannelsesstemperatur T<sub>t</sub>. Dannelsesstrykket P<sub>t</sub> MPa = 0.1 + (dP/dT)(T<sub>m</sub> ha - T<sub>b</sub>) MPa, hvor dP/dT udtages af diagrammet figur 6.

Det fundne tryk omsættes til sedimentmægtighed i km ud fra sedimenternes kumulative <sub>3</sub> gennemsnitsdensitet til basis af sedimentsøjlen: 2.10 g/cm<sup>3</sup> i 1 km dybde til 2.33 g/cm<sup>3</sup> i en dybde af 6 km.

I tabel 6 er anført målte temperaturer, skønnede saliniteter og beregnede tryk og sedimentmægtigheder.

---

## AUTOKLAVEUNDERSØGELSER

---

I laboratoriet for eksperimentel petrologi, København Universitet, har man i en årrække foretaget forsøg med prøver af nedknuste mineraler og bjergarter i guld- og platin-kapsler samt i de sidste par år også i teflonkapsler. Efter indledende forsøg på nedknust salt i disse kapseltyper blev det nødvendigt at konstruere autoklaver til undersøgelse af saltkerner med diameter 12 mm og 25 mm. Kun resultaterne fra forsøg med 25 mm dia kerner vil blive omtalt i det følgende. Konstruktionen af autoklave med ovn og autoklaveliniens opbygning og drift er behandlet i Appendix III.

### Materialer og metoder

Af hensyn til en mulig sammenligning af resultaterne af de mikrotermometriske undersøgelser og autokalveundersøgelserne vedrørende carnallits barotermale stabilitetsforhold blev autoklaveundersøgelserne udført på 25 mm dia kerner udboret af kerne 30 (figur 3) tæt på de steder, hvor fra de undersøgte kvartskrystaller var separeret.

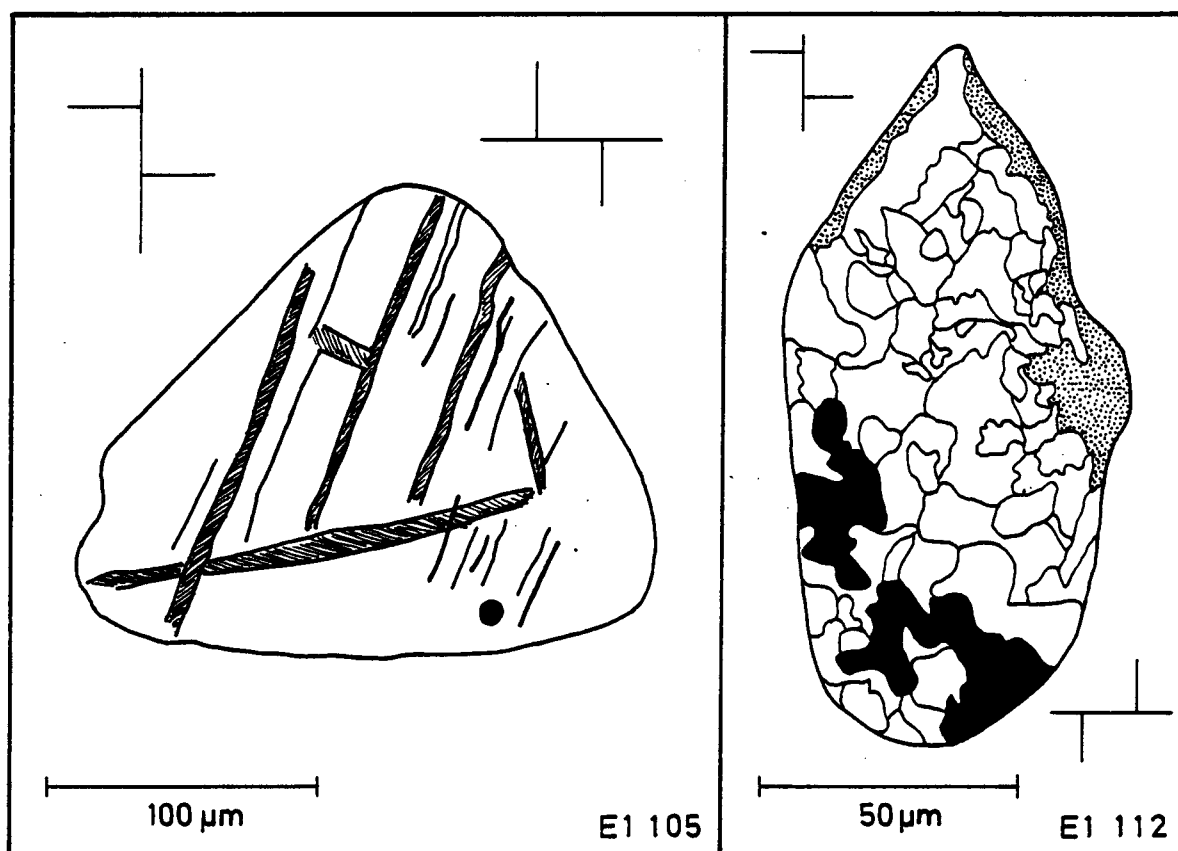
Før autoklavering af prøvekerne blev tykslib (1 mm) undersøgt med hensyn til disseminerede carnallitkorns fordeling, mængde, størrelse og udseende hvad angår tilstedeværende opløsning og eventuel højtryksgas. Efter autoklavering på forud fastsatte tryk og temperaturer blev fremstillet tykslib til undersøgelse af carnallitkornenes reaktion på autoklaveringen.

### Disseminerede carnallitkorn i stensalt

Ikke-autoklaverede carnallitkorn og korn, der ikke har reageret på autoklaveringen er afrundede sub- til anhedrale



enkeltkrystaller med længste dimension op til ca. 0.5 mm (figur 12A). Større korn op til 1 mm forekommer sjældent. Kornene er oftest omgivet af en usynlig tynd film af ligevægtsopløsning, der røbes af en lille sammentrækningsboble i hulning i overfladen af kornet. I nogle tilfælde er observeret højtryksgas på overfladen af kornet i form af mange meget små bobler eller "orme". Tryklameller (polysyntetiske tvillinger) er almindeligt forekommende.



Figur 12.A. Anhedral carnallit med tryklameller i dækstensalt. Sammentrækningsboble: sort. Upåvirket af autoklaveringen.

B. Aggregat af carnallitkorn, opsmeltet under autoklaveringen: 185°C, 104 MPa. Frigjort højtryksgas: sort. Stiplet signatur: KCl-MgCl<sub>2</sub> opløsning.

Carnallitkorn, der har været opsmeltet under autoklaveringen, optræder som et aggregat af mange små korn omgivet af ligevægtsopløsning (figur 12B). Tryklameller forekommer ikke. Under opsmeltningen bliver der frigivet højtryksgas, der har været skjult i det oprindelige korn. Højtryksgassen

er samlet i meget store bobler. Meget ofte observeres bischofit og rester af reaktionssylvin efter opsmeltningen. Denne fremtræden af opsmeltede carnallitkorn er i slående overensstemmelse med de mikrotermometriske undersøgelser af gruppe A, B og C indeslutninger. Det er let at konstatere, om et carnallitkorn havde været opsmeltet under autoklaveringen.

I seks autoklaverede prøver fandtes både opsmeltede og ikke-opsmeltede carnallitkorn samt enkelte store korn, der kun var delvis opsmeltede med polykrystallinsk aggregat i den ene ende af indeslutningen og upåvirket kornrest med tryklameller i den anden ende.

---

**MÅLERESULTATER, BEREGNINGER OG TOLKNINGER**

---

Prøvekernerne blev autoklaveret på forud fastlagte sammenhørende tryk og temperaturer. Temperaturen blev målt i hele  $^{\circ}\text{C}$ , hvorfor den sande eksperimentelle temperatur findes i intervallet  $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ . Usikkerheden på målingerne er afhængig af nøjagtigheden af anvendte tryktransducer og temperaturføler (Appendix III). Usikkerheden skønnes mindre end  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  og  $\pm 1\text{ MPa}$ .

På figur 13A er plottet de relevante målinger tæt på den rette linie, der repræsenterer den nederste del af carnallits trykafhængige smeltekurve. Et antal ikke-smeltede prøver til venstre for linien og opsmeltede prøver til højre for linien er udeladt. Det ses, at alle ikke-opsmeltede prøver (kryds) plotter til højre for linien eller inden for  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ : prøve nr. 87 og 98:  $T + 1.3^{\circ}\text{C}$ . De partielt opsmeltede korn (udfyldte trekanter) plotter på linien, nr. 83 og 91 dog  $T \pm 1.4^{\circ}\text{C}$ .

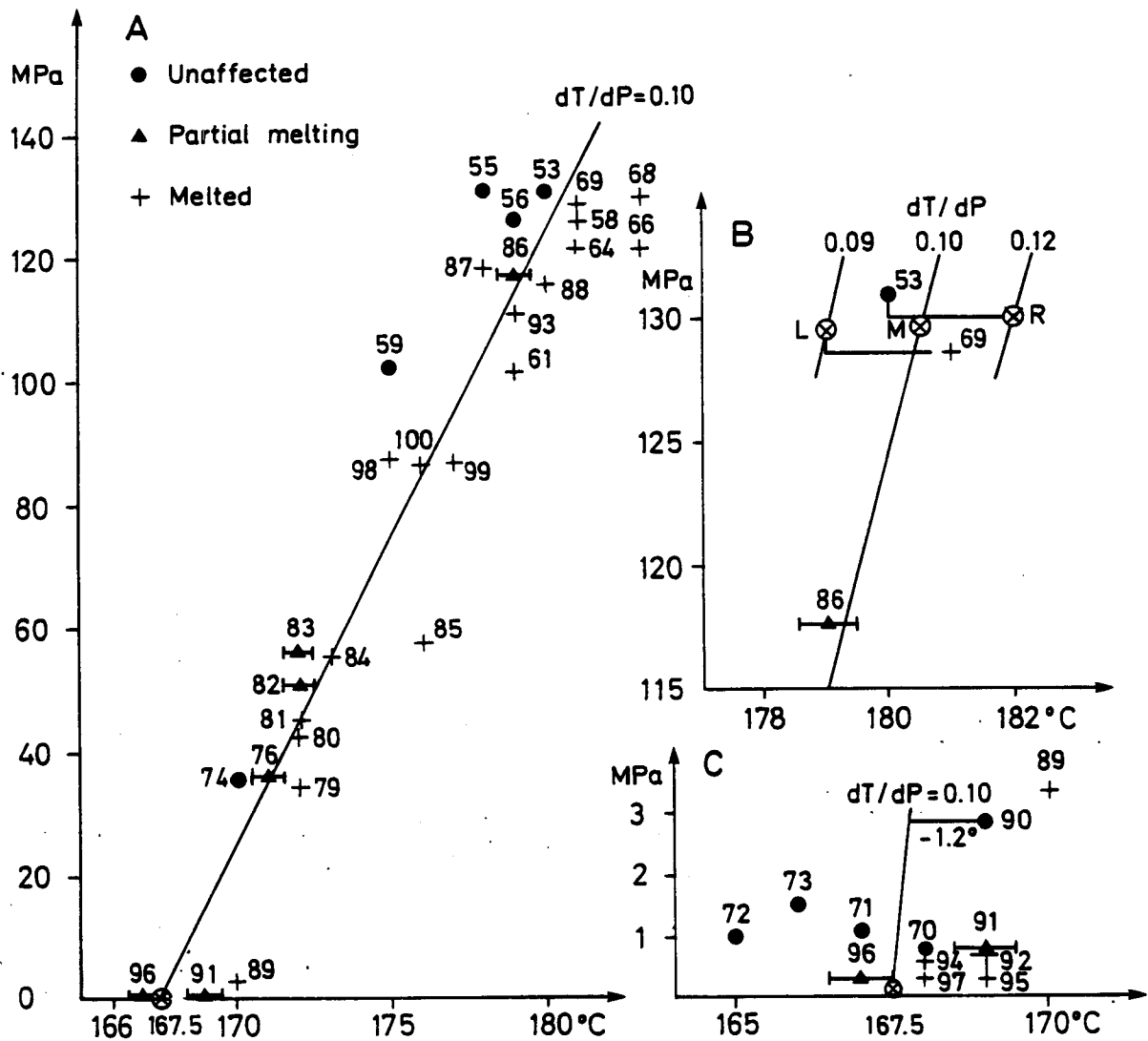
Carnallit smelter inkongruent under atmosfæretryk (0.1 MPa) på  $167.5^{\circ}\text{C}$ , der er udgangspunkt for carnallits trykafhængige smeltekurve. Da smeltekurven praktisk taget er retliniet op til et tryk på ca. 200 MPa, vælges et punkt på smeltekurven i størst mulig afstand fra udgangspunktet, således at usikkerheden  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ,  $\pm 1\text{ MPa}$  som følge af parallaksen har mindst mulig indflydelse. På figur 13B er plottet prøverne nr. 53 (ikke opsmeltet) og nr. 69 (opsmeltet) samt deres mest ufavorable usikkerheder med hensyn til smeltekurven: nr. 53  $+ 2^{\circ}\text{C}$ ,  $-1\text{ MPa}$  (R) og nr. 69  $-2^{\circ}\text{C}$ ,  $+ 1\text{ MPa}$  (L). Middeltallet M: ( $180.5^{\circ}\text{C}$ ,  $129.7\text{ MPa}$ ) og udgangspunktet ( $167.5^{\circ}\text{C}$ ,  $0.1\text{ MPa}$ ) repræsenterer den nederste del af smeltekurven. Faktoren  $dT/dP = 0.10^{\circ}\text{C}$  pr. MPa over 0.1 MPa. Smeltekurven kan derfor angives med den lineære ligning

$$T_m^{\text{car}} = 167.5^{\circ}\text{C} + 0.10(P_m^{\text{car}} - 0.1)^{\circ}\text{C}$$

op til ca. 130 MPa.

Faktoren  $dT/dP$  for udgangspunkt-L og udgangspunkt-R er henholdsvis 0.09 og 0.12 svarende til  $0.1^{\circ}\text{C}/\text{MPa}$  over 0.1 MPa.

Autoklaveundersøgelserne understøtter derfor det mikrotermometriske resultat af undersøgelserne på type II indeslutningerne (figur 9).



Figur 13. A. Resultaterne af autoklaveundersøgelserne på dissemineret carnallit. Eksperimentelle tryk vs. temperaturer. Udfyldte cirkler: upåvirkede korn. Kors: opsmeltede korn. Udfyldte trekanter: delvis opsmeltede korn. Den rette linie repræsenterer den nederste del af carnallits trykfængige smeltekurve:

$$T_m = 167.5^{\circ}\text{C} + 0.10(P_m - 0.1)^{\circ}\text{C}$$

B. Målingerne på prøverne 53, 69 og 86. L og R er de mest ufavorable usikkerheder for 69 henholdsvis 53:  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ,  $\pm 1$  MPa.

C. Målingerne tæt på udgangspunktet:  $167.5^{\circ}\text{C}$ , 0.1 MPa.

---

## DISKUSSION

---

### Kvartskrystallerne

I tykslibene fra autoklaveundersøgelserne er fundet mange kvartskrystaller enten som euhedrale enkeltkrystaller eller som aggregater af sammenvoksede krystaller, hvoraf een altid er væsentligt større end de andre. Kvartsen findes fortrinsvis i forbindelse med leret materiale. Det sedimenterede ler er antagelig blevet illitiseret, hvorved der er frigivet aluminium og kiseltsyre til formationsvandet, der er mættet med NaCl fra det omgivne salt. Kiselsyren udfældes som kvartskrystaller, hvis NaCl-opløsningerne blandes med  $MgCl_2$ -rige "kompleks-opløsninger", hvilket vil give sig til kende som indfangede væskeindeslutninger i kvartskrystallerne. Da der i mange kvartskrystaller findes et hul efter et nu opløst carnallitkorn (figur 4A), må  $MgCl_2$ -KCl opløsningerne have udfældet carnallit før dannelsen af kvartskrystallerne. Disse carnallitkorn kan have virket som kim for kvartsdannelsen - såkaldt induceret nukleation. Den omvendte proces: carnallitkornet nukleerede på den voksende kvartskrystal kan dog også tænkes, fordi der i forbindelse med hullet i kvartskrystallen altid findes en "front" bestående af væskeindeslutninger med K-Mg-Cl opløsning.

### Højtryksgas i indeslutningerne

En væskeindeslutning i et mineral har normalt en sammentrækningsboble ved stuetemperatur. Boblen dannes under væskeindeslutningens afkøling fra mineralets dannelsesstemperatur, fordi væsken trækker sig mere sammen end mineralet. Boblen indeholder derfor mættede dampe af indeslutningens væske. Trykket i boblen er mættede dampes tryk, der er afhængig af saliniteten og temperaturen (figur 8B).



Under et varmeløb fra stuetemperatur udvider væsken sig mere end mineralet, hvorved boblen bliver mindre og til sidst forsvinder på temperaturen  $T_b$ . Under den videre opvarmning prøver væsken stadig at udvide sig men bliver forhindret af indeslutningens vægge. Trykket i indeslutningen stiger derfor med faktoren  $dP/dT$  MPa/ $^{\circ}$ C over  $T_b$ .  $dP/dT$  findes i diagrammet figur 6. Hvis trykket under opvarmningen bliver større end mineralets styrke, sprænges (dekrepiterer) indeslutningerne helt eller delvis, hvorved væsken undviger og indeslutningen fyldes mere eller mindre med mættede dampe under mættede dampes tryk på den pågældende dekrepiterings-temperatur.

I hovedparten af de indeslutninger, der har haft et halitkorn i suspension, er der udviklet en stor boble, efter at halitkornet er bragt til opløsning i intervallet  $275-300^{\circ}$ C (figur 7). Selv om trykket i indeslutningen i dette interval er meget stort (af størrelsesorden 200 MPa), er der ikke tegn på dekrepitation eller undvigelse af væske. Da de undersøgte højsaline opløsninger kun kan opløse gas i ganske små, ubetydelige mængder og da det vises, at trykket i boblen i intervallet  $170-180^{\circ}$ C er 70-80 MPa, mange gange højere end mættede dampes tryk i samme temperaturinterval, er det vist, at boblen indeholder højtryksgas, der har været "opløst" i den indfangede faste fase halit eller carnallit.

Det har ikke været muligt at bestemme gassens sammensætning. Men det er sandsynligt, at  $H_2S$  er en komponent, fordi dækstensaltet lugter af mercaptan (-HS) forbindelser, når det bliver knust og fordi der stedvis i saltet, men ikke som indeslutninger i kvartskrystallerne, findes en del pyritteringer, der derfor er senere end kvartsen.  $CO_2$  er ikke påvist under fryseløbene, men  $CO_2$  kan være til stede i mindre mængde, fordi magnesit er almindeligt forekommende som euhedrale krystaller i kvartskrystallerne og i den vandopløselige rest.

## Veggerby kalizone K2 og dækstensaltet Na2r

### Post-Zechstein sedimentation

Den stærke indsynkning af bassinet i Zechstein fortsatte igennem trias. Mere end 5000 m triassedimenter blev akkumuleret i den centrale del af bassinet syd og sydøst for Morsdomen (figur 1). I tabel 7 er anført de vigtigste bjergartstyper fra øvre perm (Zechstein) til nedre kridt, deres mægtigheder og akkumulerede mægtigheder over øvre perm samt de tilsvarende tryk. De angivne temperaturer i toppen af øvre perm efter de anførte epoker baserer sig på typiske modeltemperaturer, der er relateret til borehulstemperaturer anvendt til geotermal reservoirmodellering. Den vigtigste bjergartstype er lersten, der virker som varmeskjold med en termal konduktivitet på 1-2 W/Km i forhold til 5-7 W/Km for stensalt. Der vil derfor finde varmestuvning sted i stensaltet under lerlagene.

I type V indeslutningerne 77.1 og 21.1 (tabel 6) er der målt relativt høje temperaturer i dækstensaltet i nedre-mellem trias. Disse høje temperaturer afspejler en reminiscens af den nedre permiske vulkanisme, der er veldokumenteret i boringerne i Nordsøen. I boringen Slagelse-1 er fundet en vulkansk bombe i Zechstein dolomit.

Epoke	Sedimenter		Dæklag		Temperaturer top ø.p., °C
	Lithologi	Mægtighed	km	MPa	
ø.j.-n.k.	ler-,siltsten	} 1 km	6	140	155-240
n.j.	ler-,sandsten				
ø.tr.	lersten,salt	2 km	5	115	140-200
m.tr.	ler-,kalksten	1 km	3	70	100-140
n.tr.	ler-,sandsten	2 km	2	45	70- 90
ø.p.	evaporiter	1 km	0	/	/

Tabel 7. Sedimentationen centralt i bassinet syd for Morsdomen.

### Veggerby kalizone K2

Veggerby kalizone K2 i log-dybde 2691-2731 i Erslev-1 består af hårdtsalt med omtrentlige sammensætning halit (54%) - kieserit (34%) - sylvin (8%) med 1% anhydrit og 2% ler og silt samt boracitkonkretioner (figur 3, Core No. 28). Da kieserit ikke er et primært evaporitmineral og da boracit optræder i forbindelse med  $MgCl_2$ -rige opløsninger som sekundært mineral af diagenetisk oprindelse, må det kieseritiske hårdtsalt K2 være et metamorfoseprodukt af det oprindeligt sedimenterede kali-rige salt. Kieserit dannes ud fra primærsaltene kainit, epsomit eller hexahydrat (sakiit) efter opvarmning til 70-80 °C.

Der er opstillet mange modeller for omdannelsen af det oprindelige salt til den nuværende kalizone K2. Men resultaterne af de udførte målinger peger eentydigt på følgende model:

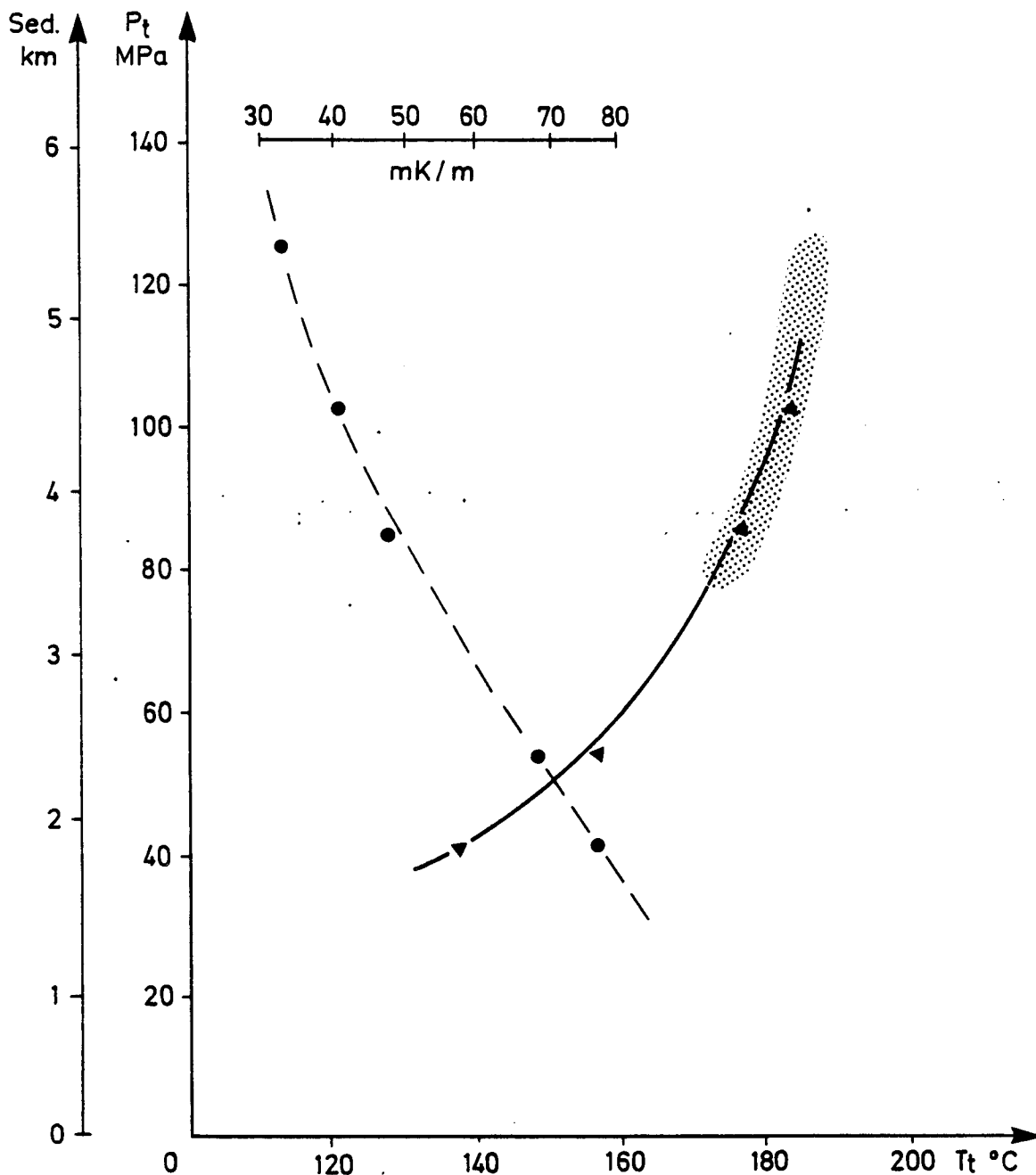
- Bjergarten kieserit-halit-carnallit omdannes til hårdtsaltet K2 gennem progressiv geotermal metamorfose i forbindelse med stigende litostatisk tryk. Carnallitkomponenten smelter inkongruent på temperaturer højere end 167.5 °C under dannelse af reaktionssylvin og en metamorfoselud bestående af 42.9 wt%  $MgCl_2$  + 8.4 wt% KCl samt en ringe mængde NaCl opløst fra sidestenen.

### Mineralisation af dækstensaltet Na2r

Efter den progressive geotermale smeltning af den primære carnallit bevægede metamorfoseluden sig væk fra kontakt med reaktionssylvinen og ud i det overliggende dækstensalt. Dette salt var i viskos bevægelse i slutningen af nedre trias. Dækstensaltet er mere kompetent end det underliggende salt på grund af det større indhold af konsolideret ler og silt (figur 3, Core No. 30). Samtidig med at dækstensaltet blev løftet op i højere niveauer i Morsdomen, faldt temperaturen og carnallit blev udfældet fra metamorfoseluden. Den resterende  $MgCl_2$  opløsning fortsatte sin vandring og

mindre mængder genfindes som bischofit og  $\text{MgCl}_2$ -tetrahydrat i gruppe D indeslutningerne.

I diagrammet figur 14 er plottet (udfyldte trekante, fuld kurve) de målte indfangningstemperaturer (=kvartskrystallernes dannelsesstemperatur) og beregnede tryk for type V inde-



Figur 14. Udfyldte trekante: målte temperaturer og beregnede tryk for dannelsen af kvartskrystaller med type V indeslutninger. Det prikkede område: skønnede temperaturer og tryk for gruppe B, C og D indeslutninger. Udfyldte cirkler: beregnede palæogeotermale gradienter.

slutningerne (tabel 6). Prik-signatur området angiver skønnede indfangningstemperaturer og -tryk for gruppe B, C og D indeslutningerne. Indfangningstrykkene er omsat til km sedimentmægtighed, som efter tabel 7 angiver den geologiske tid gældende for bassinet syd og sydøst for Morsdomen. De palæogeotermale gradienter (udfyldte cirkler, stiplede kurve) til top Zechstein 2 er beregnet ud fra indfangningstemperaturerne og sedimentmægtighederne.

---

**KONKLUSIONER**

---

På grundlag af de gennemløbne parageneser i Veggerby kalizone K2 og dækstensaltet Na<sub>2</sub>r sammenholdt med de udførte mikrotermometriske målinger og beregninger opstilles følgende model for de geologiske hændelser, der førte frem til den recente geologiske situation i Erslev-1:

- I slutningen af Zechstein 2 blev dækstensaltet Na<sub>2</sub>r sedimenteret i de dybere dele af bassinet syd for den senere Morsdome.
- Saltet begyndte viskos flydning opad som følge af differentialtrykket i retning af den senere Morsdome i slutningen af nedre trias, da det litostatiske tryk oversteg 40 MPa.
- Det oprindeligt sedimenterede K-Mg salt med kainit/epsomit/sakiit-carnallit-halit blev i intervallet 70-80 °C omdannet til kieserit-carnallit-halit-sylvin, der gennem progressiv geotermal metamorfose i form af inkongruent smeltning af carnallitkomponenten omdannes til det recente hårdtsalt Veggerby K2 med kieserit-sylvin-halit. Metamorfosen fandt sted i øvre trias under tryk af ca. 70 MPa og temperaturen ca. 170 °C.
- Den dannede metamorfoselud blev presset ud af kalizonen og blandt andet ind i dækstensaltet, hvor noget af luden blev indfanget som væskeindeslutninger i krystalliserende kvarts i perioden trias-nedre kridt. Trykket var 75-125 MPa og temperaturen 170-185 °C.
- Som følge af stigende tryk og temperatur i saltet begynder dette viskos flydning efter aflejring af ca. 2 km trias sediment. Det differentielle stress som følge af

bassinets bundrelief bevirkede, at saltet bevægede sig op mod den senere Morsdome (diapir) fra bassinets dybere dele syd og sydøst for denne.

- Saltet kom antagelig ind i diapiren i løbet af jura. I løbet af den diapiriske gennembrudsfase i øvre jura-nedre kridt blev dækstensaltet og overliggende Zechsteinformationer antagelig forbiløbet af det mere mobile Zechstein 1 og 2 grå salt med mange overskydninger og forkastninger med revers lagstilling i området ved Erslev-1 til følge.





---

A P P E N D I X    I

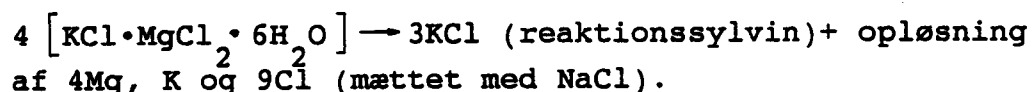
---

---

**Na-K-Mg-Cl-H<sub>2</sub>O SYSTEMET**


---

Mikrotermometriske undersøgelser af dette naturlige kemiske system er ikke tidligere rapporteret i faglitteraturen. Systemet er resultatet af en progressiv geotermal metamorfose af mineralet carnallit:



I opløsningen findes foruden calcium og sulfat andre stoffer som f.eks. jern, strontium, bor, brom som spor. Men koncentrationerne er normalt så små, at disse kun har en ubetydelig indflydelse på systemet.

Nedenstående vil de i indeslutningerne observerede faste fasers kemiske karakteristika, identifikationsmuligheder og reaktion under forsøgene blive beskrevet.

### Dattermineraller og indfangede mineralkorn

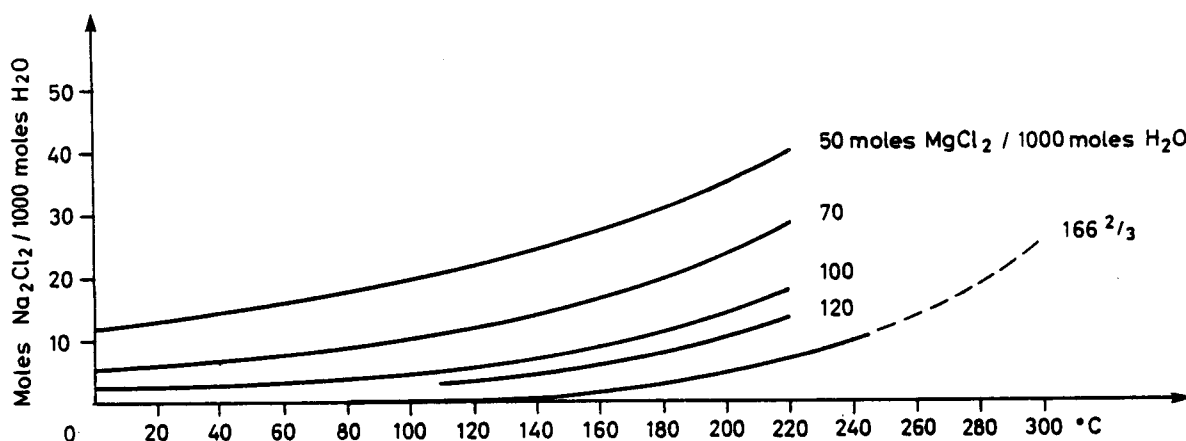
#### Simple salte

##### Halit

NaCl er kubisk med brydningsindeks  $n = 1.5443$ , meget tæt på  $n_0$  for kvarts: 1.5442. Opløselighedstemperaturkoefficient TCS = 0.015.

Som følge af udsaltnings-effekten falder opløseligheden af NaCl med stigende koncentration af  $\text{MgCl}_2$  i opløsningen. Opløseligheden stiger med stigende temperatur. På figur 1 repræsenterer 166  $\frac{2}{3}$  mol  $\text{MgCl}_2$ /1000 mol  $\text{H}_2\text{O}$   $\text{MgCl}_2$ -koncentrationen i restopløsningen efter geotermal metamorfose

af carnallit. Denne polyterm er extrapoleret til  $300^{\circ}\text{C}$ , som er den omtrentlige opløsningstemperatur for indfangede halitkorn i indeslutningerne. Under afkølingen fra total opløsning af halit i opløsningen med høj  $\text{MgCl}_2$ -koncentration udfældes  $\text{NaCl}$  først efter meget stærk overmætning/underafkøling.



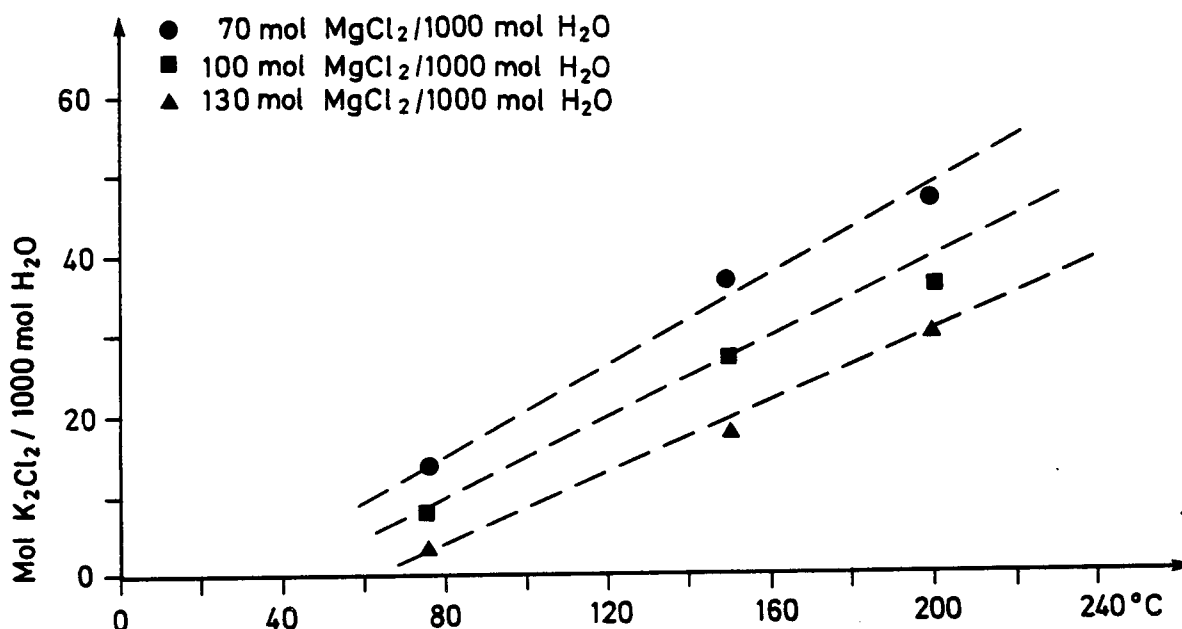
Figur 1.  $\text{NaCl}$  polytermer i opløsninger med fast  $\text{MgCl}_2$ -koncentration.

I indeslutningerne gendannes halit karakteristisk i et netformet mønster, der hurtigt rekrystalliserer til et eller et par afrundede tynde korn, sjældent til terning eller oktaeder. Opløsningen er underafkølet ca.  $150^{\circ}\text{C}$  fra ca.  $300^{\circ}\text{C}$ . Identifikation af halit: n; optisk isotrop; TCS; udfældingsbetingelser.

#### Sylvin

$\text{KCl}$  er kubisk med  $n = 1.490$ , tæt på  $n$  for carnallit: 1.494. TCS = 0.16, ca. 10 gange større end TCS for halit.

I rent vand er  $\text{KCl}$ -opløseligheden lineært afhængig af temperaturen. Dette synes også i nogen grad at være tilfældet i  $\text{MgCl}_2$ -opløsninger. Opløseligheden falder med stigende koncentration af  $\text{MgCl}_2$  (figur 2). Opløseligheden af  $\text{KCl}$  i  $\text{MgCl}_2$ -opløsning er væsentligt større end opløseligheden af  $\text{NaCl}$  under samme betingelser, som vist på figur 1 og 2.



Figur 2. KCl polytermer i opløsninger med fast MgCl<sub>2</sub>-koncentration.

I indeslutninger fra gruppe B og C dannes sylvin som reaktionssylvin efter inkongruent smeltning af carnallit. I en del type I og II indeslutninger optræder sylvin som dattermineral ved stuetemperatur. Efter total opløsning af reaktionssylvin (og indfanget halitkorn) gendannes sylvinen som flere små afrundede korn ("perler") sammen med halit men kun under afkølet 20-40°C. Identifikation af sylvin: n; optisk isotrop; TCS; udfældningsbetingelser.

#### Magnesiumkloridhydrater, MgCl<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O

I tabel 1 er anført temperaturstabilitetsområderne i MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O systemet. Stigende temperaturer forårsager en progressiv dehydrering af hydrerede faste faser.

#### Dodecahydrat

MgCl<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O er monoklin.  $n_x = 1.423$ ,  $n_y = 1.427$ ,  $n_z = 1.432$ , der alle er lavere end  $n_x$  for carnallit. TCS = 2.2.

$\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	van't Hoff und Meyerhoffer 1898	Strakhov 1962
$\text{MgCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-33.6 - -16.4	-33.6- -16.4
$\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ( $\beta$ )	-17.4 - -9.6	-40.0- -15.0
$\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ( $\alpha$ )	-16.4 - -3.4	-15.0- -3.4
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , metastable	/	-15.0- -5.0
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-3.4 - 116.67	$\pm 0$ - 116.0
$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	116.67- 181	116.0- 181.5
$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	>181 - (182)	181.5- 300.0

Tabel 1. Stabilitetsområder for  $\text{MgCl}_2$ -hydrater, °C.  
Fra DGU Ser. A Nr. 19. 1987. Table 2, side 18.

Dodecahydrat er kun påvist i gruppe A indeslutningen x-67.1 i forbindelse med carnallit efter stærk nedkøling.

#### Octahydrat

$\text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  er dimorf (tabel 1). Kan danne en instabil fase mellem  $-17.4^\circ\text{C}$  og  $-9.6^\circ\text{C}$ .

Octahydrat er kun påvist i gruppe A indeslutningen x-67.1 som dehydreringsprodukt efter dodecahydrat.

#### Bischofit, hexahydrat

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  er monoklin, pseudohexagonal.  $n_x = 1.495$ ,  $n_y = 1.507$ ,  $n_z = 1.528$ , der alle er højere end indices for carnallit og sylvin. TCS = 0.2.

Ved atmosfæretryk bliver bischofits inkongruente smeltepunkt  $116.7^\circ\text{C}$  sænket  $1^\circ\text{C}$  pr.  $1.5 \text{ mol } \text{K}_2\text{Cl}_2 / 1000 \text{ mol } \text{H}_2\text{O}$  i ligevægtsopløsningen. Bischofit smelter inkongruent til en mættet opløsning af tetrahydrat med ca. 1 wt% fast tetrahydrat.

Bischofits smeltetemperatur er trykafhængig med en stigning på  $1^\circ\text{C}$  for en trykstigning på ca. 10 MPa. Smeltekurven er praktisk taget lineær op til ca. 500 MPa.

Ved afkøling i et lukket system efter total smeltning af bischofit er damptrykket over  $117^{\circ}\text{C}$  lig med damptrykket for en mættet tetrahydratopløsning. Under  $117^{\circ}\text{C}$  er damptrykket i begyndelsen lig med damptrykket af en overmættet tetrahydratopløsning. Men på  $102^{\circ}\text{C}$  udfældes overskudstetrahydraten pludseligt, hvilket medfører at den overmættede ligevægt ændres til normal mætning med damptryk svarende til opløsning mættet med bischofit, der udfældes spontant på  $98.5^{\circ}\text{C}$ . Imellem  $117^{\circ}\text{C}$  og  $98.5^{\circ}\text{C}$  er systemet ustabil og damptrykket er højere end det stabile bischofits damptryk på  $98.5^{\circ}\text{C}$ , der i løbet af nogle dage stiger fra 93.8 til 167.0 mm Hg. Under opvarmning af bischofit opnår damptrykket maksimum på  $110^{\circ}\text{C}$ , hvilket resulterer i en hurtigt stigende opløselighed svarende til den relativt høje TCS værdi.

Bischofit blev ikke observeret i nogen af de undersøgte indeslutninger før første varmeløb. Men efter total smeltning af carnallit i gruppe B og C indeslutninger og efter smeltning af tetrahydrat i gruppe D indeslutninger blev sekundær bischofit observeret i næsten alle indeslutninger. Bischofit'en udfældes spontant men ufuldstændigt som diffuse skyer eller belægninger, altid på temperaturer under  $100^{\circ}\text{C}$ . Krystallisationen fortsætter adskillige grader under udfældningstemperaturen. Denne reaktion kan skyldes forbrug af varme i modsætning til halit, sylvin og carnallit, der afgiver varme under krystallisationen. Det undersøgte bischofits reaktioner svarer til de ovenfor nævnte generelle reaktioner, også hvad angår indflydelsen af KCl-koncentrationer og tryk. Identifikation af bischofit: n ; stabilitetsgrænser; opløsnings-/smelte- og udfældningsreaktioner.

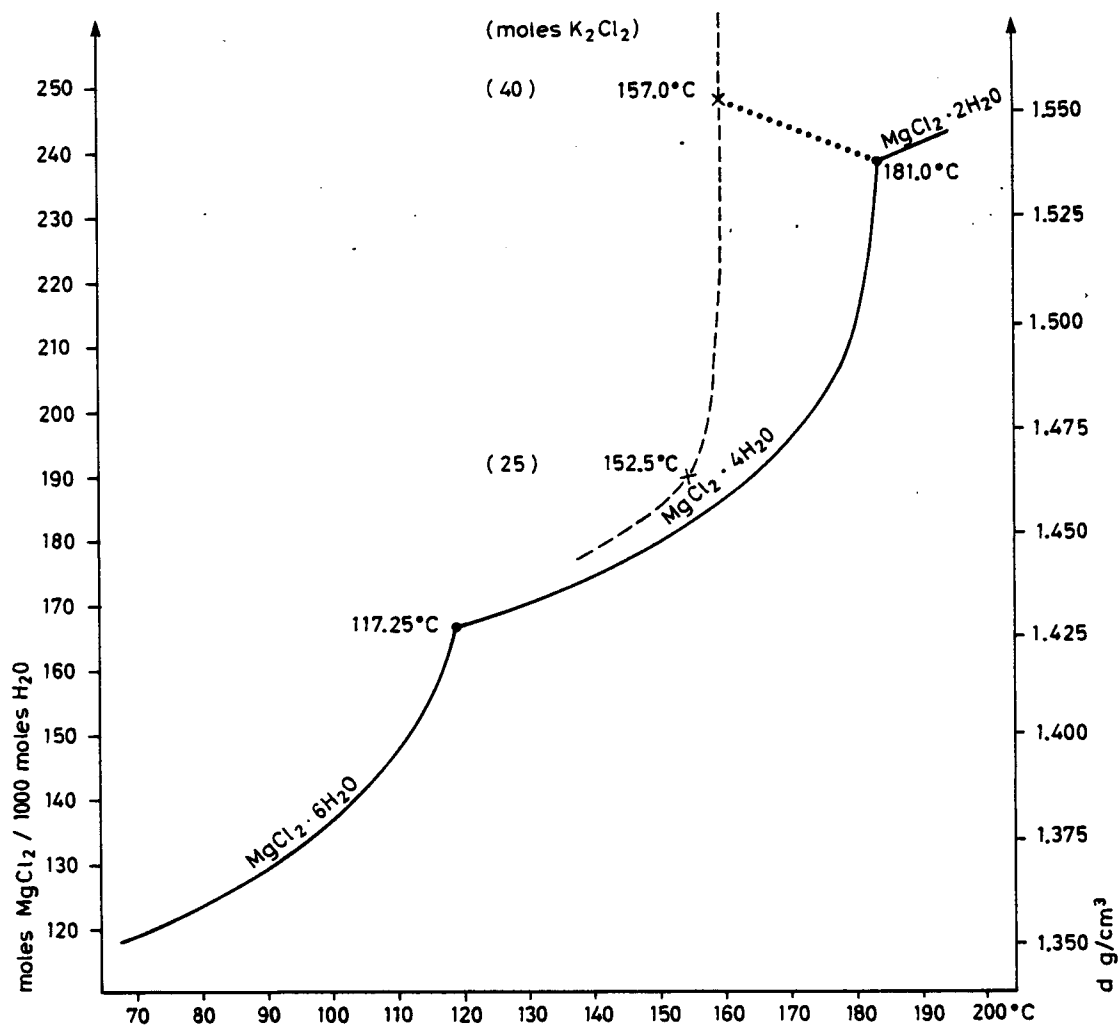
#### Tetrahydrat

$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Krystalsystem og brydningsindices er ukendte. Overgangstemperaturen tetrahydrat-dihydrat er angivet til  $181.0^{\circ}\text{C}$  i en ligevægtsopløsning med koncentrationen 237.5 mol  $\text{MgCl}_2$  pr. 1000 mol  $\text{H}_2\text{O}$ . På figur 3 er vist  $\text{MgCl}_2$ -polytermen for ligevægtsopløsningen i  $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  systemet. I et system, der indeholder KCl, ændres polytermen markant over  $152.5^{\circ}\text{C}$ , den stiplede kurve på figur 3. Dette skyldes, at KCl i opløsningen sænker overgangstemperaturen

181<sup>o</sup> C med 1<sup>o</sup> C pr. 1.5 mol K<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/1000 mol H<sub>2</sub>O. Overgangstemperatures eventuelle trykafhængighed er ikke omtalt i litteraturen.

Hvis restsmelten fra inkongruent smeltning af carnallit i et naturligt saltlegeme presses væk fra kontakt med reaktions-sylvinen, vil restsmelten (MgCl<sub>2</sub> + 0.25 KCl + 6H<sub>2</sub>O) først udfælde carnallit under afkølingen. Når temperaturen når ned på ca. 130<sup>o</sup> C, dannes tetrahydrat, som ændres til bischoffit under 117<sup>o</sup> C.

De undersøgte gruppe C indeslutninger følger meget nøje nævnte reaktioner i forbindelse med inkongruent smeltning af carnallit.



Figur 3. Koncentration og densitet vs. temperatur for ligevægtsopløsningen i MgCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O systemet. Stiplet kurve angiver KCl's indflydelse på MgCl<sub>2</sub>-polytermen.

Undersøgelserne af gruppe D indeslutningerne indicerer en trykafhængig smeltetemperatur for tetrahydrat. Men da smeltetemperaturen også er afhængig af den ikke-bestemte KCl koncentration i opløsningen, kan trykafhængigheden ikke bestemmes nærmere. Identifikation af tetrahydrat: rekrystallisationstemperaturer i forbindelse med carnallit; dannelsen af bischofit under  $117^{\circ}\text{C}$ .

#### Dihydrat

$\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  er ikke observeret med sikkerhed.

#### Dobbeltsalte

##### Carnallit

$\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  er ortorombisk, pseudotrigonal.  $n_x = 1.466$ ,  $n_y = 1.475$ ,  $n_z = 1.494$ . Under atmosfæretryk er øvre stabilitetsgrænse  $167.5^{\circ}\text{C}$  og nedre  $-21^{\circ}\text{C}$ . Carnallit smelter inkongruent i et lukket system som anført i indledningen. Saliniteten af den dannede restopløsning er  $43 \text{ wt}\% \text{MgCl}_2 + 8 \text{ wt}\% \text{KCl} = 51 \text{ wt}\%$  (+ ca.  $1 \text{ wt}\% \text{NaCl}$  i naturen).

Sylvins opløselighed ( $347 \text{ g/l}$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ ) er mindre end carnallits ( $645 \text{ g/l}$ ,  $20^{\circ}\text{C}$ ). Efter total smeltning af carnallit og opløsning af reaktionssylvinen udfældes først sylvin og dernæst carnallit under afkølingen. Hvis bischofit (fast fase) er til stede sammen med carnallit i det ternære system  $\text{KCl-MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ , er carnallit praktisk taget uopløselig.

På grundlag af målingerne på type II indeslutninger er følgende formel for carnallits trykafhængige smeltetemperatur udledt:

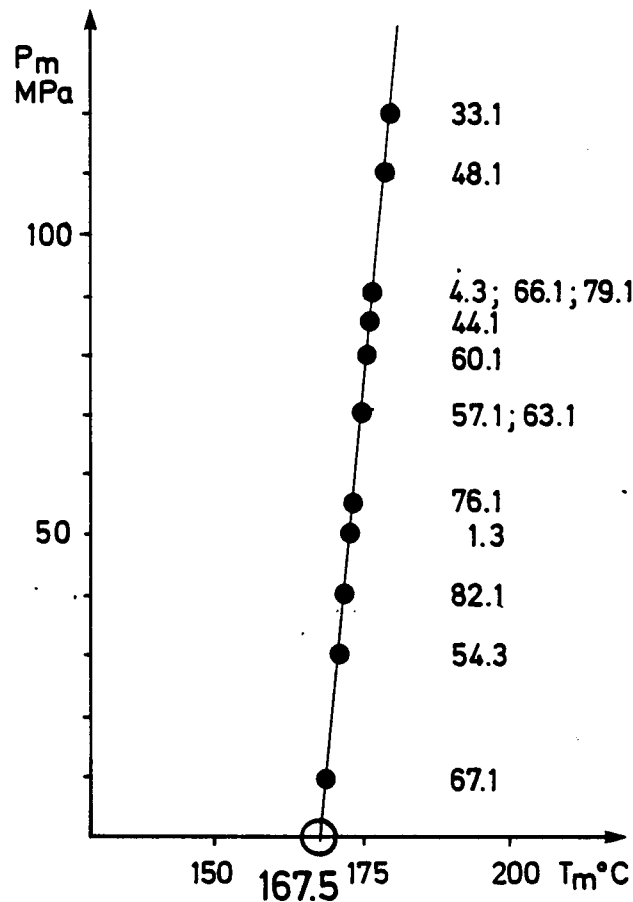
$$T_{\text{m}}^{\text{car}} \text{ }^{\circ}\text{C} = 167.5^{\circ}\text{C} + 0.1(P_{\text{m}}^{\text{car}} - 0.1) \text{ }^{\circ}\text{C}$$

hvor trykket  $P_{\text{m}}^{\text{car}}$  måles i MPa (figur 4). Formlen er bekræftet ved autoklaveundersøgelserne på dissemineret carnallit i stensalt.

I gruppe B og C indeslutningerne smelter carnallitkomponen-



ten inkongruent under dannelse af reaktionssylvin og restsmelte. Smeltetemperaturen er trykafhængig som anført på figur 4. Smeltetemperaturen er minimumsdannelsestemperatur for den pågældende kvartskrystal.



Figur 4. Carnallits trykafhængige smeltekurve med plottede målinger, gruppe B + C.

#### Almerait

Mineralet almerait,  $\text{KCl} \cdot \text{NaCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , der kemisk er tæt knyttet til carnallit, er sandsynligvis observeret i gruppe A indeslutningen x-67.1 og gruppe C indeslutningen x-82.1.

#### Den kemiske forbindelse E

Før første varmeløb findes i de fleste gruppe C og D inde-

slutninger en fast fase, der praktisk taget udfylder hele indeslutningen med et ekstremt stort solid:liquid forhold. Den tilstedeværende væske røbes af en meget lille sammen-trækningsboble. Fasen er benævnt "E" efter boringen Erslev-1.

Under første varmeløb smelter E i temperaturintervallet 180-195<sup>o</sup> C. Under den efterfølgende afkølingsperiode gendannes E i mange indeslutninger kun delvis. Men efter andet og efterfølgende varmeløb gendannes E kun i gruppe C indeslutningen x-82.1, almerait?

Efter smeltning af E i første varmeløb udfældes under afkølingsperioden de faste faser, der karakteriserer gruppen samt halit. I enkelte tilfælde udfældes sylvin + halit i direkte forlængelse af E's smeltning. Den kvalitative kemiske sammensætning af E er med aftagende mængde bestemt således:

- Gruppe C: carnallit, tetrahydrat, halit, bischofit
- Gruppe D: tetrahydrat, halit, sylvin, bischofit.

E's kvantitative sammensætning er forskellig fra indeslutning til indeslutning. Volumenberegningerne af de faste faser efter smeltning af E er behæftet med stor usikkerhed, bl.a. på grund af indeslutningsformens negative linseeffekt.

Da fasetransformationer aldrig kan finde sted fra en stabil fase til en metastabil fase, må E i samtlige indeslutninger, der er kemisk lukkede systemer, være en stabil fase, der er stabiliseret gennem årmillioner ved diffusion af moleculer og ioner mellem faste faser og opløsning.

---

A P P E N D I X    I I

---

LITTERATURLISTE

Referencer benyttet i publikationerne nævnt i  
INDLEDNING



- d'Ans, J., 1933: Die Lösungsgleichgewichte der Systeme der Salze ozeanischer Salzablagerungen. Ackerbau Verlag, Berlin: 254 pp.
- d'Ans, J., 1961: "Über die Entwässerung der Magnesiumchloridhydrate und des Carnallites. Kali u. Steinsalz. 3.4: 126-129.
- d'Ans, J., and Sypiena, G., 1942: Löslichkeiten im System  $KCl-MgCl_2 \cdot 2H_2O$  und  $NaCl-MgCl_2 \cdot 2H_2O$  bei Temperaturen bis etwa 200 C. Kalivervandte Salze und Erdöl. 36: 89-95.
- d'Ans, J., and Kühn, R., 1960: Bemerkungen zu Bildungen Ozeanischer Salzlagerstätten. Kali u. Steinsalz. Band 3, Heft 3: 71-84.
- Arbey, F., 1980: Les formes de la silice et l'identification des évaporites dans les formations silicifiées. Bull. Centre Rech. Explor.-Prod. Elf-Aquitaine, 4: 309-365.
- Baar, A., 1952: Entstehung und Gesetzmässigkeiten der Fazieswechsel im Kalilager am Südharz (II). Bergakademie. Vol. 4. 138-150.
- Baar, A., 1958: "Über Gebirgsverformungen durch bergmännischen Abbau von Kaliflözen bzw. durch chemische Umbildungen von Kaliflözen in geologischer Vergangenheit. Freib. Forsch.-H., A 123: 137-159.
- Baar, A., 1960: "Über die fazielle Entwicklung der Kalilagerstätte des Stassfurtflözes N.Jb. Geol. Palaont. Abh. 111.1: 111-135.
- Baar, C.A., 1977: Applied salt-rock mechanics 1; the in-situ behavior of salt rocks. Elsevier Sci. Pub.Co. Amsterdam. 283 pp.
- Bachmann, K., 1985: Mineralogische und geochemische Untersuchungen an Bohrkernen des Stassfurt-Steinsalzes im Salzstock Asse. Kali u. Steinsalz. 9.4: 132-138.

- Bachu, S., 1985: Influence of lithology and fluid flow on the temperature distribution in a sedimentary basin: A case study from the Cold Lake Area, Alberta, Canada. *Tectonophysics*. 120: 257-284.
- Bain, G.W., 1936: Mechanics of Metasomatism. *Econ.Geol.* 31: 505-526.
- Bergman, A.G. and Luzhnaya, K.P., 1951: The physicochemical basis for the study and use of chloride-sulfate salt deposits. *Zzd. Akad. Nauk. SSSR, Moscow* (in Russian).
- Bodenlos, A.J., 1970: Cap-rock development and salt-stock movement. In: D.H. Kupfer (Editor), *Geology and Technology of Gulf Coast Salt*. *Sch. Geosci., LSU*: 73-86 c.
- Bodnar, R.S. and Bethke, P.M., 1984: Systematics of stretching of fluid inclusions I: Fluorite and Sphalerite at 1 atmosphere confining pressure. *Econ. Geol.* 79: 141-161.
- Borchert, H., 1940: Die Salzlagerstätten des deutschen Zechsteins, ein Beitrag zur Entstehung ozeaner Salzablagerungen. *Arch. f. Lagerstättenforsch.*, H.67. Berlin.
- Borchert, H., 1958: Grundzüge der Entstehung und Metamorphose ozeaner Salzlagerstätten. *Freib. Forsch.-H., A* 123: 11-40.
- Borchert, H., 1972: Secondary replacement processes in salt and potash deposits of oceanic origin. *Unesco, 1972. Geology of saline deposits. Proc. Hannover Symp. 1968. (Earth Sciences 7)*: 61-68.
- Borchert, H. and Muir, R., 1964: *Salt Deposits*. D. Van Nostrand Company, Ltd. London: pp. 338.
- Borisenko, A.S., 1978: Study of the salt composition of solutions of gas-liquid inclusions in minerals by the cryometric method. *The Allerton Press Journal Program*: 11-19.

- Borowitzka, L.S., 1981: The microflora. Adaptions to life in extremely saline lakes. *Hydrobiologia* 81: 33-46.
- Braitsch, O., 1962: Entstehung und Stoffbestand der Salzlagerstätten. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg: 232 pp.
- Braitsch, O., 1971: Salt deposits. Their origin and composition. Springer-Verlag. Berlin-Heidelberg-New York: 297 pp.
- Braitsch, O. und Herrmann, A.G., 1964: Zur Geochemie des Broms in salinaren Sedimenten. Teil II: Die Bildungstemperaturen primärer Sylvinit- und Carnallit-Gesteine. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 28: 1081-1109.
- Buckley, H.E., 1934: On the Mosaic Structure in Crystals. *Zeitschr. Kristallographie*, 89: 221-241.
- Buerger, M.J., 1932: The significance of "Block Structure" in crystals. *Am. Min.*, 17: 177-191.
- Campbell, A.N., Downes, K.W., and Samis, C.S., 1934: The system  $\text{MgCl}_2\text{-KCl-MgSO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  at  $100^\circ$ . *J. Am. Chem. Soc.*, 56.12: 2507-2512.
- Crawford, M.L., 1981: Phase equilibria in aqueous fluid inclusions. In: L.S. Hollister and M.L. Crawford (Editors), *Short Course in Fluid Inclusions, Vol. 6: Applications to Petrology*. Mineral. Assoc. Can., Calgary, Alta.: pp. 75-99.
- Demangeon, P., 1966: A propos des quartz authigènes des terrains salifères. *Bull. Soc. Franc. Miner. Crist.*, 89: 484-487.
- Dickinson, G., 1953: Geological aspects of abnormal reservoir pressures in Gulf Coast Louisiana. *Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geol.* 37.2: 410-32.

- Dietzel, H., 1959: Die Dichten im System  $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  zwischen  $20^\circ$  und  $160^\circ$  C. Freib.Forsch.-H., A132: 21-32.
- Dietzel, H. und Serowy, F., 1959: Die Lösungsgleichgewichte des Systems  $\text{MgCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  zwischen  $20^\circ$  und  $200^\circ$  C. Freib.Forsch.-H., A132: 1-19.
- Duffell, S., 1937: Diffusion and its relation to Ore Deposition. Econ. Geol., 32.4: 494-510.
- Duffy, S.R., Smith, N.O., and Nagy, B, 1961: Solubility of natural gases in aqueous salt solutions - I. Liquidus surfaces in the system  $\text{CH}_4\text{-H}_2\text{O-NaCl-CaCl}_2$  at room temperatures and at pressures below 1000 psi. Geochim. et Cosmochim. Acta, 24: 23-31.
- Dürschner, H., 1957: Einige physikalische Überlegungen zum Problem der Halokinese. Appendix to: Über Halokinese und ihre Bedeutung für die strukturelle Entwicklung Norddeutschlands, by F. Trusheim (1957). Z. Dtsch. Geol. Ges., 109: 111-158.
- Eekelen, H.A. van, Hulsebos, T., and Urai, J.L., 1981: Creep of Bischofite. First Conference on the Mechanical Behaviour of Salt: 389-405.
- Eugster, H.P. and Jones, B.F., 1979: Behavior of major solutes during closed-basin evolution. Am. J. Sci., 279: 609-663.
- Fabricius, J., 1984: Formation temperature and chemistry of brine inclusions in euhedral quartz crystals from Permian salt in the Danish Trough. Bull. Mineral., 107: 203-216.
- Fabricius, J., 1985: Studies of fluid inclusions in halite and euhedral quartz crystals from salt domes in the Norwegian-Danish basin. In: B.C. Schreiber and H.L. Harner (Editors), Sixth International Symposium on Salt, Toronto, 1983. The Salt Institute, Alexandria, Virginia, USA, 1: 247-255.



- Fabricius, J., 1987: Natural Na-K-Mg-Cl solutions and solid derivatives trapped in euhedral quartz from Danish Zechstein salt. In: E.E. Horn and H.-J. Behr (Guest-Editors), Current Research on Fluid Inclusions. Chem. Geol., 61: 95-112.
- Fabricius, J. and Rose-Hansen, J., 1987: Pressure-dependent melting of carnallite,  $\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , in a closed system. Bidrag til IX Symposium on Fluid Inclusions, Oporto.
- Faingersh, L.A., 1977: Particularities of gas accumulations in Paleozoic subsalt deposits of the Arctic syncline (in Russian). In: "Problems of Salt Accumulation" (L.A. Yanshiw and M.A. Zharkov, eds.), Izd. Nanka, Akad. Nank SSSR, Sib. Otd., Novosibirsk, vol. 2: 308-311.
- Findlay, X., 1907: Einführung in die Phasenlehre. Ambrosius Barth, Leipzig.
- Fyfe, W.S., Price, N.S., and Thompson, A.B., 1978: Fluids in the Earth's crust. Elsevier, Amsterdam, vol. 1: 383 pp.
- Geller, A., 1930: Das Schmelzen von Salzen bei hohen Drucken in seiner Bedeutung für den Vorgang der Salzmetamorphose. Fortschr. d. Min.: Bd. 14: 143-166.
- Giesel, W., 1968: Kohlensäureausbrüche im Kohlbergbau an der Werra - Grundlagen und Prognosemöglichkeiten. Kali u. Steinsalz, 5: 103-108.
- Giesel, W., 1972: Outbursts of carbon dioxide in potash mines - fundamentals and possibilities of forecast. Geology of saline deposits. UNESCO: 235-239.
- Goldsmith, L.H., 1969: Concentration of Potash Salts in Saline Basins. Am. Ass. Petr. Geol. Bull. 53.4: 790-797.
- Grimm, W.-D., 1962a: Idiomorphe Quarze als Leitminerale für saline Fazies. Erdöl und Kohle, 11: 880-887.

- Grimm, W.-D., 1962b: Ausfällung von Kieselsäure in salinar beeinflussten Sedimenten. Z. deutsch. geol. Ges., 114: 590-619.
- Grube, G. und Bräuning, W., 1938: "Über die Entwässerung von Magnesium-Chloridhexahydrat und Carnallit. Ztschr. Elektrochem., 44: 134-143.
- Haas, J.L., 1971: The Effect of Salinity on the Maximum Thermal Gradient of a Hydrothermal System at Hydrostatic Pressure. Econ. Geol., 66: 940-946.
- Haas, J.L., 1976: Physical Properties of the Coexisting Phases and Thermochemical Properties of the H<sub>2</sub>O Component in boiling NaCl Solutions. Geol. Surv. Bull. <sup>2</sup> 1421-A: 73 pp.
- Harder, H., 1965: Experimente zur "Ausfällung" der Kieselsäure. Geochim. Cosmochim. Acta, 29: 429-442.
- Harvie, C.E., Weare, J.H., Hardie, L.A., and Eugster, M.P., 1980: Evaporation of seawater: Calculated mineral sequences. Science, 208: 498-500.
- Harville, D.G. and Fritz, S.J., 1986: Modes of diagenesis responsible for observed succession of potash evaporites in the Salado Formation, Delaware Basin, New Mexico. Jour. Sed. Petr. 56, No. 5: 648-656.
- Haug, R., 1933: Ueber den tensiendimetrischen Abbau des Bischoffits. Adolf Remppis, Marbach a. Neckar: 53 pp.
- Hentschel, J., 1961: Die Faciesunterschiede im Flöz Stassfurt des Kalisalzbergwerkes Königshall-Hindenburg. Kali u. Steinsalz 3: 137-157.
- Herrmann, A.G., 1980: Geochemische und mineralogische Grundlagen für die Endlagerung radioaktiver Substanzen in Salzdiapiren Norddeutschlands. Fortschr. Miner., 58.2: 169-211.

- Hinze, E., Will, G., Jockwer, N. und Gies, H., 1985: Entwässerungsverhalten von hydratisierten Salzphasen als Funktion des Drucks. Fortschr. Minera., 63, Beiheft 1: p. 98.
- Hodenberg, R.v., Fischbeck, R., Kühn, R., 1987: Beitrag zur Kenntnis der Salzminerale, Salzgesteine und Salzlagerstätten, insbesondere im deutschen Zechstein. Aufschluss, 38: 77-92.
- van't Hoff, J.H. and Meyerhoffer, W., 1897: Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozean. Salzablagerungen III. Sitzungsber. Preuss. Akad. Wiss., Berlin: 487-507.
- van't Hoff, J.H. und Meyerhoffer, W., 1898: Z. phys. Chemie, 27: 81.
- van't Hoff, J.H.. und Meyerhoffer, W., 1899: "Über Anwendung der Gleichgewichtslehre auf die Bildung ozeanischer Salzablagerungen mit besonderer Berücksichtigung des Stassfurter Salzlagere. Z. phys. Chemie, 30: 64-88.
- Holser, W.T., 1947: Metasomatic processes. Econ. Geol., 42: 384-395.
- Holser, W.T., 1979: Mineralogy of Evaporites. In: R.G. Burns (Editor), Marine Minerals, Mineral. Soc. Am. Short Course Notes Vol. 6: 211-294.
- Hower, J., Eslinger, E.V., Hower, M.E., and Perry, E.A., 1976: Mechanism of burial metamorphism of argillaceous sediment: 1. Mineralogical and chemical evidence. Geol. Soc. Am. Bull., 87: 725-737.
- Jackson, M.P.A. and Talbot, C.J., 1986: External shapes, strain rates, and dynamics of salt structures. Geol. Soc. Am. Bull. 97: 305-323.

- Jacobsen, F.L., 1984: Lithostratigraphy of the Zechstein salts in the Norwegian-Danish basin. DGU series C No. 1, 2: 7-70.
- Jacobsen, F.L. and Christensen, O.W., 1980: Erslev No. 1. Well Completion Report. DGU Well File No. 37.882: 145 pp.
- Jockwer, N., 1980: Die termische Kristallwasser-freisetzung des Carnallits in Abhängigkeit von der absoluten Luftfeuchtigkeit. Kali u. Steinsalz. 8. 2: 55-58.
- Jänecke, E., 1915: Die Entstehung der deutschen Kalisalz-lager. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig: 109 pp.
- Jänecke, E., 1949: Über das inkongruente Schmelzen von Salzhydraten bis zum Auftreten von Eis VI, insbesondere von  $\text{NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Z. Elektrochem. angew. phys. Chem., 53.4: 250-254.
- Kern, H. und Franke, J.-H., 1980: The effect of temperature on the chemical and mechanical behaviour of carnallite-halite rocks. Trans. Tech. Publ. Penn. State Univ: 1-11.
- Kern, H. und Franke, J.-H., 1980: Thermische Stabilität von Carnallit unter Lagerstättenbedingungen. Glückauf- Forschungshefte, 6: 252-255.
- Kern, H. and Franke, J.-H., 1984: Thermorheological behaviour of dry and wet carnallite-halite-kieserite rocks: an experimental study. Proc. 2nd Conf. on The Mechanical Behaviour of Salt, Hannover: 1-13.
- Kern, H. und Franke, J.-H., 1986: Carnallit - thermisches und thermomechanisches Verhalten in Endlager-Salzstöcken. Z. dt. geol. Ges., 137: 1-27.

- Khaibullin, I.Kh. and Borisov, N.M., 1966: Experimental investigation of the thermal properties of aqueous and vapor solutions of sodium and potassium chlorides at phase equilibrium. *Teplofizika Vysokikh Temperatur*, 4.4: 518-523. Translated in *High Temperature*, 4: 489-494.
- Kinsman, D.J.J., Boardman, M., and Borcsik, H., 1974: An experimental determination of the solubility of oxygen in marine brines. In: A.H. Coogan (Editor), *Fourth Symposium on Salt*. Northern Ohio Geol. Soc. 1: 325-327.
- Klevtsov, P.V. and Lemlein, G.G., 1959: Pressure corrections for the homogenization temperatures of aqueous NaCl solutions. *Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R.*: 995-997
- Klockmann, 1978/1980: *Lehrbuch der Mineralogie*. P. Ramdohr und H. Strunz, eds. Ferdinand Enke, Stuttgart: 876 pp.
- Knipping, B. and Herrmann, A.G., 1985: Mineralreaktionen und Stofftransporte an einem Kontakt Basalt-Carnallit im Kalisalzhorizont Thüringen der Werra-Serie des Zechsteins. *Kali und Steinsalz*, 9.4: 111-124.
- Kokorsch, R., 1960: Zur Kenntnis von Genesis, Metamorphose und Faziesverhältnissen des Stassfurtlagers in Grubenfeld Hildesia-Mathildenhall, Diekholzen bei Hildesheim. *Beih. Geol. Jb.*, 41: 140 pp.
- Kucha, H. and Pawlikowski, M., 1986: Two-brine model of the genesis of strata-bound Zechstein deposits (Kupferschiefer-type), Poland. *Mineral. Deposita*, 21: 70-80.
- Kühn, R., 1950/51: Nachexkursion im Kaliwerk Hattorf, Philippsthal - als Beitrag zur Kenntnis der Petrographie des Werra-Kaligebietes. *Fortschr. d. Miner.*, 29/30: 101-114.
- Kühn, R., 1952: Reaktionen zwischen festen, insbesondere ozeanischen Salzen. *Heidelberger Beiträge zur Mineralogie und Petrographie*, 3: 147-168.

- Kühn, R., 1955: Mineralogische Fragen der in den Kalisalzlagern vorkommenden Salze. Kalium Symposium 1955. Internationales Kali-Institut, Bern: 51-105.
- Kühn, R., 1968: Geochemistry of the German Potash Deposits. Geol. Soc. Am. Special Paper, 88: 427-504.
- Larsen, O., 1971: Kalium/argon datering af prøver fra danske dybdeboringer. Dansk geol. Foren. Årsskrift for 1971: 91-94.
- Larson, L.T., Miller, J.D., Nadeau, J.E., and Roedder, E., 1973: Two sources of Error in Low Temperature Inclusion Homogenization Determination and Corrections on Published Temperatures for the East Tennessee and Laisvall Deposits. Econ.Geol., 68: 113-116.
- Leeder, O., Thomas, R. and Klemm, W., 1987: Einschlüsse in Mineralen. Dt. Verl. f. Grundstoffind. Leipzig: 180 p.
- Lee, W.B. and Egerton, A.C., 1923: Heterogeneous Equilibria between the chlorides of Calcium, Magnesium, Potassium, and their aqueous solutions. Part I. J. Chem. Soc.: 706-716.
- Lepeschkow, I.N., 1958: Untersuchungen der Schule N.S. Kurnakows zur physikalischen Chemie der natürlichen Salze und Salzsysteme. Freib. Forsch.-H., A 123: 105-118.
- Lightfoot, W.S. and Prutton, C.F., 1948: Equilibria in saturated solutions. III. The Quaternary System  $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-KCl-H}_2\text{O}$  at 35°. J. Am. Chem. Soc., 70: 4112-4115.
- Lorenz, J., et al., 1981: Geology, Mineralogy, and Some Geophysical and Geochemical Properties of Salt Deposits. In: Physical Properties Data for Rock Salt. Gevantman, L.H. ed. NBS Monograph 167: 286 pp.

- Luzhnaya, N.P. and Verescetina, I.P., 1946: Sodium, Calcium and Magnesium Chlorids in Aqueous Solutions of  $-57^{\circ}$  to  $+25^{\circ}$  (Polythermic Solubility). (in Russian). Journal of applied Chemistry, 19, No. 7: 723-733.
- Maar, U., 1958: Die Bildung des Stassfurt-Flözes unter Berücksichtigung geochemischer Untersuchungen. Freib. Forsch.-H., A.88: 85-96.
- Meyer, T.A., Prutton, C.F., and Lightfoot, W.J., 1949: Equilibria in saturated salt solutions. V. The quinary system  $\text{CaCl}_2\text{-MgCl}_2\text{-KCl-NaCl-H}_2\text{O}$  at  $35^{\circ}$ . J. Am. Chem. Soc., 71: 1236-1237.
- Michelsen, O., Saxov, S., Leth, J.A., Andersen, C., Balling, N., Breiner, N., Holm, L., Jensen, K., Kristiansen, J.I., Laier, T., Nygaard, E., Olsen, J.C., Poulsen K.D., Priisholm, S., Raade, T.B., Sørensen, T.R. and Wurtz, J., 1981: Kortlægning af potentielle geotermiske reservoirer i Danmark. DGU serie B nr. 5: 96 pp.
- Myagkov, V.F., 1961: Distribution of bromine in the sylvinites of the Upper Kama deposit. Geochemistry, 8: 772-776.
- Müller, P. und Heymel, W., 1956: Verfahren zur Bestimmung der Gaskonzentrationen des Südharz- und Werrakalibergbaus. Bergbautechnik, 6: 313-318.
- Nachsel, G., 1966: Quarz als Faziesindikator. Zeitschr. angew. Geol., 12: 322-326.
- Naumow, V.B., 1982: Possibilities of determination of pressure and density of mineral forming substances based on inclusions in minerals. (in Russian) N.P. Laverov ed. Nedra, Moscou: 85-94.

- Perthuisot, V., Guilhaumov, N. and Touray, J-C., 1978: Les inclusions fluides hypersalines et gazeuses des quartz et dolomites du Trias évaporitique Nordtunisien. Essai d'interprétation géodynamique. Bull. Soc. géol. France. 20, no. 2: 145-155.
- Peterson, J.A. and Hite, R.J., 1969: Pennsylvanian Evaporite-Carbonate Cycles and Their Relation to Petroleum Occurrence, South Rocky Mountains. Am. Ass. Petr. Geol. Bull., 53.4: 884-908.
- Pichavant, M., Ramboz, C., and Weisbrod, A., 1982: Fluid immiscibility in natural processes: Use and misuse of fluid inclusion data. I., Chem. Geol., 37: 1-27.
- Potter II, R.W., 1977: Pressure corrections for fluid-inclusion homogenization temperatures based on the volumetric properties of the system NaCl-H<sub>2</sub>O. Jour. Research U.S. Geol. Surv. 5. No. 5: 603-7.
- Potter, R.W. II and Clynne, M.A., 1978: Solubility of Highly Soluble Salts in Aqueous Media. - Part I, NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Solubilities to 100°C. Jour. Research U.S.G.S., 6, No. 6: 701-705.
- Potter, R.W. II and Haas, J.L. jr., 1978: Models for calculating density and vapor pressure of geothermal brines. Journal of Research, U.S.G.S., 6, No. 2 :247-57.
- Priisholm, S., Frandsen, N., Fine, St., Abatzis, I., Baling, N., Friis, H., Gosk, E., Holm, L., Kristiansen, J.I., Laier, T., Michelsen, O., Nielsen, A.I., and Nygaard, E., 1982: Geothermal reservoirs in Denmark. Geol.Surv. Denmark. 3 volumes.
- Priisholm, S. and Christensen, S., 1985: Assesment of geothermal resources and reserves in Denmark. DGU series C, No. 2: 54 pp.



- Prutton, C.F. and Savage, R.L., 1945: The solubility of carbon dioxide in calcium chloride-water solutions at 75, 100, 120<sup>o</sup> and high pressures. *Am. Chem. Soc. Jour.*, 67: 1550-1554.
- Ramboz, C., Pichavant, M., and Weisbrod, A., 1982: Fluid immiscibility in natural processes: Use and misuse of fluid inclusion data II. *Chem. Geol.* 37: 29-48.
- Rasmussen, L.B., 1974: Some geological results from the first five Danish exploration wells in the North Sea. *Geol. Surv. Denmark, III. ser. No. 42*: 42 pp.
- Raup, O.B., 1970: Brine mixing: an additional mechanism for formation of basin evaporites. *Am. Ass. Petr. Geologists Bull.* 54,12: 2246-2259.
- Richter-Bernburg, G., 1953: Stratigraphische Gliederung des deutschen Zechsteins. *Z. deutsch. geol. Ges.* 105: 843-854.
- Richter-Bernburg, G., 1955: Geologische Voraussetzungen für die Genese von Kalisalzlagernstätten. *Kalium-Symposium 1955*: 19 pp. (Separatdruck), Internationales Kali-Institut, Bern.
- Richter-Bernburg, G., 1960: Zeitmessung geologischer Vorgänge nach Warven-Korrelationen im Zechstein. *Geol. Rundschau*, Bd. 49/1: 132-148.
- Richter-Bernburg, G., 1962: Geologischer Bericht über Ergebnis der Bisherigen und Planung der weiteren Exploration auf Kalisalze in Nord-Jütland. *Kaliboringerne ved Suldrup 1959-1961. 1*: 175 pp.
- Richter-Bernburg, G., 1962: Geologische Stellungnahme zum Ergebnis der Bohrung Suldrup 4A und zur Frage weiterer Salzbohrungen. In: *Kaliboringerne ved Suldrup 1959-1961, Bind I, bilag 4. Egnsudviklingsraadets Boreudvalg.*

- Richter-Bernburg, G., 1970: Contribution to discussion. In: Geology and Technology of Gulf Coast Salt (Kupfer, D.H., ed.), A symposium 1967. School of Geoscience. Louisiana. USA.
- Richter-Bernburg, G., 1972: Saline deposits in Germany: a review and general introduction to the excursions. Unesco 1972, Geology of saline deposits. Proc. Hannover Symp., 1968 (Earth Sciences, 7.): 275-287.
- Richter-Bernburg, G., 1977: Sicher im Salz. Bild der Wissenschaft, 12: 81-100.
- Richter-Bernburg, G., 1981: Geological remarks about the North Jutland Salt Domes in respect on their suitability for radioactive waste disposal. 39 pp. Unpublished.
- Richter, A. und Klarr, K., 1984: Bischofit im Stassfurtflöz der Asse. Kali u. Steinsalz, 9: 94-101.
- Roedder, E., 1967: Metastable Superheated Ice in Liquid-Water Inclusions under High Negative Pressure. Science, 155, II: 1413-1417.
- Roedder, E., 1971: Metastability in fluid inclusions. Soc. Mining Geol. Japan, Spec. Issue, 3: 327-34.
- Roedder, E., 1972: Composition of fluid inclusions. Data of Geochemistry, Geol. Surv. Prof. Paper: 440-JJ.
- Roedder, E., 1979: Fluid Inclusions as Samples of Ore Fluids. In: Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits. John Wiley & Sons: 798 pp.
- Roedder, E., 1981a: Natural occurrence and significance of fluids indicating high pressure and temperature. Physics and Chemistry of the Earth, Vol. 13/14: 9-14.

- Roedder, E., 1981b: Origin of fluid inclusions and changes that occur after trapping. In: L.S. Hollister and M.L. Crawford (Editors), Short Course in Fluid Inclusions, Vol. 6: Applications to Petrology. Mineral. Assoc. Can., Calgary, Alta.,: pp. 101-137.
- Roedder, E. and Bodnar, R.J., 1980: Geologic pressure determinations from fluid inclusion studies. In: Annual Review of Earth and Planetary Sciences (ed. Donath, F.A. et al), vol. 8: 263-301.
- Roedder, E. and Skinner, B.J., 1968: Experimental evidence that Fluid Inclusions do not leak. Econ.Geol., vol. 63, No. 7: 715-730.
- Sasvari, K. and Jeffrey, G.A., 1966: The crystal structure of Magnesium Chloride Dodecahydrate,  $MgCl_2 \cdot 12H_2O$ . Acta Cryst., 20: 875-881.
- Schwerdtner, W.H., 1964: Genesis of Potash rocks in Middle Devonian Prairie Evaporite Formation of Saskatchewan. Am. Ass. Petr. Geol. Bull, 48.7: 1108-1115.
- Serowy, F. and Tittel, M., 1959: Zur Frage der thermischen Behandlung von Carnallit und Bischofit. Freib. Forsch.-H., A 128: 1-88.
- Siever, R., 1962: Silica solubility, 0-200°C, and the diagenesis siliceous sediments. J. Geol., 70 (3): 127-150.
- Skinner, B.J., 1953: Some considerations regarding liquid inclusions as geologic thermometers. Econ. Geol., vol. 48, No. 7: 541-550.
- Smith, F.G., 1954: Composition of vein-forming fluids from inclusion data. Econ. Geol., Vol. 49, No. 2: 205-210.
- Sonnenfeld, P., 1984: Brines and Evaporites. Academic Press, Inc.: 613 pp.

- Sonnenfeld, P., 1985: Evaporites as oil and gas source rocks. *J. Petr. Geol.*, 8.3: 253-271.
- Sterner, S.M. and Bodnar, R.J., 1984: Synthetic fluid inclusions in natural quartz I. Compositional types synthesized and applications to experimental geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48: 2659-2668.
- Stewart, F.H., 1956: Replacements involving early carnallite in the potassium-bearing evaporites of Yorkshire. *Mineralogical Magazine*, 31: 127-135.
- Stewart, D.B. and Potter, R.W., 1979: Application of Physical Chemistry of Fluids in Rock Salt at elevated Temperature and Pressure to Repositories for Radioactive Waste. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management*, Plenum Press, vol. 1: 297-311.
- Strakhov, N.M., 1962: Principles of Lithogenesis. Vol. 3. (in Russian). Translated 1970, Plenum Publishing Corporation, New York, Vol. 3, Chapter 2.
- Swanenberg, H.E.C., 1980: Fluid inclusions in high-grade metamorphic rocks from S.W. Norway. *Geologica Ultraiectina* No. 25. 147 pp.
- Takenouchi, S. and Kennedy, G.C., 1965: The solubility of Carbon Dioxide in NaCl solutions at high temperatures and pressures. *Am. Jour.Sci.*, 263: 445-454.
- Talbot, C.S., Tully, C.P., and Woods, P.J.E., 1982: The structural geology of Boulby (Potash) mine, Cleveland, United Kingdom. *Tectonophysics*, 85: 167-204.
- Titov, A.V., 1939: Effect of temperature on the composition of complexes obtained by the interaction of chloride solutions. (in Russian). *Tr. Ivanov. Khim. - Technol. Inst.*, 2: 12-24.

- Titov, A.V., 1949: Complex compounds formed by magnesium chloride in aqueous solutions. Zh. Obshch. Khim., 19.3: 458-461 (in Russian).
- Tollert, H., 1950a: Über den Nachweis von Molekülen höherer Ordnung in Mischungen verdünnter wässriger Elektrolyt-Lösungen und über einen neuen Trenneffekt. Z. Phys. Chem., 195: 237-243.
- Tollert, H., 1950b: Über die Verteilung der Temperatur, der Konzentration und der Strömungsgeschwindigkeit in dynamisch-polythermen Systemen. Z. Phys. Chem., 195: 281-294.
- Tollert, H., 1956: Die kinetische und stationäre Bestimmung von Lösungsgleichgewichten leichtlöslicher Salze und deren thermodynamische Grundlagen zur Deutung des metastabilen Sättigungszustandes mit Hilfe der Hydratationsenthalpien. Zeitschrift für Physikalische Chemie, Neue Folge, 6: 242-260.
- Tuttle, O.F., 1949: Structural petrology of planes of liquid inclusions. Jour. Geol., 57.4: 331-356.
- Urai, J.C., 1983: Water assisted dynamic recrystallization and weakening in polycrystalline Bischofite. Tectonophysics, 96: 125-157.
- Urai, J.L. and Boland, J.N., 1985: Development of microstructures and the origin of hematite in naturally deformed carnallite. N. Jb. Miner. Mh. H2: 58-72.
- Urusova, M.A., 1975: Volumetric properties in NaCl solutions at elevated temperatures and pressures. J. Anorg. Chem., 11: 3103-3110 (in Russian).
- Vaughan, D.J., 1976: Sedimentary geochemistry and mineralogy of the sulphides of Pb, Zn, Cu and Fe and their occurrence in sedimentary ore deposits. In Handbook of stratabound and stratiform ore deposits., Wolf, K.H. ed. 2: 317-363.

- Waljaschko, M.G., 1958: Die wichtigsten geochemischen Parameter für die Bildung der Kalisalzagerstätten. Freib. Forsch.-H., A 123: 197-235.
- Waljaschko, M.G., 1972: Scientific works in the field of geochemistry and the genesis of salt deposits in the U.S.S.R. Geology of saline deposits. UNESCO: 289-301.
- Wardlaw, N.C., 1968: Carnallite-Sylvite relationships in the Middle Devonian Prairie Evaporite Formation, Saskatchewan. Geol. Soc. Am. Bull., 79: 1273-1294.
- Wardlaw, N.C., 1970: Effects of fusion, rates of crystallization and leaching on bromide and rubidium solid solutions in halite, sylvite and carnallite. In: J.L. Rau and L.F. Dellwig (Editors), Third Symposium on Salt. Northern Ohio Geol. Soc. 1: 223-231.
- Weaver, C.E. and Pollard, L.D., 1973: The Chemistry of Clay Minerals. Elsevier, Amsterdam, London, New York: 213 pp.
- Winckler, H.G.F., 1967: Petrogenesis of metamorphic rocks. Revised second edition. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York: 237 pp.
- Zdanovskij, A.B., 1949: The use of Secenov's formula on strong electrolyte solutions. Zh. Obshch. Khim, 19.4: 577-592. (in Russian).
- Ziegler, P.A., 1981: Evolution of Sedimentary Basins in North-West Europe. Petr. Geol. of the Continental Shelf of North-West Europe. London: 3-39.
- Zyndel, F., 1914: Über Quarzwillinge mit nichtparallelen Hauptaxen. Zeitschr. Krystallogr., 53: 15-52.

---

A P P E N D I X    I I I

---

Temperatur-trykforsøg på saltkerner

Autoklaveliniens opbygning og drift

af Povl V. Andersen

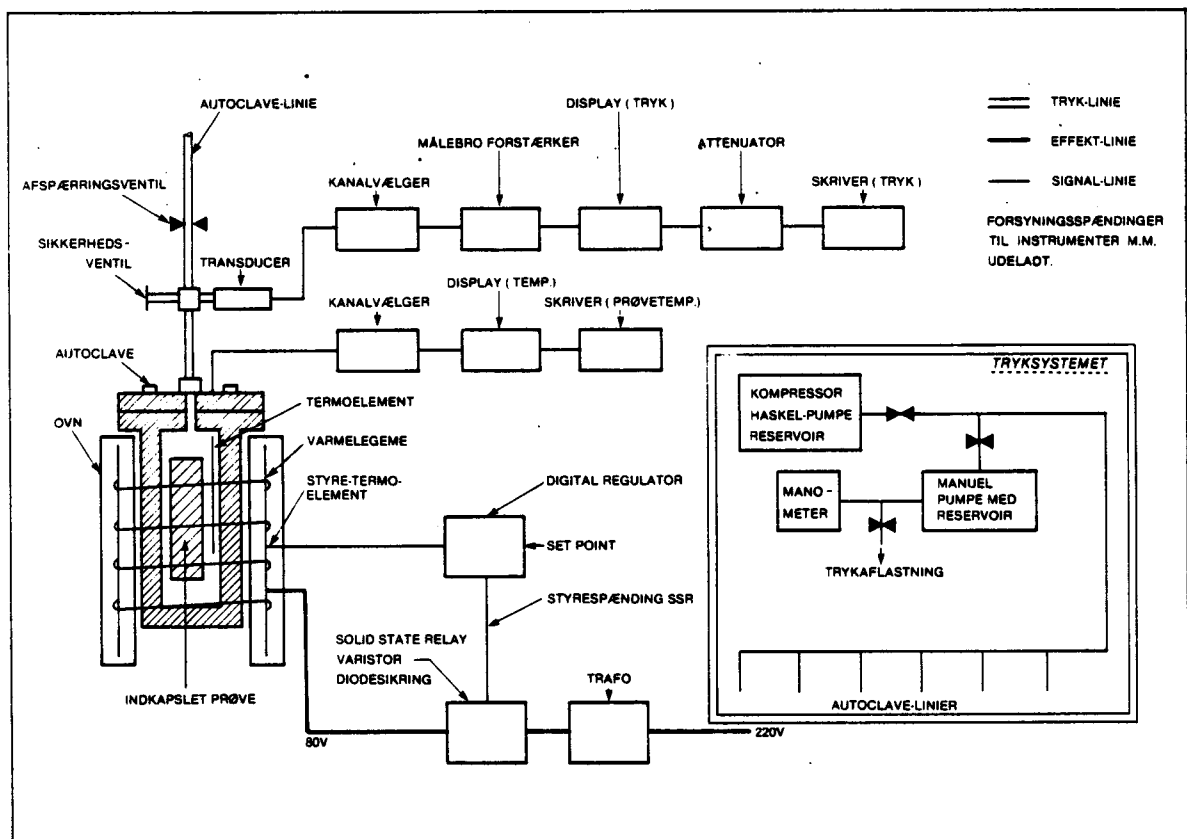




## TEMPERATUR-TRYKFORSØG PÅ SALTNERER

### Autoklaveliniens opbygning og instrumentering

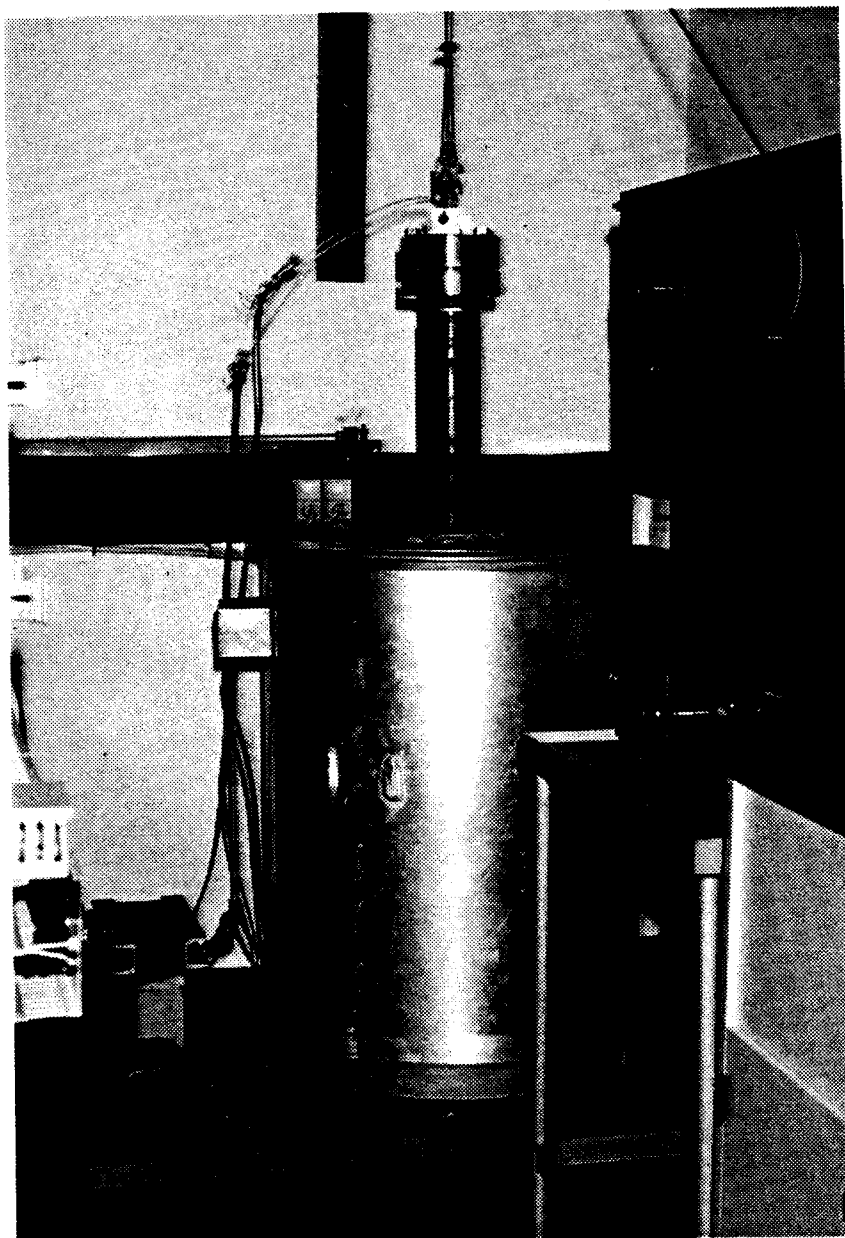
På blokdiagrammet figur 1 er vist autoklaveliniens opbygning med ovn med autoklave, tryksystemet, opvarmningssystemet og instrumenteringen.



Figur 1. Autoklaveliniens instrumentering.

### Ovnen med varmelegemer

Til forsøgene er brugt en eksisterende vertikalovn på Institut for Petrologi, Københavns Universitet (figur 2), ovnen er anvendt uændret, medens temperaturregulerings-systemet er ombygget.



Figur 2. Vertikalovn med autoklave.  
Foto: Ole Bang Berthelsen, K.U.

Ovnen har 2 adskilte varmelegemer: 1. vertikalt cylinder-varmelegeme, der omslutter autoklavens længdeakse, samt 2. bundvarmelegeme, der opvarmer autoklavens bundflade. Bundvarmelegemet har 3 indkoblingsmuligheder (figur 3):

- A) Konstant ureguleret opvarmning samtidig med reguleret opvarmning af cylindervarmelegemet. (Denne kombination er ikke anvendt under forsøgene).
- B) Varmer synkront med cylindervarmelegemet (reguleret).
- C) Helt frakoblet, medens cylindervarmelegemet varmer reguleret.

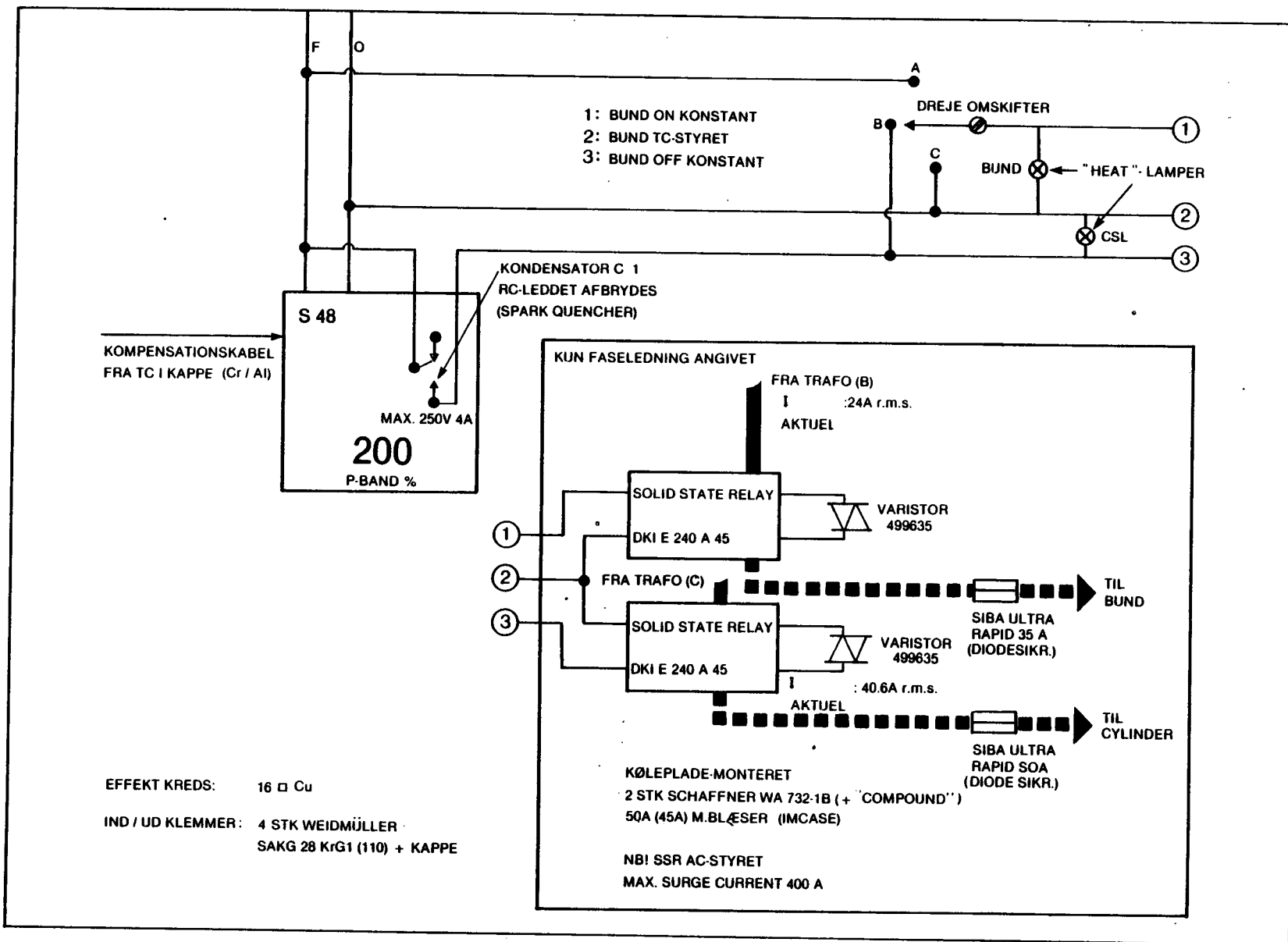
Der er indskudt transformatorer mellem varmelegemerne og nettet, da varmelegemerne arbejder på lavere spænding end netspændingen: cylindervarmelegemet 69V og bundvarmelegemet 12V.

Det centrale element i temperaturstyringen er regulatoren S48 (figur 3), der styrer ved hjælp af et CR/AL-termoelement i cylindervarmelegemets kappe. Kappetemperaturen indtastes på S48. Den aktuelle temperatur i kappen vises på et display. Til on/off-reguleringen af spændingen er anvendt solid state relæer med nulpunktsdetektering: relæerne "åbner" og "lukker" i vekselstrømmens nulgennemgang.

1. ON/OFF-regulering i transformatorernes primærkredse vil kunne fremkalde selvinduktionsspændinger, som er ødelæggende for solid state relæerne. Derfor sker reguleringen i transformatorernes sekundærkredse. Ovnens varmetrådspole, navnlig med nedsænket autoklave, der virker som jernkerne i spolen, vil dog give en vis induktiv belastning.
2. Når bundvarmelegemet er indkoblet, skal en DC-styreudgang på S48 belastes med mere end de maksimalt tilladte 15 mA p.g.a. de to gates i parallel. Derfor er der valgt solid state relæer med AC-styrespænding 90-280 VAC og på S48 er valgt en relæudgang på maksimum 250V/4A, der kobles således, at netspændingen anvendes som styrespænding. Med en så lille belastning på relæudgangen skal "spark quencher'en" over udgangen afbrydes for korrekt funktion.

Der er monteret diodesikringer i sekundærkredsene og

Figur 3. Varmeløgemernes strømkreds og styring.



varistorer (overspændingsbeskyttelse) over solid state relæ-udgangene (figur 3). Begge solid state relæer er monteret på køleplader og relæet for cylindervarmelegemet tillige forsynet med kølepladeventilator.

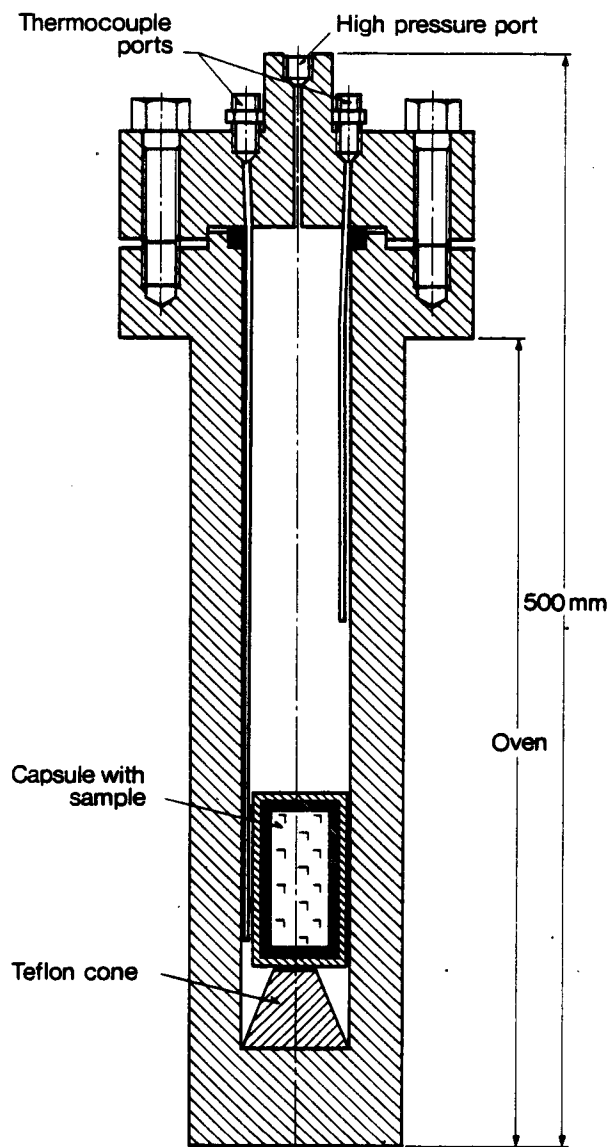
Begge relæer er normeret til 45A R.M.S. og de med strømtang målte aktuelle værdier er for cylindervarmelegemekredsen 40.6A R.M.S. og for bundvarmelegemekredsen 24A R.M.S. Alle forsøgene er kørt med cylindervarmelegemet alene, fordi den termiske gradient over prøven øges med bundvarmelegemet indkoblet.

### Autoklaven

På figur 4 ses autoklavens opbygning og mål. Autoklaven er forsynet med flange-lukning. Flangen sammenspændes med 6 bolte, som krydspændes med momentnøgle. Tætningen af flangen sker med en udglødet/afsyret kobberpakning, der udskiftes efter hvert forsøg. I "lågdel" af flangen er der tilslutning til højtrykslinien samt to gennemføringer til 3 mm Cr/Al-kappetermoelementer. Termoelementgennemføringen er udført med slaglodning i en højtryksfitting.

Det nederste termoelements spids (målepunkt) er i niveau med den del af prøven, fra hvilken tykslibsprøver afskæres efter forsøget. Det nederste termoelements horisontale position holdes konstant ved, at det er fikseret mellem autoklavevæggen og prøveindkapslingen ved hjælp af teflonringe omkring kappen. Prøvens temperatur i tykslibsfeltet bestemmes udelukkende ved hjælp af det nederste termoelements visning. Det øverste termoelement benyttes ikke til bestemmelse af prøvens temperatur, men det kan give informationer om gradientforholdene i autoklaven.

Under forsøgene er der målt temperaturforskelle mellem de to termoelementer på typisk ca. 25 °C med den højeste temperatur på bundtermoelementet. Gradienten vokser tilsyneladende med indkoblet bundvarmelegeme, hvorfor dette varmelegeme altid er udkoblet. Som følge af salts høje varmeledningsevne (5-7 W/Km) må det antages, at hele saltprøven i praksis har samme



Figur 4. Autoklave med indkapslet prøve.

temperatur. Da autoklavens flangedel af hensyn til højtryksfittings og flangebolte (varmeudvidelse) befinder sig uden for ovnen, opstår der naturligt en gradient over autoklaven under forsøgene. Denne gradient modvirkes ved at udvise stor omhyggelighed med konstant indkapslingstykkelse og konstant placering af prøven i autoklaven. Eftersom flangedelen befinder sig uden for ovnen, kan ændringer i rumtemperaturen have en vis indflydelse på gradienten.

### Hydraulikvæsken

Kravene til hydraulikvæsken er følgende:

1. Væsken skal være stabil indenfor det aktuelle tryk- og temperaturområde: temperatur op til 200 °C og tryk op til ca. 1500 bar.
2. Væsken skal have bedst mulig varmeledningsevne.
3. Væsken skal være kemisk neutral overfor tryksystemets materialer: stål og pakningsmaterialer.
4. Væsken skal være kemisk neutral overfor siliconegummi, der anvendes som indkapslingsmateriale for saltprøven.
5. Væsken skal have gode smøreegenskaber af hensyn til højtrykspumpens funktionering.
6. Væsken skal have højt flammepunkt og lav giftighed.
7. Det er en fordel i rengøringsøjemed, hvis væsken er vandopløselig.

Under forsøgene er anvendt varmevekslervæsken "Breox Heat Transfer Fluid 14" fra BP Kemi A/S. Væsken er baseret på polyalkyleneglycol og er ikke en egentlig hydraulikvæske. Men denne væske opfylder ovennævnte krav og har virket under samtlige forsøg uden problemer.

### Præparation af prøvekerner

#### Udboring af kernerne (plugs)

Skiver med ca. 10 cm tykkelse blev med nedstryger skåret vinkelret på 4" borekerne nr. 30 fra boringen Erslev-1. Med 25 mm Ø diamantplugbor blev prøvekerner (plugs) udboret vinkelret på skiverne, således at prøvekernernes akser var

parallele med kerne 30.s akse. Der anvendtes trykluft til køling af plugboret under udboringen. Under skærearbejdet og plugningen arbejdedes meget langsomt, således at temperaturen ikke kom over 60 °C for ikke at forårsage termale ændringer af mineralerne i saltet. Efter udboringen mærkes plug'en med nr. og op/ned pil og lægges i en forseget plastpose. Samme dag, som plug'ene er boret, overføres de til varmeskab v. 35 °C og opbevares her indtil umiddelbart før indstøbning og udtagning af blindprøver.

Efter udtagning af blindprøve anbringes prøven et døgn i eksikator med silicagel inden vejning, hvis der indgår vejning i proceduren - f.eks. til kontrol af indkapslingens tæthed. Når prøven er vejnet, indstøbes den og autoklaveres. Efter autoklaveringen, når prøven er kølet ned til stuetemperatur, opskæres indkapslingen forsigtigt, hvorefter der foretages kontrolvejning. Blindprøver og prøver efter autoklavering udtages vinkelret på pluggene i bundenden, hvor temperaturmålingen finder sted under autoklaveringen (figur 4). Blindprøver og autoklaverede prøver udskæres med nedstryger i ca. 10 mm tykke skiver til fremstilling af ca. 1 mm tykslib. De udtagne prøver indpakkes i "wita-wrap" og aluminiumsfolie.

Alt håndtering af pluggene sker med engangshandsker eller digeltang.

Pulverprøver til x-ray diffraction udtages ved afskrabning på samtlige overflader af tykslibet for at opnå en gennemsnitprøve.

#### Prøveindkapsling

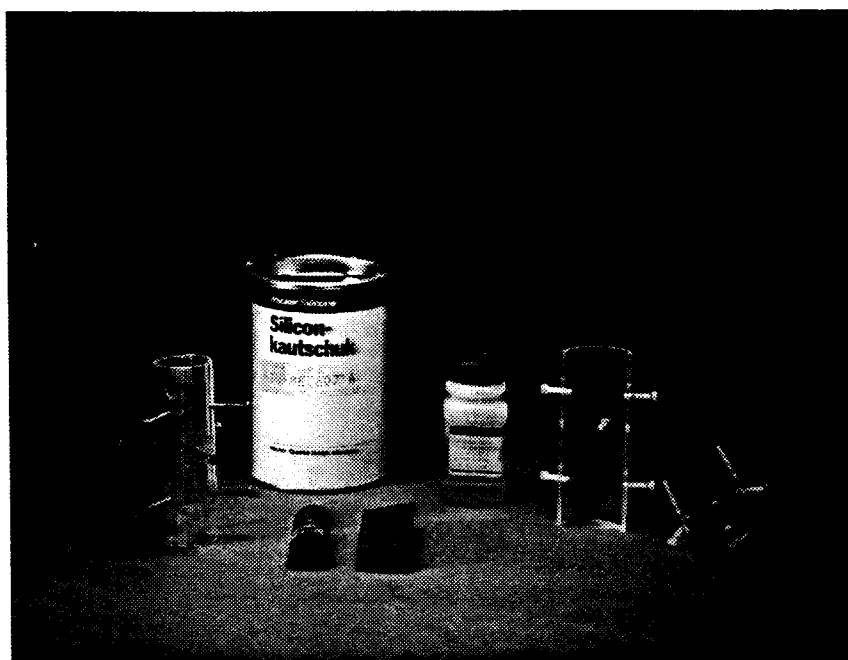
Kravene til indkapslingen er følgende:

1. Indkapslingen skal 100% danne barriere mellem hydraulikvæsken og prøven, således at hydraulikvæsken ikke forurener eller påvirker prøven kemisk.



2. Indkapslingsmaterialet skal være elastisk, så det hydrauliske tryk i autoklaven overføres til prøven.
3. Materialet skal have god varmeledningsevne, således at varmen fra hydraulikvæsken hurtigt overføres til prøven.
4. Materialet skal være kemisk indifferent overfor prøven såvel under fremstillingen af indkapslingen som under autoklaveringen.

Der blev anvendt en additionshærdende siliconegummi (Wacker Siliconkautschuk RTV-ME 607), der opfylder de stillede krav. Men da siliconegummi som flere andre polymerer har en vis porøsitet, indgår der også en metalfilm i indkapslingen.



Figur 5. Indre og ydre støberør.  
Foto: Ole Bang Berthelsen, K.U.

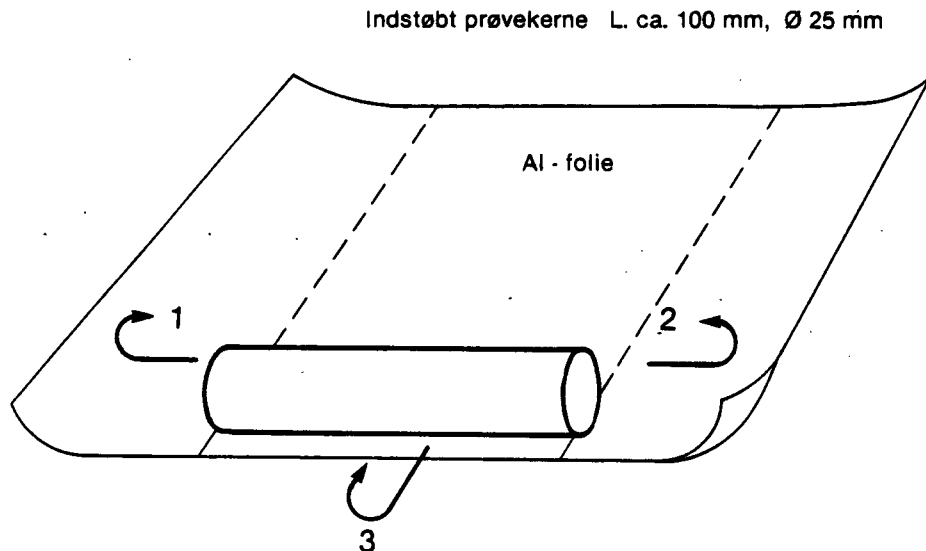
På figur 5 vises de ydre og indre støberør, prøve med indkapsling samt flydende siliconegummi og hærdere. Prøven har en diameter af 25 mm og kan have en længde op til 100 mm. Begge støberør er fremstillet af 3 mm glasklar acryl. De er forsynet med 9 gevindskårne huller til centrerskruer, der under støbningen holder prøven på plads. Rørene er delt i to

halvdele på langs. Under brugen holdes halvdelene sammen af tape monteret indvendig i rørene, således at stødfugen dækkes. Af hensyn til risikoen for punktering af metalfilmen er det ydre rør forsynet med centrerskruer af nylon.

#### Fremstilling af indkapslingen

1. Det indre støberør samles. Den orienterede (bund/top) prøve centreres i støberøret, således at der er 4 mm spillerum omkring prøven og fra prøvens bundende til støberørets bund, der lukkes med en glasplade med voks.
2. 72 g RTV-ME 607A silicon gummi og 8 g RTV-ME 607B hærder afvejes, hældes sammen og omrøres manuelt i 7 minutter. Blandingen evacueres i 2 min. med vacuumpumpe. Herefter hældes blandingen i støberøret med prøven, således at blandingens overflade står ca. 4 mm over prøvens topende. Støberør med blanding evacueres i 10 min, hvorefter støberøret henstår i luften ved stuetemperatur i 5 min. Silicon gummi vil stadig være flydende, men viskositeten er steget så meget, at prøven vil holde sig svævende, efter at centrerskruerne er skruet ud til flugtning med støberørets indre overflade. Silicon gummi vil da udfylde kanalerne efter skruerne. Støberøret anbringes i varmeskab (max. 60 °C) til hærkning i ca. 1 time. Herefter fjernes bundpladen og støberøret adskilles.
3. Den indstøbte prøve indpakkes i aluminiumsfolie (til husholdningsbrug) som vist på figur 6. Der foretages ingen svejsning eller lodning af folien, men det sikres, at folie overlapper folie. Proceduren gentages med et nyt lag folie.
4. Den indstøbte prøve med folie centreres orienteret op/ned i det ydre støberør. Den i pkt. 2 nævnte procedure gentages nu med 120 g A+B. Den færdige indkapsling vil i snit se ud som figur 7, der er noget idealiseret hvad angår prøvens topende, hvor det er ret vanskeligt at styre lagtykkelsen.

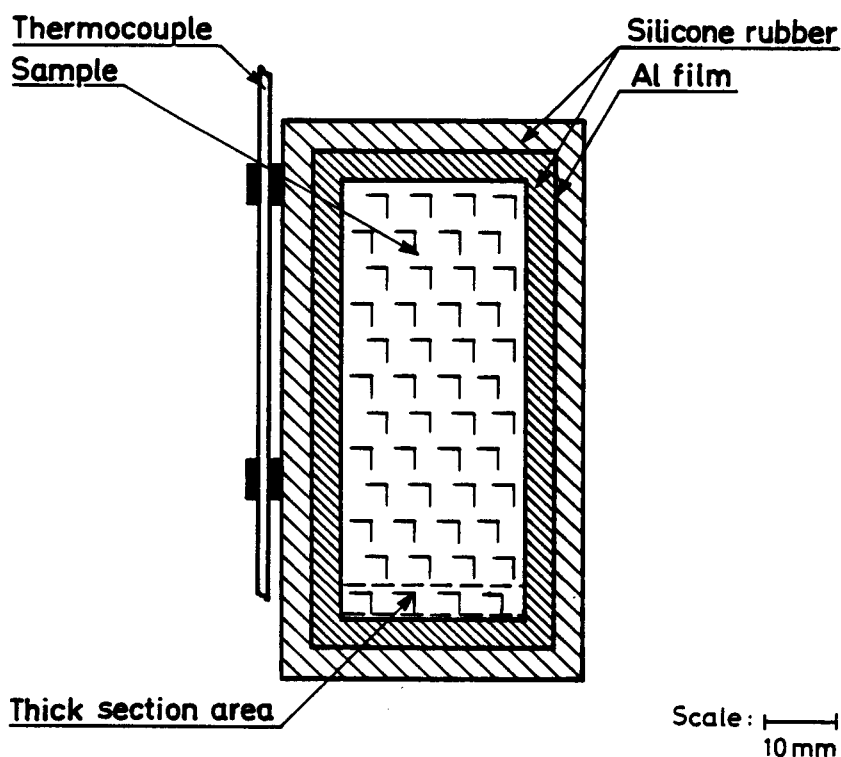
**Kommentarer til prøveindkapslingen.** Lagtykkelserne er bestemt af acrylrørens dimensioner. Da siliconegummien og den anvendte hydraulikvæske praktisk taget har samme varmeledningsevne (ca. 0.2 W/Km), er lagtykkelsen af underordnet betydning, således at siliconegummien i termal henseende kan betragtes som en del af hydraulikvæsken, i hvilken arbejds-temperaturen måles, se termocouple på figur 4 og 7.



Figur 6. Prøveindkapsling.

Kontrolvejninger har vist, at saltkernen ikke måleligt optager noget af den tyndtflydende siliconegummi. Dette er en følge af saltets meget ringe porøsitet og af fraværet af revner eller sprækker i kernens overflade.

Da prøven inden autoklaveringen højest må opvarmes til 60°C, er det ikke muligt at "afgasse" siliconegummien ved høj temperatur. En sådan "afgassing" vil utvivlsomt være en fordel med hensyn til frigjort "gas" under autoklaveringen.



Figur 7. Indkapslet prøve.

#### Forløbet af et forsøg

Alle forsøg er kørt efter standardiseret procedure, som i korthed er:

1. Den indstøbte prøve anbringes orienteret i autoklaven, forsynet med en tynd metaltråd for at lette optagningen.
2. Der anbringes en ny udglødet/afsyret kobberpakning i autoklavens flange.
3. Autoklaven fyldes helt op med Breox Heat Transfer Fluid 14.
4. Flangens lukkeplade med termoelementer anbringes på plads på flangen.

5. De 6 flangebolte krydsspændes med 1 kgm ad gangen med momentnøgle op til max. 13 kgm.
6. Autoklaven hejses ned i ovnen og tilsluttes tryksystemet. Dette gøres med fordel sent på dagen, så systemet kan tryktestes i kold tilstand natten over. Tryktesten udføres med et tryk på et par hundrede bar over forsøgets arbejdstryk.
7. Dagen efter startes opvarmningen af ovn med autoklave. I begyndelsen varmes hurtigt op ved at sætte S48 på en urealistisk høj værdi, typisk  $280^{\circ}\text{C}$ . Når temperaturen er nået op på  $30^{\circ}\text{C}$  under den ønskede prøvetemperatur, sættes S48 på en værdi, der svarer til en prøvetemperatur et par  $^{\circ}\text{C}$  under den ønskede. Når temperaturen er stabiliseret på denne temperatur, justeres S48 til den ønskede prøvetemperatur. Som følge af trykvæskens varmeudvidelse vil trykket stige under opvarmningen. Trykket styres derfor med trykaflastningsventilen således at trykket er højere end det ønskede arbejdstryk, specielt i intervallet fra  $160^{\circ}\text{C}$  til den ønskede arbejdstemperatur. Først når den ønskede konstante prøvetemperatur er opnået, sænkes trykket forsigtigt til arbejdstrykket. Herefter kører systemet med stabil temperatur og tryk natten over. Stabiliteten af tryk og temperatur kontrolleres på skrivere. Det skal bemærkes, at den ønskede prøvetemperatur aldrig overskrides.
8. Afkølingen påbegyndes, når forsøget har løbet det ønskede tidsrum. Trykket hæves igen til en værdi over arbejdstrykket. Ovnens slukkes og trykket holdes konstant med pumpen i temperaturintervallet mellem arbejdstemperaturen og ned til  $160^{\circ}\text{C}$ . Herefter køler autoklaven ned i ovnen, indtil prøven kan udtages.



Det naturlige Na-K-Mg-Cl-H<sub>2</sub>O system er studeret ved hjælp af mikrotermometri på væskeindeslutninger og faste mineralkorn i kvartskrystaller fra Zechstein 2 salt i Mors salt dome. De termo-barometriske undersøgelsesresultater tillader opstilling af en model i rum og tid for metamorfosen af det oprindeligt sedimenterede K-Mg salt under dannelsen af den recente Væggerby kalizone. Der opstilles en formel for saltmineralet carnallits trykafhængige smeltekurve. Denne formel er bekræftet af autoklaveundersøgelser på disseminerede carnallitkorn i ovennævnte Zechstein 2 salt.

Miljøministeriet  
Danmarks Geologiske Undersøgelse  
Thoravej 8  
DK 2400 København NV  
Danmark  
Telefon 01 10 66 00

ISBN 87-88640-26-4  
ISSN 0900-6257