

Geochemiczno-mineralogiczne uwarunkowania przemian anhydryt–polihalit: implikacje dla zagrożeń sejsmiczno-wodnych i H₂S w górnictwie oraz dla jakości składników siarczanowych w materiałach budowlanych

Geochemical-mineralogical factors of anhydrite-to-polyhalite evolution: implications to seismic-water-H₂S hazards in mining and quality of sulphate components in building materials

Mariusz Orion Jędrysek^{1,*}

¹Laboratory of Isotope Geology and Geoecology, Department of Applied Geology, Geochemistry and Environmental Management, Institute of Geological Science, University of Wrocław, Cybulskiego 32, 50-205 Wrocław, Poland

*Corresponding author: M.O. Jędrysek, e-mail: mariusz.jedrysek@uwr.edu.pl

Streszczenie

Eksploracja górnicza składników cementu/betonu napotyka czasem problemy powodowane procesami tektonicznymi i zagrożeniami wodnymi podczas wydobywania skał siarczanowych zawierających polihalit. Polihalit to uwodniony siarczan K–Mg–Ca o dużym znaczeniu gospodarczym, w tym także w przemyśle materiałów budowlanych. Z drugiej strony tradycyjne analizy tektoniczne na potrzeby prognozowania zjawisk sejsmicznych i wodnych często akcentują siły zewnętrzne i relaksację naprężeń indukowanych eksploatacją. Rzadko stawia się pytania o pierwotne, wewnętrzne pochodzenie tych sił. Potencjalna kumulacja naprężeń, wynikająca z wewnętrznych uwarunkowań geochemiczno-mineralogicznych [duże skale ściskania/rozciągania i ruchów mas] bywa pomijana. Uniwersalne podejście przedstawione tutaj dotyczy roli geochemicznie indukowanych zmian objętościowo-temperaturowych w połączeniu z postsedymenacyjną transformacją anhydrytu do polihalitu, co w oczywisty sposób implikuje istotne problemy przy wszelkich robotach górniczych prowadzonych w górotworach anhydrytowych. Taka 100% transformacja: a) zwiększa objętość komórek elementarnych o ok. +137,76%, b) jest egzotermiczna, c) podnosi ciśnienie, d) generuje naprężenia, e) wywołuje deformacje: ściskające wewnątrz i rozciągające na zewnątrz, f) prowadzi do wyniesień, g) skutkuje chaotycznymi wiekami K/Ar z rozbieżnościami rzędu milionów lat, h) może powodować sprzężone zagrożenia sejsmotektoniczno-wodne–H₂S oraz pozorne osiadanie. Przekształcenia takie dają krytyczne implikacje dla ogólnego spojrzenia na siły tektoniczne i powstawanie złóż, dokumentowanie geologiczne i eksploatację, w szczególności w kontekście zagrożeń wodnych i stateczności podczas wydobywania oraz kwestii środowiskowych [osiadanie/deformacje, wstrząsy, re-

Summary

Mining exploitation of cement/concrete components experience sometimes problems caused by tectonic process and water hazards during mining of polyhalite-bearing sulphate rocks. Polyhalite is a hydrated K-Mg-Ca sulphate mineral of high economic significance, including construction materials industry. On the other hand, traditional tectonic analyses for seismic/water events prediction, often emphasize external forces and mining-induced stress relaxation. They rarely arise questions on primary origin such forces. Potential cumulation of stress, resulted from internal geochemical-mineralogical origin of such forces, of large-scale compression/tension and mass-movement are often neglected. A universal, approach here concerns the role of geochemical control of volume-temperature variations combined with post-sedimentary transformation of anhydrite to polyhalite what apparently implicates substantial problems during any mining carried out in anhydrite bodies. Such 100% transformation: a) increase volume of elemental cells by c.a. +137,76 %, b) is exothermic, c) elevates pressure d) results stress, e) implicates deformations: compressive inside and tensile outside, f) forms elevations, g) results chaotic K/Ar ages with millions of years discrepancies, h) may result sesim-tectonic-water-H₂S combined hazards and apparent subsidence. Such transformations have critical implications for general view in tectonic forces and formation of deposits, geological documentation and mining of them, particularly in addressing water, stability hazards during resource extraction and environmental issues [subsidence/deformations, earthquakes, water regime/pollution/salinisation, H₂S etc]. The geochemical reactions, accelerated by deep-mine drainage activity, may result in fast [even days/years] geochemically negligible anhydrite-to-polyhalite volume-grow

żim wodny/zanieczyszczenie/zasolenie, H_2S itd.]. Reakcje geochemiczne przyspieszone przez głębokie odwadnianie kopalni mogą prowadzić do szybkich [nawet dni/lata] geochemicznie niewielkich przejść objętościowych anhydryt $\rightarrow$ polihalit, które jednak skutkują zagrożeniami sejsmotektonicznymi, wodnymi i H_2S – zwłaszcza w systemach wydobywczych anhydryt–dolomit–halit. Odgrywają one kluczową rolę w kształtowaniu właściwości mechanicznych skał, ich deformacji i ruchów. Praca podkreśla potrzebę zintegrowanych analiz geochemicznych i strukturalnych, aby lepiej rozumieć te zjawiska i ograniczać związane z nimi ryzyka – od rozpoznania, przez eksploatację [ekonomia, bezpieczeństwo, zagrożenia wodno-solankowo-osiadaniowe], po geoinżynierię.

Słowa kluczowe: anhydryt, polihalit, górnictwo siarczanów, objętość, naprężenia, zagrożenia sejsmiczno-wodne- H_2S , implikacje K/Ar

1. Wprowadzenie

Wydobycie surowców siarczanowych dla przemysłu budowlanego niekiedy doświadcza problemów powodowanych procesami tektonicznymi i zagrożeniami wodnymi podczas eksploatacji. Podnosi to koszty i wpływa na jakość, zwłaszcza anhydrytu $[CaSO_4]$ współwystępującego z polihalitem $[K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O]$. Wiele podziemnych robót górniczych, w których anhydryt i polihalit odgrywają znaczącą rolę geologiczną, wykazuje serie dramatycznych zagrożeń sejsmicznych i wodnych. Ponadto trudno wykrywalna w fazie eksploatacji mineralizacja polihalitu może znacząco zmieniać skład chemiczny anhydrytu z uwagi na istotny udział składowych potasowych i magnezowych oraz stosunek siarczanów do metali alkalicznych. W niniejszej pracy autor koncentruje się na potencjalnych geochemiczno-mineralogicznych przyczynach wzrostu objętości (1), podejmując próbę zaproponowania kryteriów prognostycznych zagrożeń sejsmiczno-wodnych oraz planowania selektywnego wydobywania czystego anhydrytu i polihalitu.

Choć istnieje obszerna literatura dotycząca naprężeń i geochemicznie powiązanych przekształceń anhydrytu $[CaSO_4]$, zwykle nie rozważa się egzotermicznej, zwiększającej objętość transformacji przemiany anhydryt $\rightarrow$ polihalit. Polihalit $[K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O]$ to minerał o niskiej rozpuszczalności, ceniony m.in. za zastosowania agro-ekologiczne dzięki naturalnemu pochodzeniu, powolnemu uwalnianiu i biodostępności współwystępujących składników [K, Mg, S], hodowli zwierząt, oczyszczaniu wód, zastosowaniom przemysłowym itp. Znaczenie ekonomiczne polihalitu podkreślają rosnący popyt i ograniczone możliwości udokumentowanego wydobywania, głównie w obrębie kopuł lub szybów anhydrytowych przykrytych halitem $[NaCl]$. Eksploatacja bywa trudna z powodu problemów hydrogeologicznych wynikających – jak tu pokazano – z samego procesu powstawania polihalitu. Porzucone wyrobiska w anhydrytach mogą nadawać się do podziemnego składowania, włącznie z odpadami promieniotwórczymi, ale powstawanie polihalitu może ten układ komplikować. Jakość surowców do produkcji materiałów budowlanych i problemy z ich pozyskaniem

transitions, which however results in seismotectonic- water- and H_2S -hazards, especially in anhydrite-dolomite-halite mining systems. They are pivotal in shaping mechanical properties of rocks and their deformations and movement. The study underscores the need for integrated geochemical and structural analyses to better understand these phenomena and mitigate associated risks from exploration to resource extraction [economy, safety, water-brine-subsidence environmental hazards] and geoen지니어ing.

Keywords: anhydrite, polyhalite, mining of sulphates, volume, stress, seismic-water- H_2S -hazards, K/Ar implications

1. Introduction

The production of sulphate components for the construction industry sometimes experiences problems caused by tectonic processes and water hazards during mining. This increase price and influence quality especially anhydrite $[CaSO_4]$ accompanied with polyhalite $[K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O]$. Namely, many underground mining activities, with substantial anhydrite-polyhalite geological role, experience dramatic seismic and water hazards. In addition, difficult to detect during extraction, polyhalite mineralisation may substantially change the chemical composition of anhydrite because of the significant participation of potassium and magnesium components and the sulphate-to-alkaline metal ratio. In this paper the author focuses on potential geochemical-mineralogical reasons of the volume growth (1) with some attempts to propose forecasting criteria of seismic-water hazards and planning of selective mining of pure anhydrite and polyhalite.

Although, there is quite a large literature on stress and geochemically related transformation of anhydrite $[CaSO_4]$, they do not consider anhydrite-to-polyhalite volume-expanding exothermal transformation. Polyhalite $[K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O]$ is a low-solubility mineral valued for its eco-agricultural applications due to its natural origin, slow release and bioavailability of nutrients being in co-appearance [potassium-K, magnesium-Mg, and sulphur-S], livestock breeding, water purification, industrial applications, etc. Polyhalite economic significance is underscored by its increasing market demand and limited mineable geological occurrences, mostly within anhydrite domes or shafts, overlain by halite $[NaCl]$. Mining is often difficult due to hydrogeological problems resulted, what is shown here, from the polyhalite formation. Abandoned mines can be suitable for underground storage including, but formation of polyhalite may substantially complicate the system. active waste. Quality of substrates to produce construction materials, and problems with their extraction [mining] are directly related to their origin and conditions of formation and consequently occurrence. All of these influences market availability and economic conditions,

[górnictwo] pozostają bezpośrednio zależne od ich genezy i warunków powstawania, a więc także występowania. Wszystko to wpływa na dostępność rynkową i uwarunkowania ekonomiczne, zwłaszcza gdy embargo ogranicza dostawy niektórych surowców siarczanowych z Białorusi.

Aby doprowadzić do wytrącania halitu, woda morska musi odparować w ponad 90% objętości początkowej, a do depozycji późnych soli potasowo-magnezowych – ponad 99%. Do tych późnych soli należą m.in. kizeryt [$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$], karnalit [$\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], kainit [$\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$], schoenit [$\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] i polihalit [$\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], które typowo tworzą się w warunkach skrajnie zaawansowanego parowania w tzw. solankach typu bittern (2,3). Tak bardzo duży stopień odparowania jest uwarunkowany ograniczoną geometrią basenu, długotrwałymi warunkami klimatu suchego i izolowaną stratyfikacją hydrologiczną. W konsekwencji obecność polihalitu w zapisie geologicznym rodzi zasadnicze pytania, których nie rozwiązuje samo przesylenie: a) dlaczego horyzonty anhydrytowo-polihalitytowe często podścielają warstwy halitu, który zwykle wytrąca się wcześniej? b) dlaczego polihality występują jako nieregularne, soczewkowate skupienia, często w strefach wyniesionych strukturalnie, a nie jako ciągłe warstwy? c) dlaczego strefy bogate w polihalit są często chaotycznie „zatonione” w anhydrycie zamiast tworzyć uporządkowane szeregi paragenety? Inne, bardziej szczegółowe kwestie omówiono niżej, ale obserwacje te sugerują, że powstawanie polihalitu nie musi wynikać wyłącznie z pierwotnej sedimentacji ewaporatywnej, lecz może obejmować diagenetyczne lub bliskie warunkom hydrotermalnym procesy rekrytalizacji, zwłaszcza tam, gdzie gorące solanki lub infiltracja płynów w trakcie deformacji remobilizują późne sole i ułatwiają reakcje zwiększające objętość (4, 5). Wiele przesłanek wskazuje, że taki proces może być szybki przy zmianach warunków środowiskowych i reżimu wodnego – np. podczas eksploatacji w warstwach anhydrytowych [zob. ostatni akapit rozdz. 2.2 „Krystalizacja – rozciąganie”]. Cechy te najpewniej odzwierciedlają epizodyczny napływ solanek bogatych w Mg^{2+} i K^+ do termicznie lub tektonicznie naprężonych warstw anhydrytu, gdzie polihalit wytrąca się in situ. Dlatego autor rozpatruje tu krystalizację jako współdziałanie przesylenia, tempa parowania/temperatury i siły jonowej – zwykle jako wczesnodiagenetyczny proces przemiany anhydryt → polihalit wskutek reakcji z solankami, choć w literaturze opisywany jest także pierwotny charakter sedimentacyjny polihalitu (6, 7).

Zrozumienie tych przemian geochemiczno-mineralogicznych wymaga integracji modelowania reakcji płyn–skała z symulacjami transportu reaktywnego w warunkach nierównowagowych. Geochemiczne i strukturalne prognozy takiego zachowania są kluczowe dla wyznaczania lokalizacji szybów, stref ochronnych i realistycznej oceny ryzyk górniczo-środowiskowych. W przeciwieństwie do tego tradycyjne analizy tektoniczne często podkreślają siły zewnętrzne, pomijając wewnętrznie sterowane procesy geochemiczno-mineralogiczne. Zaproponowane tu podejście, o charakterze ogólnym, dotyczy roli kontroli geochemicznej zmian objętościowo-temperaturowych wraz z procesami postsedymen-tacyjnymi, skutkującymi deformacjami regionalnymi. Proponuje

especially when recent embargo limits supply of some sulphate substrates from Belaruss.

Seawater must evaporate to over 90% of its original volume to induce halite [NaCl] precipitation, and more than 99% for the deposition of late-stage potassium and magnesium salts. These latter salts include kieserite [$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$], carnallite [$\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$], kainite [$\text{KMg}(\text{SO}_4)\text{Cl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$], schoenite [$\text{K}_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$] and polyhalite [$\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] which typically form under extremely advanced evaporative conditions in bittern brines (2,3). This very high degree of evaporation implies restricted basin geometry, prolonged arid conditions, and stratified hydrological isolation. Consequently, the presence of polyhalite in the geological record raises fundamental questions and problems not solved by supersaturation only, namely: a) why are anhydrite-polyhalite-bearing horizons frequently overlain by halite, which would typically precipitate earlier during evaporation? b) why do polyhalites occur as irregular, lens-shaped concentrations, often within elevated structural domains, rather than as continuous stratiform layers? c) why do polyhalite-rich zones often appear embedded chaotically within anhydrite, instead of showing orderly paragenetic sequences? Some other detailed questions one may find deeper in the text below, however such observations suggest that polyhalite formation may not solely result from primary evaporative precipitation, but could also involve diagenetic or near-hydrothermal reprecipitation pathways, especially where hot brines or fluid infiltration during deformation remobilize late-stage salts and facilitate volume-increasing reactions (4,5). Many signs show that the process can be fast when environmental and water-regime conditions change – e.g. mining in anhydrite-bearing strata [see below in the last paragraph of the 2.2. Crystallisation – Tension chapter). These features likely reflect episodic influx of Mg^{2+} - and K^+ -rich brines into thermally or tectonically stressed anhydritic layers, where polyhalite precipitated in situ. Therefore, author discusses here precipitation as interplay between supersaturation, evaporation rates/temperature, and ionic strength as usually early-diagenetic process of transformation of anhydrite-to-polyhalite due to reactions with brines, although primary sedimentation origin is also described in the literature (6,7).

Understanding these transitions requires integration of fluid–rock interaction modelling with reactive transport simulations under disequilibrium conditions. Geochemical and structural predictions of such behaviour are vital for defining shaft positions, protective barrier zones, and for realistic assessments of mining and environmental risks. In contrast, traditional tectonic analyses often emphasize external forces of tectonic movements, neglecting internal geochemical-mineralogical drivers. The novel, and universal, approach here concerns the role of geochemical control of volume-temperature variations combined with post-sedimentary processes, resulting regional deformations. It is proposed here that reaction of anhydrite with delivered K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} and H_2O – bearing brine: a) increase volume of elemental cells [see calculations below), b) is exothermic, c) elevates pressure d) results stress, e) implicates deformations: compressive inside and tensile outside, f) forms elevations. Such transformations have critical

się, że reakcja anhydrytu z doprowadzoną solanką bogatą w K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} i H_2O : a) zwiększa objętość komórek elementarnych [patrz niżej obliczenia], b) jest egzotermiczna, c) podnosi ciśnienie, d) generuje naprężenia, e) powoduje deformacje: ściskanie wewnątrz i rozciąganie na zewnątrz, f) tworzy wyniesienia. Takie przekształcenia mają krytyczne implikacje dla ogólnego spojrzenia na siły tektoniczne i powstawanie złóż, ich dokumentowanie i eksploatację, zwłaszcza w kontekście zagrożeń wodnych i stateczności oraz oddziaływań środowiskowych [osiadanie/deformacje, trzęsienia ziemi, reżim wodny/zanieczyszczenie/zasolenie itd.]. Zaproponowana w pracy korelacja między zmianami objętości komórki elementarnej a objętością materiału w skali masy skalnej [górotworu] ma charakter koncepcyjny i stanowi przybliżenie pierwszego rzędu. Choć nie zastępuje danych eksperymentalnych, podejście to jest spójne z metodykami stosowanymi wcześniej w kontekście pęknięcia indukowanego reakcją, ewolucji porowatości oraz termicznie sterowanych cykli uwadniania/odwadniania. Podobne założenia stosowano m.in. przy ocenie ekspansji podczas przejścia anhydryt–gips, generacji naprężeń objętościowych w układach bogatych w ettringit $[Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O]$ oraz przy przybliżeniach odkształcenia objętościowego na podstawie zachowania objętości komórki krystalograficznej (8-10). Celem tej pracy nie jest wyznaczenie absolutnych zmian objętości, lecz podkreślenie rzędu wielkości i kierunku naprężeń generowanych zastępowaniem minerałów jednych przez drugie, które mogą osiągać progi krytyczne dla destabilizacji geomechanicznej w ewaporatytowych środowiskach górniczych. Choć dalsza walidacja petrofizyczna jest pożądana, leżące u podstaw zasady mineralogiczne i termodynamiczne wspierają użycie trendów objętości komórkowych jako wskaźników reaktywności strukturalnej i generowania lub wzmacniania naprężeń.

2. Objętość

2.1. Krystalizacja – ściskanie

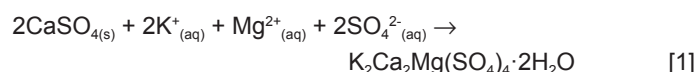
Wzrost kryształów po nukleacji jest kontrolowany przez stopień przesycenia i potencjał chemiczny (11). Zatem gdy stężenie dowolnego jonu spadnie poniżej nasycenia, wzrost kryształu wciąż może postępować, lecz mechanizmem napędowym nie jest już nadmiar jonów, lecz różnica energii swobodnej Gibbsa między jonami w roztworze a fazą stałą $[\Delta G]$. Po wytrąceniu, układ przywraca równowagę, w której iloczyn aktywności jonów $[K_{pia}]$ jest równy stałej iloczynu rozpuszczalności $[K_{sp}]$. Oznacza to, że w konkretnych warunkach nie zachodzi już netto rozpuszczanie ani wytrącanie, a stężenia jonów pozostają stabilne, o ile nie zmieniają się czynniki zewnętrzne [np. temperatura, pH, ciśnienie, dopływ/odpływ jonów]. Zdolność wzrostu jest zatem funkcją niezbilansowania, a tempo wzrostu zależy od powinowactwa chemicznego (12-14). W wodzie morskiej występuje relatywny deficyt jonów K^+ i Mg^{2+} , jednak w pewnych warunkach przekraczają one K_{sp} , inicjując nukleację kryształów polihalitu. Taka nierównowaga może pojawić się po sekwencyjnym wytrąceniu $CaCO_3$ i $CaSO_4$ – zawsze wcześniejszym niż polihalit i halit. W konsekwencji solanka resztkowa staje się zubożona w Ca^{2+} , a względnie wzbogacona

implications for general view in tectonic forces and formation of deposits, geological documentation and mining of them, particularly in addressing water, stability hazards during resource extraction and environmental issues [subsidence/deformations, earthquakes, water regime/pollution/salinisation etc]. The proposed, in this paper, correlation between variations in elementary cell volume and bulk material volume is conceptual and intended as a first-order approximation. While it does not substitute for experimental data, this approach is consistent with methodologies previously applied in the context of reaction-induced fracturing, porosity evolution, and thermally driven hydration/dehydration cycles. Notably, similar assumptions have been employed in evaluating expansion during anhydrite–gypsum transitions, volume-driven stress generation in ettringite-rich $[Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O]$ systems, and bulk strain approximations based on crystallographic unit-cell behaviour (8-10). The aim is not to derive absolute volumetric change, but to highlight the magnitude and direction of mineral replacement-induced stresses, which may reach thresholds critical for geomechanical destabilization in evaporite-hosted mining environments. Although further petrophysical validation is warranted, the underlying mineralogical and thermodynamic principles support the use of cell volume trends as predictive indicators of structural reactivity and stress amplification.

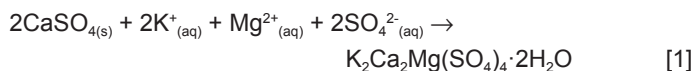
2. Volume

2.1. Crystallisation - Compression

Post-nucleation crystal growth is controlled by the degree of supersaturation and the chemical potential (11). Therefore, when any ion concentration has decreased below saturation, crystal growth can still proceed, but the driving mechanism is no longer the excess of ions, but the Gibbs free energy difference between the ions in solution and in the solid $[\Delta G]$. After precipitation, the system re-establishes equilibrium, where the ion activity product $[K_{pia}]$ equals the solubility product constant $[K_{sp}]$. This means that no further net dissolution or precipitation occurs under the given conditions, and the concentration of ions in solution remains stable unless external factors change [e.g. temperature, pH, pressure, or ion input/removal]. The ability of growth is therefore a function of the imbalance, and thus the growth rate depends on the chemical affinity (12-14). A relative deficit of K^+ and Mg^{2+} ions occur in seawater, but somehow, they exceed K_{sp} resulting in the nucleation of polyhalite crystals. Such imbalance may appear after sequential precipitation of $CaCO_3$ and $CaSO_4$ which always precipitate before polyhalite and halite. Consequently the residual brine become Ca^{2+} -depleted but relatively enriched in K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} [also HCO_3^- , Na^+ and Cl^-] what may result in continuous successive evaporitic precipitation of many salts, but still not polyhalite. However, if evaporation is halted, anhydrite may react backwards, with that brine, forming polyhalite as shown in Eq. [1] (6, 15, 16).



w K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} [także HCO_3^- , Na^+ i Cl^-], co może prowadzić do dalszego sukcesywnego wytrącania wielu soli – lecz nadal nie polihalitu. Jeśli jednak parowanie ustanie, anhydryt może reagować wstecznie z taką solanką, tworząc polihalit zgodnie z równaniem: [1] (6, 15, 16).



Proces ten, w warunkach laboratoryjnych, jest najefektywniejszy w temperaturze ok. 70°C – polihalit był laboratoryjnie syntetyzowany z $CaSO_4$ przy uzupełnieniu roztworami K_2SO_4 + $MgSO_4$ (3, 4, 8, 17) – natomiast znacznie wolniejszy w niższych temperaturach. K_{sp} gipsu [$4,93 \cdot 10^{-5}$] jest o ok. 2/3 większa niż K_{sp} anhydrytu [$3,14 \cdot 10^{-5}$], którego rozpuszczalność rośnie z temperaturą od 0°C [0,174 g/100 g H_2O] do maksimum ~0,211 g/100 g H_2O przy ok. 39°C, po czym spada do 0,207 przy 50°C. Uwadnianie anhydrytu jest reakcją egzotermiczną, lecz ilość wydzielanego ciepła jest silnie nieproporcjonalna: pełne uwodnienie, tj. przyłączenie 2 cząsteczek H_2O do jednej jednostki $CaSO_4$, wydzielą 4,606 cal/mol, natomiast początkowa ¼ tego procesu [powstanie bassanitu $2CaSO_4 \cdot H_2O$] wydzielą 3,921 cal/mol, czyli ok. 85% energii pełnego uwodnienia [pozostałe $3H_2O$ odpowiadają ~15% energii]. Egzotermiczność uwadniania silnie rośnie z temperaturą – w 75°C ciepło pełnego uwodnienia to już 6,990 cal/mol (19), zatem w tej temperaturze uwodnienie do bassanitu emitowałoby ~5,95 cal/mol. W istocie uwadnianie anhydrytu do bassanitu lub gipsu jest dawno znane jako egzotermiczne, co potwierdzają zarówno wczesne pomiary kalorymetryczne (19) jak i nowsze zbiory danych termodynamicznych (20-22). Raportowane entalpie pełnego uwadniania różnią się nieznacznie (-19 do -21 kJ/mol dla przemiany anhydryt → gips w warunkach otoczenia), co nie wpływa na wnioski w tej pracy. Skoro uwaga skupia się tu na dużych zmianach objętości, to drobne rozbieżności kalorymetryczne są tu drugorzędne i efekt rozszerzalności cieplnej jest tu pomijalny wobec rozpatrywanych geochemiczno-mineralogicznych efektów objętościowych.

Poza ogrzewaniem, konsumpcja H_2O z solanki resztkowej zwiększa stężenia K^+ – Mg^{2+} – SO_4^{2-} , co może prowadzić do powstawania polihalitu z anhydrytu. Transformacja ta nie jest wolna od zmian objętości. Minerale wykazują różne objętości [V] komórek elementarnych [w $\text{\AA}^3$], także te powstające z anhydrytu: $V_{anh} = 305,09$; syngenitu $V_{syn} = 394,63$; bassanitu $V_{bas} = 1059,05$; gipsu $V_{gy} = 490,36$; polihalitu $V_{pol} = 1449,46$. Choć promienie dodawanych cząsteczek/jonów są małe [SO_4^{2-} 2,42 $\text{\AA}$; K^+ 1,33 $\text{\AA}$; Mg^{2+} 0,72 $\text{\AA}$; H_2O 0,82 $\text{\AA}$], ich odległości i upakowanie w obrębie komórki [wiązania] (23) są wielokrotnościami tych wielkości. W konsekwencji dodanie $2K^+$, Mg^{2+} , $2SO_4^{2-}$ i $2H_2O$ zwiększa V.

Wzór chemiczny bassanitu jest zdublowany – statystycznie jedna cząsteczka H_2O jest przyłączona do co drugiej jednostki (komórki) $CaSO_4$ – dlatego objętość komórki bassanitu należy „znormalizować” względem anhydrytu: $1059,05 \text{ \AA}^3 / 2 = 529,53 \text{ \AA}^3$. W konsekwencji zastąpienie 10% anhydrytu przez bassanit lub polihalit skutkowałoby wzrostem ΔV odpowiednio o +7,36% lub

This process, under laboratory conditions is the most effective at temperature approx. 70 °C, i.e. polyhalite has been synthesised from $CaSO_4$, with supplementation of K_2SO_4 + $MgSO_4$ water solutions (3,4,8,17), but is much slower at lower temperatures (18). The K_{sp} of gypsum [$4.93 \cdot 10^{-5}$] is about 2/3 greater than that of anhydrite [$3.14 \cdot 10^{-5}$] which solubility increases with temperature from 0.174 g/100 g H_2O at 0 °C, to a maximum value of approx. 0.211 g/100 g H_2O at approx. 39 °C and then falls to 0.207 at 50 °C. The hydration of anhydrite is an exothermic reaction, but the amount of heat released is extremely disproportionate: full hydration i.e. attachment of 2 molecules of H_2O to one formula unit of $CaSO_4$ release 4.606 cal/mol, but ¼ advancement of this process [formation of bassanite $2CaSO_4 \cdot H_2O$] releases 3.921 cal/mol which is about 85 % of the of the energy of full hydration [attachment of the remaining $3H_2O$ correspond to 15 % of energy]. The exothermicity of hydration strongly increases with temperature, as at 75 °C the heat of full hydration is already 6.990 cal/mol (19), thus, at this temperature the hydration of anhydrite to bassanite would roughly emit 5.95 cal/mol. In fact, the hydration of anhydrite to bassanite or gypsum is well known to be exothermic, as confirmed by both early calorimetric measurements (19) and more recent thermodynamic data compilations (20-22). Reported enthalpies of full hydration vary slightly between studies, typically within a few percent of the early value, e.g., -19 to -21 kJ mol⁻¹ for anhydrite → gypsum at ambient conditions, which does not affect the conclusions of this work. Given that the focus here is on volume changes, the small differences in calorimetric values are of minor relevance, and the thermal expansion effect is negligible compared to the volumetric effects considered.

However, beside heating, consumption of H_2O from the residual brine increase K^+ – Mg^{2+} – SO_4^{2-} concentration what may result in formation of polyhalites from anhydrites. Such transformation is not volumetrically neutral. Namely, minerals show different volumes [V] of the elementary cells [in $\text{\AA}^3$] and this concern also minerals formed from anhydrite: $V_{anh} = 305.09$, syngenite: $V_{syn} = 394.63$, bassanite: $V_{bas} = 1059.05$, gypsum: $V_{gy} = 490.36$, polyhalite: $V_{pol} = 1449.46$. Although radii of added molecules are very small: SO_4^{2-} [2.42 $\text{\AA}$], K^+ [1.33 $\text{\AA}$], Mg^{2+} [0.72 $\text{\AA}$], H_2O [0.82 $\text{\AA}$] their distances within a single elemental cell [bonding] (23), are being a multiple of these radii. Consequently, addition of $2K^+$, Mg^{2+} , $2SO_4^{2-}$ and $2H_2O$ increase V.

The chemical formula of bassanite is doubled, as statistically one molecule of H_2O is attached to every second formula unit [cell] of $CaSO_4$, so the unit-cell volume of bassanite should be “normalised” to anhydrite. Therefore, its statistical volume: $1059.05 \text{ \AA}^3 / 2 = 529.53 \text{ \AA}^3$. Consequently, 10 % substitution of anhydrite by bassanite or polyhalite would result in an increase $\Delta V = +7.36$ vol% or +13.76 vol%, respectively. Likewise, 20 % substitution of anhydrite by polyhalite results in +27.51 vol%, 50 % results in +68.77 vol%, and 100 % in +137.55 %. Keep in mind that one unit cell of polyhalite may inherit two formula units of anhydrite. This means that two formula units of anhydrite [$2V_{anh} = 610.18 \text{ \AA}^3$] are substituted by one unit cell of polyhalite [$V_{pol} = 1449.46 \text{ \AA}^3$]. For non-specialists in crystal chemistry, the above explanation uses direct volume ratios [normalising unit-cell volumes] to illustrate the

+13,76%. Analogicznie, 20% zastąpienia anhydrytu polihality daje +27,51%, 50% → +68,77%, a 100% → +137,55%. Należy pamiętać, że jedna komórka elementarna polihality może „dziedziczyć” dwie jednostki/komórki anhydrytu. Oznacza to, że dwie jednostki anhydrytu [$2V_{anh} = 610,18 \text{ Å}^3$] są zastępowane przez jedną komórkę polihality [$V_{pol} = 1449,46 \text{ Å}^3$]. Dla niespecjalistów należy się tu wyjaśnienie - tu posługujemy się bezpośrednimi ilo-razami objętości, aby intuicyjnie przełożyć je na makroskopowe zmiany objętości istotne w geologii i górnictwie. Z punktu widzenia krystalochemii te same wyniki uzyskuje się, normalizując objętości komórek do liczby jednostek wzoru strukturalnego [Z]: $Z = 4$ dla anhydrytu, $Z = 8$ dla bassanitu, $Z = 2$ dla polihality — co daje objętości „na jednostkę wzoru” odpowiednio $76,27 \text{ Å}^3$, $132,38 \text{ Å}^3$ i $724,73 \text{ Å}^3$ oraz identyczne wartości ΔV jak powyżej [patrz Tab. 1].

Krystalochemiczna normalizacja do Z zapewnia bezpośrednią porównywalność objętości jednostek wzoru między minerałami o różnych multiplikacjach komórki, podczas gdy wyżej p[okazana prosta metoda „autorska” lepiej wiąże się intuicyjnie z makroskopowymi zmianami objętości istotnymi w praktyce geologiczno-górnictwej. Obie dają identyczne ΔV przy tej samej stechiometrii, co wskazuje, że wybór metody jest głównie kwestią konwencji i krystalochemicznych preferencji odbiorcy. W praktyce ekspansja rzędu od ~60 do blisko 140% (parageneza anhydryt–bassanit–gips–polihality) implikuje istotną generację naprężeń podczas transformacji *in-situ*, z potencjalnymi konsekwencjami dla kinetyki reakcji, propagacji spękań i ewolucji przepuszczalności w środowiskach naturalnych, zwłaszcza, górniczych.

Taka ekspansja dotyczy scenariusza przyjęcia 2 grup SO_4^{2-} podczas transformacji anhydryt – polihality. Można jednak rozważyć możliwą sytuację naturalną, w której nie 2, lecz 3 dodatkowe jednostki SO_4^{2-} krystalizują bezpośrednio z solanki resztkowej wzbogaconej w siarczany – tj. trzy jony siarczanowe wraz z kationami wytrącają się z solanki, budując kolejną komórkę polihality. W takim przypadku ΔV może sięgać ok. +850,49% (zgodnie z obliczeniem:

$$\Delta V = \frac{724,73 - 76,27}{76,27} \cdot 100 \% = \frac{648,46}{76,27} \cdot 100 \% = 850,2 \%$$

Innymi słowy, jako hipotetyczny skrajny przypadek, jeśli tylko jedna grupa SO_4^{2-} w strukturze polihality pochodzi z „macierzystego” anhydrytu, a pozostałe trzy [z kationami] krystalizują bezpośrednio z solanki wzbogaconej w SO_4^{2-} , wzrost objętości, odniesiony do pierwotnej jednostki wzoru [V_{fu} ang. *formula unit*] anhydrytu [$V_{fu,anh} = 76,27 \text{ Å}^3$], osiągnąłby ok. +850%. Jest to wartość ogromna, odzwierciedlająca lokalny wzrost kryształu — co oczywiście nie reprezentuje ekspansji całej skały, lecz lokalne mikropoprzestrzenie. Niemniej podkreśla to potencjalną skalę zmian objętości, gdy większość składników strukturalnych jest dostarczana przez infiltrującą solankę. Aby ilościowo ocenić ten proces, należałoby wykonać eksperymentalną transformację anhydryt→polihality z kontrolą $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{17}\text{O}$ [dla oceny kinetyki] — obecnie przyjmujemy zachowawczo $\Delta V_{anh-pol} = 137,76\%$. Otwiera to jednak pole do nowych odkryć dotyczących podstawień jonowych w nowo tworzonych komórkach elementarnych, istotnych m.in. dla zrozumienia powstawania

concept in geological and mining terms. From a crystallographic perspective, the same results are obtained by normalising unit-cell volumes to the number of formula units [Z] they contain: $Z = 4$ for anhydrite, $Z = 8$ for bassanite, and $Z = 2$ for polyhalite - yielding per-formula volumes of 76.27 Å^3 , 132.38 Å^3 , and 724.73 Å^3 , respectively, and identical ΔV values to those presented above [see Table 1].

From a crystallo-chemical perspective, the Z-normalisation approach provides direct comparability of formula-unit volumes across minerals with different unit-cell multiplicities, while the author's normalisation method offers a more intuitive link to macroscopic volumetric changes relevant in geological and mining contexts. Both yield identical ΔV values when applied to the same stoichiometric mapping, underscoring that the choice of method is primarily one of convention and intended audience. In practical terms, volumetric expansion on the order from 60 to near 140 % [anhydrite-bassanite-gypsum-polyhalite paragenesis] implies significant stress generation during *in-situ* transformation, with potential implications for reaction kinetics, fracture propagation, and permeability evolution in natural and especially mining settings.

This expansion is when 2SO_4^{2-} is accepted. However, one may consider situation when, in natural conditions, perhaps not 2 but 3 additional SO_4^{2-} formula units can crystallize directly from the SO_4^{2-} -enriched residual brine i.e. 3 molecules of sulphate and calcium are new precipitated from the residual brine to form the next polyhalite elementary cell. In such a case the ΔV might be around + 850.49 % [according to calculations:

$$\Delta V = \frac{724.73 - 76.27}{76.27} \cdot 100 \% = \frac{648.46}{76.27} \cdot 100 \% = 850.2 \%$$

In other words, as a hypothetical end-member scenario, if only one SO_4^{2-} group in the polyhalite structure originates from the parental anhydrite while the remaining [new] three SO_4^{2-} groups [with associated cations] crystallise directly from the SO_4^{2-} -enriched residual brine, the volumetric increase, when referenced solely to the original anhydrite formula unit [$V_{fu,anh} = 76.27 \text{ Å}^3$], would reach approximately +850 %. This seems to be a huge value that may reflect a localised crystal-growth — therefore, obviously that +850 % does not represent the bulk-rock expansion, but a localized small micro-spaces. Nevertheless, in turn it highlights the potential magnitude of volumetric change when most structural constituents are supplied with the infiltrating external brine. To quantitatively assess such process, experimental anhydrite-polyhalite transformation should be carried out with $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{17}\text{O}$ [to assess kinetic process] control — now we have to accept $\Delta V_{anh-pol}$ to be 137.76 %. This opens space for new discovery regarding substitution of ions in newly formed elemental cells what can be important to better understand formation and potential weathering of building materials substrate and subsequent cement production. Results would be reliable as oxygen isotopic exchange in SO_4^{2-} - H_2O system does not take place at temperatures under considerations.

i potencjalnego wietrzenia surowców siarczanowych dla produkcji cementu. Wyniki byłyby wiarygodne, ponieważ wymiana izotopów tlenu w układzie $\text{SO}_4^{2-}-\text{H}_2\text{O}$ nie zachodzi w rozpatrywanych temperaturach.

2.2. Krystalizacja – rozciąganie

Stopień „upakowania” komórki elementarnej [ang. *elemental cell*] $U_{ec} = M_{ec}/V_{ec}$ [masa/objętość – obliczenia autora] odzwierciedla gęstość komórki; najbardziej „upakowany” z rozważanych minerałów jest anhydryt [$U_{anh} = 0.446$], następnie polihalit [$U_{pol} = 0.416$], gips [$U_{gy} = 0.351$] i bassanit [$U_{bas} = 0.274$]. Bassanit jest mało stabilny, a dalsza przemiana do gipsu przy dopływie $1.66(6)\text{H}_2\text{O}$ musi powodować skurcz układu, ponieważ V_{gy} [$490.36 \text{ \AA}^3$] jest o 7,7% mniejsze niż „znormalizowana” V_{bas} [$529.53 \text{ \AA}^3$], co raczej nie jest kompensowane przez niewielką rozszerzalność cieplną [15% ciepła – patrz 2.1]. Ponadto $V_{\text{H}_2\text{O}} \approx 40 \text{ \AA}^3$, ale cząsteczki wody nie „przylegają” do siebie, także w sieci krystalicznej; stąd efektywnie $V_{\text{ciec-H}_2\text{O}} \approx 100 \text{ \AA}^3$, $V_{\text{lód-H}_2\text{O}} = 129.47 \text{ \AA}^3$ – zatem $3\text{H}_2\text{O}$ zajmują objętość rzędu $\sim 300 \text{ \AA}^3$. To powszechnie akceptowane przybliżenie oparte na molowej objętości wody [$\sim 18 \text{ cm}^3/\text{mol}$] przeliczonej na skalę molekularną przy użyciu liczby Avogadra: $(18 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}) / (6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}) \approx 2.99 \times 10^{-29} \text{ m}^3 \approx 29.9 \text{ \AA}^3$, zaokrąglone do $40 \text{ \AA}^3$, by uwzględnić swobodę konfiguracyjną w strukturach uwodnionych (24, 25). Zatem tworzenie gipsu przez dodanie trzech cząsteczek wody do bassanitu, tj. usunięcie $3\text{H}_2\text{O}$ z przestrzeni porowej, tworzy objętość „ujemną”. W konsekwencji spada ciśnienie, pojawia się rozciąganie, rośnie porowatość i bardzo ułatwiony staje się napływ [zasysanie] solanki resztkowej z zewnątrz. Gdy z bassanitu powstaje nie gips, a anhydryt [dehydratacji towarzyszy też ochłodzenie], objętość „ujemna” byłaby jeszcze większa, choć wypełniona dehydratacyjną wodą i solanką. Taka dehydratacja [także gips $\rightarrow$ anhydryt] jest formą kalcynacji, dramatycznie zwiększającej powierzchnię aktywną, na której $\text{K}^+-\text{Mg}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}$ mogą się sorbować, co z kolei przyspiesza egzotermiczne reakcje tworzenia polihalitu. Zauważmy, że objętość komórki elementarnej $[V]$ nie równa się bezpośrednio objętości makroskopowej materiału, jednak w kryształach o małej porowatości i niewielkim nieuporządkowaniu strukturalnym objętość masowa jest często wielokrotnością objętości komórek elementarnych, skalowaną liczbą jednostek wzoru w komórce i liczbą Avogadro. Stąd względne zmiany V stanowią poprawny substytut względnych zmian objętości masowej, zwłaszcza przy porównywaniu polimorfów lub transformacji mineralnych przy założeniu podobnego upakowania i niskiej porowatości międzyziarnowej [np. bassanit $\rightarrow$ gips, anhydryt $\rightarrow$ polihalit]. Podejście to jest standardem w fizyce minerałów i krystalografii, zwłaszcza przy ocenie odkształceń objętościowych wskutek uwadniania/odwadniania (9, 10, 17). Uproszczenie to jest dopuszczalne w niniejszym studium, ponieważ ΔV wyrażono jako względną ekspansję na zastąpioną jednostkę strukturalną, przy założeniu, że zastąpienia te zachodzą w skali mineralogicznej [zastępowanie kryształ-kryształ], a zmiany porowatości ujmując całkowite ΔV . Zwróćmy uwagę, że rozpatrujemy warunki geologiczne a tutaj obliczone wartości maksymalne wynikają z idealnych wymiarów komórki – nie uwzględniamy wpływu lokalnych deformacji

2.2. Crystallisation - Tension

Degree of packing of an elementary cell [U_{ec}] = M_{ec}/V_{ec} [i.e. mass/volume – calculated by the author] reflects density of the elemental cell, and the most ‘packed’ among minerals under consideration, is anhydrite [$U_{anh} = 0.446$], then less polyhalite [$U_{pol} = 0.416$], gypsum [$U_{gy} = 0.351$] and bassanite [$U_{bas} = 0.274$]. Bassanite is not very stable mineral and a further transformation to gypsum with a supply of $1.66(6)\text{H}_2\text{O}$, must shrink the system as V_{gy} [$490.36 \text{ \AA}^3$] is 7.7% smaller than the ‘normalised’ V_{bas} [$529.53 \text{ \AA}^3$], apparently not compensated by a small thermal expansion [15% of heat – see paragraph 2.1]. Moreover, as $V_{\text{H}_2\text{O}} \approx 40 \text{ \AA}^3$, and water molecules do not adhere to each other, [effectively $V_{\text{liquid-H}_2\text{O}} 100 \text{ \AA}^3$, $V_{\text{ice-H}_2\text{O}} = 129.47 \text{ \AA}^3$] – $3 \text{H}_2\text{O}$ occupy as large space as. c.a. $300 \text{ \AA}^3$. This is a commonly accepted approximation based on the molar volume of liquid water [$\sim 18 \text{ cm}^3/\text{mol}$], converted to molecular scale using Avogadro’s number: $[18 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}] / [6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}] \approx 2.99 \times 10^{-29} \text{ m}^3 \approx 29.9 \text{ \AA}^3$, rounded to $40 \text{ \AA}^3$ to include configurational freedom in hydrated crystal structures (24,25). Therefore, gypsum-forming addition of three water molecules to bassanite, thus removing $3\text{H}_2\text{O}$ from the pore-space, makes a “negative” volume. Consequently, this decreases pressure, apparently forms tension, increases porosity, raises water filtration parameters and very easy inflow [suction] of a residual brine from outside. When not gypsum but anhydrite from bassanite [dehydration is also accompanied by cooling] the negative volume would be even bigger although filled with dehydrated H_2O and brine. Such dehydration [also gypsum to anhydrite] would be a kind of calcination dramatically enlarging the active surface area, on which the $\text{K}^+-\text{Mg}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}$ could be sorbed resulting reversely acceleration of polyhalite-forming exothermic reactions. While it is correct to say that the unit cell volume $[V]$ does not directly equal the macroscopic volume of the bulk material, in crystalline solids with low porosity and minimal structural disorder, the bulk volume is often a scalar multiple of the unit cell volume, scaled by the number of formula units per unit cell and Avogadro’s number. Thus, relative changes in V provide a valid proxy for relative changes in bulk material volume, particularly when comparing polymorphs or mineral transformations under the assumption of similar crystal packing and low intergranular porosity [e.g., bassanite to gypsum, or anhydrite to polyhalite]. This approach is standard in mineral physics and crystallography, especially when evaluating volumetric strain due to hydration or dehydration (9, 10, 17). Beside such generalization or simplification can be accepted in this study, because ΔV is expressed as relative volumetric expansion per substituted structural unit, under the assumption that these substitutions occur on the mineralogical scale [i.e., crystal-crystal replacement], with porosity changes captured by net ΔV behaviour. Additionally, although maximum values are calculated from ideal unit cell dimensions, local lattice deformations and defect-related volume variations are not considered, as this study adopts a simplified model without incorporating crystal imperfections. Going to geology the expansion could be even greater. Note that while the absolute volume of a mineral body depends on crystal size, porosity, and packing, relative comparisons of unit cell volumes remain a reliable indicator of structural densification or

i defektów sieci – takie zmiany objętości pominięto – przedstawiony model jest zatem uproszczony. Oznacza to jednak, że w realnych warunkach geologicznych ekspansja może być nawet większa. Niemniej jednak, mimo, że bezwzględna objętość skały zależy od wielkości kryształów, porowatości i upakowania, względne porównania objętości komórek pozostają wiarygodnym wskaźnikiem zagęszczania/ekspansji strukturalnej podczas transformacji. Założenie to jest zasadne przy porównywaniu powiązanych stechiometrycznie, układów o małej porowatości.

Ponieważ omawiane procesy zachodzą zapewne w różny stopniu zaawansowania – a nawet w przeciwnych kierunkach – w różnych częściach masywu anhydrytowego, mogą inicjować dodatkowe deformacje mechaniczne [sprężyste, plastyczne, kruche]. Zmiany te sprzyjają infiltracji chłodniejszych płynów zewnętrznych do lokalnie ekspandujących lub kurczących się stref, w tym wód słodkich/meteorycznych, zaburzając równowagi termodynamiczne i chemiczne. Zaburzenia te mogą zmieniać ścieżkę reakcji [nawet na przeciwną], zespoły mineralne lub indukować częściową rehydrację wcześniej odwodnionych stref. W skali metrów–kilometrów asocjacja anhydryt–polihalit może zachowywać się jak niejednorodne, nienewtonowskie medium, w którym odkształcenie wewnętrzne i transport składników są silnie sprzężone (3). Zmiana przestrzennie lepkość, lokalne reakcje uwadniania/odwadniania i ewoluujące sieci mikrospektań mogą prowadzić do wewnętrznie napędzanego, przypominającego konwekcję mieszania, lokalnego przepływu, przejściowych ścieżek przepuszczalności i stref nierównowagi termochemicznej.

Względne stężenia Mg^{2+} są podobne w wodach morskich i lądowych [ok. 3,7% i 3,4% sumy kationów]. W wodzie morskiej Ca^{2+} stanowi ok. 1/3 stężenia Mg^{2+} [1,2% vs 3,7% względnie], a w wodzie słodkiej względne stężenie K^+ jest dwukrotnie wyższe niż w wodzie morskiej. Powyższe proporcje odnoszą się do współczesnych wód i pełnią funkcję ilustracyjną: mają podkreślić lokalne mechanizmy nierównowagi jonowej i następnej mineralizacji. Oczywiście wiemy, że złoża polihalitu powstawały w permskim i późniejszym czasie [diagenetycznie], kiedy główne jony w wodzie morskiej miały inne proporcje. Celem tej pracy nie jest jednak rekonstrukcja dawnej chemii oceanu, lecz model koncepcyjny mechanizmów opartych na relacjach jonowych sprzyjających nierównowadze w skali małych „intruzji” solankowych. Co więcej, naturalne wtórne solanki biorące udział w reakcjach postsedymenacyjnych są często słabo scharakteryzowane [dopływy meteoryczne i podziemne], o chemizmie odmiennym od typowej wody morskiej. Oddziałują one z nieskonsolidowanym osadem poprzez rozpuszczanie częściowe, wymianę jonową i reakcje regresywne. W takich przypadkach bardziej istotne są aktywności jonowe i stany przesylenia wywołane napływem wód słodkich niż absolutne stężenia typowe dla dawnych oceanów. Przy tych założeniach krystalizacja anhydrytu prowadzi do deficytu Ca^{2+} względem Mg^{2+} i K^+ , co silnie zaburza równowagę jonową, zbliżając układ do przekroczenia K_{sp} dla Mg^{2+} i K^+ . Ponieważ względne stężenia Na^+ w wodzie morskiej i słodkiej wynoszą odpowiednio 30,6% i 5,3%, Na^+ pozostaje w roztworze [NaCl wciąż daleki od przekroczenia K_{sp}]. Intruzje wód słodkich w świeże osady często

expansion during mineral transformation. This assumption holds when comparing stoichiometrically related, low-porosity systems.

Since these processes likely occur at different stages—or even in opposite directions—across various parts of the anhydrite body, this may trigger additional mechanical deformations [elastic, plastic, or fracturing]. Such changes can facilitate the infiltration of colder external fluids into the locally expanding or shrinking system, including freshwater or meteoric groundwater, thereby disrupting local thermodynamic and chemical equilibria. These perturbations can alter the reaction pathway even into opposite directions, mineral assemblage, or even induce partial rehydration previously dehydrated zones. At the scale of meters to kilometers, an anhydrite–polyhalite composite body may behave as a heterogeneous non-Newtonian medium, in which internal deformation and solute transport become strongly coupled. Spatially variable viscosity, local hydration/dehydration reactions, and evolving microcrack networks can result in internally driven convective-like mixing. This behaviour is reminiscent of shear-thickening or shear-thinning fluids in confined media, and may give rise to flow localization, transient permeability pathways, and thermochemical disequilibrium patches.

Relative Mg^{2+} concentrations are similar in marine and terrestrial waters [around 3.7 % and 3.4 % of 100 % cations, respectively]. In marine water Ca^{2+} is 1/3 of Mg^{2+} concentration [1.2 and 3.7 % relative], and freshwater relative K^+ concentration is twice higher when compared seawater. While the relative ion proportions cited above reflect modern seawater and freshwater, they serve primarily as illustrative benchmarks to emphasize localized mechanisms of ionic disequilibrium and subsequent mineral precipitation. It is, of course, acknowledged that polyhalite deposits formed during the Permian, or later in diagenetic processes [see below] when the major ion composition of seawater significantly differed from its present-day state. However, the intention here is not to reconstruct ancient ocean chemistry, but rather to model conceptual mechanisms based on relative cationic relationships that promote disequilibrium at the scale of small-scale intrusions. Moreover, in natural settings, secondary brines involved in post-depositional reactions often originate from poorly characterized meteoric or sub-surface sources, whose chemistry differs markedly from canonical seawater. These fluids interact with unconsolidated sediment, often via complex pathways involving partial dissolution, ion exchange, and regressive reactions. In such cases, absolute ion abundances typical of ancient oceans become less relevant than the relative ionic activities and saturation states induced by freshwater ingress. Consequently, the simplified model presented here – though based on modern analogues – remains valid for describing local geochemical instability and potential pathways for polyhalite and associated phase formation. In these assumptions, crystallization of anhydrite results in deficiency of Ca^{2+} , relative to Mg^{2+} and K^+ , what strongly disturb ionic equilibrium, approaching K_{sp} for Mg^{2+} and K^+ . As the relative concentrations of Na^+ in seawater and freshwater are 30.6 and 5.3 % respectively, then the Na^+ remain in solution, as NaCl concentration is still far from exceeding K_{sp} . Freshwater intrusions to the seabed sediments are often, with channelized

mają charakter kanałowy [dopływy przez kras w podłożu węglanowym], typowy w sekwencjach ewaporatów i wapieni. Solanka i zimna woda słodka nie mieszają się łatwo [przepływ krasowy lub laminarny w porach], a magnez jest jedynym metalem ziem alkalicznych o niskiej reaktywności z zimną wodą — zatem Mg^{2+} w kontakcie z relatywnie bogatą w Mg^{2+} zimną wodą słodką może się wytrącać. Oznacza to, że w przeciwieństwie do innych kationów grupy 2 układu okresowego, magnez wykazuje znacznie niższą reaktywność z zimną wodą, szczególnie w warunkach rozważanego środowiska (24). Przykładowo, wapń i bar łatwo tworzą wodorotlenki lub węglany w kontakcie z wodami bogatymi w HCO_3^- , podczas gdy magnez pozostaje w dużej mierze nieaktywny w zimnych, rozcieńczonych roztworach z uwagi na silną otoczkę hydratacyjną i wysoką entalpię hydratacji: $\Delta H_{hydr}(Mg^{2+}) \approx -1920$ kJ/mol wobec $\Delta H_{hydr}(Ca^{2+}) \approx -1577$ kJ/mol i $\Delta H_{hydr}(Ba^{2+}) \approx -1305$ kJ/mol (21, 24). W efekcie Mg nie wytrąca się łatwo z zimnych wód słodkich, chyba że wystąpią dodatkowe czynniki (wyższe pH i T, przesylenie węglanowe, mieszanie z solanką o dużej sile jonowej destabilizujące otoczkę hydratacyjną). To z kolei odpowiada warunkom powstawania polihalitu, gdy woda słodka kontaktuje się z solankami nasyconymi wodorowęglanem i siarczanem. Słaba skłonność Mg^{2+} do tworzenia nierozpuszczalnych wodorotlenków w niskich temperaturach jest kluczowym powodem jego mobilności w systemach wód podziemnych i opóźnionego udziału w mineralizacji w porównaniu z Ca^{2+} czy Ba^{2+} . Ta różnica reaktywności ma istotne konsekwencje na styku solanka–woda słodka, gdzie selektywne wytrącanie faz Ca^{2+} i Ba^{2+} poprzedza wytrącanie Mg^{2+} , zmieniając porowatość i gradienty geochemiczne.

Zasadniczo, w obecności metali trójwartościowych [Al^{3+} lub Fe^{3+}] rozpuszczalność siarczanów jest większa przy tej samej sile jonowej niż w obecności kationów $2+$. Rozpuszczalność siarczanów rośnie ze wzrostem temperatury [np. dla gipsu podwaja się między 298 K a 353 K] i stężenia $AlCl_3$, a maleje wraz ze wzrostem pH i stężenia $MgCl_2$ (26). Napływ zimnej wody słodkiej przynosi relatywnie dużo Mg^{2+} , Al^{3+} i Fe^{3+} , ale jednocześnie obniża pH i temperaturę. Ta zmiana geochemiczna zwiększa przesylenie względem siarczanów Mg–K, zwłaszcza polihalitu [$K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$], na skutek usuwania Ca^{2+} przez wczesne wytrącanie anhydrytu lub gipsu (2, 27). W takich warunkach aktywność Mg^{2+} rośnie względem Ca^{2+} , co sprzyja powstawaniu polihalitu w strefach przesiąkania/dostawy wód słodkich – szczególnie w wydłużonych luźnych strefach lub kontrolowanych krasowo kanałach dopływu, gdzie czas przebywania cieczy i nierównowaga jonowa faworyzują lokalny wzrost minerałów (28, 29). Ponadto spadek temperatury zwiększa rozpuszczalność niektórych faz konkurencyjnych (np. halitu), dodatkowo wzmacniając selektywną krystalizację siarczanów. To zatem sprzyja wytrącaniu siarczanów bogatych w Mg, tj. polihalitu, zwłaszcza w wydłużonych wniesieniach przepływu wód słodkich. Takie wydłużone wyniesienia są powszechnie znane jako „wały” anhydrytowe, z żyłami polihalitu typowymi w stropach takich wyniesień oraz tensyjnie pękającymi solami na grzbietach elewacji anhydrytowych [patrz: (30-32); oraz koncepcyjny diagram na rys. 1].

migration routes when karst is developed in the limestones bedding rocks, what is typical in limestones-bearing evaporative sequences. The brine and cold freshwater do not mix [karst or laminar flow through pore spaces] and magnesium is the only alkaline earth metal which do not react well with cold water – thus Mg^{2+} , in contact with relatively Mg^{2+} -rich cold freshwater, and may precipitate. This means that, in contrast to other Group 2 elements [alkaline earth metals], magnesium exhibits markedly lower reactivity with cold water, especially under ambient conditions. For example, while calcium and barium readily form hydroxides or carbonates upon contact with aqueous bicarbonate-rich fluids, magnesium remains largely unreactive in cold dilute environments, due in part to its strong hydration shell and relatively high hydration enthalpy: $\Delta H_{hydr}Mg^{2+} \approx -1920$ kJ/mol compared to $\Delta H_{hydr}Ca^{2+} \approx -1577$ kJ/mol and $\Delta H_{hydr}Ba^{2+} \approx -1305$ kJ/mol (21, 24). As a result, magnesium does not precipitate easily from cold freshwater unless there is an additional driving force, such as elevated pH and temperature, carbonate oversaturation, or mixing with high-ionic-strength brine, which destabilizes the hydration shell. This apparently corresponds to conditions of formation of polyhalite when freshwater is in contact with bicarbonate- and sulphate-saturated brines.

Furthermore, the weak tendency of Mg^{2+} to form insoluble hydroxides at low temperatures is a key reason for its mobility in groundwater systems and its delayed involvement in mineral precipitation compared to Ca^{2+} or Ba^{2+} . This reactivity difference has important implications for brine–freshwater interfaces, where selective precipitation of Ca^{2+} and Ba^{2+} phases precedes that of Mg^{2+} , altering porosity and geochemical gradients. In general, at presence of trivalent metals [Al^{3+} or Fe^{3+}] the solubility of sulphate is greater for the same ionic strength than at presence of $2+$ ions. Solubility of sulphates increases with increasing temperature [double from 298 K to 353 K in case of gypsum] and concentration of $AlCl_3$, but decreases as the pH and $MgCl_2$ concentration increase (26). Influx of cold freshwater brings a relatively large amount of Mg^{2+} , Al^{3+} and Fe^{3+} , but simultaneously decrease pH and temperature. This geochemical shift enhances supersaturation with respect to Mg–K–sulphate minerals, particularly polyhalite [$K_2Ca_2Mg(SO_4)_4 \cdot 2H_2O$], due to the removal of Ca^{2+} by early anhydrite or gypsum precipitation (2, 27). Under such conditions, the activity of Mg^{2+} increases relative to Ca^{2+} , promoting polyhalite formation in zones of freshwater percolation—particularly in elongated, fracture-like or karst-controlled pathways where fluid residence time and ionic disequilibrium favour local mineral growth (28, 29). Moreover, the drop in temperature enhances the solubility of some competing phases [e.g. halite], further driving selective sulphate precipitation.

This must promote precipitation of Mg-rich sulphates i.e. polyhalites, especially in elongated elevations of freshwater flow. Such elongated elevations are commonly known as anhydrite shafts, with polyhalite veins common in roofs of such elevations, and tensely ruptured salts on the anhydrite roof [see e.g. (30-32), and Fig.1].

The role of freshwater can be supported by isotopic data – namely, hydrated minerals precipitating in freshwaters are typically 2H -

Rozpatrywana tutaj rola wody słodkiej może być wsparta badaniami izotopowymi — mianowicie uwodnione minerały wytrącające się w wodach słodkich są zazwyczaj zubożone w ^2H i ^{18}O względem minerałów pochodzenia morskiego. Hałas i in. (2015) oraz Bojar i in. (2019) oszacowali składy izotopowe dwóch solanek, z których wytrącał się gips: a) $\delta^{18}\text{O} = -5,7$ do -15‰ i $\delta\text{D} = -30,9$ do $-88,0\text{‰}$, b) $\delta^{18}\text{O} = +14,4$ do $-3,4\text{‰}$ i $\delta\text{D} = +42,5$ do $-6,1\text{‰}$, bez korelacji $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$. Niższe wartości mogą sugerować udział wód słodkich, co zgadza się z tezą o roli ich dopływu [patrz wyżej]. Podobnie (31, 33) wskazali, że polihalit wytrącał się z wód oceanicznych w 50 °C , ale może mieć niskie δD i $\delta^{18}\text{O}$, odpowiadające wodom lądowym, na skutek pozornej wymiany izotopowej z wodami glacialnymi. Proponowany tu scenariusz nie wymaga reekwilibracji izotopowej, toteż można przypuszczać, że polihalit i gips dobrze zachowują oryginalny sygnał izotopowy. Przy bardzo małym stosunku molowym woda/skała [w/r] sygnał izotopowy wody krystalizacyjnej [strukturalnie związanej] może być bardzo zbliżony do tego w wodzie macierzystej, tj. niskie wartości δ jeśli była to woda słodka. Rola wód słodkich może być badana przez analizy $\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^2\text{H}$ [SO_4^{2-} , H_2O] w polihalicie i jego prekursorach [sekwencja genezy, bilans mas] oraz przy zastosowaniu analizy izotopów podwójnie skupionych w węglanach $\Delta_{47}-\Delta_{48}$ (rekonstrukcje termodynamiczne i detekcja efektów kinetycznych). Brak korelacji w układzie $\delta\text{D}-\delta^{18}\text{O}$ najpewniej wynika z mieszania wód słodkich z solanką resztkową i roli H_2O podczas uwadniania i powstawania SO_4^{2-} (brak reakcji dla wodoru) lub udziału H_2S [patrz niżej] o istotnym efekcie izotopowym. Jest to wcześniej nierozpoznane nowe wyzwanie geochemiczne a nawet materiałowo-inżynierskie, istotne zarówno dla systemów naturalnych, jak i eksploatacji surowców budowlanych.

Z drugiej strony wyższe stosunki izotopów tlenu mogą wspierać wariant, w którym polihalit krystalizuje w warunkach deficytu wody, wewnątrz gęsto zbitego, a nawet litego anhydrytu [niski w/r – tu rozumiany jako molowy stosunek tlenu między wodą a przekształcaną skałą]. Sugerowano, że zastępowanie anhydrytu przez polihalit zachodzi w obecności solanek bardziej skoncentrowanych [morskich] niż te, które wytrąciły anhydryt (7) – co może mieć miejsce przy rosnących naprężeniach, deficycie wody i przesyceniu. Również solanki w inkluzjach fluidalnych są przesycone a zajmują nawet kilka procent objętości kryształu. Obfite inkluzje w anhydrycie mogłyby więc zawierać dość K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} i H_2O do transformacji kryształu anhydrytu w polihalit. Przejście anhydryt $\rightarrow$ bassanit obniża stosunek w/r, zwiększa przesycenie roztworu resztkowego i otwiera inkluzje. Zasadowa, przesycona w siarczany solanka porowa sprzyja wytrącaniu Mg^{2+} [przed Ca^{2+}] z uwolnieniem SO_2 lub H_2S . Częsta obecność H_2S w otworach i kopalniach przecinających anhydrytowo-polihality horyzonty sugeruje, że siarkowodor może powstawać szybko w drogach abiotycznych, bez pośrednictwa mikrobiologicznego (34-36).

2.3. Rozszerzalność cieplna, rozciąganie i czas

Reakcje egzotermiczne mogą powodować rozszerzalność cieplną i deformacje, a także litologicznie zależne tempo odprowadzania ciepła może wpływać na reakcje i deformacje. Przewodnictwo

and ^{18}O -depleted compared to minerals of marine origin. (31,33) estimated the isotopic compositions of two brines, from which precipitated gypsum: a) $\delta^{18}\text{O} = -5.7$ to -15‰ , and $\delta\text{D} = -30.9$ to -88.0‰ , b) $\delta^{18}\text{O} = +14.4$ to -3.4‰ and $\delta\text{D} = +42.5$ to -6.1‰ , with no $\delta\text{D} - \delta^{18}\text{O}$ correlation. The lower values may suggest precipitation with freshwater supply what agrees with the proposed thesis on the role of freshwater delivery [see above]. Likewise, (31) indicated that polyhalite precipitated from the oceanic water at 50 °C , they pointed out that polyhalites may show low δD and $\delta^{18}\text{O}$, corresponding to terrestrial water due to apparent isotopic exchange with glacial waters. The proposed scenario in this paper do not require re-equilibration and can therefore be hypothesised that polyhalites and gypsum may preserve their original isotopic compositions quite well. Namely, at a very low water-to-rock molar ratio [w/r] the isotopic signature in crystallization H_2O [i.e. structurally bound water or hydration water] can be very close to that in the water from which it was precipitated i.e. negative when it was cold freshwater. The role of freshwater can be supported by means of $\delta^{17}\text{O}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{34}\text{S}$, $\delta^2\text{H}$ [SO_4^{2-} , H_2O] studies in polyhalite and its precursors [origin sequence, mass balance], as well as $\Delta_{47}-\Delta_{48}$ double clumped isotopic analysis in accessory carbonates [thermodynamic reconstructions and kinetic effects]. Lack of $\delta\text{D} - \delta^{18}\text{O}$ correlation, has probably resulted from mixing of freshwater with the residual brine and incorporation of H_2O molecules during hydration and SO_4^{2-} formation in the brine [no hydrogen reaction] or fraction of H_2S [see below] with a very significant isotopic effect. This constitutes a previously unrecognized geochemical and material-engineering challenge with implications for both natural systems and building-material exploitation.

On the other hand, the higher O-isotopic ratios may support the case when polyhalite precipitates in water deficit within a tightly compact or even solid anhydrite where w/r ratio is very low [w/r here is the oxygen molar ratio between water and the altered rock]. It is suggested that replacement of anhydrite by polyhalite occurs from more concentrated marine brines than those that precipitated the anhydrite (7). Obviously, it may happen under increasing stress resulting water deficit and supersaturation. But also brines contained in fluid inclusions, are supersaturated, and occupy even several % of the crystal volume. This could mean that abundant inclusions in anhydrites may contain enough of K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} and H_2O to transform the anhydrite crystal into a polyhalite. Transformation of anhydrite to bassanite decrease molar water-to-rock ratio [w/r], supersaturation of residual solution and opening of inclusions. Supersaturated brine is alkaline and high concentrations of SO_4^{2-} in porous solutions promotes precipitation of Mg^{2+} [prior Ca^{2+}] with release of SO_2 or H_2S . Therefore, the frequent appearance of H_2S in drillholes and mines intersecting polyhalite- and anhydrite-bearing strata suggests that hydrogen sulfide can form fast via abiotic pathways, without direct microbial mediation (34-36).

2.3. Thermal expansion, tension and time

Exothermic reactions may result in thermal expansion and deformations, but also lithology-dependent rate of heat removal may

cieplne [pomiędzy 0–110°C] gipsu jest kilkukrotnie niższe niż anhydrytu (37, 38), prawdopodobnie z powodu chemicznie związanych cząsteczek wody w gipsie. Podobnie liniowa rozszerzalność gipsu w niskich temperaturach wynosi $25,04 \cdot 10^{-6}$ 1/K (39, 40), podczas gdy pomiary autora tej pracy dla anhydrytu dały wartości ok. $57 \cdot 10^{-6}$ 1/K ($\pm 7 \cdot 10^{-6}$ 1/K) w zakresie 23–70°C (wcześniej niepublikowane pomiary autora). Można więc oszacować, że wzrost temperatury o 50 °C powoduje ~0,86% ekspansji objętościowej [ekspansja liniowa ~0,29%] masywu anhydrytowego – wielkość niewielką w porównaniu z możliwym 138% wzrostem związanym z przejściem anhydryt → polihalit. Niemniej jednak łączny efekt rozszerzalności i reakcji może zwiększać objętość, ciśnienie i ekspansję w centrum reakcji [przyspieszając reakcje], a równocześnie powodować rozciąganie na zewnętrznych obszarach – sprzyjając spękanom. Wyciskana z centrum reakcji przesycona solanka, wędrując ku niższym ciśnieniom, może tworzyć żyły polihalitu, często obserwowane w obrębie kopuł anhydrytowych. Zwykle polihalit dominuje bliżej soli potasowych [migracja K^+ z rozpuszczania KCl – lub czasem odwrotnie], ale żyły polihalitu występują też w halicie. Zewnętrzne rozciąganie otwiera przestrzeń do krystalizacji halitu w obrębie spękanego anhydrytu, ponownie przykrytego brekcją anhydrytową. W istocie notowano duże [100 m] kawerny w górnych partiach anhydrytów (Jędrysek i in. – w przygotowaniu). Chociaż opisywano „tonięcie” bloków anhydrytu w soli i proponowano różne mechanizmy (41), możliwy jest wariant odwrotny – obecność soli w anhydrytach zgodnie ze scenariuszem rozciągania [rys. 1].

Powstawanie polihalitu najpewniej jest procesem długotrwałym i wieloetapowym, zgodnym z wynikami datowań K–Ar i $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ wskazującymi zarówno na permskie, jak i młodsze zdarzenia termiczne/rekrytalizacyjne dotyczące tych samych wystąpień (4, 42, 43). Wspiera to scenariusz, że polihalit podlega wytrącaniu i zmianom postsedymentacyjnym [częściowemu rozpuszczaniu i reprecypitacji] związanymi z migracją solanki w skali basenu lub niskim metamorfizmem. Stąd polihalit często wykazuje rozrzuty wieków rzędu milionów lat i młodszy wiek niż skała gospodarza [np. (30)]. Dlatego też polihalit o genezie epigenetycznej zwykle ma zmienną miąższość i nieregularne/rozmyte granice, co jest zgodne z mikroteksturami typu metamorficznego (mylonity, wypełnienia żył/kawern) stwierdzanymi m.in. w kopalni soli Hallstatt, gdzie dochodziło do katastrofalnych zdarzeń w przeszłości.

Rozpatrywany proces może jednak być szybszy. Literatura i raporty górnicze wskazują, że uwadnianie anhydrytu do gipsu w środowisku podpowierzchniowym może zachodzić w godzinach–dniach po kontakcie z wodą, zwłaszcza powyżej 25–30 °C i przy lekko zasolonej wodzie (44, 45). Następną transformację do faz K–Mg–SO₄, w tym polihalitu, wymaga dyfuzji i wymiany jonowej – w laboratorium obserwowano takie reakcje w skali tygodni (46), więc w środowiskach górnictwa soli przy ciągłym napływie solanek wzbogaconych w K^+ i Mg^{2+} templa te mogą być podobne lub większe. Zapisy historyczne z rejonów wydobywania soli potasowych / polihalitu [Stassfurt, Werra] dokumentują lokalne formowanie polihalitu w wyrobiskach w ciągu miesięcy do 1–2 lat, gdy solanki ze skał sylwinito- i kizerytonośnych infiltrują wyrobiska (3). Pokazuje to, że w warunkach górniczych, przy stałym dostępie

play a role in reactions and deformations. Thermal conductivity [at the range 0 to 110 °C] of gypsum is several times lower than that of anhydrite (37,38) what is probably due to chemically bound water molecules presence in gypsum. Likewise, thermal expansion of gypsum at low temperatures is $25,04 \cdot 10^{-6}$ 1/K (39,40) while the authors' measurements of anhydrite rock thermal expansion gave roughly $57 \cdot 10^{-6}$ 1/K [$\pm 7 \cdot 10^{-6}$ 1/K, measured in the range from 23 to 70 °C [authors' measurements - this study]. Therefore, one can estimate that a 50 °C increase in temperature results in an ~0.86 % volumetric expansion [linear expansion ~0.29 %] of the anhydrite body, which remains minor compared to the ~2.38 vol% increase associated with the anhydrite-to-polyhalite phase transition. Nevertheless, all the extension may volume, pressure and expansion in the heating [reaction] centre, [consequently accelerate reactions], whereas simultaneous tension on the surficial external areas, thus fracturing. Extruded supersaturated solution, from the reaction centre to lower pressures, may precipitate vein-shape polyhalite occurrences, often noted within anhydrite domes. Typically, polyhalite dominates closer to the potassium salts [due to K^+ migration from KCl dissolution, or perhaps sometimes opposite], but polyhalite veins are often in halite as well. External tensions also open space for precipitation of halite within fractured anhydrite, again covered by anhydrite breccia. In fact, large, 100 m, caverns in the upper parts of anhydrites have been noted [Jędrysek et al. - in preparation]. Likewise, although sinking of anhydrite blocks in salt are described and different mechanisms were proposed (41), it can be opposite i.e. salt within anhydrites due to above proposed tension scenarios [Fig. 1].

Formation of polyhalite is most likely a prolonged and multistage process, consistent with K–Ar and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology, which reveals both Permian and younger thermal or recrystallization events affecting the same polyhalite populations (4,42,43). This supports the interpretation that polyhalite may undergo post-depositional reorganization, including partial dissolution and reprecipitation, potentially related to basin-scale fluid migrations or low-grade metamorphism. They usually show millions of years scatterings and lower age than the host anhydrite [e.g. (30)]. That is why epigenetic origin of polyhalites show usually variable thickness and irregular or fuzzy boundaries. It agrees with various metamorphic-types micro-fabrics of vein-polyhalites [mylonites, vein/cavity-filling] found in the Hallstatt salt mine where dramatic ancient catastrophic accidents occurred.

However, the process can be faster. Namely, available literature and mining reports indicate that the hydration of anhydrite to gypsum in subsurface environments can occur within hours to days after contact with water, particularly when temperatures exceed 25–30 °C and the water is slightly saline (44, 45). Subsequent transformation to K–Mg–SO₄ phases, including polyhalite, requires ionic diffusion and exchange; under laboratory conditions such reactions have been observed within several weeks (46), but in salt-mining environments with an active influx of brines enriched in K^+ and Mg^{2+} , the rates may be similar or faster. Historical records from potash mines such as Stassfurt and Werra document local formation of polyhalite in mine workings within months to 1–2

do solanek o odpowiednim składzie, transformacja anhydryt → polihalit może zachodzić w skali miesięcy–lat, a nie tylko w skali czasu geologicznego.

3. Zagrożenia sejsmiczne, wodne i gazowe [H₂S] w aspektach górniczych i środowiskowych

Jakość niektórych surowców siarczanowych do produkcji materiałów budowlanych i ekonomika ich wydobycia z jednej strony, a ograniczenia podaży na skutek embargo (np. Białoruś) z drugiej, wpływają na ceny i dostępność. Dlatego tektonika i czystość kopalin nabierają znaczenia dla przemysłu – także z punktu widzenia transformacji anhydryt → polihalit w trakcie procesów geologicznych. Zatrzymanie takiej transformacji na jakimś etapie ewolucji osadów solnych powoduje mechaniczne „zamrożenie” heterogenicznych stref odkształceń i obecność niezrelaksowanych pól naprężeń w ewoluującej masie skalnej. Powstaje wtedy skonsolidowany, chemicznie przekształcony układ anhydryt–polihalit, w którym wektory naprężeń pozostają kierunkowo zorganizowane, lecz mechanicznie „zamrożone”: zwykle ściskające we wnętrzu masywu, a rozciągające przy granicach [rys. 1]. Naprężenia te mogą się wzmacniać przy gwałtownych zaburzeniach termicznych [napływ chłodniejszych płynów], lecz pozostają utajone do czasu relaksacji – najczęściej w wyniku robót górniczych, wierceń lub naturalnego odciążania. Reaktywacja i relaksacji pola naprężeń mogą generować kruche zniszczenia, uruchamiać zuskokowanie, mikrosejsmiczność i szczelinowanie [także hydrauliczne sprzyjające migracji wód z nadległych horyzontów solnych]. To z kolei ułatwia rozpuszczanie uszczelniających warstw halitu, powstawanie wysokozasolonych solanek odpadowych i nagłe dopływy dużych objętości. Stąd niezbędne są prognostyczne modele ewolucji naprężeń – uwzględniające anizotropię geochemicznie indukowaną, wektorową orientację naprężeń i kinetykę zastępowania minerałów. Umożliwiają one racjonalne lokalizowanie szybów górniczych, optymalne projektowanie filarów ochronnych i realistyczną ocenę kosztów–ryzyk. Ignorowanie sprzężeń chemo-mechanicznych prowadzić może do niedoszacowania długoterminowych uwarunkowań środowiskowych i niestabilności operacyjnej kopalni – przy takiej wiedzy planowane koszty środowiskowe i górnicze nie będą zaniżane, jak często bywa w przypadku wydobycia polihalitu

Naprężeniowo-objętościowe sprzężenia zwrotne mogą ulegać dramatycznej eskalacji, gdy zimna woda [np. gruntowa, płuczki wiertnicze] trafia na gorące masy anhydrytu [np. ~100 °C] – typowe dla głębszych wierceń gdzie dodatkowo tarcie powoduje wzrost temperatury, zjawisk geotermalnych lub nagłych spadków ciśnienia w demenach solnych. Wówczas anhydryt może szybko ulec uwodnieniu lub reakcji do gipsu, bassanitu czy polihalitu. Przejścia te wiążą się ze znacznym wzrostem objętości [do kilku procent], co może prowadzić do nagłych wzrostów ciśnienia lokalnego. Taka dynamika tłumaczy opisywane wiertnicze incydenty „zakleszczeń świdra”, gdy ekspandujące zespoły mineralne powodują zakleszczenie i awarie mechaniczne. Szczególnie problematyczne mogą być płuczki o wysokiej gęstości zawierające K, Ca lub SO₄²⁻, które promują szybkie wytrącanie kombinacji faz „polihalitopodobnych”

years, where brines from natural sylvinitic- and kieserite-bearing strata infiltrated excavations (3). These observations demonstrate that in mining settings, with continuous access to appropriately composed brines, the anhydrite-to-polyhalite transformation can proceed on an operational timescale of months to years, rather than on geological timescales.

3. Seismotectonic-water-H₂S hazards in mining and environmental aspects

Quality of some sulphate substrates, to produce construction materials, and their economy of mining from one hand, and limitation in supply due to embargo [e.g. Belaruss] on the other hand, influence price and availability. Therefore, tectonics and purity of mined deposits become important for the industry, also from the point of view of anhydrite-to-polyhalite transformation during geological processes. Cessation of the anhydrite-to-polyhalite transformation leads to the mechanical entrapment of strain heterogeneities and unrelaxed stress fields within the evolving rock mass. This results in a consolidated, chemically altered anhydrite–polyhalite system, within which residual stress tensors remain directionally organized but mechanically “frozen.” Compressive vectors typically accumulate within the interior of the massif, while tensile components localize on surficial parts [Fig. 1]. These stress vectors may intensify under abrupt thermal perturbations, such as influx of colder fluids, yet remain latent until relaxation is triggered—most often through excavation, drilling, or natural unloading. Upon reactivation, these stored stress fields can produce brittle failure, triggering faulting, microseismicity, and hydraulic fracturing that promotes upward water migration from overlying halite-bearing strata. This in turn facilitates the dissolution of sealing halite layers, the formation of high-salinity waste brines during mining with sudden high-volume brine inflows. Therefore, predictive modelling of residual stress evolution—incorporating geochemically induced anisotropy, vectorial stress orientation, and mineral replacement kinetics—is crucial. Such models enable rational shaft localization, optimized protective pillar design, and realistic cost-risk assessment. Ignoring these coupled chemo-mechanical processes often leads to systemic underestimation of long-term environmental liabilities and operational instability. Consequently, with this knowledge, planned environmental and mining costs of exploitation will not be underestimated as often happens.

Moreover, such stress and volume feedbacks can be dramatically accelerated when cold water [e.g., groundwater or drilling muds] comes into contact with hot anhydrite formations [e.g., ~100 °C], as commonly encountered in deeper drilling where additional friction causes an increase in temperature, geothermal operations, or sudden pressure drops in salt domes. In these cases, the anhydrite may rapidly hydrate or react to form gypsum, bassanite, or polyhalite. These phase transitions involve significant volume increases—up to several percent—and may lead to abrupt rises in local pressure. Such dynamics can explain documented incidents e.g. in petroleum wells where drill bits become irreversibly stuck [“bit jamming”], as expanding mineral assemblages cause confinement and mechanical failure.

Tablica 1 / Table 1

Parametry krystalograficzne [Z], objętości komórki [V_{cell}], objętości przeliczone na jednostkę wzoru [V_{fu} = V_{cell}/Z] oraz względne zmiany objętości [ΔV] dla minerałów biorących udział w transformacji anhydryt→polihalit, obliczone zarówno metodą „normalizacji autorskiej”, jak i explicitie przez normalizację do Z. Wartości ΔV odnoszą się do anhydrytu na porównywalnej podstawie stechiometrycznej [2 CaSO₄ → 1 K₂MgCa₂(SO₄)₄·2H₂O dla polihalitu; 1 CaSO₄ → 1 CaSO₄·nH₂O dla bassanitu i gipsu]. Obie metody dają identyczne wyniki przy tej samej mapie stechiometrycznej.

Crystallographic parameters [Z], unit-cell volumes [V_{cell}], per-formula volumes [V_{fu} = V_{cell} / Z], and relative volume changes [ΔV] for minerals involved in the anhydrite–polyhalite transformation, calculated both by the author's “normalisation” method and by explicit Z-normalisation. The ΔV values are referenced to anhydrite on a comparable stoichiometric basis 2 CaSO₄ → 1 K₂MgCa₂(SO₄)₄·2H₂O for polyhalite; 1 CaSO₄ → 1 CaSO₄·nH₂O for bassanite and gypsum]. Both approaches yield identical results when the same stoichiometric mapping is applied.

Minerał / Mineral	Wzór chemiczny Formula	Z	V _{cell} , Å ³	V _{fu} = V _{cell} /Z, Å ³	ΔV – Normalizacja autorska Author's normalisation, %	ΔV – Normalizacja do Z Z-normalisation, %
Anhydryt / Anhydrite	CaSO ₄	4	305.09	76.27	baseline	baseline
Bassanit / Bassanite	2CaSO ₄ ·H ₂ O	8	1059.05	132.38	+73.56	+73.56
Gips / Gypsum	CaSO ₄ ·2H ₂ O	4	490.36	122.59	+60.73	+60.73
Polihalit / Polyhalite	K ₂ MgCa ₂ (SO ₄) ₄ ·2H ₂ O	2	1449.46	724.73	+137.55 ¹	+137.55 ¹

podczas napływu płuczki wodnej. Dlatego w górnictwie, wiertnictwie i geo-inżynierii modele prognostyczne ewolucji naprężeń muszą uwzględniać sprzężenie termodynamiczne, kinetyczne i mechaniczne w interakcji płyn–minerał. Jest to kluczowe dla przewidywania deformacji podpowierzchniowych, optymalizacji szybów i filarów oraz unikania poważnych zagrożeń środowiskowych i operacyjnych. Zaniechanie tego prowadzi do niedoszacowania ryzyk i kosztów eksploatacji anhydrytów zawierających polihalit.

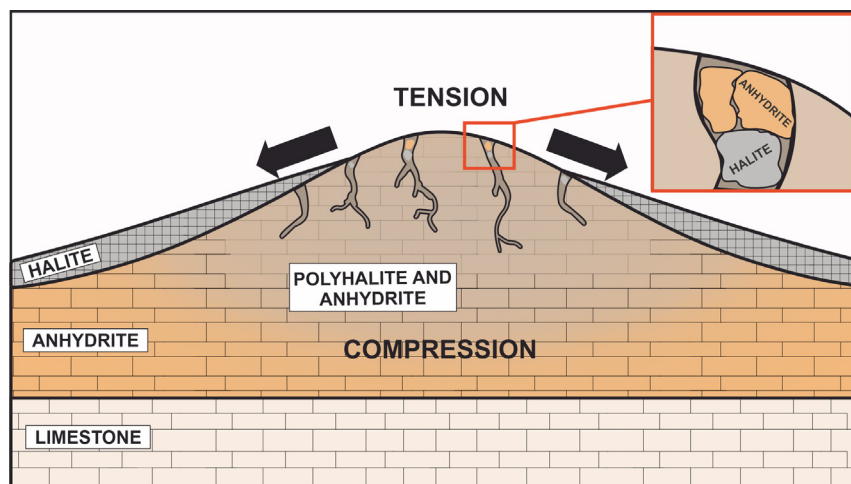
Oczywiście nie wszystkie aspekty układu anhydryt–polihalit dają się przewidzieć – dotyczy to również zagrożeń H₂S. Podczas eksploatacji pojawia się masowy przepływ wód, bogatych w K–Mg, w wyniku intensywnego odwadniania. W warunkach nieco podwyższonej temperatury [powyżej 30°C, efektywniej >40°C] może zainicjować się transformacja anhydryt → polihalit.

Nawet geochemicznie niewielki postęp może wystarczyć do wywołania deformacji, a więc zagrożeń sejsmotektonicznych i wodnych. Z drugiej strony zasadowe wody porowe bogate w SO₄²⁻, zwłaszcza w obecności skał węglanowych [wapień, dolomity] i halitu [tym bardziej przy przewarstwowaniu z siarczanami i ich obecności], sprzyjają wytrącaniu Mg²⁺ [przed Ca²⁺] z uwolnieniem SO₂ lub H₂S. W warunkach głębokich kopalń fO₂ jest zwykle znikome, więc H₂S może dominować w wielu przestrzeniach, prowadząc do dopływów trujących gazów i ich rozpuszczania w wodach drenażowych. Następnie woda spływa w przestrzeniach kopalnianych, gdzie ciśnienie nagle maleje, uwalniając gazy rozpuszczone i powodując zagrożenia H₂S. Takie sytuacje są obserwowane w systemach anhydryt–dolomit–halit, gdzie temperatura zbliża się do 40°C, a drenaż jest bardzo wysoki. Z kolei mobilność H₂S rodzi pytania o bilans mas siarczanów i objętości: ile H₂S [powstałego z termochemicznej redukcji siarczanów] jest usuwane z masywu anhydrytowego na skutek ciągłego drenażu i intensywniej wentylacji? Pytanie dotyczy także produkcji i wietrzenia siarczanowych materiałów budowlanych.

High-density drilling muds containing K, Ca, or SO₄²⁻ can be particularly problematic, as they promote rapid precipitation of “polyhalite-like” phase combinations during the inflow of water mud.

Therefore, in any mining or other geoengineering activities, predictive models of stress evolution must incorporate thermodynamic, kinetic, and mechanical coupling of fluid–mineral interactions. Such integration is essential for anticipating subsurface deformation, optimizing shaft and pillar design, and avoiding severe environmental and operational hazards. Failure to consider these interactions leads to underestimation of risks and costs in polyhalite-bearing anhydrite exploitation.

Obviously not all aspects of anhydrite-polyhalite system can be predicted. This concern also H₂S hazards. Namely, during mining, a



Rys. 1. Schemat koncepcyjny przedstawiający powstawanie polihalitu w wyniku egzotermicznej reakcji anhydrytu z K⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻ i H₂O. Może to skutkować powstaniem elewacji spowodowanych zwiększeniem objętości komórek elementarnych, rozszerzalnością cieplną, wzrostem ciśnienia i naprężenia ściskającego w centrum reakcji oraz naprężeniem rozciągającym na zewnątrz. To z kolei powoduje odkształcenia i relaksację skumulowanego naprężenia podczas wydobywania.

Fig. 1. A conceptual diagram showing formation of polyhalite due to exothermic reaction of anhydrite with K⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻ and H₂O. This may result, formation of elevations due to increased volume of elemental cells, thermal expansion, elevates pressure and compressive stress in the reaction centre and tension outside. These in turn implicates deformations, and relaxation, of the cumulated stress, during mining.

4. Wnioski

a. Zaproponowane w pracy nowe, uniwersalne podejście dotyczy roli geochemicznej kontroli zmian objętościowo-temperaturowych w połączeniu z procesami postsedymencyjnymi jako sił napędowych naprężeń geologicznych i ich potencjalnej kumulacji w skałach litych, prowadzącej do istotnych zagrożeń sejsmicznych i wodnych w górnictwie podziemnym.

b. Ścieżki reakcji od anhydrytu do polihalitu mogą przebiegać przez fazy pośrednie, którym towarzyszy egzotermiczne uwadnianie, nierównowaga oraz wzrost stężeń K^+ , Mg^{2+} i SO_4^{2-} w solance resztkowej [z pewnym udziałem dekrepitacji inkluzji fluidalnych]. Jedna komórka elementarna polihalitu „dziedziczy” dwie komórki anhydrytu, tzn. dwie jednostki wzoru anhydrytu [$2V_{anh} = 610,18 \text{ \AA}^3$] są zastępowane jedną jednostką wzoru polihalitu [$V_{pol} = 1449,48 \text{ \AA}^3$], co daje zwiększenie objętości o +137,76%.

c. Intruzje wód słodkich do osadów czy dopływy kanałowe [kras w podścielających wapieniach?], wprowadzają Mg^{2+} , Al^{3+} i Fe^{3+} oraz obniżają pH i temperaturę, co skutkuje krystalizacją polihalitu w wydłużonych lub obłych wniesieniach znanych jako wały lub kopuły anhydrytowe, bogate zwykle w polihalit. Zjawiska te można lepiej rozpoznawać metodami analiz izotopowych $\delta^{17}O$ – $\delta^{18}O$ – $\delta^{34}S$ oraz Δ_{47} – Δ_{48} .

d. Wzrost objętości powoduje naprężenia ściskające w centrum reakcji i rozciągające na zewnętrznych obrzeżach, co prowadzi do deformacji [spękań, uskoków] oraz powstawania wyniesień [kopuły i wałów]. Dodatkowe deformacje mogą wynikać z rozszerzalności cieplnej i tensji.

e. W spękaniach rozciąganych tworzą się żyły polihalitu o rozmytych granicach, które niekiedy penetrują nadkładowe warstwy halitu rozciągane tektonicznie, przez co są ścinane lub rozrywane. Procesy ściskania–rozciągania mogą skutkować deformacjami powierzchniowymi, w tym obserwowanym pozornym osiadaniem [względny obniżeniem powierzchni terenu - kiedy reszta ulega wypiętrzeniu].

f. Polihality często wykazują rozrzut datowań rzędu milionów lat i młodsze wieki niż skała gospodarza [anhydryt], co wspiera ich genezę epigenetyczną.

g. Wiedza interdyscyplinarna, z głębokim uwzględnieniem badań geochemicznych, ułatwi prognozowanie rozkładów naprężeń i identyfikację stref wysokiego ryzyka górniczego [wstrząsy, inwazje wód/solanek, osiadanie], co przyczyni się do bezpieczniejszego, bardziej ekonomicznego i przyjaznego środowiska górnictwa, a także wesprze efektywne poszukiwania złóż surowców budowlanych na świecie.

h. Reakcje geochemiczne, przyspieszane przez intensywny drenaż w kopalniach głębinowych, prowadzą do geochemicznie niewielkich, lecz istotnych dla mechaniki górotworu zmian objętościowych anhydryt → polihalit, które skutkują zagrożeniami sejsmotektonicznymi, wodnymi i H_2S – zwłaszcza w systemach górniczych anhydryt–dolomit–halit.

massive K-Mg-water flow appears due to extensive mine drainage. At conditions of somewhat elevated temperatures [above 30 °C, and more efficiently above 40 °C] transition from anhydrite-to-polyhalite may be initiated. Obviously, even geochemically negligible advances of this process may increase volume slightly what can be enough to involve deformations hence seismotectonic and water hazards. On the other hand, alkaline water in pores, rich in sulphate ion, especially in the case of presence of carbonate rocks [e.g. limestones, dolomites] and halite [even more when interlayered with sulphate and occurrences] supports precipitation of Mg^{2+} [prior Ca^{2+}] with release of SO_2 or H_2S . In deep-mine conditions, fO_2 is usually negligible, therefore H_2S may predominate in many spaces, resulting in poisonous H_2S formation and dissolution in the drainage waters. Subsequently descending water flows to in the mine-space, where the pressure suddenly decreases releasing dissolved gases and consequently resulting H_2S -hazards. In fact, such situations are sometimes noted in anhydrite-dolomite-halite mining systems where temperature is close to 40°C and drainage is very high. On the other hand, H_2S mobility arise question regarding sulphate mass balance and volume, ie. how much of H_2S [formed from anhydrite and sulphate ion thermochemical reduction] is removed from the water-anhydrite body due to continuous drainage of substantial amount of water-dissolved H_2S and due to extensive ventilation. Such question may concern also production and weathering of sulphate-bearing building materials.

4. Conclusions

a. The novel and universal approach in this paper, concerns the role of geochemical control of volume-temperature variations combined with post-sedimentary processes as driving forces of geological stress and tensions, and their potential cumulation in the solid rocks causing significant seismic and water hazards in underground mining.

b. Reaction pathways from anhydrite to polyhalite may proceed via intermediate phases, accompanied by exothermal hydration, disequilibrium, and an increase in K^+ , Mg^{2+} , and SO_4^{2-} concentrations in the residual brine [with some contribution from decrepitation of fluid inclusions], with one unit cell of polyhalite inheriting two unit cells of anhydrite, i.e., two formula units of anhydrite [$2V_{anh} = 610.18 \text{ \AA}^3$] substituted by one formula unit of polyhalite $V_{pol} = 1449.48 \text{ \AA}^3$ resulting in a 137.76% volume increase.

c. Freshwater intrusions to seabed sediments, by means of channelized migration routes [karst in underlying limestones?] brings Mg^{2+} , Al^{3+} and Fe^{3+} , decrease pH and temperature, resulting in precipitation of polyhalites in elongated elevations known as polyhalite-rich anhydrite shafts and domes. This can be appraised by means of $\delta^{17}O$ – $\delta^{18}O$ – $\delta^{34}S$ and Δ_{47} – Δ_{48} studies.

d. Increasing volume involve compressive stress in the reaction centre and tensile on the external margins, what results deformations [fractures, faults] and elevations, domes and shafts. Additional deformations may be resulted from thermal expansion and shrinking.

Podziękowania

Niniejszym składam szczególne podziękowania za cenne dyskusje dotyczące problematyki anhydrytu i polihality następującym osobom: Romanowi Beckerowi, Stanisławowi Burlidze, Wojciechowi Drzewickiemu, Emilowi Dumiczowi, Mariuszowi Kręgielowi, Stefanowi Laskownickiemu, Kajetanowi d'Obryn timer, Grzegorzowi Pasternakowi, Robertowi Rado, Jerzemu Sobotce, Stanisławowi Stryczkowi, Robertowi Rożkowi, Mirosławowi Wąsikowi, Leszkowi Wątorowi oraz Janowi Zimrozowi. Wyrażam głęboką wdzięczność Pani Marcie Jakubiak za krytyczną analizę i wnikliwą lekturę niniejszego manuskryptu. Wsparcie finansowe dla realizacji badań, których wyniki przedstawiono w niniejszym opracowaniu, pochodzi ze środków o numerze grantu 10110/501/30121300 oraz z programu FAB IDUB [Inicjatywa Doskonałości – Uczelnia Badawcza] realizowanego na Uniwersytecie Wrocławskim.

Autor dziękuje anonimowym recenzentom za cenne i wnikliwe uwagi, które istotnie poprawiły rygor naukowy i ogólną jakość pracy.

Literatura/ References

1. M.O. Jędrysek, Geochemical and mineralogical causes of rock volume changes as a factor in the formation of stresses, elevation, and deformation: considerations based on the example of anhydrites and polyhalites in geological and mining aspects. In: *Pikomole puzzles of the functioning of the Universe - A tribute to Stanislaw Halas and thirtieth anniversary of the Laboratory of Isotopic Geology and Geoecology*, ed. M.O. Jędrysek, Acta Universitas Wratislaviensis **4238**, (2024) [in Polish].
2. L.A. Hardie, On the Significance of Evaporites. *Ann. Rev. Earth. Planet. Sci.* **19**, 131-168 (1991). [10.1146/annurev.ea.19.050191.001023](https://doi.org/10.1146/annurev.ea.19.050191.001023)
3. J.K. Warren, *Evaporites: A Geological Compendium*. Springer Cham Heidelberg New York London, Springer International Publishing Switzerland (2016). <https://doi.org/10.1007/978-3-319-13512-0>
4. J.K. Warren, *Evaporites: Sediments, Resources and Hydrocarbons*. Springer Berlin, Heidelberg, (2006). <https://doi.org/10.1007/3-540-32344-9>
5. J. García-Veigas, F. Orti, L. Rosell, C. Ayora, J.-M. Rouchy, S. Lugli, The Messinian salt of the Mediterranean: Geochemical study of the salt from the Central Sicily Basin and comparison with the Lorca Basin (Spain). *Bull. Soc. Geol. France*, **166**(6), 699–710 (1995).
6. O. Braitsch, *Salt Deposits, Their Origin and Composition*. Springer Berlin, Heidelberg, (1971). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-65083-3>
7. T.M. Peryt, C. Pierre, S.P. Gryniva, Origin of polyhalite deposits in the Zechstein (Upper Permian) Zdrada platform (northern Poland). *Sedimentology*, **45**, 565-578 (1998). <https://doi.org/10.1046/j.1365-3091.1998.00156.x>
8. D. Freyer, W. Voigt, Crystallization and phase stability of CaSO_4 and CaSO_4 -based salts. *Monatsh. Chem.* **134**(5), 693–719 (2003). <https://doi.org/10.1007/s00706-003-0590-3>
9. A. Putnis, Mineral replacement reactions. *Rev. Miner. Geoch.* **70**(1), 87–124 (2009). <https://doi.org/10.2138/rmg.2009.70.3>
10. R. Angel, M. Mazzucchelli, J. Gonzalez-Platas, M. Alvaro, A self-consistent approach to describe unit-cell-parameter and volume variations with pressure and temperature. *J. Appl. Crystallogr.* **54**(6), 1621–1630 (2021). <https://doi.org/10.1107/S1600576721009092>
11. H.H. Teng, How ions and molecules organize to form crystals, *Elements* **9**(3), 189–194 (2013). <https://doi.org/10.2113/gselements.9.3.189>

e. In tensile fractures, vein polyhalites with fuzzy borders forms and sometimes penetrate overlaying halite layers which are tectonically stretched thus shorn or ripped. Compression-tension process may result in surficial deformation including observed apparent subsidence [relative lowering of the surficial terrain - when the rest is uplifted].

f. Polyhalites often show millions of years scatterings and lower age than the host anhydrite what support epigenetic origin of polyhalites.

g. Interdisciplinary knowledge, with deeply focused geochemical studies, will help in predicting stress distributions and identifying mining high-risk zones [earthquakes, water/brine invasion, subsidence] what will contribute to safer, economic and environmentally friendly mining, likewise support efficient exploring of building raw-materials worldwide minerals worldwide.

h. The geochemical reactions, accelerated by deep-mine drainage activity, results in geochemically negligible anhydrite-to-polyhalite volume-grow transitions, which however results in seismotectonic-water- and H_2S -hazards, especially in anhydrite-dolomite-halite mining systems.

Acknowledgments

Special thanks to Roman Becker, Stanisław Burliga, Wojciech Drzewicki, Emil Dumicz, Mariusz Kręgiel, Stefan Laskownicki, Kajetan d'Obryn timer, Grzegorz Pasternak, Robert Rado, Jerzy Sobotka, Stanisław Stryczek, Robert Rożek, Mirosław Wąsik, Leszek Wątor, Jan Zimroz for valuable discussion on anhydrite and polyhalite topics. Great thanks to Marta Jakubiak for critical reading of this manuscript. Financial support from 10110/501/30121300 and FAB IDUB at University of Wrocław.

The author is grateful to the anonymous Reviewers for their valuable and insightful comments, which substantially improved the scientific rigor and overall quality of the paper.

12. L.M. Henderson, F.C. Kracek The fractional precipitation of barium and radium chromates. *J. Am. Chem. Soc.* **49**(3), 738-749 (1927). <https://doi.org/10.1021/ja01402a017>
13. K.N. Olafson, R. Li, B.G. Alamani, J.D. Rimer, Engineering Crystal Modifiers: Bridging Classical and Nonclassical Crystallization. *Chem. Mater.* **28**(23), 8453-8465 (2016). <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b03550>
14. M. Prus, C. Li, K. Kędra-Królik, W. Piasecki, K. Lament, T. Begović, P. Zarzycki, Unseeded, spontaneous nucleation of spherulitic magnesium calcite. *J. Colloid Interf. Sci.* **593**, 359-369 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.03.002>
15. S.D. Hovorka, Halite pseudomorphs after gypsum in bedded anhydrite - clue to gypsum-anhydrite relationships. *J. Sedim. Petrol.* **62**(6), 1098-1111 (1992). <https://doi.org/10.1306/D4267A5F-2B26-11D7-8648000102C1865D>
16. Y. Ennaciri, H. Alaoui-Belghiti, M. Bettach, Comparative study of K₂SO₄ production by wet conversion from phosphogypsum and synthetic gypsum. *J. Mat. Res. Tech.* **8**(3), 2586-2596 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.02.013>
17. A.E.S. Van Driessche, L.G. Benning, J.D. Rodriguez-Blanco, M. Ossorio, P. Bots, J.M. García-Ruiz, The role and implications of bassanite as a stable precursor phase to gypsum precipitation. *Science* **336**(6077), 69-72 (2012). <https://doi.org/10.1126/science.1215648>
18. A. Schorn, F. Neubauer, M. Bernroider, Polyhalite microfabrics in an Alpine evaporite mélange: Hallstatt, Eastern Alps. *J. Struct. Geol.* **46**, 57-75 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jsg.2012.10.006>
19. E.S. Newman, L.S. Wells, Heats of hydration and transition of calcium sulfate. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **20**(6), 825-836 (1938). https://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/20/jresv20n6p825_A1b.pdf
20. H.F.W. Taylor, *Cement Chemistry*. Academic Press, 1990.
21. D.K. Nordstrom, Improving Internal Consistency of Standard State Thermodynamic Data for Sulfate Ion, Portlandite, Gypsum, Barite, Celestine, and Associated Ions. *Proc. Earth Planet. Sci.* **7**, 624-627, (2013). <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2013.03.140>
22. D.A. Kulik, Improving the structural consistency of C-S-H solid solution thermodynamic models. *Cem. Concr. Res.* **41**(5), 477-495 (2011). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.01.012>
23. R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr.* **A32**, 751-767 (1976). <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
24. Y. Marcus, Ionic Radii in Aqueous Solutions. *Chemi. Rev.* **88**(8), 1475-1498 (1988). <https://doi.org/10.1021/cr00090a003>
25. R. Feistel, W. Wagner, A new equation of state for H₂O ice. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **35**(2), 1021-1047 (2006). <https://doi.org/10.1063/1.2183324>
26. Z. Li, G. Demopoulos, Effect of NaCl, MgCl₂, FeCl₂, FeCl₃, and AlCl₃ on Solubility of CaSO₄ Phases in Aqueous HCl or HCl + CaCl₂ Solutions at 298 to 353 K. *J. Chem. Eng. Data* **51**(2), 571-578 (2006). <https://doi.org/10.1021/je0504055>
27. Warren, J.K. *Evaporites: Sediments, Resources and Hydrocarbons*. Springer, (Berlin-Heidelberg-New York), (2006) pp. 1036, <https://doi.org/10.1007/3-540-32344-9>
28. T.K. Lowenstein, L.A. Hardie, M.N. Timofeeff, R.V. Demicco, Secular variation in seawater chemistry and the origin of calcium chloride basinal brines. *Geology* **31**(10), 857-860 (2003). <https://doi.org/10.1130/G19728R.1>
29. W.J. Shang, M-P. Zheng, Y-S. Zhang, Ji-A. Zhong, E-Y. Xing, Y. Peng, Ba-L. Gui, and K. Li, Characteristics and origin of a new type of polyhalite deposit in the Sichuan Basin, China. *J. Palaeogeogr.* **10**, 4 (2021). <https://doi.org/10.1186/s42501-021-00083-3>
30. A. Wójtowicz, S. Hryniv, Zastosowanie datowania metodą K/Ar polihalitytów wschodniego Przedkarpacia w celu wyjaśnienia ich genezy. *Prz. Geol.* **49**(12), 1176-1180 (2001). <https://geojournals.pgi.gov.pl/pg/article/view/15081/12915>
31. A-V. Bojar, S. Hałas., H.-P. Bojar, A. Trembaczowski, Multiple isotope tracers from Permian-Triassic hydrated sulfates: Implications for fluid-mineral interaction. *BSGF - Earth Sci. Bull.* **190**(11), 1-9 (2019). <https://doi.org/10.1051/bsgf/2019010>
32. M. Słotwiński, S. Burliga, Controls on evaporite facies distribution during the early phases of the Zechstein Basin development (Zechstein 1, Upper Permian): Implications from the marginal part of the basin in SW Poland. *Sedim. Geol.* **453**, 1-17 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2023.106439>
33. S. Hałas, A.-V. Bojar, T.M. Peryt, Oxygen isotopes in authigenic quartz from massive salt deposits. *Chem. Geol.* **402**, 1-5 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.02.034>
34. H.R. Krouse, C.A. Viau, L.S. Eliuk, A. Ueda, S. Hałas, Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulphate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs. *Nature* **333**, 415-419 (1988). <https://doi.org/10.1038/333415a0>
35. R.H. Worden, P.C. Smalley, H₂S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff Formation, Abu Dhabi. *Chem. Geol.* **133**(1-4), 157-171 (1996). [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(96\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(96)00074-5)
36. H.G. Machel, Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings – old and new insights. *Sedim. Geol.* **140**(1-2), 143-175 (2001). [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(00\)00176-7](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(00)00176-7)
37. M. Weber, Conductibilit  calorifique des roches et des corps mauvais conducteurs. *Sci. Phys. Natur. Arch.* **23**, 590-591 (1895). <https://scispace.com/pdf/thermal-conductivities-of-rocks-xv76gswe73.pdf>
38. C. Pauselli, G. Gola, G. Ranalli, P. Mancinelli, F. Trippetta, P. Ballirano, M. Verdoya, Thermal conductivity of Triassic evaporites. *Geophys. J. Int.* **227**, 1715-1729 (2021). <https://doi.org/10.1093/gji/ggab293>
39. E.C. Robertson, *Thermal properties of rocks*. U.S. Geological Survey, Open-File Report **88-441**, (1988), iv + 106 p. <https://doi.org/10.3133/ofr88441>
40. J. Mart nez-Mart nez, A. Arizzi, D. Benavente, The Role of Calcite Dissolution and Halite Thermal Expansion as Secondary Salt Weathering Mechanisms of Calcite-Bearing Rocks in Marine Environments. *Minerals* **11**(8), 1-15 (2021). <https://doi.org/10.3390/min11080911>
41. M. Adamuszek, M. D browski, Sinking of a fragmented anhydrite layer in rock salt. *Tectonoph.* **766**, 40-59 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2019.05.018>
42. L. Richards, F. Jourdan, A.S. Collins, R.C. King, Deformation recorded in polyhalite from evaporite detachments revealed by ⁴⁰Ar/³⁹Ar dating. *Geochron.* **3**, 545-559 (2021). <https://doi.org/10.5194/gchron-3-545-2021>
43. C. Leitner, F. Neubauer, J. Genser, S. Borojevi - o tari , G. Rantitsch, ⁴⁰Ar/³⁹Ar ages of crystallization and recrystallization of rock-forming polyhalite in Alpine rocksalt deposits. Geological Society, London, Special Publications **378**, 207-224 (2014). <https://doi.org/10.1144/SP378.5>
44. J. Heeb, D. Healy, N.E. Timms, E. Gomez-Rivas, Rapid hydration and weakening of anhydrite under stress: implications for natural hydration in the Earth's crust and mantle. *Solid Earth* **14**(9), 985-1003 (2023). <https://doi.org/10.5194/se-14-985-2023>
45. I.J. Reznik, I. Gavrieli, J. Ganor, Kinetics of gypsum nucleation and crystal growth from Dead Sea brine. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**(20), 6218-6230 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.07.018>
46. G. Wollmann, D. Freyer, W. Voigt, Polyhalite and its analogous triple salts. *Monats. Chem.* **139**, 739-745 (2008). <https://doi.org/10.1007/s00706-007-0835-7>