

KAROL PROCHAZKA, ZOFIA BIERNAT

## ZAGADNIENIE MIGRACJI SOLI I NIEKTÓRYCH PIERWIASTKÓW W NADLEGŁE UTWORY KŁODAWSKIEGO WYSADU SOLNEGO NA PRZYKŁADZIE OTWORU K-83 a

(2 fig.)

*The problem of migration of salt and of some trace elements into  
the overlying formations of the borehole K-83 a of the Kłodawa  
salt dome*

(2 Figs.)

**Treść.** Stwierdzono migrację soli od złoża w utwory nadległe, nie obserwuje się natomiast migracji oznaczanych pierwiastków. Pb, Sn, Ni i Co koncentrują się w części otworu z licznymi żyłami gipsowymi. W otworze K-83a bezpośrednio na złożu leżą utwory trzeciorzędowe (iły poznańskie).

### WPROWADZENIE

Otwór K-83a i otwór centralny K-83 odwiercone zostały w północno-zachodniej części pola górniczego Kopalni Soli „Kłodawa”.

Otwór K-83a rdzeniowany był od głębokości 54,0 m. Osiągnął on końcową głębokość 190 m i zatrzymany został w soli kamiennej — w złożu. Średni uzysk rdzenia wynosił około 85%.

W czasie przeglądu rdzenia z otworu K-83a zaobserwowano dość wyraźną migrację pewnych składników od złoża soli poprzez czapę ku skałom nadległym.

Poza żyłami wtórnego, białego i żółtawego gipsu włóknistego, które wskazują na migrację roztworów bogatych w siarczan wapnia, zwrócono uwagę na występowanie w całym otworze, a szczególnie w jego dolnej partii, żelaza w postaci nalotów tak zwanej śmietany hematytowej. Niektóre odcinki rdzenia wykazywały bardzo duże jej nagromadzenie. Naloty i żyłki hematytu stwierdzone zostały tak samo w gipsie włóknistym, który niewątpliwie genetycznie związany jest ze złożem.

Możliwość migracji pierwiastków, charakterystycznych dla skał cechsztynu, sugerowały również napotkane w sąsiadującym otworze K-83 (odległość wzajemna otworów 4,5 m) żyły oraz nieforemne skupienia czerwonego, często włóknistego karnalitu i halitu, którym towarzyszyły obfite naloty hematytu. Te wtórne nagromadzenia karnalitu i halitu występują w górnej partii górotworu solnego, w masie iłowo-solnej o charakterze druzgotu, nieco poniżej zwierciadła solnego (J. B a k o w s k i i Z. K u c i a, 1962 r.).

Rozpoznanie minerału celestynu, występującego w postaci pojedynczych kryształków o pokroju słupków sześciobocznych w masie brunat-

noszarego iłu wapnistego w otworze K-83a na głębokości 113—120 m, przemawia także za migracją roztworów wzbogaconych w niektóre pierwiastki.

Wyżej przytoczone oraz inne fakty natury geologiczno-mineralogicznej skłoniły autorów do podjęcia badań, których celem było przede wszystkim prześledzenie zasolenia skał w profilu otworu badawczego K-83a oraz oznaczenie i przebadanie ewentualnej migracji niektórych pierwiastków śladowych.

Badania mineralogiczno-geologiczne i chemiczne przeprowadzone zostały w Zakładzie Złóż Soli Katedry Złóż Surowców Skalnych AGH, a badania spektralne w Katedrze Mineralogii i Petrografii AGH.

Autorzy w tym miejscu pragną złożyć podziękowanie tym wszystkim, którzy przyczynili się do realizacji przez autorów niniejszego opracowania. Przede wszystkim zaś profesorom — drowi A. Bolewskiemu, drowi M. Kamińskiemu, drowi J. Poborskiemu, kierownikom placówek naukowych, w których przeprowadzono badania; profesorowi drowi A. Gawłowi za wiele cennych wskazówek na temat kolejności krystalizacji, migracji soli oraz wskazanie odpowiedniej literatury; mgrowi inż. A. Wali za przedyskutowanie niektórych zagadnień związanych z zakresem opracowania. Dyrekcji Kopalni Soli „Kłodawa” i kierownikowi Działu Geologicznego mgrowi inż. J. Bąkowskiemu za umożliwienie i pomoc w zbieraniu materiałów do opracowywanego zagadnienia; mgrowi inż. A. Pankiewiczowi za udostępnienie profilu geologicznego otworu K-83a.

## I. Profil geologiczny otworu K-83a

Otwór K-83a profilowany był przez mgra inż. A. Pankiewicza. Poniżej przytaczamy opis tego profilu w oryginale:

- 54,0—54,9 m piasek szary, średnioziarnisty
- 54,9—60,3 m iły plastyczne, szarzielone (—HCl), z niewielką ilością przewarstwień pelitu kwarcowego o grubości 1—2 mm,
- 60,3—60,5 m przewarstwienia iłu i mangla szarego,
- 60,5—61,3 m otoczaki (kwarcyt, granit) z iłem plastycznym,
- 61,3—73,3 m szarzielony ił plastyczny lub zwarty z gniazdkami i warstewkami pelitu kwarcowego — obecne otoczaki,
- 73,3—77,8 m ił szarzielony przewarstwiony pelitem piaszczystym o grubości warstw 3—10 mm,
- 77,8—78,8 m ił ciemny, szarzielony z gniazdkami i wpryskami pelitu piaszczystego,
- 78,8—79,0 m ił szary, zwarty z gniazdkami iłu różowoczerwonego o średnicy rzędu 1 mm,
- 79,0—87,0 m ił szarzielony z gniazdkami i warstwami pelitu kwarcowego,
- 87,0—87,4 m ił ciemnoszary, plastyczny z gniazdkami pelitu ułożonymi w system warstewek,
- 87,4—87,7 m ił pstry (czerwony, zielony, niebieski), plastyczny z gniazdkami pelitu o średnicy od 2 mm,
- 87,7—88,2 m ił ciemnozielony z gniazdkami i warstwami pelitu kwarcowego,
- 88,2—90,6 m ił pstry jw.,
- 90,6—93,0 m ił pstry z gipsem: buły, warstwy, ziarna (brekcja?),

- 93,0—98,8 m ił czarny z gipsem (gniazdka, żyłki), na płaszczyznach odspojen naloty hematytowe,  
98,8—101,8 m ił czarny z gniazdkami pelitu kwarcowego, podrzędne występowanie gipsu,  
101,8—104,8 m iłowiec szary z mozaiką iłu czerwonego i niewielką ilością gipsu (żyłki, gniazdka),  
104,8—107,0 m gips szary z domieszką czerwonego, z wkładkami iłowca,  
107,0—119,7 m ił zwarty przechodzący w iłowiec szary z gniazdkami iłu czerwonego, z podrzędnie występującym gipsem (warstwy, gniazda).  
Na głębokości 117,7 m około 10 cm warstwa gipsu grubokrystalicznego,  
119,7—138,8 m iłowiec przechodzący wielokrotnie w ił — pobocznie występuje gips w postaci żył i gniazd; na głębokości 123,4 m około 2 cm warstwa gipsu, na głębokości 125,0 m około 15 cm warstwa iłowca piaszczystego (pelit) z gipsem krystalicznym. Przemazy hematytu,  
138,8—139,3 m gips grubokrystaliczny,  
139,3—139,7 m ił szarozielony z pelitem kwarcowym i licznymi przemazami hematytu,  
139,7—154,7 m iłowiec z mozaiką iłu ceglatego (barwny) i podrzędnie występującymi kryształkami gipsu,  
154,7—163,5 m iłowiec z piaskiem kwarcowym bardzo drobnoziarnistym — na głębokości 162,5 m wypełnienie próżni gipsem włóknistym,  
163,5—166,0 m ił szarozielony z niewielką ilością pelitu kwarcowego i licznymi przemazami hematytowymi,  
166,0—175,0 m iłowiec szarozielony z podrzędnie występującym gipsem w postaci żyłek i wkładkami piaszczystymi — liczne przemazy hematytowe,  
175,0—187,9 m iłowiec szarozielony z żyłkami gipsu, o grubości 2—4 mm, ułożonymi równolegle na płaszczyznach odspojen,  
187,9—188,1 m gips czerwony z iłowcem,  
188,1—188,4 m anhydryt (z gipsem i solą),  
188,4—190,0 m sól czerwona (halit) przewarstwiona iłowcem.

Podział stratygraficzny przewierconych warstw skalnych w omawianym otworze według A. Pankiewicza podany jest na fig. 1. Tego samego autora są również podane na tej figurze skrócone opisy litologiczne skał.

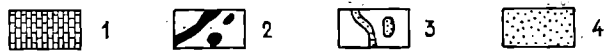
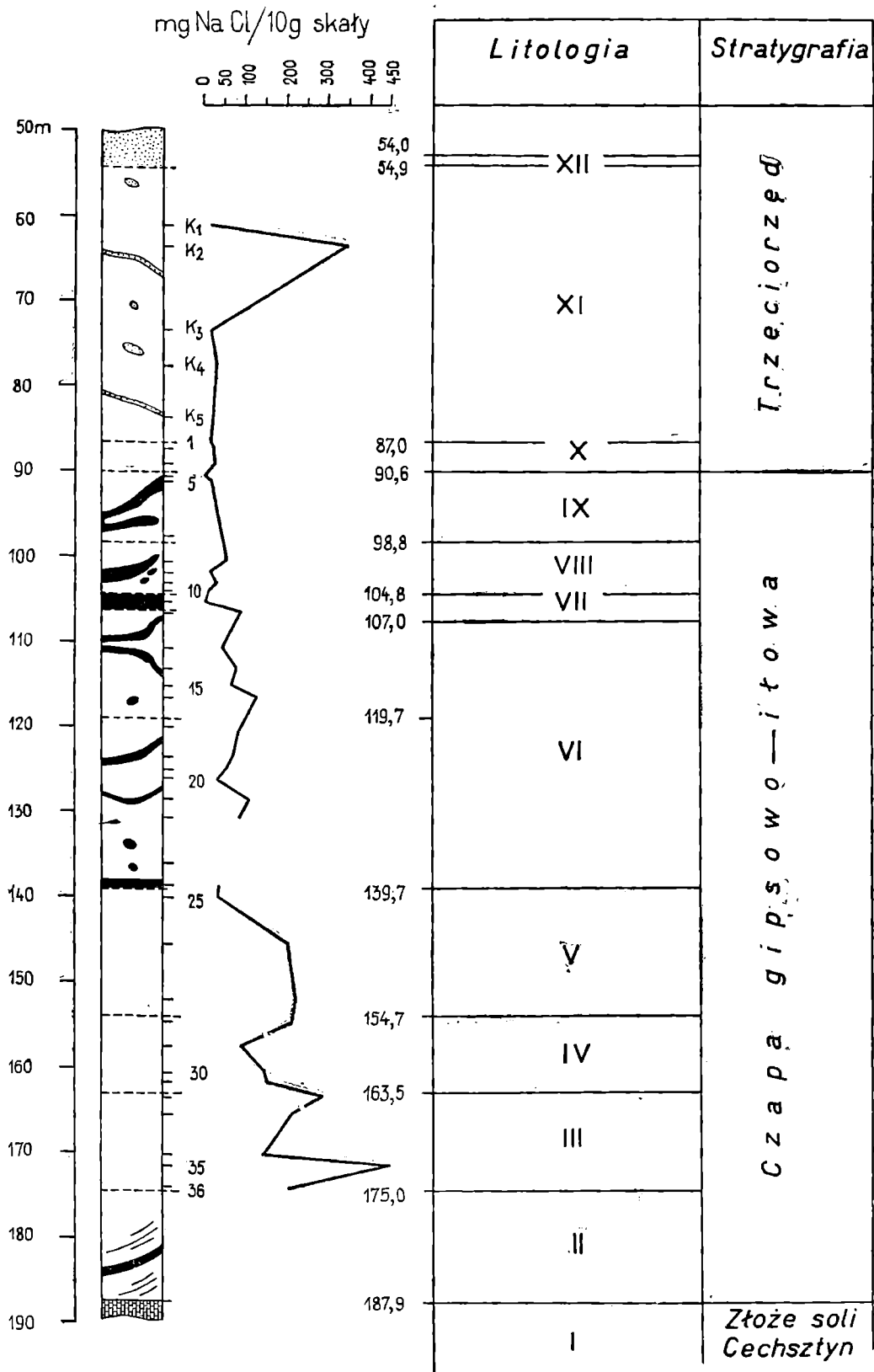
Według przytoczonego podziału stratygraficznego A. Pankiewicza strop czapy w otworze K-83a znajduje się na głębokości 90,6 m, a jej spąg na głębokości 187,9 m. Przy ustalaniu stropu czapy A. Pankiewicz przyjął za kryterium pierwsze pojawienie się gipsu w postaci buł, żył i ziarn pośród skał ilastych.

Niezależnie od tak postawionej granicy między trzeciorzędem a stropem czapy na podkreślenie zasługuje fakt, że skały trzeciorzędowe i skały zaliczone do czapy złoża litologicznie zasadniczo nie różnią się wcale, poza tym, że w tych ostatnich występuje gips w podanej powyżej formie. Z tego właśnie względu już przy opróbowywaniu otworu nasunęły się pewne wątpliwości co do przyjętej granicy.

Zestawiając wyniki stratygraficzne A. Pankiewicza z naszymi obserwacjami można ogólnie scharakteryzować profil otworu K-83a jak następuje.

1. Trzeciorzęd (odcinek otworu od głębokości 54,0 m do głębokości 90,6 m)

Trzeciorzęd w górnej partii wykształcony jest w postaci mułowców popielatoszarych lub brunatnoszarych, silnie wapnistych (+++HCl),



które ku dołowi przechodzą w ily wapniste (+++HCl) o barwie szarej lub czerwonawoszarej.

Mułowce zawierają domieszkę żwirku kwarcu klastycznego, okruchy piaskowców oraz drobnopsamnitowy muskowitz. W postaci plamek, żyłek i nalotów występuje w nich czerwona substancja żelazista. Próba pobrana z partii mułowcowej, z głębokości 64,0 m, wykazuje silne zapiaszczenie oraz znaczną domieszkę soli (NaCl).

Występujące poniżej ily wapniste, podobnie jak mułowce, nie wykazują wyraźniejszego warstwowania. Charakterystyczną ich domieszkę stanowi materiał aleurytowy oraz drobne okruchy skały węglanowej.

2. Czapa złoża (odcinek otworu od głębokości 90,6 m do głębokości 187,9 m)

Skały budujące odcinek otworu zaliczony do czapy w przeważającej masie wykształcone są w postaci skał ilastych, pośród których podrzędnie występuje gips. Również tutaj, jak i w trzeciorzędzie, zaznacza się dość wyraźnie dwudzielność w wykształceniu. Górną część tego odcinka stanowią ily silnie wapniste (+++HCl), o barwie szarej, popielatoszarej, brunatnawej i czerwonej. Dolna zaś część (od głębokości ok. 150 m) wykształcona jest w postaci mułowców ilastych, jasnoszarych, bezwapnistych (-HCl), pośród których występują ily ciemnoszare (-HCl) i popielatoszare (-HCl).

Forma występowania gipsu na całym odcinku otworu zaliczonego do czapy jest różnorodna tak pod względem jego wykształcenia mineralnego, jak i rodzaju skupień oraz ilościowego udziału. Na podstawie poczynionych obserwacji makroskopowych oraz przeglądu pobranych do badań laboratoryjnych prób można wyróżnić następujące jego odmiany:

a) gips drobnoziarnisty, bezbarwny, przejrzysty występujący w pojedynczych ziarnach lub skupieniach, impregnujący niekiedy gęsto masę ily,

b) gips grubokrystaliczny, brunatnoszary, poziomo smugowany, miejscami prążkowany czerwoną substancją żelazistą. Tworzy on najokazalsze skupienie w czapie (żyłę) o miąższości około 2 m,

c) gips selenitowy, średnio- i gruboziarnisty, biały, przejrzysty lub barwy żółtawej. Występuje w postaci pojedynczych osobników lub w skupieniach w masie ily,

Fig. 1. Krzywa zasolenia skał w otworze K-83a w Kłodawie I — sól kamienna czerwona, II — iłowiec szarozielony z żyłkami gipsu, III — iłowiec zapiaszczony bardzo drobnym piaskiem, IV — iłowiec z gniaздkami ily ceglatego i podrzędnie występującymi kryształkami gipsu, V — ił szarozielony z pelitem kwarcowym, liczne smugi hematytu, VI — iłowiec przechodzący miejscami w ił, podrzędnie występują żyłki i gniaздka gipsu, VII — gips szary z niewielką ilością czerwonego, VIII — ił czarny z gipsem (żyłki i gniaздka), naloty hematytu, IX — ił pstry z gipsem, X — ił pstry z gniaздkami pelitu kwarcowego, XI — ił szarozielony z gniaздkami i warstwami pelitu kwarcowego, XII — piasek szary średnioziarnisty, 1 — sól kamienna, 2 — ily, ily, ily i mułowce z gniaздkami i żyłkami gipsu włóknistego, 3 — ily z warstwami i gniaздkami pelitu kwarcowego, 4 — piasek

Fig. 1. Salinity curve of the rocks in the bore hole K-83a in Kłodawa. I — red halite (Zechstein), II—IX gypsum-clay cap: II — claystone with gypsum veins, III — sandy claystone, IV — claystone with patches of red clay and gypsum crystals, V — sandy clay with hematite, VI — claystone with veins and aggregates of gypsum. VII — grey gypsum, VIII — black clay with gypsum, IX — variegated clay with gypsum; X—XII Tertiary: X — variegated clay with sandy intercalations, XI — green clay with sandy intercalations, XII — sand. 1 — halite, 2 — clay, claystone and mudstone with gypsum veins and aggregates, 3 — clay with sandy intercalations, 4 — sand

d) gips włóknisty, bezbarwny, biały lub żółtawy tworzący mikro- i makrożyły pośród masy skalnej. Stanowi on najpospolitszą odmianę,  
e) gips alabastrowy, średniokrystaliczny z pojedynczymi, grubymi, ciemnobrunatnymi porfiroblastami gipsowymi, tworzący buły w ile wapnistym czerwonoszarym.

Wszystkie wymienione tutaj odmiany gipsu uważane są raczej za formy przeobrażone lub wtórne. Niektóre z tych odmian stwierdził K. P r o c h a z k a (1962) w skałach czapowych wysadu solnego w Wapnie.

Siarczan wapnia bezwodny, anhydryt, zaobserwowany został w pobranych do badań próbach, jedynie w postaci reliktyw w gipsowcu brunatnoszarym, grubokrystalicznym (próba nr 11, głęb. 105,8 m) oraz w postaci okruchów ( $\text{CaSO}_4$  częściowo przeobrażony w gips) w skale gipsowo-węglanowej (próba nr 23, głęb. 136,5 m).

Wypowiedzenie się na temat procentowego udziału gipsu w otworze K-83a jest niemożliwe ze względu na brak średniej próby. Jak już wspomniano, w stosunku do masy ilitu występuje on podrzędnie. Podane w słupkach profilowych, na figurach 1 i 2, żyły i gniazda gipsu zaznaczone są tylko schematycznie i nie odzwierciedlają one faktycznego jego procentowego udziału. Jedynie na głębokości od 104,8—107,0 m zostało pokazane w naturalnej miąższości najokazalsze jego skupienie.

3. Złoże soli (odcinek otworu od głębokości 187,9 m do głębokości 190,0 m).

Sól przewiercona została zaledwie na odcinku kilkunastocentymetrowym. Nawiercone zostały sole kamienne, różowawoczerwone, drobno- i średnioziarniste z warstewkami ilitu brunatnawego. Sole te prawdopodobnie przynależne są stratygraficznie do oddziału soli najmłodszych (J. P o b o r s k i i in., 1962). Dokładniejszej informacji co do gatunku i pozycji stratygraficznej soli w tej części wysadu dostarczył otwór centralny K-83, który przewiercił sole od głębokości 190—540 m (J. B a k o w s k i i Z. K u c i a, 1962).

## II. Badania laboratoryjne

Jak wspomniano na wstępie, badania laboratoryjne obejmowały: badania na zasolenie skał i oznaczenia spektralne.

### 1. Próby do badań laboratoryjnych

Do badań laboratoryjnych pobrano łącznie 41 prób punktowych; 8 z utworów określonych jako trzeciorzędowe (próby nr nr K/1, K/2, K/3, K/4, K/5, 1, 2 i 3) i 33 prób ze skał zaliczonych do czapy złoża (próby o kolejnej numeracji od 4 do 36).

Przy pobieraniu prób z otworu uwzględniona została makroskopowo uwidaczniająca się zmienność w wykształceniu skał. Na przykład: zwiększająca się lub zmniejszająca domieszka gipsu, związków żelaza, mulistość, piaszczystość skały itp. Z tego właśnie względu odległości pomiędzy poszczególnymi pobranymi próbami są różne (patrz fig. 1 i 2).

### 2. Badania na zasolenie skał

Ilościowe oznaczenie rozpuszczalnych chlorków przeprowadzono metodą miareczkową Mohra. Na tabeli I zestawione są wyniki tych oznaczeń. W pierwszej kolumnie cyfrowej podane są stwierdzone analitycznie zawartości chloru w przeliczeniu na procenty wagowe, w drugiej zaś wyliczone zawartości NaCl w procentach wagowych. W trzeciej kolumnie cyfrowej ilość NaCl w miligramach, przypadająca na 10 g analizowa-

nej próby skalnej. Te ostatnie wartości posłużyły do wykreślenia krzywej zasolenia.

Jak wynika z przytoczonych danych, procentowa zawartość Cl w badanych próbach skalnych waha się w dość szerokich granicach — od 0,01

Tabela 1

Nr próby	Typ analizowanej skały	Zaw. Cl <sup>-</sup> w % wag.	Zaw. NaCl w % wag.	mg NaCl/10 g skały
K/1	Mułowiec wapnisty, popielatoszary	0,07	0,12	12,28
K/2	Mułowiec piaszczysty, jasnoszary	2,09	3,44	345,86
K/3	Mułowiec wapnisty, brunatnoszary	0,09	1,64	16,48
K/4	Mułowiec wapnisty, brunatnoszary	0,18	0,31	31,31
K/5	Łowiec mulisto-wapnisty, popielaty	0,15	0,26	26,03
1	Ił wapnisty, szary	0,10	0,16	18,91
2	Ił wapnisty, szary	0,13	0,21	21,42
3	Ił wapnisty, czerwonoszary	0,15	0,24	25,00
4	Buły gipsowca alabastrowego	0,01	0,02	2,63
5	Ił wapnisty, czerwonoszary	0,10	0,16	16,85
6	Ił wapnisty, brunatnoszary	0,24	0,39	40,41
7	Ił wapnisty, popielatoszary	0,35	0,57	57,74
8	Ił wapnisty, czerwonoszary	0,11	0,18	19,00
9	Ił wapnisty, popielatoszary	0,20	0,32	32,26
10	Łowiec szary z gipsem	0,08	0,13	13,51
11	Gipsowiec brunatnoszary	0,01	0,02	2,28
12	Ił wapnisty, brunatnoszary	0,55	0,91	91,66
13	Ił wapnisty, brunatnoszary	0,29	0,47	47,34
14	Ił wapnisty, brunatnoszary	0,54	0,89	89,13
15	Ił wapnisty, brunatnoszary	0,37	0,61	60,48
16	Ił wapnisty, popielatoszary	0,78	1,28	128,17
17	Łowiec wapnisty, brunatnoszary	0,56	0,92	91,66
18	Ił wapnisty, popielatoszary	0,44	0,72	72,94
19	Ił gipsowy, wapnisty	0,33	0,54	53,91
20	Ił gipsowy, wapnisty	0,21	0,34	34,76
21	Ił szary, słabo wapnisty	0,67	1,10	110,64
22	Ił szary, słabo wapnisty	0,54	0,89	88,69
23	Skała gipsowo-węglanowa <sup>1)</sup>			
24	Łowiec wapnisto-gipsowy	0,24	0,39	38,89
25	Łowiec gipsowo-wapnisty	0,20	0,32	32,51
26	Ił ciemnoszary	1,21	1,99	200,11
27	Ił ciemnoszary	1,36	2,24	223,82
28	Mułowiec ilasty, jasnoszary	1,29	2,12	213,22
29	Brekcja — okruchy piaskowca w ile <sup>2)</sup>	0,54	0,89	89,33
30	Mułowiec ilasty, jasnoszary	0,90	1,48	147,32
31	Mułowiec ilasty, jasnoszary	0,92	1,51	151,09
32	Mułowiec ilasty, jasnoszary	1,73	2,85	285,85
33	Ił popielatoszary	1,28	2,11	211,64
34	Ił popielatoszary	0,88	1,45	145,61
35	Mułowiec szary	2,70	4,46	445,77
36	Mułowiec ilasty, jasnoszary	1,23	2,02	202,31

<sup>2)</sup> — analizowany wyłącznie materiał ilasty

<sup>1)</sup> — skała nie analizowana ze względu na jej niejednorodność

do 2,70, a zawartość NaCl odpowiednio od 0,02 do 4,454 wag., przy wyrażnym zwiększaniu się zawartości omawianych składników od stropu otworu ku zwierciadłu solnemu (patrz tablica I).

Wzrost zasolenia (zawartości NaCl) z głębokością uwydatnia się jeszcze bardziej, jeżeli uwzględnimy tylko skały o zbliżonych do siebie właściwościach geotechnicznych, tzn. w tym wypadku weźmiemy pod uwagę wyłącznie ility, iłowce i mułowce, i to bez znacznej domieszki gipsu. Pomijając zatem próby nr 4, 10, 11, 19, 20, 23, 24, 25 i 29, od górnej części otworu ku złożu soli (tj. od próby nr K/1 do próby nr 36), będziemy mieli wciąż rosnące, lub zbliżone do siebie, wartości  $\text{Cl}^-$  względnie NaCl.

Oznaczenie zawartości NaCl w poszczególnych próbach pozwoliło na wykreślenie krzywej zasolenia (fig. 1). Krzywa ta wykazuje znaczne oscylacje w swoim przebiegu. Spowodowane jest to między innymi tym, że w badaniach na zasolenie uwzględnione zostały wszystkie pobrane próby różniące się zasadniczo z natury między sobą właściwościami geotechnicznymi, przede wszystkim zaś porowatością — a więc zdolnością zatrzymywania chlorku sodowego. Zdolność absorpcyjna skał ilastych, w naszym przypadku iłów, iłowców i mułowców, jest niewspółmiernie większa w stosunku do krystalicznego gipsu. Dlatego skały gipsowe (próby nr 4, 11), gipsowo-iłowe (próby nr 19, 20, 23, 25, 29) oraz iłowo-gipsowe (próba nr 24) wykazują znacznie mniejsze wartości zasolenia, niżby należało oczekiwać śledząc migrację soli. Uwidacznia się to na wykresie większymi odchyleniami krzywej.

Z przebiegu krzywej wynika, przy uwzględnieniu zawartości gipsu, który, jak powiedziano powyżej, obniża zasolenie, że na pewnym odcinku otworu, a mianowicie na głębokości około 172 m mimo wszystko mamy do czynienia ze znacznie zawyżoną wartością zasolenia (fig. 1). Odpowiadałaby ona stwierdzonemu w czasie wiercenia otworu przypluwowi solanki na głębokości 174,7 m (wg relacji ustnej A. P a n k i e w i c z a). Ponieważ próby nr 34, 36, znajdujące się powyżej i poniżej tego maksimum, wykazują właściwe im zasolenie, można przypuszczać że mamy do czynienia ze zlokalizowanym horyzontem solankowym. Drugie wyraźne maksimum znajduje się w górnej partii otworu na głębokości 64 m. Stwierdzone wysokie zasolenie można wiązać z piaszczystością skały, a nie z jakimś horyzontem solankowym. Sól (NaCl) tworzy w tej skale jak gdyby spoiwo.

Z ogólnego jednak przebiegu krzywej zasolenia wynika wyraźnie znacząca się migracja soli od złoża ku skałom nadległym. Rzecz charakterystyczna, że w skałach zaliczonych do czapy złoża nie obserwujemy, jak należałoby się tego spodziewać, wyraźnie zwiększonego zasolenia w stosunku do skał trzeciorzędowych.

W roku 1959 J. J. G ł o g o c z o w s k i (1959) przeprowadził badania geochemiczne na próbach skalnych z otworów wiertniczych z Barycza. Między innymi oznaczał on zasolenie nadległych i spągowych skał tamtejszej serii solnej (miocen). W ogólności badania J. J. G ł o g o c z o w s k i e g o wykazały również wpływ złoża na zasolenie skał. Jak podaje autor, krzywe procentowej zawartości  $\text{Cl}^-$  odznaczają się wciąż malejącymi wartościami od złoża ku górze i ku dołowi. Jest godzien uwagi fakt, że J. J. G ł o g o c z o w s k i i autorzy niniejszej pracy otrzymali zbliżone zawartości chloru w skałach tuż nad pokładem soli (w przypadku J. J. G ł o g o c z o w s k i e g o) i w zwierciadle solnym (w naszym przypadku). Przemawia to za tym, że w obydwu przypadkach stężenie roz-



tworu solnego jak i szybkość przesuwania się frontu dyfuzyjnego były takie same, niezależnie od tego, że procesy te zachodziły w skałach ilastych formacji solonośnych z różnych okresów geologicznych.

### 3. Badania spektrochemiczne .

Badania spektrochemiczne przeprowadzono przy użyciu spektrografu kwarcowego (typ ISP-22) o średniej dyspersji, z trójsoczewkowym, zewnętrznym układem oświetlenia. Jak wiadomo, aparat ten umożliwia otrzymanie widma spektralnego w zakresie ultrafioletu, tj. od 2100—4500 Å. Jako źródła wzbudzenia użyto generatora produkcji radzieckiej PS-39, wytwarzającego łuk przerywany prądu zmiennego. Przy spalaniu próbek stosowano napięcie łuku 220 V i natężenie 8 A.

Próbki spalano w elektrodach pomocniczych, węglowych, spektralnie czystych o znormalizowanych wymiarach ( $\varphi$  elektrody 5 mm, głębokość otworu 6 mm,  $\Phi$  otworu elektrody 3 mm). Górna elektroda posiadała kształt stożka ściętego (kąąt 45°), dolna zaś kształt kominka. Przed wykonaniem zdjęcia spektralnego badanej próby każdorazowo wykonywano zdjęcia spektralne elektrod węglowych, używanych do spalania danej próby, celem stwierdzenia ewentualnych zanieczyszczeń. Niezależnie od tego elektrody były spalane w łuku w przeciągu 20 sekund, aby pozbyć się zewnętrznych zanieczyszczeń. Czas ekspozycji wynosił  $2 \times 20$  sekund, aż do całkowitego wypalenia badanej próby.

Zdjęcia spektrograficzne wykonano na specjalnych płytach fotograficznych do analiz spektralnych — „Blau Rapid”, produkcji „Agfa”.

Interpretację spektrogramów przeprowadzono za pomocą spektroprojektoru PS-18, przy użyciu atlasu linii spektralnych S. K. Kalinina (S. K. Kalinin i in., 1959).

Pierwiastki V, Mn, Ni i Cr oznaczono ilościowo posługując się metodą „ostatnich linii” oraz wzorcami syntetycznymi (Z. Biernat i M. Solecki, 1958). Metoda ta polega na pomiarze ilości linii występujących w widmie przy różnych stężeniach oznaczanego składnika. Jest to metoda szybka, a jej dokładność jest wystarczająca do prześledzenia zmian ilościowych oznaczanego pierwiastka w badanym profilu. Stosuje się ją również do celów korelacyjnych.

Oznaczenia ilościowe pozostałych pierwiastków, z powodu braku dla nich wzorców, mają wartość względną, czyli że ilości danego pierwiastka mogą być porównywane tylko względem siebie w poszczególnych badanych próbkach skalnych.

Na tabeli II zestawione są wyniki analiz spektralnych badanych próbek. Dla pierwiastków Cr, Mn, Ni i V podane są wartości liczbowe. Pozostałe pierwiastki oceniono ilościowo według względnej intensywności ich linii spektralnych. Zastosowana skala umieszczona jest w dolnej części tabeli II.

Zmiany ilościowe poszczególnych pierwiastków w profilu otworu wiertniczego K-83 a, przedstawiono graficznie na fig. 2. Dla pierwiastków Fe, Zr, Cu, Pb, Sn, In, Be, Li i B podano tylko jedną linię analityczną. Dla reszty pierwiastków podano natomiast wszystkie te linie, które występowały wraz z wahaniami się ich zawartości. Odcinek podziałki podany na fig 2 przy każdym pierwiastku odpowiada stopniowi przyjętej skali ilościowej, według intensywności linii spektralnych (patrz tabela II).

Poniżej omówione zostaną bardziej szczegółowo wyniki analiz spektralnych.

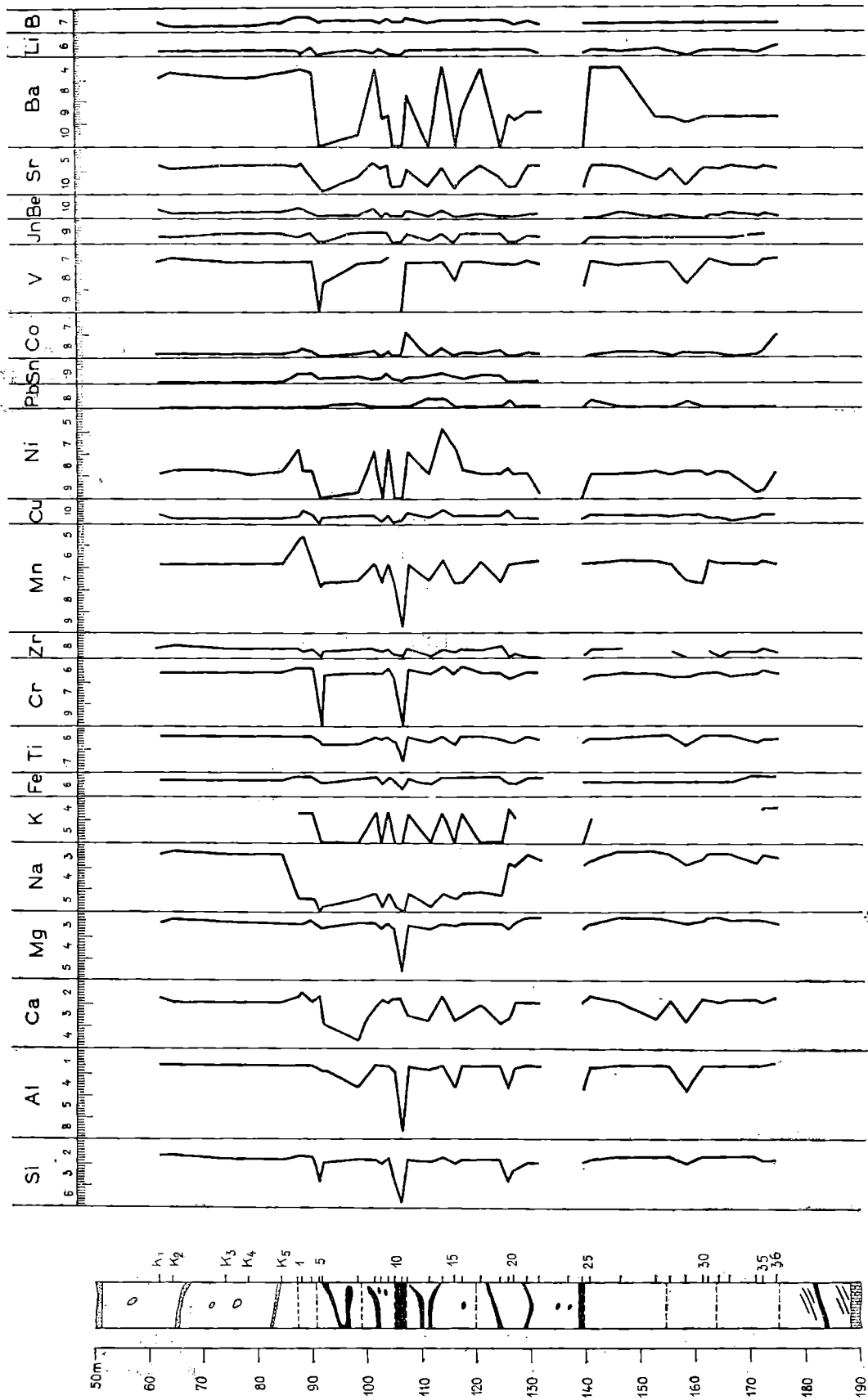


Fig. 2. Wykresy zmienności zawartości pierwiastków w profilu otworu K-83 a w Kłodawie

Fig. 2. Abundance curves of elements in bore hole K-83 a in Kłodawa



### K r z e m, g l i n, w a p n i i m a g n e z

Spśród makro-elementów krzem i glin, stanowiące główną treść chemiczną badanych skał ilastych, wykazują największą stałość pod względem ilościowym. Jedynie gipsowce (próby 4, 11) oraz ily z większą domieszką gipsu i okruchami innych skał (próby 19, 24, 29) zawierają ich znacznie mniej. Stwierdzenie pewnego, utrzymującego się na całej długości profilu, rzędu wielkości Si i Al świadczy o jednorodności materiału ilastego. Jest to bardzo ważne stwierdzenie przede wszystkim, jeżeli chodzi o wypowiedzenie się na temat istnienia lub braku residualnej czapy w tym otworze. Obecność krzemu i glinu w próbach skał gipsowych może rzucać do pewnego stopnia światło na pochodzenie roztworu ługującego kiedyś skały solne.

Zróznicowanie w zawartości wapnia wynika ze zmiennej domieszki gipsu w poszczególnych badanych próbach. Zbliżone zawartości Ca stwierdzone zostały w próbach z górnej i dolnej części otworu, a więc na odcinkach, gdzie makroskopowo nie stwierdzamy go wcale (górną część otworu) lub występuje on w bardzo małej domieszce (dolna część otworu).

Magnez stwierdzono we wszystkich badanych próbach. Rzecz godna uwagi, że zawierają go również, w mniejszych ilościach, gipsowce, co wskazuje na pewien związek tego pierwiastka ze złożem. Poza skałami gipsowymi w pozostałych próbach Mg występuje w zbliżonych wartościach. Próby z dolnej części otworu wykazały największe jego zawartości (próby nr 21, 22, 26, 27, 31 i 32).

### S ó d

Sód oznaczono na podstawie czterech linii, o intensywności od 5 do 3, co odpowiada jego zawartości od 0,1—>1,0%. Próby ze środkowego odcinka otworu (od nr 1 do nr 18) wyróżniają się od pozostałych znacznie niższą zawartością Na. W próbach gipsowców sodu (i potasu) nie stwierdzono. Zaniżenie zawartości sodu w środkowej części otworu związane jest z występowaniem licznych żył, buł oraz innych skupień gipsowych.

### P o t a s

Oznaczenie potasu, tego nadzwyczaj nietrwałego geochemicznie pierwiastka, na drodze spektralnej było utrudnione, ze względu na koincydencje jego linii z liniami żelaza. W tych próbach, w których wykryta została większa zawartość Fe, nie można było jakościowo stwierdzić obecności potasu. Wykrywalność potasu jest dość wysoka od 0,1 do 0,3%, a więc w próbach 1, 2, 3, 7, 9, 12, 14, 16, 19, 20, 25, 34, 35 i 36 należy się spodziewać tego rzędu wielkości.

### Ż e l a z o

Przy oznaczaniu żelaza posługiwano się głównie linią 3020,640 Å. Przebadane próby wykazują dość niewielkie zróznicowanie w jego zawartości, od 0,00X do 0,01%. Fe stwierdzano we wszystkich próbach.

### T y t a n

Dla tytanu oznaczono 9 linii, o intensywności od 9 do 6. Stwierdzono jego występowanie we wszystkich próbach w ilości od 0,01 do 0,1%. Wyraźne zaniżenie zawartości Ti, jak i Fe obserwujemy w próbce nr 11, tj. w gipsowcu brunatnoszarym.

### C h r o m

Pierwiastek ten oznaczono na podstawie 5 linii, o intensywności od 9 do 5, oraz przy użyciu wzorców. Stwierdzone zawartości za pomocą linii spektralnych i wzorców pokrywały się ze sobą. Zamykają się one w gra-

nicach od 0,001 do 0,1%. W próbach 4 i 11 (gipsowce) chromu nie stwierdzono.

#### Cyrkon

Dla cyrkonu oznaczono 3 linie, o intensywności 8, co odpowiada rzędowi wielkości od 0,001 do 0,00X%. Najwyższe zawartości Zr stwierdzono w próbach K/2 i 18. Próby nr nr 4, 11 (gipsowce), 13, 19, 21, 23, 29 i 32 cyrkonu nie zawierają.

#### Mangan

Próby z górnej i dolnej części otworu wykazują równe i najwyższe zawartości manganu. Zawartość tego pierwiastka waha się w szerokich granicach od  $< 0,001$  do 0,1%. Najwyższą zawartość Mn stwierdzono w próbie nr 2, tj. ile wapnistym szarym, najniższą w próbie nr 11 — gipsowcu brunatnoszarym, grubokrystalicznym.

#### Miedź

Badania wykazały zbliżone zawartości miedzi w analizowanych próbach. Pierwiastek ten oznaczono na podstawie dwóch linii: 3273,962 Å i 3247,540 Å, o intensywności 10. Linie te umożliwiają wykrycie miedzi już w ilości 0,0001—0,0003%. Gipsowiec alabastrowy i iłowiec czarny (próby 4 i 10) nie zawierają Cu.

#### Nikiel

Nikiel wykazuje duże zróżnicowanie pod względem zawartości, przede wszystkim w próbach z środkowej partii otworu. Oznaczony został na podstawie 5 linii analitycznych o intensywności od 9 do 5. Zawartość Ni w badanych próbach waha się w granicy od  $< 0,001$  aż do 0,1%. Największą jego zawartość, 0,1%, wykazuje próba nr 14. W próbach 4 (gipsowiec), 5, 8, 10, 11 (gipsowiec), i 24 niklu nie stwierdzono.

#### Ołów

Ołów stwierdzony został jedynie w próbach 6, 13, 14, 19, 25 i 29, w ilości około 0,001%. Najintensywniejsze linie wykazały próby iłów wapnistych nr 13 i nr 14. Przy oznaczaniu Pb posługiwano się głównie linią 2833,069 Å.

#### Cyna

Cyna stwierdzona została jedynie w próbach ze środkowego odcinka otworu zawierającego liczne skupienia gipsu. Być może, że występowanie jej wiąże się z siarczanem wapnia. Wykryto ją jednak w małych ilościach, około 0,001%.

#### Kobalt

Kobalt oznaczony został na podstawie linii 3453,3 Å, 3045,1 Å i 3449,4 Å, o intensywności 8 i 7, co odpowiada rzędowi jego zawartości od 0,001 do 0,00X%. Największe zawartości wykazują próby 12 i 36. Duże wahania w zawartości Co obserwujemy w profilu na głębokości od około 87 m do około 125 m. Zaznacza się nieznaczny wzrost zawartości kobaltu w próbach z dolnej części otworu. Próby nr nr 4, 5, 8, 10, 11, 13, 15, 19, 20, 24 nie zawierają kobaltu.

#### Wanad

Oznaczony został półilościowo na podstawie 4 linii. Zawartość jego waha się w granicach od  $< 0,001$  do 0,01%. Jedynie w próbach gipsowców nie stwierdzono go. W pozostałych próbach, w stosunku do innych pierwiastków, nie wykazuje zbyt dużego zróżnicowania w zawartości.

#### Ind

Przy oznaczaniu indu posługiwano się jego najczulszą linią analityczną 4511,323 Å, o intensywności 9, która występuje przy zawartości tego

pierwiastka około 0,001%. Pozostałe linie, w naszym przypadku, były nieodpowiednie z powodu koincydencji Fe i Mn. Ind w badanych próbach, podobnie jak V, nie wykazuje większego zróżnicowania w zawartości. W próbach nr nr 4, 5, 10, 11, 13, 19, 20, 24 i 36 nie stwierdzono go.

**B e r y l**  
Dla oznaczenia berylu posłużono się linią 2348,610 Å, o intensywności 10, która pozwala wykryć ten pierwiastek < 0,0003%. Be w badanych próbach nie wykazuje większego zróżnicowania w zawartości. Stwierdzone ilości wahają się w granicach jego wykrywalności.

#### **B a r**

Największe i zbliżone do siebie zawartości baru stwierdzono w próbach: K/1, K/2, K/3, K/4, K/5, 1, 2, 3, 7, 14, 17, 25 i 26, których spektrogramy wykazały linię 3071,591 Å, o intensywności 4. Na tej podstawie można określić zawartość Ba, w wyżej wymienionych próbach, od 0,1 do 1,0%. Próby nr 4, 5, 10, 11, 13, 15, 18 i 24 nie zawierają baru. Obserwuje się dość wyraźne zmniejszenie zawartości Ba w próbach z dolnego odcinka otworu.

#### **S t r o n t**

Krzywa zmienności zawartości strontu podobna jest w swoim przebiegu do krzywej zawartości Ba. Maksyma zawartości strontu pokrywają się z maksimami dla baru (tabela II). Ponieważ dla prób: K/1, K/2, K/3, K/4, K/5, 1, 2, 7, 8, 9, 12, 14, 17, 21, 22, 25, 26, 28, 30, 31, 32, 33, 34, 35 i 36 wykryto linię 3464,457 Å, o intensywności 5, należy się spodziewać w tych próbach zawartości strontu zbliżonych do zawartości baru (0,1—1,0%).

#### **L i t**

Lit w ogólności nie wykazuje większego zróżnicowania w zawartości. Przy jego oznaczaniu posługiwano się głównie linią 3232,61 Å o intensywności 6. Zawartość jego w badanych próbach waha się od 0,01 do 0,1%. W próbach: 3, 10, 11 i 29 litu nie stwierdzono.

#### **B o r**

Stwierdzenie jakościowe boru we wszystkich badanych próbach nie ulega wątpliwości. Natomiast określenie jego ilościowe w naszych warunkach jest trudne ze względu na zanieczyszczenie borem elektrod węglowych. Względne zmienności zawartości B w profilu otworu ilustruje krzywa (fig. 2).

#### **C y n k, a n t y m o n, a r s e n, w o l f r a m, g e r m a n, m o l i b d e n**

Zn, Sb, As, W, Ge i Mo nie stwierdzono w żadnej z badanych prób. Być może, że w analizowanych próbach niektóre z nich występują w ilościach mniejszych od podanego dla nich rzędu wykrywalności (patrz tabela II).

### III. W n i o s k i k o ń c o w e

1) Przewiercone utwory w otworze K-83 a w Kłodawie, na odcinku 54 do 187,9 m, reprezentują monotony zespół skalny, zbudowany z naprzemianległych o różnej miąższości warstw: mułowców, ilów i ilowców, które w górnej części są silnie wapniste, w dolnej zaś bezwapniste.

Pośród tych skał w środkowej części otworu na głębokości od 90 do 140 m występują liczne skupienia gipsu włóknistego w postaci żył, buł oraz pojedynczych ziarn.

2) Przebadanie zasolenia skał w profilu omawianego otworu wykazało

wyraźną migrację soli od złoża ku skałom nadległym. Krzywa zasolenia odznacza się dwoma maksimumami: jednym na głębokości około 172 m, które odpowiada napotkanemu w czasie wiercenia otworu horyzontowi solankowemu, drugim, w górnej części otworu, które należy wiązać z właściwościami geotechnicznymi skały (próby), a mianowicie z jej piaszczystością.

Wbrew naszym przypuszczeniom w skałach zaliczonych przez A. Pankiewicza do czapy złoża nie stwierdzamy większego zasolenia w stosunku do skał trzeciorzędowych.

3) Stwierdzone wysokie zasolenie dla skał z górnego odcinka otworu, znajdujących się stosunkowo blisko powierzchni, ma wpływ na podniesienie mineralizacji wód studziennych nad złożem soli i w jego najbliższej okolicy, co zostało już analitycznie potwierdzone przez jednego z autorów (K. Prochazkę) dla wód znad struktury solnej w Mogilnie i Uścikowie obok Domasławka.

4) Przeprowadzone badania spektralne nie wykazały, w przeciwieństwie do soli, migracji choćby nawet tylko niektórych pierwiastków od złoża ku skałom nadległym. Próby z górnej i dolnej partii otworu zawierają zbliżone do siebie ich zawartości. Duże wahania ilościowe poszczególnych pierwiastków obserwujemy tylko w próbach z środkowej części otworu, gdzie, jak wiadomo, występują liczne żyły gipsowe. Sam gips (próby nr 4 i 11) nie zawiera większości oznaczanych pierwiastków poza Fe, Ti, Mn, Cu, Sn, Sr i B, wobec tego wpływa on obniżająco na zawartość ich w skale.

Niezależnie od tego Pb i Sn stwierdzone zostały jedynie w próbach ze środkowego odcinka otworu, ze wspomnianą mineralizacją gipsową. Największe zawartości Ni i Co wykryto również w próbach pochodzących z tego odcinka. Być może, że migracja roztworów bogatych w siarczan wapnia wpływała korzystnie na koncentrowanie się tych pierwiastków.

5) Obserwowana monotoność w wykształceniu skał ilastych w otworze K-83 a w Kłodawie nasuwa autorom pewne przypuszczenia co do stratygrafii, odmiennej od przedstawionej przez A. Pankiewicza. Wydaje się, że profil określony powyżej jako trzeciorzęd i czapa złoża (od około 55 do 187,9 m), obejmuje utwory jednego i tego samego typu skał ilastych (mułowce, iły, iłowce), które tylko na pewnych głębokościach zabarwia na kolor różowawy śmietana hematytowa.

Za jednakowym pod względem mineralogicznym składem materiału ilastego w omawianym otworze przemawiają również oznaczenia spektralne. We wszystkich analizowanych próbach (z wyjątkiem prób gipsowych lub prób z dużą domieszką gipsu: 4, 11, 15, 19, 24) stwierdzony został utrzymujący się, jednakowy rząd wielkości Si, Al i Mg jako jednych z głównych składników minerałów ilastych.

Podobne jak w otworze K-83a iły, iłowce i mułowce popielatoszare ze zmienną domieszką węglanów i związków żelaza obserwowane były przez K. Prochazkę w górnych partiach kilku wierceń z obszaru Kujaw. Te skały ilaste opisywane były przez różnych geologów profilujących jako tzw. iły poznańskie, przynależne do trzeciorzędu (pliocen).

*Katedra Mineralogii i Petrografii  
Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie  
Katedra Mineralogii i Petrografii  
Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie*

WYKAZ LITERATURY  
REFERENCES

- Bąkowski J., Kucia Z. (1962), Profil geologiczny utworu K-83 w Kłodawie (maszynopis) *Arch. Działu Geol. Kop. Soli w Kłodawie*, Kłodawa.
- Biernat Z., Solecki M. (1958), Oznaczanie pierwiastków śladowych w skałach metodą spektrograficzną. *Nafta*, sierpień 1958, Kraków.
- Brückner G. (1961), Zur Entstehung der Salzspiegel. *Bergakademie*, z. 6, Freiburg.
- Głogoczowski J. J. (1959), Geochemical Observations in the vicinity of the Barycz Salt Deposits. I. Content of Halogens. *Bull. Acad. Pol. Sc.* no 11, Kraków.
- Kalinin S. K. i in. — Калинин С. К. и другие (1959), Атлас спектральных линий для кварцевого спектрографа. Государств. научно-техническое Издательство, Москва.
- Poborski i in. (1962), Złoże solne w Kłodawie w zarysie geologiczno-górnicyzm. *Pr. Inst. Geol.* 30, Warszawa.
- Prochazka K. (1962), Przyczynek do znajomości złoża solnego w Wapnie. *Rocz. Pol. Tow. Geol.* 32, z. 4, Kraków.
- Schmideck E. (1953), Subrosionserscheinungen am Lüneburger Salzstock. *Z. Geol. Ges.* 105, Berlin.

SUMMARY

Abstract. The authors have established the migration of salt from the deposit into the overlying formations and rather uniform distribution of trace elements along the profile in question. Only Pb, Sn, Ni and Co concentrate in the middle part of the borehole abounding in gypsum veins. It is supposed that in the bore-hole K 83 a the salt deposit is directly overlain by Tertiary sediments (Poznań clays).

The present authors have carried out geological and laboratory investigations of 41 rock specimens from the borehole K-83 a, situated within the NW part of exploitation field of the "Kłodawa" salt mine (Middle Poland). According to A. Pankiewicz the stratigraphy of the documented part of the borehole in question is as follows:

- 54.0 to 90.6 m. — Tertiary;
- 90.6 to 187.9 m. — Gypsum-clay cap;
- 187,9 to 190.0 m. — Salt deposit (Zechstein).

Laboratory investigations consisted in the determination of salinity and spectrochemical analysis. The present investigations were stimulated by preliminarily observed phenomena of distinct migration of some components of the salt deposit through the cap rock into the overlying sediments. Besides secondary white and yellowish fibrous gypsum veins, indicating the migration of calcium sulphate-bearing solutions, the rocks of the whole borehole, especially of its lower part, contain the so called "hematite cream". Some fragments of the borehole are particularly enriched in this mineral. Hematite veinlets and incrustations were also observed in fibrous gypsum, the origin of which is certainly connected with the salt deposit.

The possibility of migration of the elements, characteristic for the Zechstein rocks was suggested by the occurrence of veins and irregular aggregates of red, often fibrous carnallite and halite, accompanied by



abundant hematite cream, observed in the adjacent borehole K-83, situated 4.5 m. from the discussed one. The secondary carnallite and halite concentrations occur in the upper part of the salt structure within the argillaceous-salt crushed mass, slightly below the salt plane.

The presence of individual celestine crystals of hexagonal prismatic habit, embedded within brownish-gray calcareous clay in the borehole K-83a at the depth 113—120 m. may be considered to be another effect of migration of some elements in solutions.

All the above named as well as other geological and mineralogical data stimulated the present writers to begin systematic investigations concerning first of all the variation of salinity along the borehole K-83 a and the eventual migration of some elements. The results of these investigations and the conclusion thus obtained may be very briefly presented as follows:

1) The formations penetrated by the borehole K-83 a in Kłodawa are represented from 54.0 to 187.9 m. by a monotonous rock complex consisting of alternating layers of siltstones, clays and claystones of variable thickness. All these rocks are in the upper part of the profile strongly calcareous, whilst in the lower one calcite-free. Within these rocks in the middle part of the borehole (90 to 140 m.) there occur numerous concentrations of secondary gypsum, developed essentially in veins, agglomerates and individual grains.

2) As follows from the variations of salinity along the investigated profile, there was a distinct salt migration from the deposit into the overlying rocks. The salinity curve (Tab. I) is characterised by two maxima. The first one at 172 m. corresponds to a brine horizon, penetrated by the bore-hole. The second maximum, situated in the upper part of the borehole (64 m.) should be connected with geotechnical properties of the rock, namely its high sand content.

As contrasted with our suppositions the rocks assigned by A. Pankiewicz to the cap rock (Tab. I) are characterised by comparatively low salinity. Generally a classical cap rock material, being a residuum after leaching of salts should be characterised by higher salinity in comparison with the overlying Tertiary sediments, which are not directly connected with the deposit.

3) The high salinity of rocks of the upper part of the borehole (eg. 1.228 g. NaCl per kg. for the specimen Nr. K/1 from the depth 61.5 m. — Tab. I) as connected with horizons situated not far from the surface causes the increased mineralization of well waters above the deposit and in its vicinity. This fact has been also established by the former writer for waters above the salt deposits in Mogilno and Uścikowo near Domaślawek (K. Prochazka).

4) As follows from spectrochemical investigations, in contrast with salts there is no distinct migration of any elements from the deposit into the overlying rocks (Tab. II). The contents of the determined elements in specimens from lower and upper part of the borehole are very similar. Considerable variations in the amounts of some elements are observed only in specimens from the middle part of the profile, which abounds in gypsum veins. The gypsum itself (specimens nr. 4, 11) contains only very few of the elements determined, namely Fe, Ti, Mn, Cu, Sn, Sr and B. Therefore the presence of these mineral decreases the general content of trace elements in the whole rock.

On the other hand the presence of Pb and Sn has been established only in specimens from the middle part of the borehole, characterised just by the above named gypsum enrichment. Besides this part of the profile contains the highest amounts of nickel and cobalt. It may be supposed that the migration of sulphate-bearing solutions favored the concentration of these elements.

5) The observed monotony of development of argillaceous sediments of the borehole K-83<sup>a</sup> suggests some stratigraphic conclusions. It seems that along the whole investigated profile there occurs the same type of clays, which only locally are pinkish coloured by hematite cream.

The above suggestion concerning the uniform mineral composition of sediment is confirmed by the results of spectrochemical analysis. All the investigated specimens (except those consisting of gypsum or containing much of this mineral as nr. 4, 11, 15, 19, 24) are characterised by very similar content of Si, Al and Mg, being the essential components of clay minerals.

Similar grayish clays and claystones with variable calcite and iron minerals admixture were observed by K. Prochazka in the upper parts of several boreholes in Kujawy (Middle Poland). They has been assigned by various geologists to the Poznań clays of Tertiary age (Pliocene).

*Department of Mineralogy and Petrography  
Jagellonian University, Kraków  
Department of Mineralogy and Petrography  
School of Mining & Metallurgy, Kraków*

*translated by W. Narębski*