

## BADANIA PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH W ZŁOŻACH SOLI I SUROWCÓW CHEMICZNYCH

UKD 550.42:(553.63 + 553.689.2)

Badania geochemiczne pierwiastków śladowych w złożach surowców chemicznych oraz solach nie były dotychczas wykonywane na większą skalę. Dotyczyły one z reguły jednego, wyjątkowo zaś tylko paru pierwiastków. Największą liczbę badań wykonano dla oznaczenia bromu w profilach osadów solnych (m.in. 3, 5, 8, 45, 47, 48).

W związku z powyższym celowe było przeanalizowanie niektórych złóż na zawartość mikroelementów w pełniejszym zakresie. Badania takie wykonano w Zakładzie Złóż Soli i Surowców Chemicznych Instytutu Geologii i Surowców Mineralnych AGH, w ramach CBP, nr 05.03. Ich realizację przeprowadzono w ciągu pięciu lat (1986–1990). Część poszczególnych etapów rocznych wykonywana była przy współudziale OBR GSCh „Chemkop” (1987 i 1988) oraz PIG Oddział Świętokrzyski Kielce (1988–1990). OBR „Chemkop” zajął się przede wszystkim określeniem pozycji geologicznej wybranych profili złóż miocenu i cechsztynu oraz metodyką, a także schematem opróbowania, PIG natomiast przeprowadził badania geologiczne oraz geochemiczne warunków występowania strontu w skałach węglanowych i siarczanowych obrzeżenia Gór Świętokrzyskich (17, 20, 21). Największą liczbę badań geologicznych oraz geochemicznych wykonano w AGH (9–12). Obejmowały one głównie

anhydryty i baryty oraz sole kamienne łącznie z serią potasonośną.

### PROFILE DO BADAŃ

W trakcie realizacji badań przeanalizowano profile kilkuset otworów wiertniczych oraz dokumentacyjne opracowania niektórych złóż (m.in. 24, 37, 38, 55) i wyniki publikowanych dotychczas analiz (1, 8, 14, 18, 22, 29, 30, 34, 39, 45, 47, 49, 52, 53). Wszystkie te prace miały na celu wyznaczenie najlepiej poznanych profili do pobrania próbek. Wytypowane w ten sposób profile, systematycznie opróbowano (próbki punktowe, punktowo-bruzdowe, bruzdowe).

W obrębie zagłębia cechsztyńskiego za najbardziej korzystną do opróbowania uznano jego środkową część.

Do badań anhydrytów wytypowanych zostało kilka profili. Obejmują one dwie kopalnie (Kłodawa, Inowrocław), oraz 3 otwory wiertnicze (Piła IG-1, Szubin IG-1, Grudziądz IG-1). Po uprzednim szczegółowym sprofilowaniu (2) pobrano z nich łącznie 165 próbek punktowych.

Do opróbowania soli kamiennych oraz serii potasonośnej z uwagi na dostępność, poznaną szczegółowo tektonikę wewnętrzną i opracowaną dokładną charak-

terystykę litologiczną, jak też stratyografię (m.in. 3, 55), wytypowano przede wszystkim wysadowe złoża Kłodawy. Analiza kopalnianych materiałów kartograficznych wykazała, że najodpowiedniejsze do tego celu są niektóre wyrobiska chodnikowe oraz komorowe. Zlokalizowane one są na kilku poziomach kopalnianych. Opróbowanie objęło całą serię solną. Łącznie po uprzednim skartowaniu, pobrano 70 próbek punktowo-bruzdowych i bruzdowych. Opróbowanie profilu serii potasonośnej złoża objęło wyłącznie najwyższą część cyklotemu PZ 2 oraz środkową i górną cyklotemu PZ 3. Łącznie zostało pobranych 31 próbek.

Drugim obiektem do badań został wytypowany wysad solny Łanięta, rozpoznany kilkoma otworami wiertniczymi (38). W odwierconym dodatkowo otworze Łanięta II, zlokalizowanym w centralnej części wysadu (w osi przyszłego szybu), na rdzeniowym odcinku (głęb. 297–628 m) pobrano 19 próbek punktowych. Reprezentują one utwory cyklotemu PZ 2, w mniejszym stopniu PZ 3. Ogółem do badań geochemicznych soli kamiennych cechsztynu pobrano 26 próbek, a serii potasonośnej 36.

W obrębie zagłębia miocenijskiego do opróbowania skał węglanowych i siarczanowych, wytypowano profile zlokalizowane w północnej strefie zapadliska przedkarpackiego. Badaniem objęto obszar płytkiego, w mniejszym zaś stopniu głębokiego zalegania osadów chemicznych badanu w rejonie nadnidziańskim (między Wislicą a Stawianami) oraz staszowskim (między Chmielnikiem a Staszowem). Budowa geologiczna tych obszarów oraz litostratygrafia była przedmiotem wielu publikacji (m.in. 15, 16, 26, 33, 41, 51). Do opróbowania wytypowano 12 otworów wiertniczych oraz 32 odsłonięcia. Z poszczególnych otworów wiertniczych oraz odsłonięć, po szczegółowym sprofilowaniu (17, 20, 21), pobrano w ciągu 3 lat łącznie 754 próbki punktowe i punktowo-bruzdowe. Reprezentują one najpełniejsze pod względem petrologicznym profile serii gipsowej.

Do opróbowania soli kamiennej miocenu wytypowane profile zostały zlokalizowane w złożu Rybnik – Żory – Orzesze oraz Wieliczka. Profil serii solnej Wieliczki wykazuje intensywne zaburzenia halotektoniczne. Został on szczegółowo poznany dzięki kilkusetletniej eksploatacji. Na tej podstawie opracowano litostratyografię oraz petrologię poszczególnych warstw serii solnej (m.in. 13, 46, 56). W trakcie szczegółowych prac kartograficznych pobrano 88 próbek punktowych i punktowo-bruzdowych. Z tej liczby do badań laboratoryjnych przeznaczono 15.

Złoża Rybnik – Żory – Orzesze zlokalizowane na Górnym Śląsku znajduje się w nieco innej pozycji tektonicznej. Dzięki znacznemu oddaleniu od brzegu Karpat, złoża to nie uległo sfaldowaniu. Dla udokumentowania zasobów złoża zostało ono rozpoznane kilkoma otworami wiertniczymi. W celu uzyskania dodatkowych informacji odwiercono otwór Woszczyce IG-1. Po szczegółowym sprofilowaniu (7) został on opróbowany dwudzielnie, tzn. bardzo gęsto bo pobrano 46 próbek dla oznaczenia Cl i Br, oraz niezależnie znacznie rzadziej – 15, w celu określenia zawartości pierwiastków rzadkich. Uwzględniając obydwie złoża, ogółem pobrano 149 próbek, z czego w 30 oznaczono zawartość pierwiastków śladowych.

Mineralizacja barytowa w Polsce jest związana z czterema rejonami: Dolny Śląsk (Sudety), Góry Świętokrzyskie, północne obrzeżenie Górnośląskiego Zagłębia Węglowego oraz Karpaty. Badaniem objęto jedynie najważniejsze koncentracje barytowe o charakterze złożowym. Są to opisywane w publikacjach (m.in. 30) i obecnie

eksploatowane złoża Dolnego Śląska: w niecce przed-sudeckiej – złoża Boguszków oraz w Górach Kaczawskich – złoża Stanisławów.

## BADANIA GEOCHEMICZNE

Próbki pobrane ze wszystkich omówionych powyżej profili były przedmiotem szczegółowych badań geochemicznych, w celu określenia w nich zawartości następujących mikroelementów:

- a) w skałach siarczanowych (gipsy i anhydryty) – głównie Sr,
- b) w solach kamiennych – głównie K, Br, J, B, Sr, Ti,
- c) w serii potasonośnej – dodatkowo oprócz wyżej wymienionych: Rb, Cs, Mn, Cr, Fe, Co, Cu, Ni, Li, V,
- d) w barytach wykonano wyłącznie zestawienie analiz.

Badania geochemiczne próbek wykonano w laboratoriach: AGH – Instytut Geologii i Surowców Mineralnych, Instytucie Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej, PIG (Warszawa), Oddziale Świętokrzyskim (Kielce) i Oddziale Górnośląskim Sosnowiec oraz w OBR „Chemkop” Kraków.

W zależności od składu mineralnego badanych próbek, po uprzednim przygotowaniu analizowano ich całość lub tylko część rozpuszczalną oraz nierozpuszczalną w wodzie. Ilościowe oznaczenia poszczególnych pierwiastków wykonano wykorzystując przede wszystkim różne instrumentalne metody analityczne, sporadycznie zaś klasyczne. Klasyczne metody chemiczne zastosowano głównie dla oznaczenia zawartości w badanych próbkach skał solnych jonów chlorkowych (metoda argentometryczna).

Zdecydowaną liczbę oznaczeń zawartości badanych pierwiastków śladowych wykonano metodami absorpcyjnej spektroskopii atomowej (AAS, ICP). Mniejszą zakres miały badania metodami kolorymetrycznymi (oznaczenie zawartości Br, J, K, Ti). Badania zawartości strontu w utworach siarczanowych i węglanowych, wykonano przy zastosowaniu analiz rentgenospektralnych, a także rentgenograficznych.

Zastosowane wszystkie instrumentalne metody badań dają dobrą powtarzalność wyników, a możliwość wpływu innych pierwiastków na wyniki oznaczeń jest znikoma. Względny błąd oznaczeń dla wszystkich wykonanych analiz waha się w granicach 0,2–5%.

## WYNIKI BADAŃ

Szczegółowe badania geochemiczne dla oznaczenia zawartości wybranych mikroelementów wykonane zostały na ogółem 1011 próbkach, reprezentujących różnicowane utwory ewaporatowe.

Obszerny materiał wynikowy jak też ilustracyjno-kartograficzny uniemożliwia przedstawienie ich w całości. W związku z tym w ramach niniejszego artykułu zestawiono wyłącznie uśrednione zawartości wszystkich oznaczonych mikroelementów (tab. I–V). Opisując ich zawartość w anhydrytach i solach kamiennych uwzględniono również część wyników badań szczegółowych (10–12). Dla zilustrowania rozkładu przestrzennego wybrano najlepiej poznane petrologiczno-stratygraficznie reprezentacyjne profile (ryc. 1–3).

Zawartość strontu w anhydrytach cechsztynu poszczególnych cyklotemów zestawiono w tab. I (jako wartość średnią), a poniżej omówiono szczegółowe wyniki badań (10). Dla anhydrytów Ald+Alg przebadano

łącznie 58 próbek, tj. 30 – Ald oraz 28 – Alg. Anhydryty Ald wykazują w obrębie badanego profilu większe zróżnicowanie zawartości. Zmienia się ona w granicach 68–440 ppm (g/t). Najwyższe zawartości (168–440) charakteryzują strefę przyspągową. W anhydrycie górnym (Alg) zawartość waha się od 92 do 350 ppm. Najwyższa zawartość (185–350 ppm) występuje w pobliżu stropu profilu.

Anhydryt podstawowy (A2p) przebadano w 16 próbkach. Zawartość strontu zmienia się od 132,6 do 286,2 ppm (g/t). W otworze Szubin IG-1 koncentracja waha się od 253 do 311 ppm, a Grudziądz IG-1 wynosi 99–168 ppm. Większość badanych próbek w obu otworach przekracza średnią. Zdecydowanie wyższe zawartości (łącznie dla obu otworów) są obserwowane w części przyspągowej.

Oznaczenie zawartości strontu dla anhydrytu głównego (A3g) przeprowadzono w 69 próbkach. Zawartość strontu zmienia się od 47 (Kłodawa) do 500 ppm (Inowrocław). Największe zróżnicowanie (71–378 ppm) występuje w otworze Grudziądz IG-1. Mniejsze wahania stwierdzono w próbkach z Kłodawy (47–128 ppm) oraz Inowrocławia (300–500 ppm). We wszystkich badanych profilach najwyższe koncentracje obserwuje się w środkowej ich części.

Anhydryt pegmatytowy (A4p) przebadano z czterech profili w 23 próbkach. Najmniejsze zróżnicowanie zawartości (39–59 ppm) obserwuje się w profilu z Kłodawy. W pozostałych waha się ona w granicach: dla Inowrocławia 400–700 ppm (g/t) otwór Szubin IG-1 81–163 ppm, a Grudziądz IG-1 161–350 ppm. Ogólnie we wszystkich badanych profilach obniżenie koncentracji strontu obserwuje się zazwyczaj w strefach przygranicznych warstw.

Obliczona średnia zawartość strontu w anhydrytach z poszczególnych cyklotemów jest zdecydowanie niższa od dotychczas cytowanych w wielu publikacjach (m.in. 1, 23, 34, 52). Przede wszystkim (średnie dla poszczególnych cyklotemów) nie są porównywalne do podawanych (25) koncentracji w anhydrytach pierwotnych cechsztynu niemieckiego.

Wyniki badań świadczą o znacznych przeobrażeniach wtórnych. Jest to wynik zaawansowanych procesów

Tabela I  
ŚREDNIA ZAWARTOŚĆ STRONTU W ANHYDRYTACH  
Z RÓŻNYCH PROFILI  
W POSZCZEGÓLNYCH CYKLOTEMACH g/t (ppm)

Cyklotem	Anhydryt	Kopalnia lub otwór	Sr <sup>2+</sup>
PZ4	A4g	otw. Grudziądz IG-1	236,4
		otw. Szubin IG-1	109,8
		kop. Inowrocław	566,7
		kop. Kłodawa	56,6
PZ3	A3g	otw. Grudziądz IG-1	120,0
		kop. Inowrocław	391,7
		kop. Kłodawa	81,1
PZ2	A2g	otw. Grudziądz IG-1	132,6
		otw. Szubin IG-1	286,2
PZ1	A1g	otw. Piła IG-1	126,6
	A1d	otw. Szubin IG-1	145,5

hydratyzacji oraz dehydratyzacji. Zarejestrowano je badając anhydryty monokliny przedsudeckiej (m.in. 23, 42). Nie bez znaczenia pozostaje również proces dedolomityzacji stwierdzony (m.in. 4) w obrębie anhydrytów.

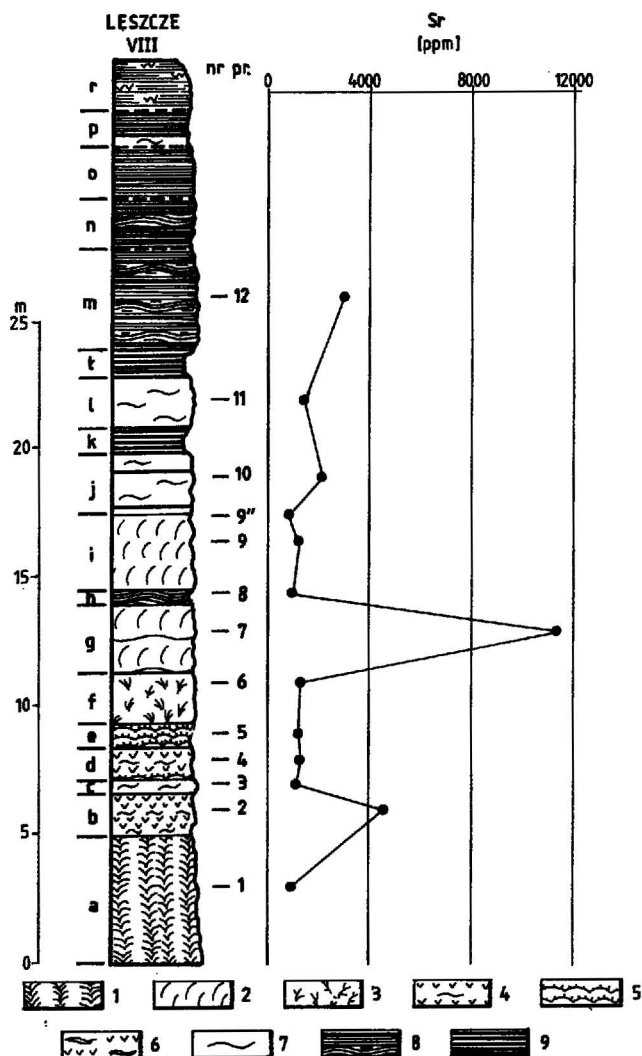
Podczas badań gipsów miocenijskich rejon staszowski był reprezentowany przez 654 próbki, zaś w nadnidziańskim pobrano ich 100. W celu zestawienia dużej liczby wyników oraz dla możliwości porównawczych, została wykorzystana szczegółowa charakterystyka litologiczna. Wydzielane dla obu obszarów jednostki litostratygraficzne (m.in. 15, 19, 50, 51) odpowiadają poszczególnym warstwom gipsowym (litotypom). W tym układzie obliczoną średnią zawartość strontu dla poszczególnych litotypów przedstawia tab. II.

Zawartość strontu w obu analizowanych rejonach wykazuje duże zróżnicowanie. Waha się ono dla rejonu staszowskiego w granicach 0,24–2,35%, w nadnidziańskim oscyluje w przedziale 0,073–0,7%. Lokalnie natomiast rejestrowano w poszczególnych próbkach znacznie większą zawartość. W rejonie staszowskim do 3,54% (litotyp – „h”), a w nadnidziańskim do 1,71% (litotyp – „f”). Są to koncentracje pojedyncze, nie wpływające decydująco na średnią dla całego obszaru. Wynosi ona 0,67% na obszarze staszowskim (zbliżoną 0,624% wykazują próbki anhydrytów gruzłowych). W rejonie nadnidziańskim jest ponad dwukrotnie niższa i wynosi 0,31%. Podobne wyniki (0,39–1,29%) są typowe dla gipsów ukraińskiej części zapadliska przedkarpackiego (40).

Dla zilustrowania rozkładu zawartości strontu w serii gipsowej, został wybrany profil odsłonięcia Leszcze (ryc. 1). W jego obrębie koncentracja zmienia się od 0,079 (litotyp – „i”) do 1,13% (litotyp – „g”), przy średniej 0,24%. Wartości te są porównywalne do niektórych

Tabela II  
ŚREDNIA ZAWARTOŚĆ Sr W POSZCZEGÓLNYCH  
LITOTYPACH WARSTW GIPSOWYCH (%)

Litotyp	Rejon	
	staszowski	nadnidziański
o	0,35	0,09
n	0,67	0,21
m	0,85	0,14
ł	0,47	0,07
l	0,32	0,45
k	2,35	0,40
j	0,47	0,25
i	0,62	0,28
h	0,94	0,64
g	0,80	0,70
f	1,07	0,55
e	0,24	0,28
d	0,26	0,28
c	0,24	0,16
b	0,51	0,28
a	0,57	0,19



Ryc. 1. Profil litologiczny odsłonięcia skał gipsowych w kamieniołomie Leszcze i zawartość strontu

1 – gipsy szklicowe, 2 – gipsy szablaste, 3 – gipsy szkieletowe, 4 – gipsy warstwowane z poziomami selenitów, 5 – gipsy stromatolityczne, 6 – gipsy zbite z agregatami krystalicznymi, 7 – gipsy alabastryczne, 8 – gipsy laminowane, 9 – laminity gipsowo-ilaste

Fig. 1. Lithological profile of the Leszcze gypsum quarry and strontium content data

1 – „szklica” gypsum, 2 – sabre gypsum, 3 – skeletal gypsum, 4 – stratified gypsum with selenite horizons, 5 – stromatolitic gypsum, 6 – dense gypsum with crystalline aggregates, 7 – alabastrine gypsum, 8 – laminated gypsum, 9 – gypsum-clayey laminites

profilu nadnidziańskich (0,025–1,16%, śred. 0,18%), badanych przez J. Parafiniuka (28).

Otrzymane wyniki badań wykazują generalnie najwyższą zawartość strontu w litotypach „f”–„h” (tab. II). Podwyższoną koncentrację obserwuje się także w litotypach „k” oraz „l”. Wzrost zawartości strontu jest uzależniony od stopnia metasomatycznych przeobrażeń gipsów w wapień. Potwierdzają to wcześniejsze badania (m.in. 15, 20, 21, 22, 28). W warstwach gipsowych objętych tymi procesami obserwowano celestyn (21, 22, 28, 29, 43). Jego występowanie wpływa na podwyższenie zawartości strontu (22, 28).

Zestawienie średniej zawartości badanych pierwiastków śladowych w profilu osadów cechsztynu poszczególnych cyklotemów przedstawiono w tab. III. Pośród oznaczonych pierwiastków maksymalna koncentracja głównie Br i Rb charakteryzuje osady cyklotemu PZ 3 złoża kłodawskiego. Wiąże się ona przede wszystkim z serią potasonośną. W badanych próbkach (12) waha się dla Br od 110 do 4500 ppm (g/t), natomiast Rb 40,9–5915 ppm. Dużą koncentrację Rb stwierdzono głównie w próbkach reprezentujących czyste karnalitowce. Średnia zawartość w nich Br (ok. 1500 ppm) jest zbliżona (ok. 1600 ppm) do dawniej wykonanych oznaczeń w karnalitowcach (3). Wcześniejsze badania (49) wykazały koncentracje Rb w granicach 100–1000 ppm. Ponadto wyższa koncentracja tego pierwiastka (655,8–5400 ppm) jest charakterystyczna dla gniazd i żył soli epigenetycznych (halit, sylwin, karnalit, polihalit). Utwory te występują nieregularnie zarówno w obrębie soli kamiennych jak też serii potasonośnej (m.in. 44).

Znacznie niższą zawartość (17–33,7 ppm) Rb i Br (181–210 ppm) oznaczono (11) w serii potasonośnej złoża Łanięta.

Zawartość pozostałych badanych (11, 12) w serii potasonośnej pierwiastków w złożu kłodawskim mieści się w przedziałach:

- 0,1–1,2 ppm (J, Li, V),
- 2,5–7,2 ppm (Mn, Cr, Cu),
- 25–60 ppm (B, Sr, Cs, Co, Ni),
- powyżej 100 ppm (Fe).

Wyniki szczegółowych badań (11, 12) wykazują zdecydowanie niższą zawartość, jak też zróżnicowanie Br i Rb wyłącznie w solach kamiennych złoża kłodawskiego. Koncentracja Rb oznaczona jedynie w paru próbkach soli starszych waha się w granicach 41,9–47,4 ppm. Średnia zawartość Br w poszczególnych solach wynosi: Na1 – 67,5 ppm, Na2 – 97,9 ppm, Na3 – 427 ppm, a Na4 – 108,7 ppm. Zbliżone koncentracje dla Na3 oraz Na4 otrzymał W. Charysz (3), wyższe zaś w Na2 (320 ppm). W przypadku soli najstarszej (55–80 ppm), porów-

Tabela III

ŚREDNIA ZAWARTOŚĆ NIEKTÓRYCH PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH W POSZCZEGÓLNYCH CYKLOTEMACH g/t (ppm)

	Br	J	B	Sr	Ti	Rb	Cs	Mn	Cr	Fe	Co	Cu	Ni	Li	V	
Kłodawa	PZ4	53,7	1,13	14,5	107,7	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	
	PZ3	1129,8	2,07	94,3	43,3	2055	1306,7	24,60	4,79	2,38	52,0	16,0	1,83	34,01	1,13	<1,0
	PZ2	243,4	4,75	41,2	46,0	1459	161,5	27,70	6,05	2,31	83,6	23,3	2,54	52,70	1,40	<1,0
	PZ1	54,8	15,60	214,8	40,5	1438	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
Łanięta	PZ3	181,3	0,39	40,2	139,4	–	39,3	0,83	–	–	–	–	–	–	–	–
	PZ2	123,2	0,49	1,5	137,3	–	17,0	<0,5	–	–	–	–	–	–	–	–

nywalne wyniki (40–100 ppm) stwierdzono na Wyniesieniu Łeby (m.in. 5, 47, 48).

W złożu Łanięta oznaczona (11) średnia zawartość Br wynosi dla Na2 124 ppm, a Na3 208 ppm. Koncentracja J mieści się w przedziale 0,1–0,9 ppm, B od 0,3 do 2,8 ppm, natomiast Sr od 80 do 250 ppm.

W solach kamiennych złoża kłodawskiego (11, 12) J wykazuje zawartość: 0,2–0,6 ppm; B: 1,1–2 ppm; nieco wyższe dla Sr: 35–80 ppm. Pozostałe pierwiastki oznaczone wyłącznie w kilkunastu próbkach soli starszej wykazują (11, 12) następujące koncentracje:

- a) 2–10 ppm (Cs, Mn, Cr, Cu),
- b) 20–55 ppm (Fe, Co, Ni).

Otrzymane wcześniej wyniki badań (14) zawartości m.in. Sr, Mn, Cr, Fe, Co, Cu, Ni, w nie oznaczonych stratygraficznie solach kamiennych, wykazały koncentracje tych pierwiastków w dość szerokich granicach nie przekraczając jednak 10 ppm.

Dla zilustrowania rozkładu zawartości niektórych pierwiastków śladowych w profilu osadów cechsztynu wybrano złożo kłodawskie (ryc. 2). Wykres nie obejmuje szczegółowych badań wykonanych (12) częściowo w so-

lach kamiennych, głównie zaś w serii potasonośnej cyklotemu PZ2 i PZ3.

Oznaczenia zawartości niektórych pierwiastków śladowych w profilach miocenu zestawiono w tab. IV. Zdecydowanie najwyższą w całym opróbowanym profilu złoża wielickiego wykazuje tytan. W poszczególnych próbkach (10) waha się ona od 12 ppm (cyklotem II i III) do 2640 ppm (cyklotem II), przy średniej 274,4 ppm (g/t).

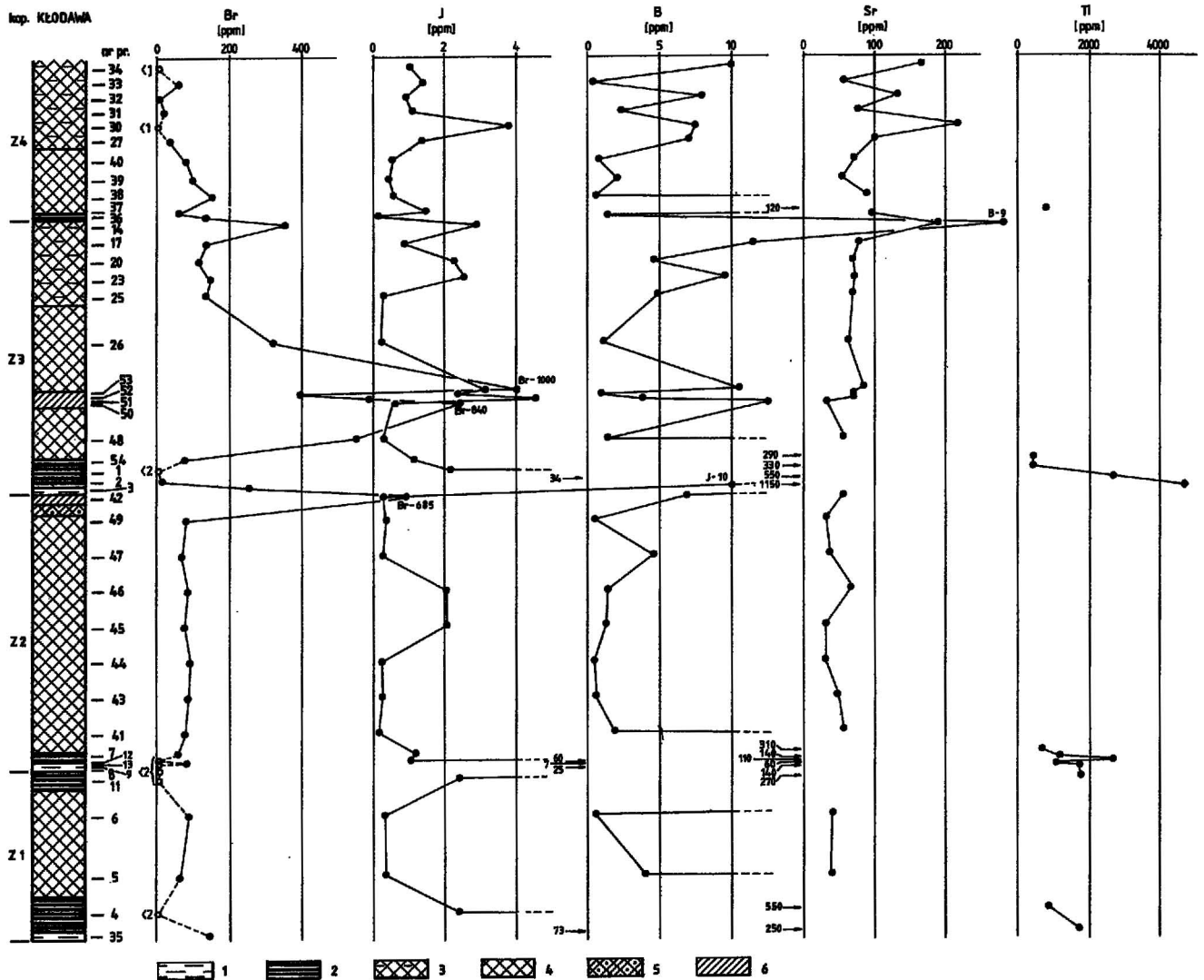
W profilu wyłącznie soli kamiennych zawartość pozostałych oznaczonych (10) pierwiastków wynosi:

- a) 0,41 ppm (J) – 0,6 ppm (B),
- b) 47,5 ppm (Br) – 69,9 ppm (K),
- c) 96,5 ppm (Ti).

Podwyższoną koncentrację potasu (średnia 84,3 ppm) oraz bromu (średnia 62 ppm) obserwuje się zwłaszcza w soli najstarszej oraz kompleksie soli spizowych (ryc. 3).

W profilu otworu Woszczyce IG-1 w badanych próbkach wyłącznie z soli kamiennych stwierdzono (10) następujące koncentracje:

- a) 0,43 ppm (J) – 0,74 ppm (B),
- b) 28,5 ppm (Br) – 82,6 ppm (K),
- c) 93,1 ppm (Ti).



Ryc. 2. Zgeneralizowany profil litologiczny i zawartość niektórych pierwiastków śladowych w kopalni Kłodawa

Fig. 2. Generalized lithological profile and some trace elements data from the Kłodawa salt mine

1 – ility, ilowce, 2 – anhydryt i dolomit, 3 – zuber, 4 – sól kamienna, 5 – sól kamienna potasonośna, 6 – sól potasowa

1 – clays, claystones, 2 – anhydrite and dolomite, 3 – zuber, 4 – rock salt, 5 – potassium-bearing rock salt, 6 – potassium salt

Tabela IV  
ŚREDNIA ZAWARTOŚĆ NIEKTÓRYCH  
PIERWIĄSTKÓW W POSZCZEGÓLNYCH  
CYKLOTEMACH g/t (ppm)

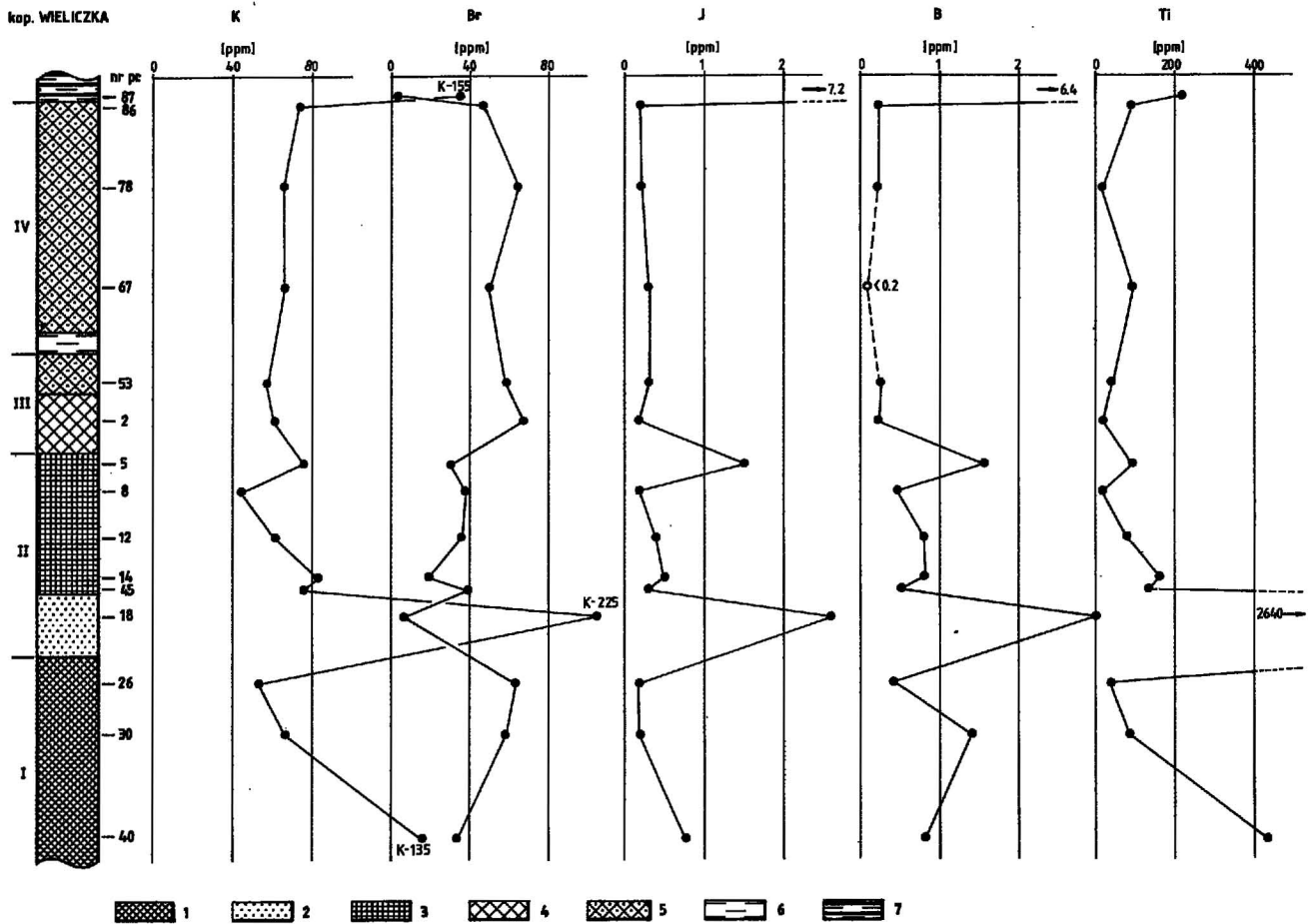
		K	Br	J	B	Ti
Kop. Wieliczka	IV	68,0	53,3	0,23	0,20	64,0
	III	58,0	62,0	0,25	0,20	24,0
	II	93,5	31,0	0,93	1,18	518,3
	I	84,3	50,7	0,40	0,90	181,3
Otw. Woszczyce IG-1	IV	110,0	22,3	1,00	1,90	187,0
	III	76,0	22,0	0,40	0,80	90,0
	II	184,0	23,7	2,45	1,55	877,7
	I	81,6	27,1	0,29	0,74	167,4

Porównując otrzymane wyniki zawartości K, Br, J, B, Ti z otworu Woszczyce IG-1 oraz złoża wielickiego, stwierdza się duże podobieństwo obu badanych profili. Koncentracja bromu w solach Wieliczki jest zbliżona do wcześniejszych oznaczeń (8).

Badania zawartości pierwiastków śladowych w barytach pozwoliły na zebranie w jedną całość rozproszonych w paru opracowaniach (m.in. 32,36) wyników. Zestawiono je w tab. V.

### UWAGI KOŃCOWE

Otrzymane wyniki oznaczeń zawartości wybranych pierwiastków śladowych, uzupełniają dotychczasowe informacje odnośnie charakterystyki geochemicznej poszczególnych profili cechsztynu oraz miocenu. Ponadto wyniki te mogą znaleźć zastosowanie w wielu gałęziach gospodarki narodowej.



Ryc. 3. Zgeneralizowany profil litologiczny i zawartość niektórych pierwiastków śladowych w kopalni Wieliczka

Fig. 3. Generalized lithological profile and some trace elements data from the Wieliczka salt mine

1 – sole najstarsze, 2 – piaskowiec tzw. podsolny, 3 – sole zielone pokładowe, 4 – sól szybikowa, 5 – sól spizowa, 6 – iły, ilowce, 7 – mułowiec anhydrytowy

1 – oldest salts, 2 – “undersalt” sandstone, 3 – green strata salts, 4 – shaft salt, 5 – “spiza” salt, 6 – clays, claystones, 7 – anhydritic siltstone

Tabela V  
PIERWIĄSTKI TOWARZYSZĄCE I ŚLADOWE W ZŁOŻACH BARYTU DOLNEGO ŚLĄSKA

		Towarzyszące (% wag.)						Śladowe	
		Sr	Ca	Fe	Zn	Pb	Ag		Cu
Boguszów		0,41–9,0	0,014–1,7	no	śl–1,0	śl–0,05	śl–0,027	0,02	Co, Ni, V, Cd, Mn
Stanisławów	Baryt	śl–2,0	0,01–1,0	≤0,1	–	śl	śl	–	Mn, Mg, Al
	Fluoryt	–	–	–	–	śl	–	śl	Y, Mg, Mn, Hg, Cd, Be, Cr

Oznaczone koncentracje pierwiastków śladowych przydatne mogą być w górnictwie dla rejonizacji złóż zasobnych w mikroelementy. Szczególnie interesujące będą te wytypowane odcinki złóż ewaporacyjnych, w których stwierdzono podwyższoną ich zawartość. Dotyczy to głównie profili soli kamiennych. Na szerszą skalę sole te znajdują zastosowanie głównie w przemyśle spożywczym (sól z mikroelementami). Wyniki tych badań wykorzystać może również przemysł farmaceutyczny. Zagadnienie to było już przedmiotem wcześniejszych rozważań (35). Niektóre typy siarczanowo-chlorkowych soli potasowych znalazły już szerokie zastosowanie w rolnictwie do uprawy łąk i pastwisk (6).

Zmienność litologicznego wykształcenia skał gipsowych znajduje wyraźne odzwierciedlenie w przestrzennym rozmieszczeniu koncentracji strontu. Nie wykazują one nagromadzenia o znaczeniu przemysłowym, mimo iż w pojedynczych próbkach rejestrowano wysokie jego zawartości (maksymalnie do 3,54%). Są one porównywalne do stwierdzonych dokumentacyjnie w złożu strontu w Czarkowych (27).

Otrzymane wyniki badań strontu w gipsach oraz anhydrytach mogą być wykorzystane do szczegółowych rozważań dotyczących warunków sedymentacji oraz diagenety tych utworów.

#### L I T E R A T U R A

- Antoniewicz A., Fijał J. — *Prz. Geol.*, 1969 nr 11 s. 579–580.
- Bujakowski W. — Anhydryty w złożach soli na Kujawach i ich znaczenie dla stratygrafii cechsztynu. *Maszynopis pr. dokt.*, Arch. Zakł. Złóż Soli i Sur. Chem. AGH, 1987.
- Charysz W. — *Pr. Geol. Komis. Nauk. Geol. PAN Oddz. Kraków*, 1973 nr 75 s. 1–68.
- Chlebowski R. — *Prz. Geol.*, 1977 nr 8–9 s. 445–449.
- Czapowski G., Tomassi-Morawiec H. — *Ibidem*, 1985 nr 12 s. 663–670.
- Doboszyński L. — Kopalina karnalito-kizerytowa z Kłodawy jako nawóz na użytki zielone. *Przod. Hod.*, 1988.
- Garlicki A. — Szczegółowy profil litostratigraficzny otworu Woszczyce IG-1 (złoże Rybnik–Zory–Orzesze). *Maszynopis, Arch. Zakł. Złóż Soli i Sur. Chem. AGH*, 1985.
- Garlicki A., Wiewiórka J. — Brom w solach kamiennych złoża solnego Wieliczki. *Rocz. Pol. Tow. Geol.*, 1981 nr 3–4 s. 353–360.
- Garlicki A. i in. — Badania zawartości pierwiastków rzadkich i śladowych w eksploatowanych solach kamiennych miocenu i cechsztynu. *Maszynopis, Arch. Zakł. Złóż Soli i Sur. Chem. AGH*, 1987.
- Garlicki A. i in. — Szczegółowe badania zawartości pierwiastków śladowych w salinarnych osadach cechsztynu i miocenu. *Maszynopis, Ibidem*, 1988.
- Garlicki A. i in. — Badania zawartości niektórych pierwiastków śladowych w osadach salinarnych oraz w barytach. *Maszynopis, Ibidem*, 1989.
- Garlicki A. i in. — Badania zawartości pierwiastków śladowych w solach potasowo-magnezowych i gipsach miocenu. *Maszynopis, Ibidem*, 1990.
- Gawęł A. — *Pr. Inst. Geol.*, 1962 t. 30 cz. 3 s. 305–327.
- Janiczek S., Wirowski M. — *Przem. Chem.*, 1964 nr 19 s. 610–614.
- Kasprzyk A. — Badania litologiczno-surowcowe gipsów miocennych w rejonie: Staszowa, Woli Wiśniowskiej i Chmielnika. *Maszynopis, Arch. Oddz. Świąt. PIG*, 1986.
- Kasprzyk A. — Korelacja litostratigraficzna osadów siarczanowych w profilach otworów wiertniczych w rejonie Chmielnika–Staszowa. *Kwart. Geol.*, 1988 nr 2 s. 511.
- Kasprzyk A. — Badania warunków występowania strontu i baru w siarczanowych i węglanowych skałach miocenu rejonu Wiślica–Staszów. *Maszynopis, Arch. Zakł. Złóż Soli i Sur. Chem. AGH*, 1988.
- Kasprzyk A. — *Prz. Geol.*, 1989 nr 4 s. 201–207.
- Kasprzyk A. — *Kwart. Geol.*, 1989 nr 2 s. 241–268.
- Kasprzyk A. — Zmienność zawartości strontu w skałach siarczanowych miocenu południowego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich. *Maszynopis, Arch. Zakł. Złóż Soli i Sur. Chem. AGH*, 1989.
- Kasprzyk A. — Badania zawartości strontu w profilach złóż gipsów nadnidziańskich. *Maszynopis, Ibidem*, 1990.
- Kasprzyk A., Osmański T. — *Biul. PIG*, 1989 nr 362 s. 97–114.
- Lorenc S. — *Prz. Geol.*, 1970 nr 12 s. 558.
- Miłkowski R. — Sprawozdanie z prac badawczych miocennej serii gipsonośnej w obszarze Niecki Nidy. *Maszynopis, Arch. PG 1979, Kraków*.
- Müller G. — *Geologie*, 1962 t. 35.
- Niemczyk J. — *Zesz. Nauk. AGH, Geol.*, 1988 t. 14 nr 3 s. 105–115.
- Osmański T., Pizon A., Uberna J. — *Kwart. Geol.*, 1982 nr 2 s. 458–459.
- Parafiniuk J. — *Arch. Miner.*, 1987 nr 1 s. 87–143.
- Parafiniuk J. — *Ibidem*, 1989 nr 2 s. 41–55.
- Pasieczna A. — *Ibidem*, 1987 nr 1 s. 19–38.
- Paulo A. — Złoże barytu w Stanisławowie na tle metalogenii Gór Kaczawskich. *Pr. Geol. Komis. Nauk. Geol. PAN Oddz. Kraków*, 1973 nr 76 s. 1–72.
- Paulo A. i in. — Kompleksowe badania barytu i skał otaczających w złożach Boguszów i Stanisławów. *Maszynopis. Pol. Tow. Prz. Nauk o Ziemi Oddz. Kraków*, 1977.
- Pawłowski S., Pawłowska K., Kubica B. — Budowa geologiczna tarnobrzęskiego złoża siarki rodzimej. *Pr. IG*, 1985 nr 114 s. 1–109.
- Peryt T.M. — *Biul. PIG*, 1990 nr 364 s. 5–27.
- Praca zespołowa — Wstępne rozeznanie perspektyw wykorzystania złóż soli zasobnych w biopierwiastki w profilaktyce chorób uwarunkowanych postępującym skażeniem naturalnego środowiska człowieka. *Maszynopis, Arch. OBR „Chemkop” Kraków*, 1976.
- Praca zespołowa — Studium geologiczno-mineralogiczne złoża barytu i minerałów towarzyszących w kopalni „Boguszów” i „Stanisławów”. *Ibidem*, 1977.
- Praca zespołowa — Dokumentacja geologiczna złoża soli kamiennej Wieliczka w kat. C<sub>2</sub> i C<sub>1</sub>+B+A. *Maszynopis, Arch. Dział Geologii KSW Wieliczka*, 1978.
- Praca zespołowa — Dokumentacja geologiczna w kat. C<sub>1</sub> złoża soli kamiennej w wydazie

- solnym Łanięta. Maszynopis, Arch. Komb. Geol., Północ Warszawa, 1980.
39. Prochazka K., Wala A., Wiewiórka J. — Pr. Miner. Kom. Nauk. Miner. PAN Oddz. Kraków, 1969 nr 18 s. 69—74.
  40. Rozkosz J.T. — [W:] Geologia. Naukowa Dumka. Kijew, 1966.
  41. Rutkowski J. — Ann. Soc. Geol. Pol., 1981 vol. 51 s. 117—129.
  42. Rydzewski A. — Prz. Geol., 1967 nr 7 s. 311—314.
  43. Siemińska B. — Geochemia i mineralogia gipsów niecki nadnidziańskiej. Maszynopis, Arch. IGMiP UW Warszawa, 1982.
  44. Stańczyk I. — Pr. Geol. Komis. Nauk. Geol. PAN Oddz. Kraków, 1976 nr 90 s. 1—64.
  45. Stępniewski M. — Biul. Inst. Geol., 1973 nr 276 s. 762.
  46. Szybist A. — Prz. Geol., 1975 nr 9 s. 428—431.
  47. Tomassi H. — Ibidem, 1983 nr 5 s. 284—288.
  48. Tomassi-Morawiec H. — Biul. PiG, 1990 nr 364 s. 31—56.
  49. Trzebiatowski W., Rozdział P. — Prz. Chem., 1957 t. 36 nr 8 s. 452—454.
  50. Wala A. — [W:] Dokumentacja geologiczna złoża gipsów miocenских „Winiary” w kat. C<sub>2</sub>. Maszynopis, Arch. Wydz. Ochr. Środ. Geol. i Gosp. Wod. UW Kielce, 1974.
  51. Wala A. — Litostratygrafia gipsów nidziańskich (fm). Symp. Nauk. „Gipsy Niecki Nidziańskiej i ich znaczenie surowcowe”. 30—31 maj 1980.
  52. Wążny H. — Prz. Geol., 1963 nr 12 s. 524.
  53. Wążny H. — Kwart. Geol., 1968 nr 1 s. 78—89.
  54. Werner Z., Orska J. i in. — Pr. Inst. Geol., 1960 t. 30.
  55. Werner Z. i in. — Dokumentacja geologiczna soli potasowo-magnezowych i soli kamiennej w kłodawskim wydzie solnym. Maszynopis, Arch. Inst. Geol. Warszawa, 1962.
  56. Wiewiórka J. — Stud. i Mater. do Dziejów Żup Sol. w Polsce, 1974 t. 3 s. 46—58.

#### S U M M A R Y

Some geochemical studies of Zechstein and Miocene evaporites as well as of barite deposits were done in

1986—1990. Trace elements data completed geochemical characteristic of studied profiles. Rock salts with higher content of some microelements are used in food industry but potassium salts with higher content of Br, B, Rb, and Cs are utilized in chemist industry. Other types of sulfate-chloride potassium salts were used in agriculture as fertilizers for meadows and pastures.

Strontium content in sulfate rocks is important indicator of environment salinity. It is very useful for detail stratigraphic studies. Its content in some samples is over 1% and these concentrations could have industrial value in future.

Barite investigations pointed occurrence of associated and trace elements and compared their content in two deposits from the Lower Silesia area.

#### Р Е З Ю М Е

В период 1986—1990 проводились геохимические исследования эвапоритов цехштейна и миоцена, а также месторождений барита. Полученные результаты определения микроэлементов в большой степени дополняют геохимическую характеристику исследованных разрезов. Каменные соли с увеличенным содержанием некоторых элементов применяются в пищевой промышленности. Увеличенное содержание Br, B, Rb, Cs в калийных солях является предметом заинтересованности фармацевтической промышленности. Некоторые типы сульфатно-хлоридных калийных солей находят уже применение в сельском хозяйстве для обработки лугов и пастбищ.

Содержание стронция в сульфатных породах является важным показателем засоленности седиментационной среды. Так, что это элемент весьма пригодный для детальных стратиграфических исследований. В некоторых образцах содержание стронция превышает 1%, а в будущем эти концентрации могут иметь промышленное значение.

Исследования баритов выказали присутствие сопутствующих элементов и микроэлементов, а также сделали возможным сравнение содержания этих микроэлементов в двух месторождениях барита в Нижней Силезии.