

Wybrane pierwiastki śladowe w górnopermskich (cechsztyń) utworach solnych i potasonośnych w Polsce – ocena złożowa

Grzegorz Czapowski¹, Hanna Tomassi-Morawiec², Jacek Wachowiak³



G. Czapowski



H. Tomassi-
-Morawiec



J. Wachowiak

Selected trace elements in the Upper Permian (Zechstein) salt and potash-bearing deposits in Poland – valuation of potential reserves. *Prz. Geol.*, 70: 384–409; doi: 10.7306/2022.12

Abstract. Content analysis of trace elements (Ag, As, Ba, Be, Br, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, J, La, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V and Zn) in the Upper Permian (Zechstein, PZ1 to PZ4 cyclothems) rock salt, potash-bearing and zuber deposits in Poland is based on geochemical data (archival and published) of 1418 rock samples. The mean detected content of dominant elements is low (<up to 8 mg/kg). Several ones (e. g. Fe, Li, Mn, Sr and Ti) are more abundant (from 20 mg/kg to 7011 mg/kg for iron) but attributed to the insoluble admixtures such as sulphates (anhydrite, gypsum) and clay matter, or they from the iron-oxide pigment. Bromine content varies

highly from low values (from several up to 190 mg/kg) in rock salts and zubers to >300 mg/kg in potash salts. The low mean content of most trace elements indicate that the analysed Zechstein salt deposits in Poland are negative as a source for economically acceptable exploitation of such required trace elements as lithium, boron, gallium, strontium, selenium, rubidium, thallium or caesium. These elements could be profitably received from the other natural deposits of sulphates, clay complexes, metallic ores or natural salt brines and mineralized thermal waters.

Keywords: trace elements, salt deposits, reserves valuation, Zechstein, Poland

Rozwój nowoczesnych technologii wymaga zastosowania wielu pierwiastków śladowych i pierwiastków ziem rzadkich, uznanych obecnie za surowce krytyczne dla Unii Europejskiej, jak np.: metale ziem rzadkich, lit, stron, bor, kobalt czy gal, i jako surowce strategiczne i krytyczne dla Polski, jak np. pierwiastki ziem rzadkich (Mazurek i in., 2021). Do pożądaných pierwiastków należy np. lit (Li), niezbędny do produkcji wydajnych ogniw energetycznych, stront (Sr), rubid (Rb), bor (B) i cez (Cs). Pierwiastki te wchodzi w skład wielu minerałów, w tym również tych występujących w utworach solnych (sole kamienne, sole potasowo-magnezowe i siarczany), stąd też zainteresowanie złożowymi wystąpieniami tych osadów i współczesnymi środowiskami ich nagromadzenia.

Polska posiada ogromne udokumentowane i przewidywane zasoby soli – głównie górnopermskiej (Czapowski i in., 2020a), dlatego istotna jest ocena, czy utwory te mogą stać się ważnym źródłem pozyskania poszukiwanych pierwiastków. Dotychczasowe badania składu utworów solnych, wykonywane na potrzeby rozpoznania i dokumentowania złóż, ograniczały się do oznaczenia zawartości pierwiastków głównych, jak: sól, wapń, potas, magnez, chlor, brom czy jod, ważnych dla oceny przydatności skały jako kopaliny do produkcji soli drogowej, spożywczej, solanki dla celów przemysłowych czy nawozów. Pierwsze badania zawartości wybranych pierwiastków śladowych (Br, B, J, Li, Cs, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Rb, Sr, V, Cu) przeprowadzono

u schyłku lat 80. ub.w. w różnych typach ewaporatów permjskich i mioceńskich z obszaru Polski (Garlicki, Szybist, 1991; Garlicki i in., 1991). Późniejsze tego typu badania geochemiczne (np. Wachowiak, 1998, 2015, 2016; Tomassi-Morawiec i in., 2008) prowadzono na niektórych wydzieleniach górnopermskich skał solnych w wybranych strukturach solnych.

Potrzeba aktualizacji stanu wiedzy o udziale w utworach solnych pożądaných pierwiastków śladowych skłoniła do przeprowadzenia systematycznej analizy ich zawartości w górnopermskich (cechsztyń) skałach solnych w Polsce, dostępnych opróbowaniu. W prezentowanej pracy dokonano całościowego przeglądu poszczególných formacji solnych cechsztyń pod tym kątem, obejmującego sole kamienne, sole potasowo-magnezowe (K-Mg) oraz utwory zubrowe, bazując na publikowanych oraz archiwalnych danych geochemicznych. Przy ocenie wystąpień soli K-Mg wykorzystano rezultaty badań geochemicznych, wykonanych w latach 2017–2019 przez Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy w ramach projektu, wspierającego działania Głównego Geologa Kraju w zakresie prowadzenia Polityki Surowcowej Państwa (PSP) i finansowanego przez Ministerstwo Środowiska (Czapowski i in., 2020b). Ocenę potencjału złożowego omawianých utworów przeprowadzono na podstawie wyników analiz próbek skalnych, z podaną dokładną lokalizacją miejsca ich pobrania.

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; grzegorz.czapowski@pgi.gov.pl

² Emerytowany pracownik Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego.

³ Polskie Stowarzyszenie Górnictwa Solnego, Akademia Górniczo-Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków.

Zestawienie opracowań wynikowych z prospekcyjnych badań geologicznych, dokumentacji poszczególnych złóż solnych oraz ważniejszych publikacji, które zawierają wyniki analiz geochemicznych, zaprezentowano w publikacji Czapowskiego (2019).

PRZEDMIOT, ZAKRES I METODYKA WYKONANYCH BADAŃ

Przedmiotem analizy własności geochemicznych były wystąpienia utworów górnego permu (cechsztyń), reprezentujące:

- sole kamienne,
- utwory potasonośne, zawierające sole K-Mg zarówno typu chlorkowego (główne minerały to biszofit, karnalit, sylwin i tachyhydrit), jak i siarczanowego (główne minerały to: bledyt, epsomit, heksahydrit, kainit, kizeryt, langbeinit, leweit, leonardyt, leonit, pikromeryt, polihalit i syngenit),
- utwory zubrowe.

Pozycję stratygraficzną omawianych utworów cechsztyń przedstawiono w tabeli 1.

Liczbę próbek skał uwzględnionych w analizie geochemicznej z podziałem na poszczególne serie solne i miejsca pobrania zaprezentowano w tabeli 2. Absolutną większość – 1096 na 1418 analizowanych próbek – stanowią dane, odnoszące się do materiału skalnego pobranego z czterech wysadów solnych w centralnej Polsce (Damasławek, Góra, Kłodawa i Mogilno; ryc. 1). Dziewięć próbek pochodzi z siarczanowych soli K-Mg (polihality) cyklotemu PZ1, odwierconych w otworze M-9 na Pomorzu Gdańskim, zaś cztery próbki reprezentują utwory zubrowe, udokumentowane w otworze wiertniczym Budziszewice IG-1 (ryc. 1).

Dominacja materiału skalnego z terenu wysadów solnych wynika z najlepszego udokumentowania geologicznego tych struktur (rdzeniowane otwory wiertnicze i wyrobiska podziemne w przypadku wysadu Kłodawa).

Tab. 1. Stratygrafia badanych utworów solnych i potasonośnych cechsztyń w Polsce (wg Wagnera, 1991, 1995 i Wagnera, Peryta, 1997; zmienione)

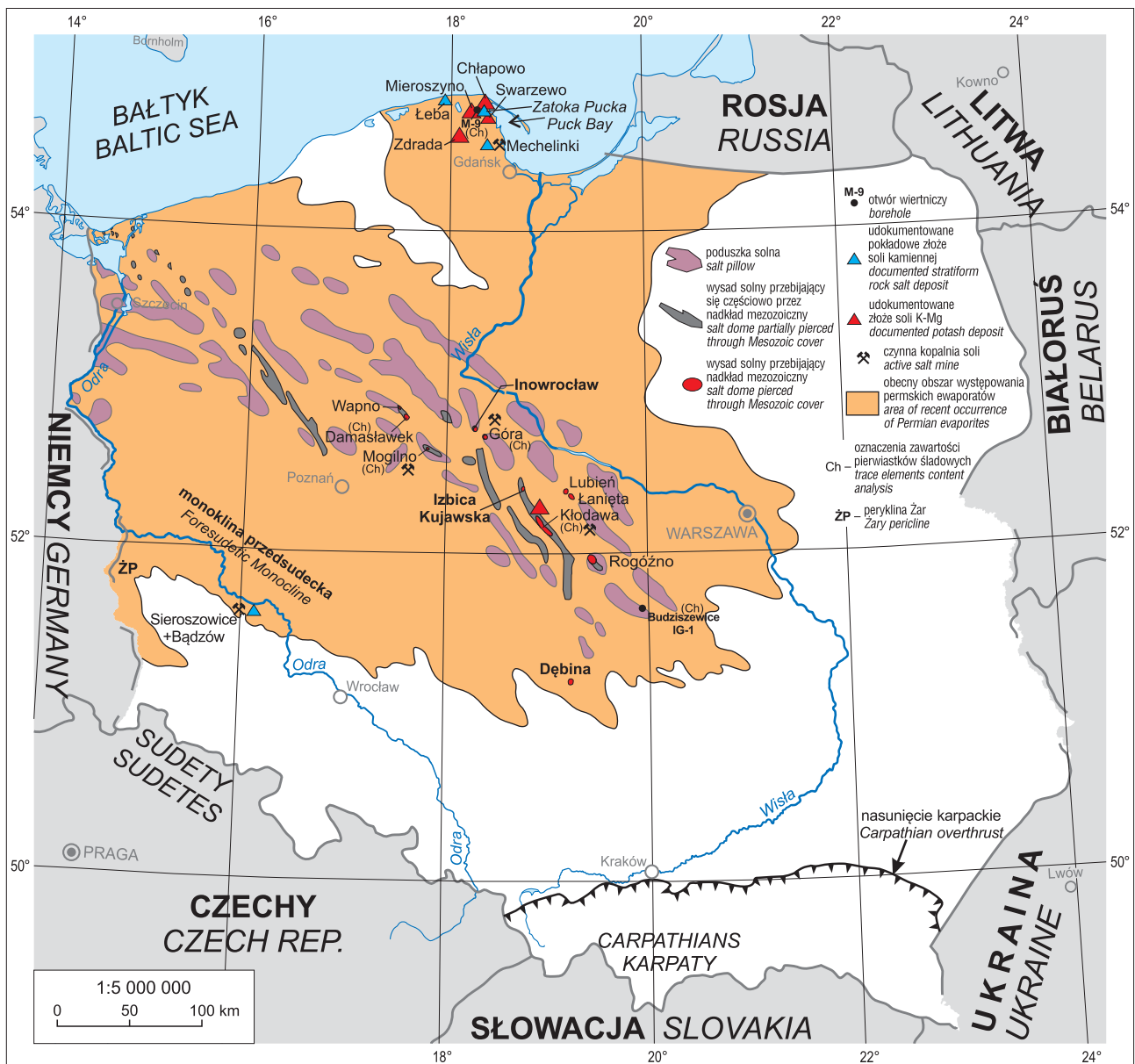
Table 1. Stratigraphy of studied Zechstein salt and potash-bearing deposits in Poland (after Wagner, 1991, 1995; Wagner, Peryt, 1997; modified)

Badane wydzielenia litostratigraficzne cechsztyń <i>Zechstein lithostratigraphic units</i>	
wydzielenia: nazwa i symbol <i>name and symbol of unit</i>	cyklotemy <i>cyclothem</i>
Skały zubrowe subcyklotemów PZ4c+d <i>Zuber deposits of PZ4c+d subcyclothem</i>	PZ4
Zuber czerwony (Na4t) <i>Red Zuber</i>	
Najmłodsza sól kamienna (Na4a) = najmłodsza sól kamienna dolna (Na4a1) + najmłodsza sól kamienna górna (Na4a2) <i>Youngest Halite (Na4a) = Lower (Na4a1) + Upper (Na4a2) Youngest Halite</i>	
Zuber brunatny (Na3t) <i>Brown Zuber (Na3t)</i>	PZ3
Młodsza sól kamienna górna (Na3b) <i>Upper Younger Halite (Na3b)</i>	
Młodsza sól potasowa (K3) <i>Younger Potash (K3)</i>	
Utwory przejściowe (Na3 + K3) <i>Transitional beds (Na3 + K3)</i>	PZ2
Młodsza sól kamienna dolna (Na3a) <i>Lower Younger Halite (Na3a)</i>	
Starsza sól kamienna kryjąca (Na2r) <i>Screening Older Halite (Na2r)</i>	
Starsza sól potasowa (K2) <i>Older Potash (K2)</i>	PZ1
Utwory przejściowe (Na2 + K2) <i>Transitional beds (Na2 + K2)</i>	
Starsza sól kamienna (Na2) <i>Older Halite (Na2)</i>	
Najstarsza sól kamienna (Na1) <i>Oldest Halite (Na1)</i>	PZ1
Anhydryt dolny (A1d), utwory z polihalitym <i>Lower Anhydrite (A1d), with polyhalite</i>	

Tab. 2. Zestawienie liczby przebadanych próbek soli kamiennej, soli K-Mg i skał zubrowych z różnych wydzieleni litostratigraficznych cechsztyń w Polsce

Table 2. Location and number of analysed samples from the Zechstein salt lithostratigraphic units in Poland

Wydzielenie litostratigraficzne cechsztyń <i>Zechstein lithostratigraphic units</i>	Lokalizacja i liczba próbek <i>Location and number of samples</i>						Liczba próbek <i>Number of samples</i>
	rejon Zatoki Puckiej <i>Puck Bay surroundings</i>	wysad solny Góra <i>Góra salt dome</i>	wysad solny Damasławek <i>Damasławek salt dome</i>	wysad solny Mogilno <i>Mogilno salt dome</i>	wysad solny Kłodawa <i>Kłodawa salt dome</i>	otwór Budziszewice IG-1 <i>Budziszewice IG-1 well</i>	
Na1	309	–	–	–	–	–	309
A1d (polihality / polyhalites)	9	–	–	–	–	–	9
Na2	–	–	–	41	339	–	380
Na2 + K2, K2	–	1	10	7	73	–	91
Na2r	–	–	–	–	3	–	3
Na3a	–	–	–	–	135	–	135
Na3 + K3, K3	–	4	4	6	193	–	207
Na3b	–	–	–	19	26	–	45
Na3t	–	–	–	21	77	–	98
Na4a	–	–	–	17	76	–	93
Na4t	–	–	–	15	29	–	44
Zubry / zuber PZ4c + d	–	–	–	–	–	4	4
LICZBA PRÓBEK <i>Number of samples</i>	318	5	14	126	951	4	1418



Ryc. 1. Lokalizacja wykonanych badań soli kamiennych, utworów potasonośnych i zubrowych cechtsztynu w Polsce
Fig. 1. Location of analysed Zechstein rock salts, zubers and potash-bearing deposits in Poland

Dostępność profilowaniu i opróbowaniu omawianych utworów w wyrobiskach Kopalni Soli KŁODAWA S.A. skutkowałą przewagą (951 próbek) danych geochemicznych z tego wysadu.

Zakres i metodyka badań geochemicznych

Analizą objęto udział następujących pierwiastków: Ag, As, Ba, Be, Br, Ce, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Ga, La, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V i Zn. Ponadto w wielu próbkach oznaczono zawartość nierozpuszczalnego w wodzie residuum. Należy tu podkreślić, że w zależności od celu poboru próbek (badania surowcowe i specjalistyczne) i czasu wykonania analiz geochemicznych istnieją pewne różnice w ilości oznaczonych pierwiastków oraz czułości zastosowanych metod analitycznych. Niewątpliwie wpłynęło to na przedstawione poniżej wyniki analizy statystycznej, np. znacznie więcej oznaczeń wykonano dla zawartości bromu (standard w badaniach surowcowych i specjalistycznych). Tym niemniej, zaprezentowane wy-

niki stanowią pierwszą, maksymalnie kompletną próbę scharakteryzowania utworów solnych cechtsztynu w Polsce pod kątem udziału w niej wybranych pierwiastków śladowych, zwykle pomijanych w standardowych badaniach mających na celu rozpoznanie i udokumentowanie złoża.

Najbardziej dokładne wyniki oznaczeń dotyczą analiz geochemicznych, wykonanych w ostatnim dwudziestolecu w akredytowanym laboratorium chemicznym Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego (PIG-PIB) i Akademii Górniczo-Hutniczej (AGH), na próbkach pobranych z wspomnianych wysadów solnych i otworów wiertniczych.

Analizie geochemicznej poddano próbki proszkowe, uzyskane po utarciu w moździerzach agatowych próbek skał do frakcji od 1 mm do <1 mm. Następnie próbki były suszone i poddane pełnemu rozkładowi kwasowemu w rozcieńczonym kwasie solnym (1 g próbki do końcowej masy 50 g roztworu). Dla celów oznaczeń zawartości bromu i jodu próbki roztrawiano na gorąco w wodzie.

Centralne Laboratorium Chemiczne PIG-PIB w Warszawie oznaczyło zawartość wybranych pierwiastków następującymi metodami analitycznymi:

- Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Sr, Ti, V i Zn – metodą emisyjnej spektrometrii atomowej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-OES);
- Ag, As, Be, Ce, Cd, Co, Cs, Ga, La, Li, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Tl i U – metodą spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS);
- Br i J – metodą chromatografii jonowej (IC).

Pełny rozkład kwasowy umożliwił oznaczenie pierwiastków śladowych także w residuum nierozpuszczalnym w wodzie.

W przypadku badań wykonanych przez Laboratorium Hydrogeochemiczne Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH w Krakowie próbki do oznaczeń pierwiastków (poza Br i Cl) rozkładano metodą mineralizacji mikrofalowej: naważkę ok. 0,3 g rozpuszczano w mieszaninie kwasów azotowego i solnego w proporcji 1 : 3, w temperaturze 230°C i przy ciśnieniu 35 atm. Krzemionkę (SiO₂) oznaczano wagowo jako nierozpuszczalną w kwasach pozostałość, udział CO₂ określono metodą pośrednią (rozpuszczanie węgla Ca i Mg w 10% roztworze HCl). Laboratorium badało udział chlorków i bromków w wyciągu wodnym (ok. 5 g próbki na 100 ml H₂O destylowanej). Chlorki oznaczono metodą argentometryczną wg normy: PN-ISO 9297:1994. Brom oraz pierwiastki śladowe oznaczono metodą spektrometrii masowej, wg norm: PN-EN ISO 17924-1:2007 i PN-EN ISO 17924-2:2006, przy zastosowaniu spektrometru ICP MS „Elan 6100”, z plazmą wzbudzaną indukcyjnie, firmy Perkin-Elmer. Pierwiastki główne: Na, Al, Ca, Fe, Mg, S, K, oznaczono metodą spektrometrii optycznej, wg normy PN-EN ISO 11885:2009, za pomocą spektrometru ICP OES „Optima 7300 DV”, firmy Perkin-Elmer.

SOLE KAMIENNE CECHSZTYNU

Poniżej omówiono ogólne wykształcenie i udział wybranych pierwiastków śladowych w solach kamiennych kolejnych cyklotemów cechsztynu.

Cyklotem PZI

Podstawowym utworem solnym tego cyklotemu jest wydzielenie najstarszej soli kamiennej (Na1), występujące na obszarze całego basenu cechsztyńskiego w Polsce (np. Wagner, 1986; Czapowski i in., 1994). Sole te zostały najlepiej rozpoznane w złożu pokładowym w rejonie Zatoki Gdańskiej (np. Werner, 1979; Peryt i in., 1984, 1992; Czapowski, Tomassi-Morawiec, 1985; Czapowski, 1987, 1998), w obrębie wysadu solnego Kłodawa (np. Garlicki i in., 1991; Garlicki, Szybist, 1991; Misiek, 1997; Czapowski, Tomassi-Morawiec, 2018) oraz na obszarze przedsudeckim (np. Szybist, 1976; Preidl, 1990; Czapowski i in., 1992; Czapowski, 1995; Garlicki i in., 1996).

Wykształcenie. Na obszarze tzw. wyniesienia Łeby w północnej Polsce pokład najstarszej soli kamiennej osiąga miąższość do ponad 220 m, tworząc trzy udokumentowane złoża soli kamiennej (ryc. 1): Łeba (Kornowska, 1980), Mechelinki (Werner, 1975) i Zatoka Pucka (Werner, 1979). Pokład tworzy sól kamienna biała i szara,

przezroczysta do półprzezroczystej, równo- do różnokryształicznej, przeważa sól drobno- i średnikryształiczna, w górnej części pokładu pojawia się sól grubokryształiczna, często lekko zailona, z soczewami wtórnej soli kryształowej (np. Czapowski, Tomassi-Morawiec, 1985; Czapowski, 1987, 1998; Czapowski i in., 2008). Oprócz dość powszechnego występowania anhydrytu w profilu pokładu soli w formie lamin, cienkich warstewek, smug i rozproszonych skupień zarejestrowano też liczne grubsze (kilka cm–kilka m) jego przewarstwienia, opisywane jako tzw. anhydryt śródsolny (A1s). Niektóre z nich uległy polihalityzacji, tworząc 13 wkładek polihalitytowych o miąższości 0,1–6,5 m (Czapowski, 1998). Sporadycznie – rejon Władysławowa i Lisewa – udokumentowano występowanie wkładek chlorkowych soli K-Mg grubości od kilku do kilkudziesięciu cm, zawierających halit, sylwin, karnalit, kizeryt, leonardyt, heksahydryt i epsomit (Stępniewski, 1973). Główne minerały stwierdzone w serii solnej to: halit, anhydryt, heksahydryt, polihalit, substancja ilasta, oraz sporadycznie kizeryt, kalcyt, gips, sylwin i magnezyt (Peryt i in., 1984; Langier-Kuźniarowa, 1987; Tomassi-Morawiec i in., 2004).

Na obszarze perykliny Żar (SW Polska, ryc. 1) pokład najstarszej soli kamiennej ma grubość od kilku do ok. 300 m i buduje go spękana biała, szara i beżowa sól kamienna, półprzezroczysta i przezroczysta, równo- do różnokryształicznej, średnio- i grubokryształiczna, miejscami zailona, zawiera ona laminy, smugi i skupienia anhydrytu oraz soczewy wtórnej soli wielokryształicznej (Czapowski, 1995). Pokład soli jest przewarstwiony kilkoma warstwami anhydrytu śródsolnego (A1s) o grubości od kilku cm do ok. 10 m. Główne minerały to halit, anhydryt i substancja ilasta (Czapowski, 1995).

W zachodniej części monokliny przedsudeckiej (rejon Nowej Soli i Rybak) pocięty uskokami pokład najstarszej soli kamiennej ma miąższość od 14 m do 328 m. Reprezentuje go sól szara i żółtoszara sól kamienna drobno- do grubokryształicznej, lokalnie wielokryształiczna, ze smugami, warstewkami i gruzłami anhydrytu, zaś miejscami z pojawiają się 1–2 przewarstwienia anhydrytu grubości 5–7 m. Główne minerały w soli to halit, anhydryt, polihalit i rzadziej węglany i tlenki żelaza (Podemski, 1973, 1975).

Pokład najstarszej soli kamiennej, występujący na obszarze Lubińsko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego (LGOM) w środkowej części monokliny przedsudeckiej (ryc. 1), został udokumentowany licznymi otworami wiertniczymi i profilami sejsmicznymi (Kijewski, Salski, 1978; Kijewski, 1988; Czapowski i in., 1992 z literaturą). Jego rozpoznanie zaowocowało udokumentowaniem dwóch złóż soli kamiennej: złoża Sieroszowice (Preidl, 1990) i stanowiącego jego fragment złoża Bądzów (Kwaśny i in., 2013).

Pokład soli ma grubość od kilku do ponad 260 m, jest pocięty systemem uskoków lokalnie zwiększających jego miąższość do blisko 300 m. Dominuje sól kamienna biała i szara, przezroczysta do półprzezroczystej, równo- do różnokryształicznej, średnio- i grubokryształiczna, z soczewami wtórnej soli kryształowej, lokalnie występuje sól zailona (Czapowski i in., 1992; Garlicki i in., 1996). Anhydryt występuje w formie lamin, cienkich warstewek, smug i rozproszonych skupień oraz jako pojedyncze grubsze (2–3 m) przewarstwienia (tzw. anhydryt śródsolny, A1s). Sól jest silnie spękana i miejscami kierunkowo przekryształizowana. Główne minerały serii solnej to: halit, anhydryt,

substancja ilasta (illit, chloryt, sporadycznie kaolinit i montmorylonit), rzadkie: polihalit, węglany (dolomit, kalcyt), kwarc i magnezyt (Kijewski, Salski, 1978; Czapowski i in., 1992).

Miaższość utworów najstarszej soli kamiennej w wysadzie solnym Kłodawa jest szacowana na 315 m (Garlicki, Szybist, 1991) lub do 300 m (Misiek, 1997). Wykształcona jest w spągu profilu jako sól kamienna drobnokrystaliczna, brunatnoszara i miodowożółta, w stropowej zaś części jako sól biała i kremowa (Misiek, 1997), średnio- do grubokrystalicznej, regularnie warstwowana równolegle co 4–5 cm laminami anhydrytowo-solnymi grubości 5–15 mm (Czapowski, Tomassi-Morawiec, 2018). Główne minerały w soli to halit i anhydryt.

Charakterystyka geochemiczna. W badaniach geochemicznych pokładowych utworów najstarszej soli kamiennej na obszarze tzw. wyniesienia Łeby nad Zatoką Pucką, prowadzonych przez H. Tomassi-Morawiec w od lat 80. ubiegłego wieku (Tomassi-Morawiec, 1990, 2002, 2003), wykorzystano wyniki analizy składu chemicznego prób bruzdowych zawarte we wspomnianych dokumentacjach złożowych (Werner, 1975, 1979; Kornowska, 1980) oraz próbek punktowych, pobranych z rdzeni 84 otworów wiertniczych.

Analizy składu próbek bruzdowych soli (5359 próbek; Tomassi-Morawiec, 2002), ukierunkowane głównie na ustalenie zawartości składników głównych o znaczeniu surowcowym (Na, K, Mg, Ca, CL, SO₄), określiły także średni udział zawartości: bromu – 107 mg/kg (średnia arytmetyczna), 96 mg/kg (średnia geometryczna) i 88 mg/kg (mediana) oraz części nierozpuszczalnych w wodzie – 0,126% (średnia arytmetyczna) i 0,06% (mediana). Udział wybranych pierwiastków śladowych oznaczono wówczas w 309 próbkach punktowych (tab. 2), pobranych z 24 otworów wiertniczych (Tomassi-Morawiec, 2002). Wylizowane parametry statystyczne dla tych wyników, istotne dla oceny przydatności złożowej badanych utworów solnych, zawiera tabela 3. Zawartość Ba, Co, Cr, Cu, Pb i V jest niższa niż poziom oznaczalności tych pierwiastków (od

<3 mg/kg do <10 mg/kg). Niska średnia zawartość (średnie arytmetyczna i geometryczna oraz mediana: 7–8 mg/kg) charakteryzuje Zn i Rb, najwięcej jest Br (do 81 mg/kg) oraz Sr – 39–100 mg/kg (tab. 3).

Parametry statystyczne zawartości szeregu pierwiastków śladowych w skąym (ok. 0,1%) residuum, pozyskanym z rozpuszczenia 28 próbek punktowych pobranych z 28 otworów wiertniczych, przedstawiono w tabeli 4. Duże zróżnicowanie udziału oznaczonych pierwiastków skutkuje podaniem przedziałów wartości parametrów (tab. 4). Zawartość Cd jest niższa niż poziom oznaczalności tego pierwiastka (od <5 mg/kg). Bardzo niski udział (średnia arytmetyczna i mediana) cechuje F (do 0,22 mg/kg), zaś niski (1–30 mg/kg) takie pierwiastki jak: Br, Co, Cu, Ga, Mo i Ni. Wyższa (13–100 mg/kg) jest zawartość Cr, Pb i V, udział Ba i Zr zmienia się od 100 mg/kg do 367 mg/kg. Największy i najbardziej zróżnicowany udział w badanym residuum mają Sr (do >6500 mg/kg) i Zn (do >1000 mg/kg).

Na obszarze perykliny Żar najstarsza sól kamienna zawiera od 20 mg/kg do 148 mg/kg bromu oraz 0,14–0,20% strontu w przewarstwiach siarczanowych (Czapowski, 1995). Wartość współczynnika bromo-chlorowego w soli tego wydzielenia w okolicach Nowej Soli i Rybak zmienia się od 0,04 do 0,12 (Podemski, 1973, 1975).

Udział bromu w tych utworach solnych na terenie LGOM wynosi od 2 mg/kg do 80 mg/kg (Kijewski, Salski, 1978; Czapowski i in., 1992), ostatnie oznaczenia zawartości tego pierwiastka (Książopolska i in., 2015) w profilu soli otworu wiertniczego w rejonie Sieroszowic wykazały jego średnią zawartość 10,9–42,16 mg/kg, a anhydrytu – 0,92–11,87%. Udział części nierozpuszczalnych w soli zmienia się od 0,43 do 25,4% (Kijewski, Salski, 1978), zaś w profilu wspomnianego otworu – od 0,59 do 10,59% (Książopolska i in., 2015).

Pierwsze oznaczenia pierwiastków śladowych w utworach najstarszej soli kamiennej (Na1) w Kopalni Soli KŁODAWA S.A. (Garlicki, Szybist, 1991) wykazały udział następujących pierwiastków: B – 2,10 mg/kg, Br – 67,5 mg/kg, J – 0,22 mg/kg i Sr – 40,5 mg/kg. W późniejszych badaniach zawartości bromu w górnym odcinku pro-

Tab. 3. Parametry statystyczne zawartości pierwiastków śladowych w utworach najstarszej soli kamiennej (Na1) cyklotemu PZ1 z obszaru wyniesienia Łeby nad Zatoką Pucką (wg Tomassi-Morawiec, 2002)

Table 3. Statistic parameters of trace elements content in the Oldest Halite (Na1) deposits of PZ1 cyclothem from the Łeba Elevation area nearby the Puck Bay (after Tomassi-Morawiec, 2002)

Zawartość pierwiastków śladowych <i>Trace elements content</i>		Ba	Br	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Rb	Sr	V	Zn
		mg/kg										
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Parametry statystyczne <i>Statistic parameters</i>	n	309	309	309	309	309	309	309	309	309	309	309
	min. <i>min.</i>	<10	30,0	<3	<3	<5	3,0	<3	<3	<2	<5	3,0
	maks. <i>max.</i>	<10	249,0	<3	4,0	23,0	5,0	6,0	10,0	6779,0	<5	12,0
	śr. arytm. <i>arithmet. mean</i>	<10	81,0	<3	<3	<5	4,0	<3	8,0	100,0	<5	7,0
	śr. geomet. <i>geomet. mean</i>	<10	73,0	<3	<3	<5	4,0	<3	8,0	41,0	<5	7,0
	mediana <i>median</i>	<10	70,0	<3	<3	<5	4,0	<3	8,0	39,0	<5	7,0

n – liczba zbadanych próbek / *number of analysed samples.*

Tab. 4. Parametry statystyczne zawartości pierwiastków śladowych w residuum nierozpuszczalnym w wodzie z utworów najstarszej soli kamiennej (Na1) cyklotemu PZ1 z obszaru wyniesienia Łeby nad Zatoką Pucką (wg Tomassi-Morawiec, 2002)
Table 4. Statistic parameters of trace elements content in the insoluble residuum of the Oldest Halite (Na1) deposits of PZ1 cyclothem from the Leba Elevation area near the Puck Bay (after Tomassi-Morawiec, 2002)

Zawartość pierwiastków śladowych Trace elements content	mg/kg															
	Ba	Br	Cd	Co	Cr	Cu	F	Ga	Mo	Ni	Pb	Rb	Sr	V	Zn	Zr
1	2	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	18	19	20	21
	n	15	15	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28	28
min. min.	35-248	<1-1,0	<5	<3	<3-46	<10	0,05-0,09	<3-10	<3	<3-10	<3-15	16-59	53-1562	<5-69	20-67	<2-174
maks. max.	195-946	8-31	<5	13-16	41-91	40-73	0,24-0,39	7-18	32-73	12-34	96-101	70-101	2418-40781	42-119	1821-4330	331-664
śr. arytmetycz. arithmet. mean	104-367	2-20	<5	6-7	14-72	14-30	0,15-0,22	3-14	4-17	<3-24	24-51	70-81	315-6585	20-98	425-1029	66-286
mediana median	100-315	1-22	<5	6-7	13-77	11-25	0,15-0,18	<3-14	<3-12	<3-26	19-48	25-81	85-3035	18-100	205-533	25-229

n – liczba zbadanych próbek / number of analysed samples.

filu soli kamiennej tego wieku (Czapowski, Tomassi-Morawiec, 2018) określono jego udział na 81–86 mg/kg. Udział bromu w soli kamiennej tego wydzielenia w pojedynczych otworach wiertniczych z obszaru Niżu Polskiego i południowo-zachodniej części monokliny przedsudeckiej wynosi od 10–20 mg/kg do 179 mg/kg, średnio – 40–45 mg/kg (Tomassi-Morawiec i in., 2004).

Ocena złożowa. Podsumowując wyniki badań zawartości wybranych pierwiastków śladowych w utworach najstarszej soli kamiennej (Na1) cyklotemu PZ1, należy podkreślić, że sole te były analizowane głównie pod kątem surowcowym i poza oznaczeniami udziału Br jedyne pełniejsze dane o udziale pierwiastków śladowych pochodzą z badań pokładu najstarszej soli kamiennej na obszarze tzw. wyniesienia Łeby (309 próbek).

Nie udało się określić zawartości sześciu pierwiastków (Ba, Co, Cr, Cu, Pb i V), udział B, J, Rb i Zn jest niski (0,2–7,0 mg/kg), zaś wysoki udział Sr (do 120 g/kg) charakteryzuje wkładki anhydrytu. Zawartość Br w soli może sięgać 148 ppm, natomiast bardziej zróżnicowany udział takich pierwiastków jak: F, Co, Cu, Ga, Mo, Ni, Cr, Pb, V, Ba, Zr i Zn odnotowano w zwykle skąpym (do 0,13%) residuum nierozpuszczalnym.

Powyższe dane dowodzą nieobecności lub zbyt niskiego udziału takich pożądaných pierwiastków śladowych jak np. B czy Rb w utworach najstarszej soli kamiennej, by skały te stały się źródłem ich przemysłowego pozyskiwania.

Cyklotem PZ2

Analizowane wydzielenia litostratygraficzne cyklotemu PZ2 reprezentujące sole kamienne to starsza sól kamienna (Na2) i starsza sól kamienna kryjąca (Na2r). Utwory te najlepiej udokumentowano w wydzie solnym Kłodawa, dzięki ich rozcięciu licznymi wyrobiskami podziemnymi.

Starsza sól kamienna (Na2)

Wysztalcenie. Pokład starszej soli kamiennej na obszarze perykliny Żar (SW Polska, ryc. 1) ma grubość od kilku m do ponad 100 m i tworzy go biała, szaro-zielona, pomarańczowa i czerwona sól kamienna, półprzezroczysta i nieprzezroczysta, równo- do różnokryształicznej, średnio- i grubokryształicznej, miejscami zailona, zawiera ona laminy, smugi i gruzłowe skupienia anhydrytu oraz soczewy wtórnej soli wielokryształicznej. W pokładzie soli występują pojedyncze przewarstwienia anhydrytu śródsolnego (A2s) o grubości od kilku cm. Główne minerały to: halit, anhydryt, substancja ilasta, sylwin i polihalit (Czapowski, 1995).

W rejonie Nowej Soli i Rybak (zachodnia część monokliny przedsudeckiej) pokład starszej soli kamiennej ma miąższość do 60 m. Buduje go szara, ciemnoszara do czarnej i kremowa sól kamienna, średnio- do grubokryształicznej, lokalnie wielokryształiczna, ze smugami, warstewkami i gruzłami anhydrytu. Główne minerały to: halit, anhydryt i polihalit, rzadziej kwarc, talk i tlenki żelaza (Podemski, 1972, 1973).

Utwory starszej soli kamiennej na obszarze LGOM mają miąższość od kilku do 31 m. Tworzy je sól kamienna szara, beżowa i różowawa, przezroczysta do półprzezroczystej, równo- do różnokryształicznej, średnio- i grubokryształicznej, z soczewami wtórnej soli kryształowej, sól jest silnie splekana i miejscami kierunkowo przekryształizo-

wana. Anhydryt występuje w formie cienkich warstewek, smug i rozproszonych skupień oraz jako pojedyncze grubsze (2–3 cm) przewarstwienia (tzw. anhydryt śródsolny A2s). Główne minerały serii solnej to halit i anhydryt (Czapowski i in., 1992).

Omawiane utwory w wysadzie solnym Kłodawa buduje generalnie sól kamienna biała i białoszara, grubo- i średniokrystaliczna (Misiek, 1997), lokalnie równokrystaliczna i drobnokrystaliczna z soczewami soli kryształowej wtórnej (Tomassi-Morawiec i in., 2008). Sól ta jest smugowana i laminowana anhydrytem z domieszką substancji ilastej, o grubości lamin do kilku mm w odstępach 5–40 cm, tworząc rytmy solno-anhydrytowe (Tomassi-Morawiec i in., 2008; Czapowski, Tomassi-Morawiec, 2018). Ten typ soli określany jest jako sól „smugowana” (Bąkowski, Paweła, 1985). W dolnej części profilu wydzielenia dominuje sól średniokrystaliczna (Czapowski, Tomassi-Morawiec, 2018), w górnej części przeważa dość czysta sól grubo- i średniokrystaliczna, biała i biaława z odcieniem niebieskawym, półprzezroczysta (Dębski i in., 1989). Obserwowana laminacja w strefie brzeżnej wysadu jest plastycznie zdeformowana, tworząc systemy fałdów różnej wielkości (Burliga, 1997; Burliga i in., 2004). W dolnej części profilu, w pobliżu filaru brzeżnego kopalni, sól jest silniej zaangażowana tektonicznie, jest ona bezteksturalna, różno- i grubokrystaliczna, pojawiają się tu centymetrowe przerosty anhydrytowo-solne z czarno-szarą domieszką substancji ilastej (Werner, 1972). Liczne systemy poprzecznych spekań soli są zabliźnione epigenetycznym polihalitem (Burliga i in., 2004), zaś w stropie profilu soli w partiach zaangażowanych tektonicznie występują skupienia niebieskiego halitu, którym niekiedy towarzyszy sylwin (np. Tobała i in., 2007). Miąższość utworów solnych oszacowano na ok. 300 m (Werner, 1972; Burliga i in., 1995).

W wysadzie solnym Mogilno sole tego wydzielenia tworzy zmieniona tektonicznie sól kamienna biała, mlecznobiała i szarobiała, średnio- i gruboblastyczna, której pozorna miąższość wynosi >750 m (Wachowiak, 2016). Główne minerały to halit, anhydryt, minerały ilaste oraz polihalit, karnalit i sylwin w skupieniach i wypełnieniach żył (Tomassi-Morawiec i in., 2008).

Opróbowanie. Wyniki oznaczeń zawartości pierwiastków śladowych, wykorzystane do analizy statystycznej, zostały zamieszczone w cytowanych poniżej opracowaniach i publikacjach i odnoszą się do próbek soli pobranych z dwu wysadów solnych: Kłodawa i Mogilno. Z wysadu Kłodawa wykorzystano dane reprezentujące:

- 17 próbek (Wachowiak, 1998),
- 3 próbki (Czapowski, Tomassi-Morawiec, 2018),
- 319 próbek z 3 profili opróbowanych w wyrobiskach Kopalni Soli KŁODAWA S.A. (Tomassi-Morawiec i in., 2007, 2008): profil Z2/1 zlokalizowany na poziomie 600 m, w przekopie nr 62 (81 próbek) oraz dwa profile zlokalizowane na poziomie 750 m: profil Z2/2 z przekopu GPT IIA (236 próbek) i profil Z2/3 z przekopu GPT IIB (2 próbki).

Utwory starszej soli kamiennej w wysadzie Mogilno reprezentuje 41 próbek, pobranych z rdzenia otworu wiertniczego M-35 (Wachowiak, 2016).

Charakterystyka geochemiczna. Na obszarze perykliny Żar starsza sól kamienna zawiera od 60 do 260 mg/kg bromu oraz 0,13–0,14% strontu w przewarstwiach siarczanowych (Czapowski, 1995). Wartość współczynnika

bromo-chlorowego w soli tego wydzielenia w okolicach Nowej Soli i Rybak zmienia się od 0,15 do 0,30 (Podemski, 1972, 1973, 1975).

Udział bromu w tych utworach solnych na terenie LGOM wynosi od 62 do 192 mg/kg, średnio – 70–100 mg/kg, zaś strontu w przewarstwiach siarczanowych – 0,16–0,18% (Czapowski i in., 1992).

Pierwsze oznaczenia pierwiastków śladowych w utworach starszej soli kamiennej (Na₂) w Kopalni Soli KŁODAWA S.A. (Garlicki i in., 1991; Garlicki, Szybist, 1991) wykazały udział następujących pierwiastków: B – 1,11 mg/kg, Br – 97,9 mg/kg, Co – 23,0 mg/kg, Cr – 2,75 mg/kg, Cs – 8,5 mg/kg, Cu – 2,25 mg/kg, Fe – 30,0 mg/kg, J – 0,55 mg/kg, Mn – 4,8 mg/kg, Ni – 55,7 mg/kg, Rb – 41,9–47,4 mg/kg i Sr – 34,7 mg/kg.

Utwory starszej soli kamiennej w wysadzie solnym Góra zawierają od 20 mg/kg do 313 mg/kg bromu (Czapowski i in., 2009).

W analogicznych utworach z wysadu solnego Łanięta określono udział pięciu pierwiastków: B – 1,5 mg/kg, Br – 123,2 mg/kg, J – 0,49 mg/kg, Rb – 17,0 mg/kg oraz Sr – 137,3 mg/kg (Garlicki i in., 1991).

Analizie statystycznej poddano wyniki oznaczeń z 380 próbek soli o udokumentowanej lokalizacji z wysadów solnych Kłodawa i Mogilno (tab. 2). Wyliczone parametry statystyczne zawiera tabela 5. Poniżej omówiono udział pozostałych pierwiastków na podstawie parametrów istotnych dla oceny potencjału złożowego badanych utworów (średnia arytmetyczna i mediana). Obliczone odchylenie standardowe ilustruje stopień zmienności zawartości oznaczonego pierwiastka w omawianych utworach.

Bardzo niska i niska średnia zawartość (średnia arytmetyczna i mediana: 0,01–2,20 mg/kg) charakteryzuje następujące pierwiastki (tab. 5): Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, J, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn, Ti, Tl, U i V. Zróżnicowanie ich zawartości (odchylenie standardowe) jest też niewielkie (0–1,58 mg/kg). Wyższy udział (2,60–8,19 mg/kg), przy większym stopniu zmienności (odchylenie standardowe 1,07–7,14 mg/kg), odnotowano w przypadku czterech pierwiastków: Li, Rb, Se i Zn (tab. 5). Znacznie wyższą zawartość cechuje Fe (62,0–67,18 mg/kg) i Sr (11,0–19,99 mg/kg), przy odpowiednio wysokiej zmienności – odpowiednio 37,09 mg/kg i 26,22 mg/kg. Największy udział (66,0–110,7 mg/kg) i zmienność (134,77 mg/kg) charakteryzuje Br. Udział substancji nierozpuszczalnej w wodzie (substancja ilasta, węglany, anhydryt) wynosi 0,05–0,17 mg/kg przy zmienności wynoszącej 0,46 mg/kg (tab. 5).

Ocena złożowa. Podsumowując wyniki badań zawartości wybranych pierwiastków śladowych w utworach starszej soli kamiennej (Na₂) cyklotemu PZ2 w dwu wysadach solnych (Kłodawa i Mogilno), należy zaznaczyć, że dominowały liczne dane z wysadu Kłodawa (339 próbek) w porównaniu z wysadem Mogilno (41 próbek). W wystąpieniach pokładowych tych soli określono jedynie udział Br, Sr oznaczono we wkładkach anhydrytów.

Zawartość większości (20) oznaczonych pierwiastków nie przekracza 3,0 mg/kg, dla kolejnych czterech pierwiastków (Li, Rb, Se i Zn) może sięgać nieco >8,0 mg/kg, więcej (11–67 mg/kg) jest Fe i Sr, a najwięcej badane sole zawierają Br (66–110 mg/kg). Podane zawartości nie kwalifikują soli kamiennych omawianego wydzielenia jako ekonomicznie opłacalnego źródła pozyskiwania pożądanych pierwiastków śladowych.

Tab. 5. Parametry statystyczne zawartości pierwiastków śladowych w utworach starszej soli kamiennej (Na₂) cyklotemu PZ2 z wysadów solnych Kłodawa i Mogilno
Table 5. Statistic parameters of trace elements content in the Older Halite (Na₂) deposits of PZ2 cyclothem from the Kłodawa and Mogilno salt domes

Zawartość pierwiastków śladowych Trace elements content	mg/kg		Ag	As	Ba	Br	Cd	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Ga	J	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Rb	Sb	Se	Sn	Sr	Ti	Tl	U	V	Zn	Nierozpusz. residuum Water insoluble residue	
	1	2																													
	n		3	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
	min.		0,08	0,20	0,09	5,70	<0,2	0,00	0,00	0,00	0,01	10,30	0,00	0,10	0,33	0,00	0,09	0,06	0,01	0,00	0,00	1,54	0,00	<3	0,11	0,00	0,00	0,06	0,10	0,00	
	maks.		0,31	3,22	1,22	2100	0,59	2,70	1,56	0,30	1,08	175	0,03	4,61	22,10	6,89	0,28	4,32	0,20	11	0,01	4,11	0,07	266	2,03	0,02	0,03	0,98	16,20	4,85	
Parametry statystyczne Statistic parameters	sr. arytmetyczny arithmet. mean		0,22	1,59	0,75	110,70	0,38	1,52	0,36	0,13	0,17	67,18	0,01	0,59	8,16	1,56	0,16	2,12	0,06	8,19	0,00	2,97	0,03	19,99	1,37	0,01	0,02	0,60	3,45	0,17	
	odchylenie standardowe standard deviation		0,28	1,59	0,95	66,00	0,45	1,75	0,30	0,10	0,02	62,00	0,00	0,22	5,53	1,05	0,11	2,20	0,05	8,00	0,00	3,25	0,03	11,00	1,98	0,01	0,02	0,75	2,60	0,05	
			0,10	0,97	0,48	134,77	0,17	0,86	0,37	0,12	0,33	37,09	0,01	1,02	7,74	1,58	0,09	1,11	0,04	1,56	0,00	1,07	0,03	26,22	0,89	0,01	0,01	0,39	3,14	0,46	

n – liczba zbadanych próbek / number of analysed samples.

Starsza sól kamienna kryjąca (Na₂r)

Wysztalcenie. W rejonie Nowej Soli i Rybak (zachodnia część monokliny przedsudeckiej) utwory wydzielone jako starsza sól kamienna kryjąca (Na₂r) osiągają miąższość do 10 m (Podemski, 1973, 1975). Buduje je sól kamienna czerwona, pomarańczowa i kremowa średnio- do grubokrystalicznej, lokalnie wielokrystaliczna, ze smugami, warstewkami i gruzłami anhydrytu. Główne minerały to halit, anhydryt i polihalit, rzadziej sylwin, kwarc i tlenki żelaza (Podemski, 1972, 1973).

Utwory starszej soli kamiennej kryjącej w wysadzie solnym Kłodawa tworzy sól kamienna biała, białoszara i pomarańczowa, grubo- i średniokrystaliczna, smugowana i laminowana anhydrytem z domieszką substancji ilastej (Misiek, 1997) oraz miejscami bezteksturalna z rozproszonego anhydrytem i wtórnym polihalitem (Tomassi-Morawiec i in., 2008). Miąższość tych utworów szacowana jest na 1–3 m (Charysz, 1973; Chandij, 1976).

Główne minerały to halit, anhydryt, minerały ilaste, sylwin oraz wtórny kizeryt i polihalit (Tomassi-Morawiec i in., 2008).

Opróbowanie i charakterystyka geochemiczna.

Wyniki oznaczeń zawartości trzech pierwiastków śladowych w starszej soli kamiennej kryjącej (Na₂r) dotyczą jedynie trzech próbek, pobranych ze wspomnianego profilu Z2/1 z Kopalni Soli KŁODAWA S.A. (Tomassi-Morawiec i in., 2008).

Parametry statystyczne tych wyników zawiera tabela 6. Opróbowane sole cechuje średnia niska zawartość Rb (4,0–4,33 mg/kg) i wysoka Br (43,46–96,25 mg/kg), przy odpowiednio niskiej jej zmienności (0 i 7,6,2 mg/kg; tab. 6). Bardzo duży (551,75–669,5 mg/kg) i zmienny (odchylenie standardowe 143,06 mg/kg) jest udział Sr, co wynika z licznych przewarstwień i skupień anhydrytu w soli. Średnia zawartość substancji nierozpuszczalnej w wodzie (substancja ilasta, węglany, anhydryt) wynosi 3,87–4,12 mg/kg (tab. 6). Wartość współczynnika bromo-chlorowego w soli tego wydzielenia w okolicach Nowej Soli i Rybak zmienia się od 0,2 do 0,30 (Podemski, 1973).

Ocena złożowa. Oznaczenia tylko trzech pierwiastków w trzech próbkach nie pozwalają ocenić przydatności utworów starszej soli kamiennej kryjącej (Na₂r) do pozyskiwania pożądaných pierwiastków śladowych.

Cyklotem PZ3

Analizowane sole kamienne cyklotemu PZ3 to młodsza sól kamienna (Na₃), podzielona utworami potasonośnymi na dwie części: dolną (Na₃a) i górną (Na₃b). Podobnie jak w przypadku soli kamiennych cyklotemu PZ2 te utwory zostały najlepiej udokumentowane w wyrobiskach podziemnych Kopalni Soli KŁODAWA S.A.

Młodsza sól kamienna dolna (Na₃a)

Wysztalcenie. Pokład młodszej soli kamiennej na obszarze perykliny Żar (SW Polska, ryc. 1) ma grubość od kilku a do ponad 200 m, średnio 70–120 m. Tworzy go białoszara i beżowa, rzadziej brunatna, różowa i czerwona sól kamienna o zmiennej przezroczystości, równo- do różnokrystalicznej oraz średnio- i grubokrystaliczna, miejscami zailona, zawiera laminy, smugi i gruzłowe skupienia anhydrytu oraz soczewy wtórnej soli wielokrystalicznej.

Tab. 6. Parametry statystyczne zawartości pierwiastków śladowych w utworach starszej soli kamiennej kryjącej (Na2r) cyklotemu PZ2 z wysadu solnego Kłodawa

Table 6. Statistic parameters of trace elements content in the Older Screening Halite (Na2r) deposits of PZ2 cyclothem from the Kłodawa salt dome

Liczba próbek Number of samples	Zawartość pierwiastków śladowych Trace elements content		Br	Sr	Rb	Części nierozpusz. Insoluble residue
			ppm			%
3	parametry statystycz. statistic parameters	min. min.	55	535	<3	1,23
		maks. max.	235	864	4	5,11
		śr. arytmetycz. arithmet. mean	96,25	551,75	4,33	3,87
		mediana median	73,50	669,50	4,00	4,12
		odchylenie standard. standard deviation	7,62	143,06	0	1,58

W pokładzie soli występują 1–3 przewarstwienia anhydrytu śródsolnego (A3s) miąższości 0,25–3,8 m oraz pojedyncza warstwa ilowca o grubości 1 m. Główne minerały to halit, anhydryt, substancja ilasta, podrzędnie sylwin, kizeryt i polihalit (Czapowski, 1995).

W rejonie Nowej Soli i Rybak (zachodnia część monokliny przedsudeckiej) utwory wydzielone jako młodsza sól kamienna dolna osiągają miąższość do 100 m (Podemski, 1973, 1975). Tworzy go je sól kamienna szara, szarokremowa do pomarańczowej, drobno- do grubokrystalicznej, ze smugami i warstewkami anhydrytu. Główne minerały to halit, anhydryt, substancja ilasta i tlenki żelaza (Podemski, 1972, 1973).

Miąższość utworów młodszej soli kamiennej na obszarze LGOM zmienia się od kilku do 110 m (Czapowski i in., 1992). Buduje je sól kamienna biała, szara, beżowa i różowa, przezroczysta do nieprzezroczystej, równo- do różnokrystalicznej oraz średnio- i grubokrystaliczna, z soczewkami wtórnej soli kryształowej i podrzędnie soli zailonej. Anhydryt występuje w formie smug i rozproszonych gruzłowych skupień oraz jako pojedyncze grubsze (do kilku cm) przewarstwienia (tzw. anhydryt śródsolny A3s). Główne minerały serii solnej to halit i anhydryt (Czapowski i in., 1992).

Utwory młodszej soli kamiennej dolnej w wysadzie solnym Kłodawa mają miąższość 120–180 m i są reprezentowane przez sól kamienną białą, białoszarą, równo- do różnokrystalicznej oraz średnio- do grubokrystalicznej. Sól ta jest regularnie warstwowana – tzw. sól liniowana (Charysz, 1973) – anhydrytem w odstępach 5–25 cm (Misiek, 1997; Tomassi-Morawiec i in., 2008). Ponadto w górnej części profilu soli kamiennej dolnej występują lokalnie grube soczewy i żyły (3–8 m grubości; Hanczke, 1969) epigenetycznego karnalitowca kizerytowego i sylwinitu oraz strefy nagromadzeń niebieskiego halitu (Burliga i in., 2004).

W wysadzie solnym Mogilno sole tego wydzielenia tworzy zmieniona tektonicznie sól kamienna pomarańczowa i szaropomarańczowa, której przewiercona w otworze wiertniczym M-35 pozorna miąższość wynosi kilka m (Wachowiak, 2016).

Główne minerały w tych solach to: halit, anhydryt, minerały ilaste, karnalit, kizeryt, sylwin oraz wtórny polihalit (Hanczke, 1969; Tomassi-Morawiec i in., 2008).

Opróbowanie. Analizowane próbki soli, reprezentujące wydzielenie młodszej soli kamiennej dolnej (Na3a), pochodzą z dwóch wysadów solnych: Kłodawa i Mogilno. Z wysadu Kłodawa wykorzystano dane reprezentujące:

- 5 próbek (Wachowiak, 1998),
- 130 próbek z dwu profili opróbowanych w wyrobiskach Kopalni Soli KŁODAWA S.A. (Tomassi-Morawiec i in., 2008): profil Z3/1 zlokalizowany na poziomie 750 m, w Głównym Przekopie Transportowym IIA (68 próbek) oraz profil Z3/2 zlokalizowany na poziomie 600 m w przekopie NE V (62 próbki).

Utwory młodszej soli kamiennej dolnej w wysadzie Mogilno reprezentują trzy próbki, pobrane z rdzenia otworu wiertniczego M-35 (Wachowiak, 2016).

Charakterystyka geochemiczna. Na obszarze perykliny Żar młodsza sól kamienna zawiera do 170 mg/kg Br oraz 0,15–0,19% Sr w przewarstwiach siarczanowych (Czapowski, 1995). Wartość współczynnika bromo-chlorowego w soli tego wydzielenia w okolicach Nowej Soli i Rybak zmienia się od 0,15 do 0,37 (Podemski, 1973). Udział Br w omawianych utworach solnych na terenie LGOM wynosi od 61 do 131 mg/kg, średnio – 70–90 mg/kg, zaś Sr w przewarstwiach siarczanowych – 0,26% (Czapowski i in., 1992).

Pierwsze oznaczenia pierwiastków śladowych w utworach młodszej soli kamiennej (Na3) w Kopalni Soli KŁODAWA S.A. (Garlicki, Szybist, 1991; Garlicki, 1993) wykazały udział następujących pierwiastków: B – 1,10 mg/kg, Br – 427,0 mg/kg, J – 0,20 mg/kg i Sr – 50,5 mg/kg. W analogicznych utworach z wysadu solnego Łanięta określono udział 6 pierwiastków: B – 40,2 mg/kg, Br – 181,3 mg/kg, Cs – 0,83 mg/kg, J – 0,39 mg/kg, Rb – 39,3 mg/kg oraz Sr – 139,4 mg/kg (Garlicki i in., 1991). Utwory młodszej soli kamiennej dolnej (Na3a) w wysadzie solnym Góra zawierają od 70 mg/kg do 345 mg/kg bromu (Czapowski i in., 2009).

Analizie statystycznej poddano wyniki oznaczeń z 138 próbek soli o udokumentowanej lokalizacji z wysadów Kłodawa i Mogilno. Parametry statystyczne dla tych wyników zamieszczono w tabeli 7. Bardzo niska i niska średnia zawartość (śr. arytmetyczna i mediana: 0,02–3,15 mg/kg) oraz stosunkowo niska jej zmienność (odchylenie standardowe 0,0–2,43 mg/kg) charakteryzuje następujące pierwiastki: Ag, As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, J, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ti, U, V i Zn (tab. 7). Wyższy udział odnotowano w przypadku dwóch pierwiastków: Rb (8,0–10,84 mg/kg) i Sr (23,0–37,43 mg/kg), przy stosunkowo wysokiej jego zmienności – odpowiednio 6,29 mg/kg i 38,4 mg/kg (tab. 7). Znacznie wyższą średnią zawartość oraz jej zmienność (10,38 mg/kg) zaobserwowano w przypadku Fe (75,31–77,39 mg/kg), zaś największy udział cechuje Br (274,54–295,0 mg/kg; odchylenie standardowe 107,86 mg/kg). Maksymalna zawartość Tl w jednej próbce to 0,01 mg/kg. Zawartość substancji nierozpuszczalnej

Tab. 7. Parametry statystyczne zawartości pierwiastków śladowych w utworach młodziej soli kamienniej dolnej (Na3a) cyklotemu PZ3 z wysadów solnych Kłodawa i Mogilno
Table 7. Statistic parameters of trace elements content in the lower Younger Halite (Na3a) deposits of PZ3 cyclothem from the Kłodawa and Mogilno salt domes

Zawartość pierwiastków śladowych Trace elements content	1	2	mg/kg																	Części nierozpuszcz. Insoluble residue	%								
			Ag	As	Ba	Be	Br	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	J	Li	Mn	Mo	Ni	Pb			Rb	Sb	Se	Sn	Sr	Ti	Tj	U
Liczba próbek Number of samples	2	2	2	2	2	2	2	5	2	2	5	2	5	2	5	2	5	2	135	2	2	2	2	25	26	27	28	29	30
Parametry statystyczne. Statistic parameters	min.	0,01	1,33	0,06	0	37,40	0	0,28	0,23	0,29	67,00	0	0,15	0,96	0,60	0,05	0,95	0,04	0,09	0	1,14	0,02	3,00	0,12	0	0	1,11	2,70	0
	maks.	0,12	3,28	0,88	0,35	616,00	0,46	2,10	5,09	1,36	95,00	0,03	1,32	3,08	1,35	0,56	3,60	1,36	43,00	0,19	1,38	0,04	259,00	1,96	0,01	0,02	2,30	3,33	8,10
	śr. arytm. arithm. mean	0,07	2,31	0,47	0,18	274,54	0,26	1,38	2,66	0,83	77,39	0,02	0,48	2,02	1,07	0,31	2,42	0,70	10,84	0,10	1,26	0,03	37,43	1,04	0	0,01	1,71	2,98	0,20
	mediana median	0,07	2,31	0,47	0,18	295,00	0,37	1,40	2,66	0,83	75,31	0,02	0,35	2,02	1,30	0,31	3,15	0,70	8,00	0,10	1,26	0,03	23,00	1,04	0	0,01	1,71	2,95	0,02
odchylenie standard. standard deviation	0,06	0,98	0,41	0,00	107,86	0,21	0,61	2,43	0,54	10,38	0,00	0,43	1,06	0,31	0,26	1,11	0,66	6,29	0	0,12	0,01	38,40	0,92	0	0	0,59	0,26	0,86	

w wodzie (substancja ilasta, węglany, anhydryt) wynosi 0,02–0,2 mg/kg przy niewielkiej zmienności (0,86 mg/kg; tab. 7).

Ocena złożowa. Podsumowując wyniki badań zawartości wybranych pierwiastków śladowych w utworach młodziej soli kamienniej dolnej (Na3a) cyklotemu PZ3 w dwóch wysadach solnych (Kłodawa i Mogilno), należy zaznaczyć, że dominują wyniki oznaczeń składu próbek soli z wysadu Kłodawa (135 próbek) w porównaniu z wynikami z wysadu Mogilno (3 próbki). Z kolei wystąpienia pokładowe omawianych soli dostarczają informacji jedynie o zawartości bromu, stront oznaczono w przetworzeniach anhydrytowych.

Zawartość większości (23) oznaczonych pierwiastków nie przekracza 3,2 mg/kg, dla kolejnych dwóch pierwiastków (Rb i Sr) może sięgać 8–37 mg/kg, więcej (do ok. 78 mg/kg) jest Fe, a najwięcej (>274 mg/kg) badane sole zawierają Br. Podane zawartości nie kwalifikują soli kamiennych omawianego wydzielenia jako ekonomicznie opłacalnego źródła pozyskiwania pożądanych pierwiastków śladowych, jak np. As, Be, Co, Cs, Ga, J, La czy Tl, zaś Sr i Fe łatwiej pozyskać ze złóż siarczanów oraz tlenków i siarczków żelaza.

Młodsza sól kamienna górna (Na3b)

Wykształcenie. W zachodniej części monokliny przedsudeckiej (rejony Nowej Soli i Rybak) twory młodziej soli kamienniej górnej (Na3b) mają miąższość do 240 m (Podemski, 1973, 1975). Tworzy je sól kamienna szara, kremowa, różowa, pomarańczowa do czerwonej, średnio- do grubokrystalicznej, często wielokrystaliczna, ze smugami, żyłkami i okruchami anhydrytu. Główne minerały to halit, anhydryt, polihalit, substancja ilasta i tlenki żelaza, rzadziej węglany i kwarc (Podemski, 1972, 1973).

Miąższość utworów młodziej soli kamienniej górnej w wysadzie solnym Kłodawa jest szacowana na 4–16 m (Misiak, 1997). Buduje je sól kamienna cielistą, różowa i pomarańczowa, różnokrystaliczna oraz średnio- do grubokrystalicznej, w dolnej części profilu bezteksturalna a wyżej regularnie warstwowana anhydrytem z domieszką substancji ilastej w odstępach 17–22 cm (Tomassi-Morawiec i in., 2008). Ponadto w górnej części profilu soli kamienniej górnej opisano pojedyncze szczeliny z wysychania o głębokości ok. 40 cm, analogiczne do występujących w niższej ległych, stropowych utworach młodziej soli potasowej (Garlicki, 1987; Tarka, 1989; Burliga, 1995).

W wysadzie solnym Mogilno sole tego wydzielenia tworzy zmieniona tektonicznie sól kamienna szaro-pomarańczowa, której zarejestrowana w otworze wiertniczym M-35 pozorna miąższość wynosi kilka m (Wachowiak, 2016). Główne minerały w tych solach to halit, anhydryt, minerały ilaste oraz sylwin i karnalit, sporadycznie automorficzny kwarc (Tomassi-Morawiec i in., 2008).

Opróbowanie. Próbkę soli z tego wydzielenia pochodzi z dwóch wysadów solnych: Kłodawa i Mogilno. Z wysadu Kłodawa wykorzystano dane reprezentujące 26 próbek pobranych z wymienionego profilu Z3/1 (Tomassi-Morawiec i in. 2008). Z rdzenia otworu wiertniczego M-35 w wysadzie Mogilno pobrano 19 próbek (Wachowiak, 2016).

Tab. 8. Parametry statystyczne zawartości pierwiastków śladowych w utworach młodszej soli kamiennej górnej (Na3b) cyklotemu PZ3 z wysadów solnych Kłodawa i Mogilno**Table 8.** Statistic parameters of trace elements content in the upper Younger Halite (Na3a) deposits of PZ3 cyclothem from the Kłodawa and Mogilno salt domes

Zawartość pierwiastków śladowych Trace elements content		As	Br	Fe	J	Li	Pb	Rb	Ni	Sr	Zn	Części nierozpusz. Insolubles residue
		mg/kg										%
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
n		2	45	2	2	2	2	26	2	26	2	28
Parametry statystycz. Statistic parameters	min. min.	1	44,20	75	2,90	11,80	0,10	4	1,10	8,00	1,30	0,01
	maks. max.	0,20	196,00	205,10	3,80	23,80	0,40	9	1,60	1473,00	2,70	9,67
	śr. arytm. arithm. mean	0,15	109,64	140,05	3,35	17,80	0,25	7,68	1,35	151,65	2,00	1,68
	mediana median	0,15	112,00	140,05	3,35	17,80	0,25	8,00	1,35	53,50	2,00	0,01
	odchylenie standard. standard deviation	0,05	45,08	65,05	0,45	6,00	0,15	1,01	0,25	300,46	0,70	2,61

n – liczba przebadanych próbek / number of analysed samples.

Charakterystyka geochemiczna. Wartość współczynnika bromo-chlorowego w młodszej soli kamiennej górnej w okolicach Nowej Soli i Rybak zmienia się od 0,10 do 0,15 (Podemski, 1973). Utwory tego wydzielenia w wysadzie solnym Góra zawierają od 118 do 222 mg/kg bromu (Czapowski i in., 2009). Analizie statystycznej poddano łączne wyniki oznaczeń z 45 próbek soli, a ich parametry statystyczne zawiera tabela 8.

Bardzo niska i niska średnia zawartość (śr. arytm. i mediana 0,15–3,35 mg/kg) oraz niewielka jej zmienność (odchylenie standardowe 0,05–0,7 mg/kg) charakteryzuje pierwiastki: As, J, Ni, Pb i Zn (tab. 8). Wyższy udział odnotowano w przypadku Li (17,8 mg/kg) i Rb (7,68–8,0 mg/kg), przy nieco wyższej zmienności (1–6 mg/kg; tab. 8). Znacznie wyższą średnią zawartość odnotowano w przypadku Fe (140,05 mg/kg) i Br (109,64–112,0 mg/kg) oraz wysokiej zmienności ich udziału – odpowiednio 65,05 i 45,08 mg/kg.

Największy udział (53,5–151,65 mg/kg) i zmienność (300,46 mg/kg) cechuje Sr. Średnia zawartość substancji nierozpuszczalnej w wodzie (substancja ilasta, węglany, anhydryt) wynosi 0,01–1,68 mg/kg, przy zmienności wynoszącej 2,61 mg/kg (tab. 8).

Ocena złożowa. Zawartość pięciu oznaczonych pierwiastków (Ag, J, Ni, Pb i Zn) może sięgać 3,3 mg/kg, dla kolejnych dwóch pierwiastków (Li i Rb) wynosi 7–18 mg/kg, więcej (ok. 140 mg/kg) jest Fe i Br (ok. 110 mg/kg), a najwięcej (>151 mg/kg) badane sole zawierają Sr.

Brak oznaczeń zawartości wielu innych pierwiastków śladowych jak np. Ag, B, Ba, Ga, Se czy Tl utrudnia ocenę przydatności omawianych utworów dla ich pozyskiwania, chociaż interesująco przedstawia się stosunkowo wysoki udział Li (ok. 17 mg/kg), zapewne powiązanego z większą zawartością w skale substancji ilastej.

Cyklotem PZ4

Analizowane sole kamienne cyklotemu PZ4 reprezentują wydzielenie najmłodszej soli kamiennej (Na4a),

łączące dwa wydzielenia (Wagner, 1995): najmłodszej soli kamiennej dolnej (Na4a1) i najmłodszej soli kamiennej górnej (Na4a2).

Wysztalcenie. Seria solna cyklotemu PZ4 obszarze perykliny Żar (SW Polska, ryc. 1) ma grubość od kilku m do 33 m, średnio 10–15 m. Serię buduje białoszara i beżowa, rzadziej różowa i czerwona sól kamienna o zmiennej przezroczystości, różnokrystaliczna, grubokrystaliczna, miejscami zasilona, zawiera laminy, smugi i gruzłowe skupienia anhydrytu oraz soczewy wtórnej soli wielokrystalicznej. Utwory solne są przedzielone dwoma przewarstwieniami anhydrytu o miąższości 1–5 m oraz trzema warstwami brunatnych ilów, sugerującymi możliwość podziału całej serii na trzy subcyklotemy. Sól jest silnie spękana, główne minerały to halit, anhydryt i substancja ilasta (Czapowski, 1995).

W zachodniej części monokliny przedsudeckiej (rejon Nowej Soli i Rybak) nierozdzielone utwory najmłodszej soli kamiennej mają miąższość do 22 m (Podemski, 1973, 1975). Buduje je sól kamienna jasnoszara do różowej, drobno- do grubokrystalicznej, rzadziej wielokrystaliczna, z żyłkami i skupieniami anhydrytu. Główne minerały to halit, anhydryt, polihalit, substancja ilasta i tlenki żelaza, rzadziej kizeryt i gips (Podemski, 1972, 1973).

Utwory solne cyklotemu PZ4 na obszarze LGOM, zaliczone do wydzielenia najmłodszej soli kamiennej, mają miąższość od kilku do 17 m (Czapowski i in., 1992). Tworzy je spękana tektonicznie sól kamienna szara, różowawa i czerwona, często zailona, półprzezroczysta do nieprzezroczystej, różnokrystaliczna, średnio- i grubokrystaliczna, z soczewkami wtórnej soli. Anhydryt występuje w formie smug i rozproszonych gruzłowych skupień oraz wkładek o grubości od kilku do kilkunastu cm. Główne minerały serii solnej to halit, anhydryt i substancja ilasta, obecne są tlenki żelaza jako pigment (Czapowski i in., 1992).

Utwory najmłodszej soli kamiennej zostały najlepiej udokumentowane w wysadzie solnym Kłodawa, gdzie ich miąższość jest szacowana na 20–140 m (Misiak, 1997). Buduje je głównie sól różowa z odcieniem cielistym i łoso-

Tab. 9. Parametry statystyczne zawartości pierwiastków śladowych w utworach najmłodszej soli kamiennej (Na4a) cyklotemu PZ4 z wysadów solnych Kłodawa i Mogilno
 Table 9. Statistic parameters of trace elements content in the Youngest Halite (Na4a) cyclotheme from Kłodawa and Mogilno salt domes

Zawartość pierwiastków śladowych Trace elements content		Ag	As	Ba	Br	Cd	Co	Cr	Cu	Fe	Ga	J	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Rb	Sb	Se	Sn	Sr	Ti	U	V	Zn	Części nierozp. Insolubles residue
		mg/kg																									%
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
n	n	2	10	2	93	10	9	9	9	10	2	3	3	9	2	10	10	69	2	9	2	69	2	2	2	10	70
min.	min.	0	<0,01	0	17,20	<0,02	0,15	<0,01	0,05	32	0	<0,2	0,10	1	0,06	0,10	0,02	0,09	0	<0,01	0,05	<3	0,11	0,02	0,09	0,14	0,01
maks.	maks.	9,00	2,61	0,31	240	1,12	2,75	0,41	0,24	420	0,08	0,42	14,70	8,32	0,12	8,05	0,10	10,00	0,03	2,04	0,07	217	0,68	0,03	0,21	8,20	3,31
śr. arytm. arithm. mean	śr. arytm. arithm. mean	0,05	1,15	0,16	113,67	0,51	1,66	0,25	0,16	128,78	0,04	0,39	5,04	4,10	0,09	2,95	0,05	8,67	0,02	1,86	0,06	26,75	0,40	0,03	0,15	3,19	0,19
mediana median	mediana median	0,05	0,65	0,37	125,00	0,58	2,40	0,25	0,12	81,00	0,04	0,39	0,32	2,00	0,09	3,35	0,04	9,00	0,02	1,86	0,06	18,50	0,40	0,03	0,15	3,86	0,01
odchylenie standard. standard deviation	odchylenie standard. standard deviation	0,05	1,05	0,16	42,98	0,37	1,05	0,16	0,06	118,93	0,04	0,03	0,11	2,97	0,03	2,25	0,02	1,49	0,02	0,19	0,01	34,10	0,29	0,01	0,06	2,49	0,51

n – liczba zbadanych próbek / number of analysed samples.

siowym oraz pomarańczowa, grubo- i średnokrystaliczna, przewarstwiona solą kamienną zailoną oraz smugowana i lamionowana anhydrytem (Czapowski i in., 2005).

W wysadzie solnym Mogilno sole tego wydzielenia tworzy sól kamienna bladopomarańczowa, pomarańczowa i różowopomarańczowa, w stropie zailona, a przewiercona w otworze wiertniczym M-35 pozorna miąższość tych utworów wynosi ponad 48 m (Wachowiak, 2016).

Badaniami geochemicznymi dotychczas nie objęto wyróżnionych w wysadzie solnym Kłodawa utworów soli podścielającej (Na4a0), grubości do ok. 1 m, wykształconych jako sól kamienna białoszara, średnio- i grubokrystaliczna ze smugami anhydrytu oraz okruchami ilowców i skał zubra brunatnego (Misiek, 1997).

Główne minerały w tych utworach to halit, anhydryt, substancja ilasta, hematyt jako pigment oraz sporadycznie kwarc, kalcyt i dolomit (Czapowski i in., 2005).

Opróbowanie. Przebadane próbki z utworów najmłodszej soli kamiennej pochodzą z dwóch wysadów solnych: Kłodawa i Mogilno. Z wysadu Kłodawa wykorzystano dane z:

- 9 próbek (Wachowiak, 1998),
- 67 próbek pobranych z profilu Z4/1, zlokalizowanego na poziomie 600 m, w przekopie SW I(12), przy komorze solnej KSR 23/24 w Kopalni Soli KŁODAWA S.A. (Tomassi-Morawiec i in., 2008).

Utwory najmłodszej soli kamiennej w wysadzie Mogilno reprezentuje 17 próbek, które pobrano z otworu wiertniczego M-35 (Wachowiak, 2016).

Charakterystyka geochemiczna. Na obszarze perykliny Żar utwory zaliczane do najmłodszej soli kamiennej zawierają od 40 do 125 mg/kg Br (Czapowski, 1995). Wartość współczynnika bromo-chlorowego w tej soli kamiennej w okolicach Nowej Soli i Rybak zmienia się od 0,09 do 0,20 (Podemski, 1973).

Udział Br w omawianych utworach solnych na terenie LGOM wynosi 44–51 mg/kg (Czapowski i in., 1992).

W wysadzie solnym Mogilno oznaczona zawartość Br w najmłodszej soli kamiennej zmienia się od 33,1 do 52,9 mg/kg (Wachowiak, 2016).

Pierwsze oznaczenia pierwiastków śladowych w utworach najmłodszej soli kamiennej (Na4a) w Kopalni Soli KŁODAWA S.A. (Garlicki, Szybist, 1991) wykazały udział następujących pierwiastków: B – 1,12 mg/kg, Br – 108,7 mg/kg, J – 0,38 mg/kg i Sr – 78,7 mg/kg.

Analizie statystycznej poddano wyniki oznaczeń z 93 próbek soli, pobranych z wymienionych powyżej profili zaś wyliczone parametry statystyczne zawiera tabela 9.

Bardzo niska i niska średnia zawartość (śr. arytmetyczna i mediana 0,04–3,86 mg/kg) charakteryzuje następujące pierwiastki (tab. 9): Ag, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Ga, J, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Ti, U, V i Zn. Podobnie stosunkowo niewielkie jest zróżnicowanie ich udziału – odchylenie standardowe wynosi 0,01–2,49 mg/kg. Wyższy udział odnotowano w przypadku trzech pierwiastków (tab. 9): Li (0,39–5,04 mg/kg), Mn (2,0–4,1 mg/kg) i Rb (8,07–9,0 mg/kg), przy niewielkim zróżnicowaniu ich udziału – odchylenie standardowe wynosi 0,11–2,97 mg/kg. Znacznie wyższą zawartość zarejestrowano w przypadku Sr (18,5–26,75 mg/kg) zaś najwięcej jest Fe (81,0–128,78 mg/kg) oraz Br (113,67–125,0 mg/kg), przy odpowiednio wysokim zróżnicowaniu ich udziału – odchylenie standardowe wynosi 34,1–118,93 mg/kg.

Tab. 10. Parametry statystyczne zawartości wybranych pierwiastków śladowych w utworach soli różowej (najmłodsza sól kamienna [Na4a]) cyklotemu PZ4 w kopalni soli KŁODAWA (Czapowski i in., 2005)**Table 10.** Statistic parameters of selected trace elements content in pink rock salt deposits (Youngest Halite unit [Na4a]) of PZ4 cyclothem from the Kłodawa Salt Mine (Czapowski et al., 2005)

Rodzaj próbek Sample type	Zawartość pierwiastków śladowych Content of trace elements	Fe	Mg	K	Mn	Zn	Ni	Co	Cd	Br	Pb	Cu	Cr	As	Se	J
		ppm (mg/kg)														
Próbki punktowe (Wachowiak, 1998) Point samples	n	6														
	min. min.	32	43	60	1,0	1,05	1,52	0,60	0,26	160	0,010	0,110	<0,010	<0,010	<0,010	
	maks. max.	420	892	140	8,0	8,20	8,05	2,75	1,12	240	0,050	0,240	<0,010	<0,010	<0,010	
	śr. arytm. arithmet. mean	131	216	123	3,8	4,20	3,91	1,97	0,59	190	0,032	0,172	<0,010	<0,010	<0,010	
Próbki bruzdowe (OBRTG CHEMKOP, Czapowski i in., 2005) Channel samples	n	10														
	min. min.	12,02			0,13	0,47	0,01	0,21	n.w.	n.w.	0,05	0,27		n.w.		n.w.
	maks. max.	700,00			3,8	3,10	0,74	0,54	n.w.	n.w.	0,44	0,57		n.w.		n.w.
	śr. arytm. arithmet. mean	111,44			0,68	1,23	0,21	0,39			0,14	0,42				

n – liczba zbadanych próbek / number of analysed samples; n.w. – nie wykryto / non-detected.

Zawartość substancji nierozpuszczalnej w wodzie (substancja ilasta, węglany, anhydryt) wynosi 0,01–0,19 mg/kg, przy niskiej jej zmienności (odchylenie standardowe to 0,51 mg/kg; tab. 9).

Badania wybranych pierwiastków, w tym niektórych śladowych, w utworach tzw. soli różowej, zakwalifikowanej do wydzielenia najmłodszej soli kamienniej (Na4a) w Kopalni Soli KŁODAWA S.A. (Czapowski i in., 2005), wykazały średni udział (średnia arytmetyczna) następujących pierwiastków (tab. 10): Br – 190,0 mg/kg, Cd – 0,59 mg/kg, Co – 0,39–1,97 mg/kg, Cu – 0,17–0,42 mg/kg, Fe – 11,4–131,0 mg/kg, Mn – 0,68–3,8 mg/kg, Ni – od 0,21 do 3,91 mg/kg, Pb – 0,03–0,14 mg/kg i Zn – od 1,23 do 4,2 mg/kg. Udział pierwiastków As, Cr i Se jest niższy niż granica ich wykrywalności (<0,01 mg/kg), obecności J nie stwierdzono (tab. 10).

Ocena złożowa. Średnia zawartość większości (19) oznaczonych pierwiastków śladowych w utworach najmłodszej soli kamienniej i tzw. soli różowej (Na4a) cyklotemu PZ4 zmienia się od 0,03 do blisko 4,0 mg/kg. Udział Mn i Rb może sięgać od ok. 4,0 do ok. 9,0 mg/kg, Li – 5 mg/kg, zaś Sr ok. 27 mg/kg. Najwięcej omawiane sole zawierają Fe – do >128 mg/kg, dzięki obecności pigmentu hematytowego i Br – od 113,0 do 190,0 mg/kg. Niska zawartość wielu pierwiastków śladowych, szczególnie Ba, Ga, Li i Se, wskazuje na brak przydatności omawianych utworów dla pozyskiwania poszukiwanych pierwiastków, choć ta ocena jest jedynie wstępna, gdyż bazuje na bardzo małej liczbie próbek.

Ocena złożowa soli kamiennych cechsztynu

Analiza dostępnych danych geochemicznych o zawartości wielu pierwiastków śladowych w solach kamiennych cyklotemów od PZ1 do PZ4 cechsztynu w Polsce wykazała, że w przypadku większości z nich niski udział (zwy-

kle do 8 mg/kg) wyklucza te utwory jako skały złożowe, przydatne do przemysłowego pozyskiwania poszukiwanych pierwiastków takich jak np.: As, B, Ba, Ga, Li, Se czy Tl.

Zrejstrowana niekiedy wysoka zawartość Sr (sole Na1, Na3b: do >151 mg/kg) czy Fe (sole Na4a: >128,0 mg/kg) jest związana z obecnością domieszek (anhydryt, pigment hematytowy). Udział Br w tych solach sięga 190 mg/kg, wyższa – 345 mg/kg – odnosi się do niewydzielonej części profilu warstw przejściowych Na3 + K3 w wysadzie solnym Góra.

UTWORY ZUBROWE

Pojęcie „utwory zubrowe” określa dwa typy skał solnych, zawierające substancję ilastą w ilości od 5 do 85%: a) sól zailoną (5–15%) i b) zuber *sensu stricto* (15–85%; Ryka, Maliszewska, 1982). Rozróżnienie obu typów w warunkach polowych, bez oznaczenia zawartości substancji ilastej, jest niemożliwe, stąd sensowne jest użycie ogólnego terminu dla zdefiniowania tej grupy skał (Tomassi-Morawiec i in., 2019).

W sukcesji osadów cechsztynu w Polsce utwory zubrowe występują głównie w profilach cyklotemów PZ3 i PZ4, budując odrębne wydzielenia litostratygraficzne (tab. 1; Wagner, 1995). Do najważniejszych, dominujących w osiowej części basenu cechsztyńskiego w Polsce (Czapowski i in., 2002; Tomassi-Morawiec i in., 2019), należą wydzielenia: a) zuba brunatnego (Na3t), kończące depozycję osadów cyklotemu PZ3, i b) zuba czerwonego (Na4t, zwanego też „hematytowym”), który powstał w cyklu PZ4. Osady te zostały najlepiej rozpoznane w centrum basenu cechsztyńskiego w Polsce, dzięki zbadaniu otworami wiertniczymi i wyrobiskami podziemnymi wysadów solnych (Tomassi-Morawiec i in., 2019). Utwory zubrowe o mniejszym rozprzestrzenieniu i miąższości wyróżniono także

Tab. 11. Parametry statystyczne zawartości wybranych pierwiastków śladowych w utworach zuba brunatnego (Na3t) cyklotemu PZ3 z wysadów solnych Kłodawa i Mogilno
 Table 11. Statistic parameters of trace elements content in the Brown Zuber (Na3t) deposits of PZ3 cyclothem from Kłodawa and Mogilno salt domes

Zawartość pierwiastków śladowych Trace elements content	mg/kg																								Cz.n. I.s.						
	Ag	As	Ba	Be	Br	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Ga	J	La	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Rb	Sb	Se	Sn		Sr	Ti	Tl	U	V	Zn
1	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	32
n	7	64	61	7	98	70	54	67	48	7	61	16	61	16	54	10	13	61	70	64	61	7	7	7	61	7	7	61	61	70	10
min. min.	0,55	0,10	7,68	0,05	37,80	0	8	0,05	4,82	0,39	0,71	1824	0,21	0,72	2,50	24,44	16	0,15	0,10	0,18	6,04	0,01	0,61	0,15	10	12,32	0,01	0,05	2,50	1,30	6,30
maks. max.	2,30	13	69,92	0,53	308	11	18	20	55,68	9,21	9	18600	8,13	10,10	12	193,10	116,40	0,62	24,30	1,70	42	0,06	1,60	0,90	447	64,83	0,10	2	65,60	29,44	67,30
Paramet. statyst. Statist. paramet.	1,41	2,99	24,84	0,18	136,03	6,08	12,22	2,65	20,60	3,67	3,36	6071,91	2,02	4,43	6,40	83,18	49,96	0,41	6,75	0,88	13,73	0,02	1,03	0,40	120,77	30,95	0,05	0,47	6,38	12,92	28,44
	1,44	1,86	16,30	0,09	144,50	7,00	12,00	2,50	9,61	3,09	2,50	4099,05	1,50	2,85	7,00	53,00	37,33	0,50	6,00	0,93	12,00	0,02	0,90	0,29	96,00	22,79	0,04	0,20	2,50	12,00	22,25
odechl. standard. standard deviat.	0,65	3,21	18,73	0,17	50,01	3,40	2,14	2,68	19,95	3,35	1,81	5780,93	1,51	3,37	2,11	64,29	32,09	0,18	4,27	0,47	7,09	0,02	0,37	0,24	95,53	19,95	0,03	0,59	10,51	5,59	20,85

n – liczba zbadanych próbek / number of analysed samples.
 cz.n – części nierozpuszczalne / insolubles residue.

w randze ogniwi i formacji w wyższej części sukcesji cyklotemu PZ4 (Wagner, 1995).

Analizę zawartości pierwiastków śladowych przeprowadzono na podstawie dostępnych opróbowanych utworów zuba brunatnego, zuba czerwonego oraz utworów zubowych przypisanych sukcesji subcyklotemów PZ4c-d.

Zuber brunatny (Na3t)

Utwory zuba brunatnego (Na3t), osiągające w wysadzie solnym Kłodawa miąższość 100–110 m, zaś w wysadzie Mogilno 30–35 m, występują ponad młodszą solą kamienną górną (Na3b) a poniżej czerwonego iltu solnego dolnego (T4a) lub nierozdzielonego anhydrytu pegmatytowego (A4), należących do młodszego cyklotemu PZ4 (Tomassi-Morawiec i in., 2019). W otworach wiertniczych poza wysadami solnymi grubość osadów odpowiadających wydzieleniu zuba brunatnego wynosi 1,0–80,5 m, średnio 13,2 m (Tomassi-Morawiec i in., 2019).

Wysztalcenie. Przebadane utwory zuba brunatnego (Na3t) w wysadzie Kłodawa, w dolnej części jego profilu, buduje głównie szara sól kamienna warstwowana równolegle iltm z domieszką anhydrytu i podrzędnymi cienkimi warstwami szaro-beżowej soli kamiennej bezteksturalnej oraz przewarstwieniami brunatnego zuba bezteksturalnego o grubości od kilkunastu cm do 4 m i brunatnego iltowca do 2 m. Górną część profilu tworzy zuber bezteksturalny z przewarstwieniami iltowca miąższości do kilku metrów. Lokalnie występuje kilkumetrowej grubości wkładka brekcji iltowcowej (Tomassi-Morawiec i in., 2019).

W wysadzie Mogilno omawiane wydzielenie jest wysztalczone jako zuber *sensu stricto*, miejscami laminowany iltm oraz jako sól kamienna zailona. Substancję ilastą cechuje szarozielone zabarwienie (Tomassi-Morawiec i in., 2019).

Główne minerały w utworach zuba brunatnego to halit, substancja ilasta (w skład której wchodzi chloryt, illit i montmorillonit), siarczan (anhydryt, gips i bassanit), kwarc (detrytyczny i idiomorficzny), węglany (kalcyt, dolomit, magnezyt, breuneryt, metysyt, pistomezyt, syderyt) i hematyt, zaś sporadycznie zarejestrowano sylwin, glaukonit, skalenie (plagioklaz), łyszczki oraz minerały ciężkie np. cyrkon (Wachowiak, 1998; Czapowski i in., 2002; Brzóska i in., 2005).

Opróbowanie. Próbkę utworów zubowych tego wydzielenia pochodzą z dwu wysadów solnych: Kłodawa i Mogilno. Z wysadu Kłodawa wykorzystano dane reprezentujące:

- 6 próbek (Wachowiak, 1998),
- 71 próbek z trzech profili, opróbowanych w wyrobiskach Kopalni Soli KŁODAWA S.A. (Czapowski i in., 2002; Tomassi-Morawiec i in., 2019):

- a) dwa profile wykonane na poziomie kopalnianym 600 m: profil I, zlokalizowany wzdłuż przekopów SW III(32) i SE III(24) – 41 próbek oraz profil II prowadzony wzdłuż przekopu SW I(12) – 17 próbek;
- b) profil III, zlokalizowany na poziomie kopalnianym 450 m wzdłuż przekopu SW (21).

Utwory zuba brunatnego w wysadzie Mogilno reprezentuje 21 próbek, pobranych z rdzenia otworu wiertniczego M-35 (Wachowiak, 2016; Tomassi-Morawiec i in., 2019).

Charakterystyka geochemiczna. Utwory zuba brunatnego (Na3t) w wysadzie solnym Góra zawierają od 108 do 203 mg/kg Br (Czapowski i in., 2009). Łącznie analizie statystycznej poddano wyniki oznaczeń z 98 próbek skał zubowych z wysadów solnych Kłodawa i Mogilno (tab. 11). Bardzo niska i niska średnia zawartość (śr. arytmetyczna i mediana 0,02–7,0 mg/kg) charakteryzuje następujące pierwiastki (tab. 11): Ag, As, Be, Cd, Co, Cs, Cu, Ga, J, La, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Tl, U i V. Zróżnicowanie ich udziału jest stosunkowo niewielkie – odchylenie standardowe mieści się w przedziale 0,02–10,51 mg/kg. Wyższy udział (9,61–20,6 mg/kg) i jego zróżnicowanie (2,14–19,95 mg/kg) odnotowano w przypadku czterech pierwiastków (tab. 11): Ce, Cr, Rb i Zn. Znacznie wyższa średnia zawartość (16,3–83,18 mg/kg) i jej zmienność (18,73–64,29 mg/kg) charakteryzuje cztery pierwiastki: Ba, Li, Mn i Ti. Największy udział cechuje Br (136,03–144,5 mg/kg) i Sr (96,0–120,77 mg/kg), przy wysokiej zmienności (50,1–95,53 mg/kg). Rekordowa jest zawartość (4099,05–6071,91 mg/kg) i zmienność udziału (5780,93 mg/kg) Fe – to efekt występowania w skałach zubowych i iłowcach rozproszonego hematytu jako pigmentu. Średnia zawartość substancji nierozpuszczalnej w wodzie (substancja ilasta, węglany, anhydryt, kwarc) wynosi 22,25–28,44 mg/kg, przy zmienności wynoszącej 20,85 mg/kg (tab. 9). Odnotowany wyższy udział Ba, Br, Li, Mn, Sr i Ti wynika z zmienności udziału w zubrze substancji ilastej i siarczanów (anhydryt i gips; Tomassi-Morawiec, Czapowski, 2006; Tomassi-Morawiec i in., 2019).

Ocena złożowa. Podsumowując wyniki badań zawartości wybranych pierwiastków śladowych w utworach zubowych zuba brunatnego (Na3t) cyklotemu PZ3 w dwóch wysadach solnych (Kłodawa i Mogilno), należy zaznaczyć, że dominował tu materiał analityczny z wysadu Kłodawa (77 próbek), w porównaniu z wysadem Mogilno (21 próbek).

Zawartość większości (19) oznaczonych pierwiastków nie przekracza 7,0 mg/kg, kolejnych czterech (Ce, Cr, Rb, V i Zn) może sięgać 20,0 mg/kg, najwięcej jest wspomnianych Ba, Br, Fe, Li, Mn, Sr i Ti – średnio >20 mg/kg do 6071,91 mg/kg w przypadku Fe.

Przedstawione wielkości parametrów, istotne dla oceny możliwości przemysłowego pozyskiwania szeregu pożądaných pierwiastków, jak np. As, Be, Co, Cs, Ga, J, La czy Tl, wskazują, że eksploatacja utworów zubowych cyklotemu PZ3 – przy przeciętnej zawartości tych pierwiastków w skale, zwykle w granicach 0,05–7,0 mg/kg, jest nieopłacalna. Wymienione pierwiastki o wyższym udziale, np. Ba, Ce, Fe, Li, Mn, Ni, Rb czy Sr, występują w większym procencie w złożach siarczków i tlenków metali oraz siarczanów bądź w formacjach skał ilastych (Gruszczyk, 1984).

Zuber czerwony (Na4t)

Utwory zuba czerwonego (Na4t), o miąższości 90–100 m w wysadzie solnym Kłodawa i 30–35 m w wysadzie Mogilno, występują ponad najmłodszą solą kamienną

górną (Na4a2), zaś ich strop stanowią zwykle osady dolnego triasu. W otworach wiertniczych poza wysadami solnymi grubość osadów odpowiadających wydzieleniu zuba czerwonego wynosi 1,0–770,0 m, średnio 35,1 m (Tomassi-Morawiec i in., 2019).

Wykształcenie. Utwory zuba czerwonego (Na4t) w wysadzie Kłodawa budują rytmicznie laminowane szare do beżowych sole kamienne, warstwowane i bezteksturalne, czasem z fragmentami iłowców oraz brunatne zubry warstwowane i bezteksturalne, często z różnej wielkości fragmentami iłowców. Skały te są przedzielone warstwami brunatnych iłowców i brekcji iłowcowej grubości od kilkunastu cm do kilkudziesięciu m (Tomassi-Morawiec i in., 2019).

W wysadzie Mogilno w dolnej części profilu omawianego wydzielenia dominuje szara do beżowej sól zailona, wyżej występują czerwone zubry bezteksturalne i laminowane, z domieszką czerwono-brunatnego i szaro-zielonego łu (Tomassi-Morawiec i in., 2019).

Skład mineralny utworów zuba czerwonego jest podobny do składu osadów starszego zuba brunatnego, nieco większy jest udział hematytu, nie zaobserwowano tu jednak obecności glaukonitu.

Opróbowanie. Próbkę utworów zubowych wydzielenia zuba czerwonego pochodzą z dwu wysadów solnych: Kłodawa i Mogilno. Z wysadu Kłodawa wykorzystano dane reprezentujące:

- 8 próbek (Wachowiak, 1998),
- 21 próbek pobranych z 2 profili, opróbowanych w wyrobiskach Kopalni Soli KŁODAWA S.A. na poziomie kopalnianym 450 m (Czapowski i in., 2002; Tomassi-Morawiec i in., 2019): wspomnianego profilu III (11 próbek) i profilu IV, zlokalizowanego wzdłuż przekopu SW (16) – 10 próbek.

Utwory tego wydzielenia w wysadzie Mogilno reprezentuje 15 próbek, pobranych z rdzenia otworów wiertniczych M-29 (5 próbek; Tomassi-Morawiec i in., 2019) i M-39 (10 próbek; Wachowiak, 2016).

Charakterystyka geochemiczna. Analizie statystycznej poddano wyniki oznaczeń z łącznie 44 próbek skał zubowych (tab. 12).

Podobnie jak dla starszych utworów zubowych omówiono udział pierwiastków w oparciu o parametry istotne dla oceny potencjału złożowego badanych utworów (średnia arytmetyczna, mediana i odchylenie standardowe).

Bardzo niska i niska średnia zawartość (0,02–3,17 mg/kg) oraz jej zmienność (odchylenie standardowe w przedziale 0,03–2,47 mg/kg) cechuje następujące pierwiastki: Ag, As, Be, Co, Cs, Cu, Ga, J, Mo, Pb, Sb, Se, Sn, Tl i U (tab. 12). Wyższy udział (0,88–18,57 mg/kg) i jego zróżnicowanie (2,35–11,69 mg/kg) odnotowano w przypadku 9 pierwiastków: Ba, Cd, Ce, Cr, La, Ni, Rb, V i Zn (tab. 12). Znacznie wyższa średnia zawartość (28,08–81,62 mg/kg) i jej zmienność (11,84–113,37 mg/kg) charakteryzuje Br, Li, Mn, Sr i Ti. Największy udział cechuje Fe (3840,0–7011,32 mg/kg) w konsekwencji występowania w skałach zubowych i iłowcach rozproszonego hematytu jako pigmentu. Zawartość substancji nierozpuszczalnej w wodzie (substancja ilasta, węglany, anhydryt, kwarc) wynosi 8,85–15,07 mg/kg, przy sporym jego zróżnicowaniu (12,77 mg/kg; tab. 10). Podobnie jak w przypadku utworów starszego zuba bru-

Tab. 12. Parametry statystyczne zawartości wybranych pierwiastków śladowych w utworach zuba czerwonego (Na4t) cyklotemu PZ4 z wysadów solnych Kłodawa i Mogilno
 Table 12. Statistic parameters of trace elements content in the Red Zuber (Na4t) deposits of PZ4 cyclothem from Kłodawa and Mogilno salt domes

Zawartość pierwiastków śladowych Trace elements content	mg/kg																												Cz.n. I.s.				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28		29	30	31	32
n			5	35	26	5	44	35	21	34	34	5	34	19	26	14	21	6	13	26	35	35	26	5	13	5	26	5	26	26	35	6	
min. min.			0,12	<3	<10	0,03	21	<0,003	9	<5	0,59	0,33	<5	150	<3	0,20	<5	29,02	3,20	<2	2,90	<0,01	10	0,01	<0,01	0,09	18	13,50	<0,002	<0,003	<5	1,80	5,20
maks. max.			1,20	6	52,10	0,30	190	10,00	18	6	32,10	3,40	8	23400	7	8,40	14	105,10	460	0,90	22,10	1,10	46	0,10	1,50	0,80	232	49,80	0,10	2	22,30	41,00	42,70
Paramet. statyst. Statist. paramet.			0,65	1,09	18,57	0,10	58,00	4,84	12,62	2,20	7,62	1,56	2,85	7011,32	3,17	2,94	65,57	81,62	0,62	8,08	0,39	18,00	0,03	0,60	0,37	79,12	30,56	0,06	0,81	12,26	13,61	15,07	
średnia arytm. arithm. mean			0,60	0,20	13,70	0,05	49,65	6,00	12,00	1,80	0,88	1,16	1,91	3840,00	3,10	2,15	65,36	49,00	0,69	6,30	0,30	18,00	0,02	0,52	0,30	75,00	30,05	0,04	0,30	10,58	13,00	8,85	
mediana median																																	
odchyl. stand. stand. deviat.			0,38	1,68	11,69	0,10	41,22	3,46	2,55	1,36	9,96	1,10	2,47	6356,04	1,92	2,27	29,81	113,37	0,30	3,96	0,38	10,07	0,03	0,55	0,25	45,83	11,84	0,03	0,85	4,43	9,27	12,77	

n – liczba zbadanych próbek / number of analysed samples.
 cz.n. – części nierozpuszczalne / insolubles residue.

natnego odnotowany powyżej wyższy udział Br, Li, Mn, Sr i Ti wynika ze zmiennego udziału substancji ilastej i siarczanów (anhydryt i gips; Tomassi-Morawiec, Czapowski, 2006; Tomassi-Morawiec i in., 2019).

Ocena złożowa. Zawartość większości (15) oznaczonych pierwiastków śladowych w utworach zubrowych zuba czerwonego (Na4t) cyklotemu PZ4 w dwu wysadach solnych (Kłodawa i Mogilno) nie przekracza 4 mg/kg, kolejnych pierwiastków (Ba, Cd, Ce, Cr, La, Ni, Rb, V i Zn) może sięgać 19,0 mg/kg, więcej jest wspomnianych Br, Fe, Li, Mn, Sr i Ti – od 28,0 do >81 mg/kg i >7011 mg/kg w przypadku Fe.

Podobnie jak w przypadku starszych utworów zubrowych cyklotemu PZ3 utwory zuba czerwonego nie zawierają takiej ilości pożądaných pierwiastków, jak np. As, Be, Co, Cs, Ga, J czy Tl (przeciętny udział to <4,0 mg/kg), by przemysłowa eksploatacja tych skał w celu pozyskania tych pierwiastków była ekonomicznie opłacalna. Z kolei pierwiastki o wyższym udziale, np. Ba, Ce, Fe, Li, Mn, Ni, Rb czy Sr, występują w większej koncentracji w złożach siarczków i tlenków metali oraz siarczanów bądź w formacjach skał ilastych (Gruszczuk, 1984).

Utwory zubrowe subcyklotemów PZ4c-d

Wykształcenie i charakterystyka geochemiczna. Utwory zubrowe, przypisane młodszej części profilu cyklotemu PZ4, reprezentują cztery próbki, pobrane z rdzenia otworu wiertniczego Budziszewice IG-1 (Czapowski i in., 2002; Tomassi-Morawiec i in., 2019), zlokalizowanego w okolicach wysadu solnego Rogóźno (ryc. 1). W otworze tym osady te osiągają miąższość 85 m (Czapowski i in., 2002; Tomassi-Morawiec i in., 2019), dominują brunatne iłowce faliście i poziomo laminowane, z automorficznymi kryształami halitu, przewarstwione w dolnej części profilu solą kamienną zailoną, od równo- do różnokryształicznej, barwy od szarej po beżową i brunatną. W górnej części profilu iłowce są przewarstwione czerwonym zubrem różnokryształicznym.

Dane statyczne oznaczeń zawartości pierwiastków śladowych w tych osadach zawiera tabela 13. Zawartość następujących pierwiastków: Ba, Co, Cr, Ga, Hf, Mo, Nb, Pb, Ta, U, V i W jest niższa od ich granicy oznaczalności (<2 do <10 mg/kg; tab. 13). Średnia zawartość (średnia arytmetyczna i mediana) – 3,75–6,0 mg/kg, przy niskim jej zróżnicowaniu (odchylenie standardowe wynosi 0,43–0,82 mg/kg), cechuje cztery pierwiastki: La, Ni, Th i Y. Wyższy średni udział (8,0–12,0 mg/kg) i niewielka jego zmienność (0,0–2,55 mg/kg) odnotowano w przypadku sześciu pierwiastków: As, Ce, Cd, Rb, Zn i Zr (tab. 13). Największy udział cechuje Br (88–102 mg/kg) oraz Sr (38,5–41,25 mg/kg), przy wysokiej jego zmienności: odpowiednio 27,36 i 15,12 mg/kg.

Ocena złożowa. Niewielka ilość (cztery próbki, jeden otwór wiertniczy) przebadanego materiału z najmłodszych utworów zubrowych cyklotemu PZ4 oraz wybiórczy charakter oznaczeń zawartości

Tab. 13. Parametry statystyczne zawartości wybranych pierwiastków śladowych w utworach zubrowych subcyklotemów PZ4c-d w otworze wiertniczym Budziszewice IG-1
 Table 13. Statistic parameters of trace elements content in the zuber deposits of PZ4c-d subcyclothem from Budziszewice IG-1 borehole

Zawartość pierwiastków śladowych Trace elements content	As	Ba	Br	Ce	Cd	Co	Cr	Cu	Ga	Gh	La	Mo	Nb	Ni	Pb	Rb	Sr	Ta	Th	U	V	W	Y	Zn	Zr
	mg/kg																								
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
n	4																								
min. min.	<3	<10	41	8	<5	<5	<5	<5	<3	<3	<5	<2	<2	5	<3	9	24	<3	4	<2	<5	<5	3	11	6
maks. max.	10	<10	107	12	9	<5	<5	16	<3	<3	6	<2	<2	6	<3	13	64	<3	5	<2	<5	<5	4	13	13
śr. arytm. statyst. arithm. mean	10		88,00	10,50	8,00			16,00			6,00			5,25		11,25	41,25		4,75				3,75	12,00	10,00
mediana median	10		102,00	11,00	9,00			16,00			6,00			5,00		11,50	38,50		5,00				4,00	12,00	10,50
odchyl. standard. standard deviat.	0		27,36	1,50	1,41			0			0,82			0,43		1,48	15,12		0,43				0,43	0,71	2,55

pierwiastków śladowych nie pozwala rzetelnie ocenić, czy te skały mają jakąś wartość ekonomiczną ze względu na występujące w nich pierwiastki śladowe.

Ocena złożowa utworów zubrowych cechsztynu

Przedstawiona analiza dostępnych danych geochemicznych o zawartości szeregu pierwiastków śladowych w utworach zubrowych cyklotemów PZ3 i PZ4 cechsztynu w Polsce wykazała, że udział większości (16) oznaczonych pierwiastków nie przekracza 7 mg/kg, kolejnych 7 pierwiastków (Ba, Ce, Cr, Ni, Rb, V i Zn) może sięgać 20 mg/kg, najwięcej jest Br, Li, Mn, Sr i Ti – średnio od >20 mg/kg do >81 mg/kg i do 7011 mg/kg w przypadku Fe. Podwyższona zawartość wymienionych pierwiastków – poza Br – wiąże się ze znacznym udziałem w skale domieszek (anhydryt, substancja ilasta, pigment hematytowy), z którymi te pierwiastki są głównie związane.

Typ niemniej ogólnie niska średnia zawartość (do 20 mg/kg) takich poszukiwanych pierwiastków jak np.: As, B, Ba, Ce, Ga, La, Li, Se czy Tl wskazuje, że utwory zubrowe nie są korzystnymi skałami złożowymi do przemysłowego ich pozyskiwania.

UTWORY POTASONOŚNE

Pierwsze badania wybranych pierwiastków śladowych (Br, B) w cechszyńskich solach potasowych przeprowadzono w latach 50. ub.w. (Werner, 1954). Zaprezentowane poniżej wyniki oznaczeń zawartości kilkudziesięciu pierwiastków śladowych dotyczą dostępnych opróbowaniu utworów potasonośnych cyklotemów PZ1, PZ2 i PZ3 cechsztynu, występujących na obszarze Pomorza Gdańskiego w rejonie Zatoki Puckiej i w obrębie czterech wysadów solnych (Damasławek, Góra, Kłodawa i Mogilno) w centralnej Polsce (ryc. 1).

Cyklotem PZ1

W latach 60. i 70. ub.w. udokumentowano (Czapowski i in., 2008, z literaturą) na obszarze Pomorza Gdańskiego w utworach cyklotemu PZ1 cztery złoża soli K-Mg typu siarczanowego (polihality): Chłapowo, Mieroszyno, Swarzewo i Zdrada (ryc. 1). Sole te tworzą skupienia w formie od jednej do trzech warstw grubości 1,9–73 m (Peryt i in., 1998, 2005; Czapowski i in., 2008) w górnej części profilu wydzielenia anhydrytu dolnego (A1d), którego miąższość na tym obszarze zmienia się od 19,5 do 173,6 m (Peryt, 1991, 1994).

Wykształcenie i opróbowanie. Wobec braku zachowanych materiałów rdzeniowych z okresu dokumentowania (np. Podemski, 1966, 1972, 1973, 1974a, b) wspomnianych złóż oraz badań prowadzonych w latach 70. ub.w. na obszarze przedsudeckim, siarczanowe utwory potasonośne (polihality) przeanalizowano na podstawie 9 próbek z udostępnionych wycinków rdzenia z utworów anhydrytu dolnego, przewierconych ostatnio otworem wiertniczym Mieroszyno M-9 przez KGHM Polska Miedź S.A. w rejonie Mieroszyna (ryc. 1).

Opróbowane polihality tworzą dwa przewarstwienia anhydrytowo-polihalitytowe na głębokościach 767,7–782,8 i 809,0–811,4 m, wykształcone jako szary anhydryt

n – liczba próbek / number of samples.

Tab. 14. Parametry statystyczne zawartości pierwiastków śladowych w siarczanowych solach potasowo-magnezowych cyklotemu PZ1 w Polsce (otwór wiertniczy Miosorzyno M-9)
Tabela 14. Statistic parameters of trace elements content in the sulphate potash-bearing deposits of PZ1 cyclothem in Poland (Miosorzyno M-9 borehole)

Zawartość pierwiastków śladowych Trace elements content	Li	Be	Co	Ni	Ga	As	Se	Rb	Mo	Ag	Cd	Sn	Sb	Cs	La	Ce	Tl	Pb	U	Ba	Cu	Fe	Mn	Sr	Ti	V	Zn	
	mg/kg																											
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	
n	9																											
min. min.	15,1	<0,3	<0,05	1,1	<0,1	<1	<2	<0,5	0,07	<0,1	<0,05	<0,5	<0,05	<0,1	<0,05	<0,05	<0,1	<0,1	0,07	1	4	12	2	454	6	<1	3	
maks. max.	59,6	<0,3	<0,05	3,5	<0,1	<1	<2	2,1	1,62	<0,1	<0,05	<0,5	<0,05	<0,1	<0,05	0,13	<0,1	1,3	1,02	10	17	51	14	2378	10	2	13	
śr. arytm. statyst. arithm. mean	26,3	<0,3	<0,05	1,9	<0,1	<1	<2	1,4	0,43	<0,1	<0,05	<0,5	<0,05	<0,1	<0,05	0,07	<0,1	0,3	0,33	5	12	33	5	1075	7	2	9	
mediana median	20,6	<0,3	<0,05	1,6	<0,1	<1	<2	1,6	0,29	<0,1	<0,05	<0,5	<0,05	<0,1	<0,05	0,07	<0,1	0,2	0,20	4	13	29	3	723	7	2	10	
odchyl. standard. standard deviat.	13,7			0,7				0,4	0,445894856						0,03			0,402542937	0,28	3	4	13	4	691	2	0	3	

mikro- do drobnokrystalicznego, z żółto-oliwkowymi skupieniami, smugami i przerostami polihalitu i węglanów, lekko bitumiczny. Skład mineralny polihalitów (2 próbki) obejmuje anhydryt i magnezyt (minerale pierwotne) oraz polihalit i gips (minerale wtórne; Czapowski i in., 2020b).

Charakterystyka geochemiczna. Badania chemiczne próbek bruzdowych, pobranych z rdzeni otworów wiertniczych dokumentujących wymienione złoża, ograniczyły się do określenia zawartości składników o znaczeniu surowcowym (np. Ca, K, Mg, SO₄, substancja ilasta) i poza nielicznymi analizami zawartości Br nie obejmowały wówczas oznaczeń innych pierwiastków śladowych. Późniejsze badania (Pasiczna, 1987) wykazały nieobecność Fe i Mn w polihalitach, zawartość B w tych utworach wynosi od 10 mg/kg do >500 mg/kg, zaś Sr – 600–900 mg/kg. Ponadto lokalnie (trzy otwory) w obrębie utworów najstarszej soli kamiennej (Na1) występują kilku-kilkunastometrowe przewarstwienia pierwotnych soli chlorkowych potasowo-magnezowych, w których zawartość Br wynosi 370–2175 mg/kg, zaś B – sięga 240 mg/kg. Udział boru w przewarstwiach polihalitowych grubości od kilkunastu cm do ponad metra (pięć otworów wiertniczych) w pokładzie soli kamiennej wynosi 1–110 mg/kg, strontu 0,09–2,3% (Stępniewski, 1973). Parametry statystyczne zawartości wybranych pierwiastków śladowych w przebadanych 9 próbkach przedstawiono w tabeli 14. Zawartość takich pierwiastków jak: Ag, As, Be, Cd, Co, Cs, Ga, Sb, Se, Sn, La i Tl jest niższa od ich granicy oznaczalności (<0,05 do <2 mg/kg; tab. 14). Niska średnia zawartość (śr. arytmetyczna i mediana: 0,07–2,0 mg/kg) cechuje następujące pierwiastki: Ni, Rb, Mo, Ce, Pb, V i U. Wyższy udział (3–13 mg/kg) odnotowano w przypadku Ba, Cu, Mn, Ti i Zn. Udział Li jest stosunkowo wysoki (20–26 mg/kg), wyższy jest Fe (29–33 mg/kg), lecz najczęściej przebadane próbki zawierają Sr (723–1075 mg/kg), co jest wynikiem ich składu mineralnego, zdominowanego przez siarczany: polihalit, anhydryt i gips (Czapowski i in., 2020b). Niskie zróżnicowanie zawartości (odchylenie standardowe 0,03–4 mg/kg) cechuje Ba, Cu, Ce, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Ti i Zn, wyższe (13–14 mg/kg) Fe i Li lecz najbardziej zmienny udział wykazuje Sr (691 mg/kg; tab. 14).

Ocena złożowa. Niewielka ilość dostępnego materiału (rdzeń jednego otworu wiertniczego, 9 próbek) nie pozwala rzetelnie ocenić, czy wystąpienia siarczanowych soli K-Mg w wydzieleniu anhydrytu dolnego (A1d) w rejonie Miosorzyna mają jakąś wartość ekonomiczną ze względu na występujące w nich pierwiastki śladowe.

Cyklotem PZ2

Analizowane wydzielenia litostratygraficzne cyklotemu PZ2, reprezentujące utwory potasonośne, to starsza sól potasowa (K2) i przylegające do niej utwory przejściowe Na₂ + K₂, zawierające skupienia chlorkowych soli K-Mg. Zwykle spąg serii potasonośnej stanowi strop wydzielenia starszej soli kamiennej (Na₂), zaś strop – spąg utworów starszej soli kamiennej kryjącej (Na₂r) lub bezpośrednio spąg wydzielenia anhydrytu kryjącego (A2r). Utwory potasonośne opróbowano w czterech wysadach solnych: Damasławek, Góra, Kłodawa i Mogilno (ryc. 1).

n – liczba próbek / number of samples.

Wykształcenie. Pokład starszej soli potasowej na obszarze perykliny Żar (SW Polska, ryc. 1) ma grubość od kilku do 24 m (Czapowski, 1995) i buduje go – podobnie jak na sąsiadującym obszarze monokliny przedsudeckiej – powtarzająca się sukcesja warstw soli kamiennej, soli kamiennej z sylwinem i warstw anhydrytowo-polihalitowo-halitowych. Brawa tych skał zmienia się od żółtej do czerwonej, zaś główne minerały to sylwin, polihalit, halit, anhydryt, substancja ilasta i tlenki żelaza, pojawiają się też ziarna kwarcu i agregaty boracytu (np. Podemski, 1972, 1974a, b, 1975).

Serię potasonośną cyklotemu PZ2 w wysadzie solnym Damasławek tworzą powtarzające się wielokrotnie utwory starszej soli potasowej (K2), o miąższości szacowanej na ok. 1,5 m (Czapowski i in., 2020b). Utwory te buduje głównie tzw. sól twarda, różnokrystaliczna, białoszaro-czerwona, kizerytowa, z nieznaczną domieszką kainitu oraz anhydrytu i substancji ilastej w postaci lamin i wrostków. W wysadzie solnym Góra omawianą serię potasonośną budują powtarzające się wielokrotnie w kompleksie starszej soli kamiennej (Na2) utwory starszej soli potasowej (K2), złożone z cienkich warstw i lamin, silnie zmienione i zredukowane tektonicznie. Ich miąższość zmienia się od kilku do kilkudziesięciu centymetrów. Struktura soli K-Mg jest średnio- i grubokrystaliczna, zaś tekstura słabo czytelna, warstwowa.

W wysadzie solnym Kłodawa miąższość badanych utworów jest szacowana na 11–17 m, w tym utwory przejściowe to ok. 5 m (Burliga i in., 1995). Warstwy przejściowe Na2 + K2, płynnie przechodzące w spąg w utwory starszej soli kamiennej, buduje sól kamienna grubokrystaliczna, białoszara z domieszkami ilitu, laminowana anhydrytem, która w stropowej części zawiera skupienia i mniej lub bardziej regularne przerosty soli K-Mg (tzw. rytmy halitowo-karnalitowe), zdominowane przez kizeryt, polihalit, karnalit i sylwin (Misiek, 1997). Z kolei serie starszej soli potasowej (K2) tworzy sól potasowa twarda, anhydrytowo-sytlwinowo-polihalitowa, która w dolnej partii zawiera domieszki karnalitu i kizerytu (Misiek, 1997) oraz langbeinitu, bischofitu i kainitu (Czapowski i in., 2020b).

Utwory starszej soli potasowej (K2) w wysadzie solnym Mogilno, stwierdzone otworami wiertniczymi, mają grubość kilkudziesięciu cm (Wachowiak, 2016). Tworzą je sole o barwie białoszaro-czerwonej i strukturze średnio- i grubokrystalicznej oraz teksturze warstwowanej, utworzonej przez naprzemianległe warstwy kizerytowo-halitowe (białoszare) i sylwinowo-halitowe (czerwone).

Analiza składu mineralnego warstw przejściowych Na2 + K2 wykazała obecność następujących minerałów: halit, anhydryt i sylwin (jako minerały pierwotne) oraz kizeryt, polihalit i kwarc (jako minerały wtórne). Z kolei w utworach starszej soli potasowej (K2) oznaczono halit, anhydryt, karnalit, sylwin, langbeint i loweit (jako minerały pierwotne) oraz bledyt, kizeryt, kainit, kronstedyt, kwarc, leonit i polihalit (jako minerały wtórne). Rzadko napotkano takie minerały jak: nantokit, starkeit, spodumen, magnezyt i pikromeryt (Czapowski i in., 2020b).

Opróbowanie. Wyniki oznaczeń zawartości pierwiastków śladowych, wykorzystane do analizy statystycznej, odnoszą się do próbek soli pobranych z czterech wysadów solnych: Kłodawa, Damasławek Góra i Mogilno, dla których jest podana lokalizacja (tab. 2).

Wysad Kłodawa reprezentują dane uzyskane dla:

– 70 próbek z wspomnianych wcześniej 3 profili opróbowanych w wyrobiskach Kopalni Soli KŁODAWA S.A. (Tomassi-Morawiec i in., 2008; Czapowski i in., 2020b): profil Z2/1 (29 próbek), profil Z2/2 (19 próbek) i profil Z2/3 (22 próbki),

– 3 próbki pobranych w przekopach GPT 1a, 1b i w przecince III na poziomie eksploatacyjnym 750 m Kopalni Soli KŁODAWA S.A. (Wachowiak, 1998).

Utwory z wysadu Damasławek reprezentuje 7 próbek rdzenia z otworu wiertniczego Damasławek A i 3 próbki z otworu wiertniczego Damasławek B, zaś w przypadku wysadu Góra pozyskano jedną próbkę rdzenia z otworu G-41 (Czapowski i in., 2020b).

Charakterystyka geochemiczna. Dokumentacje złożowe wykonane dla wysadu solnego Kłodawa (np. Werner, 1958, 1962; Mazurek i in., 2016) podają dla soli K-Mg w obrębie cyklotemu PZ2 zmienne zawartości takich pierwiastków śladowych jak: Br, B, Mn, Cs, Li i Sr. Badania zespołu niemieckiego w latach 2005–2007 (por. Tomassi-Morawiec i in., 2008, 2009) tej serii ustaliły w niej udział Br od 77 do 1840 mg/kg. Utwory tzw. warstw przejściowych Na2 + K2 w wysadzie solnym Góra zawierają od 59 do 651 mg/kg Br (Czapowski i in., 2009). Prowadzone w latach 2005–2006 badania zawartości bromu w halicie z warstw przejściowych Na2 + K2 (Schramm, Bornemann, 2006) w otworze wiertniczym Mogilno M-24 z wysadu Mogilno (24 próbki) wykazały jego udział od 70 mg/kg do 232 mg/kg (średnio 139 mg/kg). Z kolei w utworach starszej soli potasowej (K2; 5 próbek) jego zawartość wynosiła 69–238 mg/kg (średnio 164 mg/kg). Późniejsze oznaczenia Wachowiaka (2015) w skałach starszej soli potasowej (K2) w otworze wiertniczym Mogilno M-29 wykazały stosunkowo niski udział Br: 69,4–148,7 mg/kg.

Parametry statystyczne zawartości pierwiastków śladowych w utworach potasonośnych cyklotemu PZ2, wyliczone łącznie dla 91 próbek o udokumentowanej lokalizacji z wysadów solnych Kłodawa, Damasławek, Góra i Mogilno przedstawiono w tabeli 15. Udział w badanych utworach takich pierwiastków jak: Ag, Be, Se i Sn jest niższy od granicy ich oznaczalności (<0,01 do <0,5 mg/kg; tab. 15). Bardzo niska i niska średnia zawartość (śr. arytmetyczna i mediana 0,09–0,47 mg/kg) charakteryzuje następujące pierwiastki: Cd, Ce, Co, Cs, Ga, J, La, Mo, Pb, Sb, Tl i U. Wyższy udział (1–6 mg/kg) odnotowano w przypadku 8 pierwiastków (tab. 15): As, Ba, Cr, Cu, Li, Mn, Ni i V, trzy kolejne: Rb, Ti i Zn, występują częściej (3–24 mg/kg). Badane utwory zawierają naj- więcej Br (119–259 mg/kg), co jest normą w przypadku soli potasowych zawierających sylwin, kainit i karnalit (np. Sonnenefeld, 1984; Warren, 2006). Ponadto obficie występuje Fe (100–146 mg/kg) i Sr (76–218 mg/kg), co jest związane głównie z residuum nierozpuszczalnym w wodzie (jego udział to 0,78–1,71%; tab. 15), zawierającym gips, anhydryt, substancję ilastą (illit, chloryty) i piryt. Niewielka zmienność zawartości (odchylenie standardowe 0,03–4 mg/kg) cechuje następujące pierwiastki: Cd, Co, Cr, Cu, Cs, Ga, J, La, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Tl, U i V, wyższą zmienność (9–25 mg/kg) odnotowano w przypadku Rb, Ti i Zn oraz Fe (143,59 mg/kg). Największe zróżnicowanie zawartości dotyczy jednak Br i Sr (351–358 mg/kg).

Ocena złożowa. Podsumowując wyniki badań zawartości wybranych pierwiastków śladowych w utworach potasonośnych cyklotemu PZ2 w czterech wysadach solnych

Tab. 15. Parametry statystyczne zawartości pierwiastków śladowych w utworach przejściowych Na2 + K2 i starszej soli potasowej (K2) cyklotemu PZ2 z wysadów solnych Kłodawa, Damasławek, Góra i Mogilno
Table 15. Statistic parameters of trace elements content in Transitional Beds Na2 + K2 and Older Potash (K2) deposits of PZ2 cyclothem from Kłodawa, Damasławek, Góra and Mogilno salt domes

Zawartość pierwiastków śladowych Trace elements content	mg/kg																				Cz.n. I.s.	%											
	Ag	As	Ba	Be	Br	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Ga	J	La	Li	Mn	Mo	Ni	Pb			Rb	Sb	Se	Sn	Sr	Ti	Tl	U	V	Zn	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	
n	89	86	86	86	86	92	89	86	89	89	86	89	89	86	87	86	86	88	86	89	89	86	86	89	84	86	86	86	86	86	89	89	70
min.	<0,01	<1	<1	<1	<0,3	25	<0,05	<0,05	<0,05	<1	<0,1	<0,01	12,82	<0,1	<50,0	<0,05	<0,5	<1	<0,05	<0,5	<0,1	<0,5	<0,05	<0,01	<0,5	1,53	<1	<0,1	<0,05	<1	<1	0,01	
maks.	<0,1	19	29,59	<0,3	2280	0,59	2,87	2,52	3,85	0,60	10,44	750,00	0,70	0,3	1,63	12,8	13,41	0,43	19,3	3	60,6	0,89	<2	<0,5	1925,00	89,75	0,50	0,28	2,90	131,00	33,93		
Paramet. statyst. arithm. Statist. paramet.	śr.	4,06	5,27	<0,3	259,38	0,14	0,47	0,23	1,65	0,24	3,03	145,50	0,25	0,21	0,26	2,71	3,22	0,13	1,86	0,43	6,68	0,15	<2	<0,5	218,01	23,93	0,24	0,11	1,46	6,43	1,71		
mediana	<0,1	2,50	3,00	<0,3	119,20	0,09	0,25	0,09	1,64	0,20	2,33	100,00	0,20	0,22	0,13	1,80	2,37	0,11	1,30	0,30	4,00	0,13	<2	<0,5	75,55	15,00	0,20	0,09	1,31	3,13	0,78		
odchyl. standard.	4,38		6,21		357,91	0,14	0,60	0,39	0,7597	0,19	2,06	143,59	0,14	0,07	0,33	2,36	2,44	0,0703	2,26	0,47	9,08	0,11			351,70	24,87	0,14	0,05	0,49	18,95	4,28		
deviat.																																	

n – liczba zbadanych próbek / number of analysed samples.
 cz.n. – części nierozpuszczalne / insolubles residue.

Damasławek), należy zaznaczyć, że dominował tu obfity materiał wynikowy z wysadu Kłodawa (73 próbki), zaś rezultaty badań dla pozostałych wysadów odnoszą się do jedynie 19 próbek (11 próbek z Damasławka, 1 próbka z Góry i 7 próbek z Mogilna; tab. 2).

Udziału Ag, Be, Se i Sn nie można określić, bo jest on niższy niż granica oznaczalności użytych metod analitycznych (<0,05 mg/kg). Zawartość Cd, Ce, Co, Cs, Ga, J, La, Mo, Pb, Sb, Tl i U nie przekracza 0,5 mg/kg, udział As, Ba, Cr, Cu, Li, Mn, Ni i V mieści się w granicach 1–6 mg/kg. Nieco więcej badane utwory zawierają Rb, Ti i Zn – do 24,0 mg/kg, zaś najwięcej Br, Fe i Sr – do 259 mg/kg w przypadku Br. Należy tu podkreślić, że wartość mediany zawartości wymienionych pierwiastków jest zwykle niższa w przypadku większej ilości próbek. Zwiększony udział Rb, Ti, Fe i Zn można wiązać z obecnością rozproszoną substancji ilastej i piryty, zaś Sr – z domieszką anhydrytu. Wysoka zawartość Br jest naturalna w solach K-Mg.

Przedstawione wielkości parametrów, istotne dla oceny możliwości przemysłowego pozyskiwania szeregu pożądaných pierwiastków, jak np. As, B, Ce, Co, Cs, Ga, J, La, Li czy Tl, wskazują, że eksploatacja przebadanych utworów potasonośnych cyklotemu PZ2 – przy przeciętnej zawartości tych pierwiastków w skale zwykle w granicach 0,5–6,0 mg/kg – jest całkowicie nieopłacalna.

Cyklotem PZ3

Badane wydzielenia litostratigraficzne cyklotemu PZ3, tworzące utwory potasonośne, to młodsza sól potasowa (K3) i sąsiadujące utwory przejściowe Na3 + K3, zawierające skupienia chlorkowych soli K-Mg. Spąg tej serii stanowi zwykle strop wydzielenia młodszej soli kamiennej (Na3), zaś strop – spąg utworów młodszej soli kamiennej górnej (Na3b – przypadek wysadu solnego Kłodawa) lub bezpośrednio spąg wydzielenia zuba brunatnego (Na3t).

Wysztalcenie. Pokład młodszej soli potasowej na obszarze perykliny Żar (ryc. 1) ma grubość 3–41 m (Czapowski, 1995) i budują go – podobnie jak na sąsiadującym obszarze monokliny przedsudeckiej (np. Podemski, 1972) – dwie warstwy soli kamiennej ze skupieniami polihalitu i sylwinu oraz anhydrytu, przedzielone warstwą soli kamiennej. Główne minerały to sylwin, polihalit, halit i anhydryt (Podemski, 1972).

Na serię potasonośną cyklotemu PZ3 w otworze wiertniczym Damasławek A z wysadu solnego Damasławek składają się powtarzające się dwukrotnie w profilu otworów utwory młodszej soli potasowej (K3), o miąższości rzeczywistej szacowanej na ok. 8,5–10,0 m (Czapowski i in., 2020b). Poniżej i powyżej młodszej soli potasowej wystę-

puje wydzielenie starszej soli kamiennej (Na₂) lub wydzielenie anhydrytu głównego (A3).

Omawiane utwory tworzy głównie szaro-czerwona średniokrystaliczna sól kamienna z sylwinem, bezteksturualna i smugowana skupieniami anhydrytu i substancji ilastej. Pojedyncze gniazda i smużki kizerytu są pokryte białym nalotem epsomit, w niewielkich ilościach pojawia się też kainit (Czapowski i in., 2020b).

W wysadzie solnym Góra osady potasonośne cyklotemu PZ3 to głównie powtarzające się wielokrotnie w profilach wykonanych otworów wiertniczych utwory przypisane wydzieleniu młodszej soli potasowej (K3). Budują je warstwy soli kamiennej i soli K-Mg o miąższości pozornej od kilku centymetrów do ponad 5 m. Opróbowane odcinki rdzenia z otworu wiertniczego G-41 reprezentują tzw. sól twardą kizerytowo-langbeinitową, zbudowaną z naprzemianległych warstewek szarej soli K-Mg i szaro-pomarańczowej soli kamiennej. Sól ta jest średniokrystaliczna, rzadziej drobnokrystaliczna, zawiera rozproszony anhydryt, halit, kizeryt, sylwin, langbeinit i bituminy (Czapowski i in., 2020b). Badania zawartości Br w tych utworach w otworze wiertniczym G-39 (Czapowski i in., 2009) wykazały jego udział od 234 do 649 mg/kg.

Warstwy przejściowe Na₃ + K3 w wysadzie solnym Kłodawa występują w ciągłości z utworami młodszej soli kamiennej dolnej (Na_{3a}) i mają miąższość ok. 14,7 m. Buduje je sól kamienna drobnokrystaliczna, szara, laminowana rytmicznie warstewkami karnalitowa kizerytowego, z kilkoma warstwami (grubości pozornej 0,3–5,3 m) karnalitowca kizerytowego, białego z różowymi smugami. Z kolei utwory młodszej soli potasowej (K3) mają miąższość 20–120 m (Misek, 1997) i tworzy je przemienienie sól kamienna średnio- i drobnokrystaliczna, warstwowana substancją ilastą i anhydrytem, z laminami i gniazdami karnalitu z kizerytem, oraz warstwy karnalitowca kizerytowego z gniazdami grubokrystalicznego i kryształowego halitu (Czapowski i in., 2020b). Zbudowana z karnalitowca seria solna o grubości 15–45 m, wyróżniana jako tzw. pokład przemysłowy, występuje w środkowej części wydzielenia (Misek, 1997).

Serię potasonośną cyklotemu PZ3 w otworze wiertniczym M-33 z wysadu solnego Mogilno budują powtarzające się czterokrotnie w profilu wydzielenia starszej soli kamiennej (Na₂) utwory młodszej soli potasowej (K3) o miąższości pozornej szacowanej na ponad 16 m (Czapowski i in., 2020b). Z kolei w profilu otworu M-35 odnotowano pięć powtórzeń tzw. warstw przejściowych Na₃ + K3 kilkumetrowej grubości oraz jedno prze-warstwienie młodszej soli potasowej (K3) o miąższości ok. 3 m (Wachowiak, 2016).

Przebadane odcinki rdzenia reprezentują typ tzw. soli twardej kizerytowej, złożonej z soli kamiennej jasno- do ciemnopomarańczowej i brązowej, średniokrystalicznej, z drobnymi skupieniami i większymi fragmentami anhydrytu oraz substancją ilastą. Tekstura soli jest uporządkowana, warstwowa, tworzą ją naprzemianległe biało-szare warstewki kizerytowe, ciemnoszare halitowe i szaro-pomarańczowe halitowo-sylwinowe (Czapowski i in., 2020b).

Opróbowanie. Wyniki oznaczeń zawartości pierwiastków śladowych, wykorzystane do analizy statystycznej, odnoszą się do próbek soli z utworów potasonośnych cyklotemu PZ3 opisanych wysadów solnych: Kłodawa,

Damasławek Góra i Mogilno. Uwzględniono tu wyłącznie próbki z podaną lokalizacją (tab. 2).

Z wysadu Kłodawa wykorzystano dane uzyskane dla:
– 6 próbek (Wachowiak, 1998),
– 187 próbek z wspomnianych wcześniej 2 profili w wyrobiskach Kopalni Soli KŁODAWA S.A. (Tomassi-Morawiec i in., 2008; Czapowski i in., 2020b): profil Z3/1 (109 próbek) i profil Z3/2 (78 próbek).

Utwory z wysadu Damasławek reprezentują 4 próbki rdzenia z otworu wiertniczego Damasławek A, w przypadku wysadu Góra pozyskano 4 próbki rdzenia z otworu G-41. Serię potasonośną cyklotemu PZ3 w wysadzie Mogilno opisują 4 próbki rdzenia z otworu wiertniczego M-33 (Czapowski i in., 2020b) i 2 próbki rdzenia z otworu M-35 (Wachowiak, 2016).

Charakterystyka geochemiczna. W latach 50. ub.w. podczas dokumentowania złoża soli w wysadzie solnym Kłodawa oznaczono zawartość B i Br w solach K-Mg (bez zdefiniowania ich wieku) przewierconych 9 otworami z powierzchni (Werner, 1954). Udział B wahał się od 0,01 do 0,092% zaś Br sięgał 0,2%.

W badaniach surowcowych serii potasonośnej cyklotemu PZ3 w wysadzie solnym Kłodawa z lat 60. ub.w. (Werner, 1962) określono zawartość Br na 160–1050 mg/kg. W późniejszych badaniach zespołu niemieckiego w latach 2005–2007 (por. Tomassi-Morawiec i in., 2008, 2009) omawianej serii ustalono udział Br na 273–376 mg/kg. Mazurek i in. (2016) w *Dotatku nr 2 do dokumentacji geologicznej...* złoża soli Kłodawa podali zawartości Br, B, Li, Rb i Sr w tych utworach. Stwierdzono podwyższone zawartości boru (75,6 mg/kg), bromu (1232 mg/kg), litu (5,6 mg/kg), rubidu (8,1 mg/kg) i strontu (16,1 mg/kg), zaś w jednej próbce – wysoką zawartość boru (438 mg/kg). Wspomniane wcześniej opracowania z lat 90. (Garlicki i in., 1991; Garlicki, Szybist, 1991) wykazały w przypadku utworów młodszej soli potasowej (K3) w wysadzie Kłodawa zawartość Rb w przedziale 0,9–5915 mg/kg i Br 110–4500 mg/kg. W wysadzie solnym Łanięta osady te charakteryzuje znacznie niższy udział Rb (17–33,7 mg/kg) i Br (181–210 mg/kg). Udział innych pierwiastków w tych utworach przedstawia się następująco: J, Li i V – 0,1–1,2 mg/kg, Mn, Cr i Cu – 2,5–7,2 mg/kg, B, Sr, Cs, Co i Ni – 25–60 mg/kg oraz Fe >100 mg/kg.

Utwory młodszej soli potasowej (K3) w wysadzie solnym Góra zawierają 234–649 mg/kg Br (Czapowski i in., 2009).

Oznaczenia zawartości Br w utworach młodszej soli potasowej (K3) w otworze Mogilno M-24 z wysadu Mogilno (Schramm, Bornemann, 2006) wykazały jego udział od 146 do 308 mg/kg (średnia 226 mg/kg). Z kolei te same utwory w otworze M-29 zawierają 82,6–148,4 mg/kg Br (Wachowiak, 2015).

Analizie statystycznej poddano wyniki oznaczeń z 207 próbek soli o udokumentowanej lokalizacji z wysadów solnych Kłodawa, Damasławek, Góra i Mogilno (tab. 16). Zawartość w badanych utworach takich pierwiastków jak: Be, J, Se, Sn i Tl jest niższa od ich granicy oznaczalności (<0,01 do <50 mg/kg; tab. 16). Bardzo niski i niski średni udział (śr. arytm. i mediana: 0,09–0,47 mg/kg) cechuje następujące pierwiastki: Ag, Cd, Ce, Co, Cs, Ga, La, Mo, Pb, Sb i U. Większą zawartość (1–5 mg/kg) wykazuje osiem pierwiastków: As, Ba, Cr, Cu, Li, Ni, V i Zn, kolejne trzy: Mn, Rb i Ti, występują w większej ilości (3–25 mg/kg).

Tab. 16. Parametry statystyczne zawartości pierwiastków śladowych w utworach przejściowych Na₃ + K₃ i młodszej soli potasowej (K₃) cyklotemu PZ3 z wysadów solnych Kłodawa, Damasławek, Góra i Mogilno
Table 16. Statistic parameters of trace elements content in Transitional Beds Na₃ + K₃ and Younger Potash (K₃) deposits of PZ3 cyclothem from Kłodawa, Damasławek, Góra and Mogilno salt domes

Zawartość pierwiastków śladowych Trace elements content		Ag	As	Ba	Be	Br	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Fe	Ga	I	La	Li	Mn	Mo	Ni	Pb	Rb	Sb	Se	Sn	Sr	Ti	Tl	U	V	Zn	
1	2	195	195	195	195	187	201	195	200	195	195	195	200	195	190	195	195	200	195	200	195	195	195	195	195	27	28	29	30	31	32	
	n	<0,1	<1	<1	<0,3	<50	<0,05	<0,05	<0,05	<1	<0,1	<1	6,06	<0,1	<50,0	<0,05	<0,5	<1	<0,05	<0,5	<0,1	<0,5	<0,05	<2	<0,5	1,00	<1	<0,1	<0,05	<1	<1	
	min. min.	0,10	10	28,69	<0,3	1850	0,60	2,23	2,50	3,77	1,40	6,50	8455,00	0,60	<50,0	1,11	16,80	180	5,27	10,80	1,50	98,60	0,42	<2	<0,5	972,50	531	<0,1	0,19	5	7	
	maks. max.	0,10	3,91	4,71	<0,3	310,34	0,23	0,38	0,28	1,76	0,45	3,98	230,55	0,26	<50,0	0,25	3,13	13,57	0,15	1,50	0,20	10,93	0,13	<2	<0,5	102,03	24,66	<0,1	0,10	2,02	2,12	
	śr. arytm. arithm. statist. mean	0,10	3,12	2,94	<0,3	196,17	0,16	0,20	0,15	1,65	0,31	3,74	52,15	0,22	<50,0	0,16	2,66	5,88	0,10	1,14	0,18	4,60	0,11	<2	<0,5	40,34	10,66	<0,1	0,09	1,81	1,82	
	śr. geom. geometr. parametr. mean	0,10	3,00	2,20	<0,3	151,00	0,12	0,16	0,10	1,59	0,25	3,88	31,40	0,20	<50,0	0,14	2,90	3,64	0,09	1,00	0,20	4,20	0,11	<2	<0,5	40,43	7,80	<0,1	0,09	1,62	1,58	
	mediana median	0,00	2,61	5,63		367,89	0,20	0,46	0,50	0,65	0,39	1,38	706,54	0,15		0,26	1,97	22,52	0,49	1,49	0,24	16,13	0,07		159,74	55,43		0,04	1,08	1,38		
	odchyl. standard. standard deviat.																															

mg/kg

n – liczba analizowanych próbek / number of analysed samples.

Najwięcej badane utwory zawierają Br (151–310 mg/kg), Fe (31–231 mg/kg) i Sr (40–102 mg/kg). Podobnie jak w przypadku młodszych utworów potasonośnych cyklotemu PZ2, te dwa ostatnie pierwiastki są związane głównie z nierozpuszczalnym residuum (1,58–2,12%), złożonym z anhydrytu, chlorytów, substancji ilastej, hematytu i pirytu. Niewielka zmienność zawartości (standardowe odchylenie 0–4 mg/kg) charakteryzuje: Ag, As, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Cs, Ga, La, Li, Mo, Ni, Pb, Sb, U, V i Zn, wyższą (5–23 mg/kg) wykazują Ba, Mn i Rb, nieco wyższą Sr (159,74 mg/kg), zaś najwyższą Br (367 mg/kg) i Fe (706,54 mg/kg).

Ocena złożowa. Podsumowując wyniki badań zawartości wybranych pierwiastków śladowych w utworach potasonośnych cyklotemu PZ3 w czterech wysadach solnych (Kłodawa, Góra, Mogilno i Damasławek), należy zaznaczyć, że dominował tu obfity analityczny materiał z wysadu Kłodawa (193 próbki), zaś rezultaty badań dla pozostałych trzech wysadów odnoszą się do zaledwie 14 próbek (6 próbek z Mogilna i po 4 próbki z Damasławka i Góry; tab. 2).

Udziału Be, J, Se, Sn i Tl nie sposób określić, bo jest on niższy niż granica oznaczalności użytych metod analitycznych (<0,01 do <50 mg/kg). Zawartość Ag, Cd, Ce, Co, Cs, Ga, La, Mo, Pb, Sb i U nie przekracza 0,5 mg/kg, udział As, Ba, Cr, Cu, Li, Ni, V i Zn mieści się w granicach 1–5 mg/kg. Nieco więcej badane utwory zawierają Mn, Rb i Ti (3–25 mg/kg), zaś najwięcej Br, Fe i Sr – do 310 mg/kg w przypadku Br. Zwiększony udział Rb, Ti, Fe i Zn można wiązać z obecnością rozproszoną substancji ilastej, zaś Sr – z domieszką anhydrytu. Wysoka zawartość Br jest naturalna w solach K-Mg.

Przedstawione wielkości parametrów wskazują, że przemysłowe pozyskiwanie z przebadanych utworów potasonośnych cyklotemu PZ3 szeregu pożądanych pierwiastków, jak np.: As, B, Ce, Co, Cs, Ga, J, La, Li czy Tl, przy ich przeciętnej zawartości w skale zwykle w granicach 0,5–5,0 mg/kg, jest nieopłacalne. Pozyskanie do 5 g któregoś z wymienionych pierwiastków wymaga przetworzenia minimum 1 tony tych utworów.

Sole K-Mg w utworach cyklotemów PZ2 i PZ3 na obszarze przedsudeckim

Na obszarze przedsudeckim prowadzono w latach 60.–70. ubiegłego wieku prace wiertnicze w celu rozpoznania złożowych wystąpień soli K-Mg (np. Podemski, 1966, 1972, 1973, 1974a, b, 1975; Dawidowski,

1976; Werner, Dawidowski, 1976). Opróbowaniu poddano wówczas utwory starszej (K2) i młodszej (K3) soli potasowej, dla których oprócz oznaczeń zawartości składników głównych określono wówczas jedynie udział bromu w celu obliczenia tzw. wskaźnika bromo-chlorowego (Br/Cl). Jego wartość dla utworów starszej soli potasowej wyniosła 0,22–0,46, dla młodszej soli potasowej – 0,19–1,2 (Czapowski i in., 2012).

Ocena złożowa utworów potasonośnych cechszynu

Powyższa analiza dostępnych danych geochemicznych o zawartości szeregu pierwiastków śladowych w utworach potasonośnych cechszynu w Polsce, obejmująca utwory chlorkowe cyklotemów PZ2 i PZ3 oraz siarczanowe (polihality) cyklotemu PZ1, wykazała, że w przypadku chlorkowych soli K-Mg nie określono udziału Ag, Be, Se i Sn (jest on niższy niż ich granica oznaczalności), zawartość As, Ba, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, J, La, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Tl, U i V nie przekracza 6 mg/kg. Udział Rb, Ti i Zn sięga 25 mg/kg, więcej jest w tych solach Br, Fe i Sr – do 310 mg/kg w przypadku Br. Zwiększony udział Rb, Ti, Fe i Zn należy wiązać z obecnością rozproszonej substancji ilastej, zaś Sr – z domieszką anhydrytu. Wysoka zawartość Br jest naturalna w solach K-Mg. Przedstawione średnie zawartości dowodzą, że omówione chlorkowe utwory potasonośne nie są skałami przydatnymi do przemysłowego pozyskiwania takich pożądanych pierwiastków śladowych, jak np.: As, Be, Co, Cs, Ga, J, La, czy Tl.

W przypadku siarczanowych soli K-Mg (polihalitów) cyklotemu PZ1 niewielka obecnie ilość wykonanych analiz nie pozwala na wiarygodną ocenę ich wartości złożowej. Najwięcej w tych utworach jest Sr – średnio 723–1075 mg/kg, gdyż sole te budują siarczany (polihalit, anhydryt i gips).

PODSUMOWANIE

Przebadanie 1418 próbek, pobranych z dostępnych opróbowaniu utworów solnych: soli kamiennych i skał zubrowych oraz osadów potasonośnych (soli chlorkowych i siarczanów) poszczególnych cyklotemów cechszynu w Polsce, umożliwiło przedstawienie aktualnej charakterystyki zawartości pierwiastków śladowych w tych skałach. Oznaczono zawartość następujących pierwiastków: Ag, As, Ba, Be, Br, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, J, La, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V i Zn. Zacytowano także publikowane i archiwalne wyniki oznaczeń zawartości niektórych pierwiastków, np. Ba, Br i Sr, wykonane w ramach analiz surowcowych i specjalistycznych. Przedstawione zestawienie pozwala wysnuć wnioski o przydatności utworów solnych cechszynu w Polsce dla przemysłowego pozyskiwania szeregu ważnych dla gospodarki pierwiastków śladowych:

1) w przypadku soli kamiennych cyklotemów od PZ1 do PZ4 średni niski udział (zwykle do 8 mg/kg) większości pierwiastków śladowych wyklucza te utwory – oprócz słabo udokumentowanej starszej soli kamiennej kryjącej (Na2r) – z grupy skał złożowych, przydatnych do przemysłowego pozyskiwania takich poszukiwanych pierwiastków jak np.: As, B, Ba, Ga, Li, Se czy Tl. Odnotowana niekiedy wysoka zawartość Sr (do >151 mg/kg) czy Fe (>128,0 mg/kg) jest

związana z obecnością domieszek (anhydryt, pigment hematytowy);

2) w utworach zubrowych cyklotemów PZ3 i PZ4 średni udział większości (16) oznaczanych pierwiastków jest <7,0 mg/kg, zawartość 7 pierwiastków (Ba, Ce, Cr, Ni, Rb, V i Zn) może sięgać 20,0 mg/kg, najwięcej te skały zawierają: Br, Li, Mn, Sr i Ti (średnio od >20 do >81 mg/kg). Udział Fe sięga 7011 mg/kg, lecz zarejestrowana podwyższona zawartość wymienionych pierwiastków wiąże się z domieszkami w skale (anhydryt, substancja ilasta, pigment hematytowy). Jednak ogólnie niska średnia zawartość (do 20 mg/kg) takich poszukiwanych pierwiastków jak wymienione: As, B, Ba, Ce, Ga, La, Li, Se czy Tl, wskazuje, że utwory zubrowe nie stanowią korzystnych skał złożowych dla przemysłowego ich pozyskiwania;

3) w chlorkowych utworach potasonośnych cyklotemów PZ2 i PZ3 udział Ag, Be, Se i Sn jest niższy niż ich granica oznaczalności, zaś średnia zawartość kolejnych 20 pierwiastków (As, Ba, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, J, La, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Tl, U i V) nie przekracza 6 mg/kg. Nieco więcej te skały zawierają Rb, Ti i Zn (do 25 mg/kg) oraz Br, Fe i Sr (do 310 mg/kg). Zwiększony udział Rb, Ti, Fe i Zn wiąże się z obecnością rozproszonej substancji ilastej, Sr – z domieszką anhydrytu, zaś wysoki udział bromu jest typowy dla soli K-Mg. Tym samym omówione chlorkowe utwory potasonośne nie są skałami przydatnymi do przemysłowego pozyskiwania pożądanych pierwiastków śladowych.

W przypadku siarczanowych soli K-Mg (polihalitów) cyklotemu PZ1 zbyt mała ilość wykonanych analiz nie pozwala na wiarygodną ocenę ich wartości złożowej. Najwięcej utwory te zawierają Sr – średnio 723–1075 mg/kg, gdyż w składzie soli są siarczany (polihalit i anhydryt).

Reasumując, żadne z przebadanych utworów solnych cechszynu w Polsce nie stanowią – ze względu na zbyt niski średni udział lub czasem wyższy, ale związany z niekorzystnymi domieszkami w solach – skał złożowych, przydatnych do przemysłowej eksploatacji w celu pozyskiwania szeregu ważnych dla nowoczesnej gospodarki pierwiastków śladowych, jak np.: bar, bor, cez, gal, lit, rubid czy stront.

Dla porównania – solanki występujące pod powierzchnią pokrywają solną na obszarze gigantycznego jeziora solnego Salaru de Uyuni w Boliwii (powierzchnia ok. 5,5 tys. km², zasoby soli szacowane na ok. 10 mld t – Urbańczyk, 2013) zawierają do 0,3% (3000 ppm) litu (https://en.wikipedia.org/wiki/Salar_de_Uyuni). Zasoby tego pierwiastka w tym i sąsiadującym mniejszym Salarze de Coipasa są oceniane na 5,4 mln t, co stanowi blisko połowę zasobów światowych (Urbańczyk, 2013). Solanki o ponad połowę mniejszego (2,4 tys. km²) Salaru de Atacama w Chile zawierają do 0,27% (2700 ppm) litu i w 2017 r. były uznawane za 27% światowych zasobów tego metalu (https://en.wikipedia.org/wiki/Salar_de_Atacama). Solanki jezior solnych na obszarze Puna Argentyna na terenie Altiplano w Argentynie zawierają znaczne ilości litu (0,08–8,9 g/l) i boru (0,12–10,8 g/l; Gozalvez, 2018). Z kolei solanki występujące w solnym jeziorze Quarham w basenie Quaidam (zachodnie Chiny) zawierają 51,6–138,4 mg/l boru (Du i in., 2019). Jednak bor pozyskuje się głównie

z naturalnych ewaporatowych złóż boranów, np. eksploatując odkrywkowo złoża Kirka (zachodnia Anatolia, Turcja), jedno z największych na świecie, w którym seria boranowa ma grubość do 145 m, zaś zawartość tlenu boru wynosi 20–25% (Poborska-Młynarska, Tomassi-Morawiec, 2012). Największe światowe złożo boranów (udział asocjacji kolemanit + uleksyt stanowi 30% skały) to zlokalizowane w tym regionie Bigadic, z zawartością tlenu boru wynoszącą 29% (Warren, 2006). Osady solne w południowej części Wielkiego Jeziora Solnego w stanie Utah (USA) charakteryzuje większa zawartość miedzi (153–170 ppm), manganu (175 ppm), cynku (88–97 ppm) i arsenu (89–101 ppm; Gwynn, 1980). Solanki w północnej części Jeziora zawierają 40 mg/l boru i 50 mg/l litu (Warren, 2006). Skoncentrowane w sztucznych panwiach solanki Morza Martwego są źródłem pozyskiwania bromu (zawierają 11–12% Br) w ilości blisko 200 tys. t/rok (Warren, 2006). Powyższy, z konieczności pobieżny, przegląd ewaporatów kopalnych i współczesnych dotyczy utworów uformowanych w zbiornikach jeziornych, do których – dzięki wietrzeniu otaczających masywów skał magmowych i działalności hydroterm (np. Risacher, Alonso, 1996; Risacher i in., 2003; Gozalvez, 2018) – dostarczane i koncentrowane były poszukiwane pierwiastki śladowe. W zbiornikach morskich potencjalna akumulacja tych pierwiastków jest niższa, czego dowodem mogą być przedstawione powyżej wyniki analiz soli powstałych w epikontynentalnym morzu cechsztynu na terenie Polski.

Większość – poza bromem – spośród wymienionych pierwiastków takich jak: Ag, As, Ba, Be, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, J, La, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, Tl, U, V i Zn, można pozyskać ze złóż siarczków i tlenków metali, siarczanów i utworów ilastych, gdzie ich udział sięga kilku procent (np. Gruszczyk, 1984), w odróżnieniu od przebadanych skał solnych cechsztynu, gdzie ich zawartość zmienia się od tysięcznych do setnych części procenta. Przykładem są utwory ilaste formacji z Machowa (środkowy miocen, zapadlisko przedkarpacie) w których średni udział np. As to 12–13,4 mg/kg, Ba – 327–626 mg/kg, Ga – 14–18,9 mg/kg, Rb – 113–135 mg/kg, Sr – 300–667 mg/kg i V – 12–136 mg/kg (Gaśiewicz i in., 2004).

Źródłem niektórych pierwiastków, np. jodu i litu, mogą być wysokozmineralizowane wody podziemne i kopalniane, zaś ceru i lantanu – także wody termalne (Sokołowski, 2020).

Eksploatacja utworów soli kamiennych oraz utworów potasonośnych i zubrowych cechsztynu w celu pozyskania rzadkich pierwiastków w świetle przedstawionych danych jest ekonomicznie nieopłacalna, np. pozyskanie ok. 2 g litu wymaga przetworzenia co najmniej jednej tony chlorkowych soli K-Mg.

Przetawione wyniki badań geochemicznych i wnioskujące z nich wnioski są efektem studiów literaturowych i realizacji trzech projektów badawczych: 1) opracowania pt. *Ocena zawartości niektórych pierwiastków śladowych w solach K-Mg jako części zadania zat. Ocena występowania REE i niektórych pierwiastków śladowych w Polsce* (projekt pt. *Wsparcie działań Głównego Geologa Kraju w zakresie prowadzenia Polityki Surowcowej Państwa*, lata 2018–2020) oraz 2) grantu zat. *Geneza zubrów cechsztynu (górnym perm) z obszaru Polski* (projekt KBN nr 9T12B 00219, lata 1999–2002) i c) grantu zat. *Wzorcowe profile bromowe jako obiektywne narzędzie dla ustalenia wieku i podziału wewnętrznego ogniw solnych cechsztynu z obszaru Polski* (projekt KBN nr 4T12B 002 29, lata 2006–2008). Udo-

stępnie wyniki tych badań, finansowanych z budżetu państwa (granty Komitetu Badań Naukowych, projekty zlecane przez Ministerstwo Środowiska) jest obowiązkiem państwowej służby geologicznej, realizowanym przez Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy. Autorzy są wdzięczni recenzentom: dr. hab. Maciejowi Bąbłowi (UW) i dr. hab. inż. Tomaszowi Tobole (AGH) za wnikliwą analizę pracy, cenne uwagi i sugestie.

LITERATURA

- BAKOWSKI J., PAWELA K. 1985 – Zjawisko zagrożenia wodnego nr 93/525 w komorze solnej cylindrycznej nr 14, w polu nr 2, na poziomie 525 m. Arch. Kopalni Soli Kłodawa, sierpień 1985.
- BRZÓSKA G., DUDAŁA J., GILEWICZ-WOLTER J., JANECZEK J., KASPRZYK W., LANKOF L., ŁUKASZEWSKI P., OCHOŃSKI A., PAWLIKOWSKI M., PINIŃSKA J., PRZEWŁOCKI K., ŚLIZOWSKI J., ŚLIZOWSKI K. 2005 – Badania laboratoryjne zubrów (ilowców solnych) dla oceny możliwości składowania odpadów promieniotwórczych w polskich wysadach solnych. Wydaw. IGSMiE PAN, Kraków: 1–107.
- BURLIGA S. 1995 – Desiccation polygons within the salt deposits of the Kłodawa Salt Mine. Abstracts of XIII Intern. Congress on Carboniferous Permian, Kraków, Poland. Wyd. Państw. Inst. Geol., Warszawa: 18.
- BURLIGA S. 1997 – Ewolucja wysadu solnego Kłodawy. Mat. konf. pt. Tektonika solna regionu kujawskiego, Uniejów 23–25.10.1997. Wydaw. WIND, Wrocław: 1–14.
- BURLIGA S., CZAPOWSKI G., MISIEK G., POBORSKA-MŁYNARSKA K., GARLICKI A. 2004 – Możliwości utrzymania produkcji w Kopalni Soli „Kłodawa” oraz koncepcji jej likwidacji w świetle obecnego rozpoznania budowy geologicznej, zagrożeń naturalnych i geochemicznych skutków wieloletniej eksploatacji. Etap I. Aktualizacja budowy geologicznej wysadu solnego w granicach obszaru górniczego Kopalni Soli „Kłodawa” z wnioskami dla dalszego jej funkcjonowania. Fundacja „Nauka i Tradycje Górnicze”, AGH, Kraków: 1–150.
- BURLIGA S., KOLONKO P., MISIEK G., CZAPOWSKI G. 1995 – Kłodawa Salt Mine. Upper Permian (Zechstein) profile from basin center, salt tectonics, mineral transformations, salt mining problems. XIII International Congress on Carboniferous-Permian Guide to Excursion A3. Wydaw. Państw. Inst. Geol., Warszawa: 45–54.
- CHANDIJ M. 1976 – Geochemiczna regionalizacja jakościowa złóż soli w kopalniach kujawskich. Pr. Geol. PAN Oddz. w Krakowie, 91: 1–80.
- CHARYSZ W. 1973 – Cechsztyńskie piętro soli młodszych (Z3) w regionie kujawskim. Pr. Geol. PAN Oddz. w Krakowie, 75: 1–68.
- CZAPOWSKI G. 1987 – Sedimentary facies in the Oldest Rock Salt (Na1) of the Łeba elevation (northern Poland). Lecture Notes of Earth Sciences, 10: 207–224. Springer-Verlag.
- CZAPOWSKI G. 1995 – Upper Permian (Zechstein) salt deposits on the Żary Pericline – characteristics, origin and economic value. Pr. Państw. Inst. Geol., 150: 35–60.
- CZAPOWSKI G. 1998 – Geneza najstarszej soli kamiennej cechsztynu w rejonie Zatoki Puckiej (studium sedimentologiczne). Narod. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol. nr 696/99, Warszawa: 1–114.
- CZAPOWSKI G. 2019 – Rola Państwowego Instytutu Geologicznego w badaniach genezy i określeniu wielkości polskich zasobów solnych po II wojnie światowej. Pr. Geol., 67 (4): 441–451.
- CZAPOWSKI G., BUKOWSKI K., MAZUREK S. 2020a – Sól kamienna i sole potasowo-magnezowe. [W:] Szamałek K., Szuflicki M., Mizeriski W. (red.), Bilans perspektywicznych zasobów kopalni Polski. Wydaw. Państw. Inst. Geol., Warszawa: 218–232.
- CZAPOWSKI G., DĘBSKI J., KASPRZYK A., KIEŻEL W., LANGIER-KUŹNIAROWA A., PERYT T.M. 1992 – Monografia anhydrytu i soli kamiennej na monoklinie przedsudeckiej (rejon LGOM). Narod. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol. nr 20/93, Warszawa: 1–162.
- CZAPOWSKI G., LANGIER-KUŹNIAROWA A., TOMASSI-MORAWIEC H., STARNAWSKA E., IWASIŃSKA-BUDZYK I., NARKIEWICZ W., SKOWROŃSKI L., DOBROSZYCKA T., CEBULAK S., BUKOWSKI K., TOBOŁA T., KOWALEWICZ W.M., GALAMAY A.R. 2002 – Geneza zubrów późnopermskich i miocenich w Polsce – badania porównawcze. Narod. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol. nr 467/2004, Warszawa: 1–103.
- CZAPOWSKI G., MISIEK G., POBORSKA-MŁYNARSKA K., TOMASSI-MORAWIEC H. 2005 – Różowa sól kamienna do produkcji galanteryjnych wyrobów solnych – geologiczne warunki występowania, własności i metody pozyskania w kopalni soli „KŁODAWA”. Zesz. Nauk. AGH, Geologia, 31 (2): 167–188.
- CZAPOWSKI G., PERYT T.M., ANTONOWICZ L. 1994 – Facies and paleogeography of the Zechstein (Upper Permian) Oldest Halite (Na1) in Poland. Bull. Pol. Acad. Sci. Earth Sciences, 41 (4): 217–227.

- CZAPOWSKI G., PERYT T. M., TOMASSI-MORAWIEC H., HANDKE B., WACHOWIAK J. 2020b – Ocena zawartości niektórych pierwiastków śladowych w solach K-Mg. Raport końcowy realizacji podzadania w ramach zadania pt. „Wsparcie działań Głównego Geologa Kraju w zakresie prowadzenia Polityki Surowcowej Państwa”. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- CZAPOWSKI G., TOMASSI-MORAWIEC H. 1985 – Sedymentacja i geochemia najstarszej soli kamiennej w rejonie Zatoki Puckiej. *Prz. Geol.*, 33 (12): 663–670.
- CZAPOWSKI G., TOMASSI-MORAWIEC H. 2018 – Wykształcenie i geochemia bromu utworów solnych pogranicza cyklotemów PZ1 i PZ2 cechsztynu w kłodawskim wysadzie solnym (środkowa Polska). *Prz. Geol.*, 66 (5): 303–308.
- CZAPOWSKI G., TOMASSI-MORAWIEC H., CHEŁMIŃSKI J., TOMASZCZYK M. 2008 – Stopień rozpoznania i perspektywy zagospodarowania cechsztyńskich złóż soli w rejonie Zatoki Gdańskiej. *Górn. Odkrywk.*, 49/2 (2–3): 47–55.
- CZAPOWSKI G., TOMASSI-MORAWIEC H., TADYCH J., GRZYBOWSKI Ł., SZTYRAK T. 2009 – Geochemia bromu i wykształcenie utworów solnych cechsztynu w wybranych otworach wiertniczych w wysadzie solnym Góra k. Inowrocławia. *Geologia (Przegląd Solny 2009)*, 35 (3): 287–305. Wyd. AGH, Kraków.
- CZAPOWSKI G., TOMASSI-MORAWIEC H., TOBOŁA T., TADYCH T. 2012 – Geology, geochemistry and petrological characteristics of potash salt units from PZ2 and PZ3 Zechstein (Late Permian) cycles in Poland. *Geol., Geophys., Environ.*, 38 (2): 153–188. Wyd. AGH, Kraków.
- DAWIDOWSKI S. 1976 – Obecne rozpoznanie koncentracji soli potasowych młodszych (K3) w okolicy Nowej Soli i perspektywy ich gospodarczego zastosowania. *Prz. Geol.*, 24 (9): 545–546.
- DĘBSKI J., CZAPOWSKI G., TARKA R. 1989 – Dodatek nr 2 do dokumentacji geologicznej złoża soli kamiennej (perm) w kopalni Kłodawa, kat. C2+C1, woj. bydgoskie. *Narod. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol. nr 1155/91*, Warszawa: 1–80.
- DU Y., FAN Q., GAO D., WEI H., SHAN F., LI B., ZHANG X., YUAN Q., QIN Z., REN Q., TENG X. 2019 – Evaluation of boron isotopes in halite as an indicator of the salinity of Qarham paleolake water in the eastern Qaidam Basin, western China. *Geosci. Front.*, 10 (1): 253–262.
- GARLICKI A., 1987 – On some Root Structures of Zechstein Salt Deposits in Poland. Abstracts/Posters of International Symp. Zechstein 1987, Kassel-Hannover 28th April – 9th May: 33.
- GARLICKI A. 1993 – On Some Trace Elements of Zechstein Younger Salts in Poland. 7th Symp. on Salt, Tokyo, 1: 165–170. Elsevier, Amsterdam.
- GARLICKI A., KIJEWSKI P., SZYBIST A. 1996 – Sól kamienna na obszarze przedsudeckim. *MONOGRAFIA KGHM Polska Miedź SA, Lubin*: 339–345.
- GARLICKI A., SZYBIST A. 1991 – Pierwiastki śladowe w solach kopalni kłodawskiej. *Pr. Spec. Pol. Tow. Min.*, 1: 71–76. Wyd. AGH, Kraków.
- GARLICKI A., SZYBIST A., KASPRZYK A. 1991 – Badania pierwiastków śladowych w złożach soli i surowców chemicznych. *Prz. Geol.*, 39 (11/12): 520–527.
- GRUSZCZK H. 1984 – Nauka o złożach. Wyd. Geol., Warszawa.
- GAŚIEWICZ A., CZAPOWSKI G., PARUCH-KULCZYCKA J. 2004 – Granica baden-sarmat w zapisie geochemicznym osadów w północnej części zapadliska przedkarpackiego – implikacje stratygraficzne. *Prz. Geol.*, 52 (5): 413–420.
- GOZALVEZ M. 2018 – Li-rich salt lakes and borates in the Argentine Puna. 15th Quadrennial International Association on the Genesis of Ore Deposits Symposium. Field Trip 3. Salta, Argentina, 01 to 03 September 2018.
- GWYNN J.W. (ed.) 1980 – Great Salt Lake: a Scientific, Historical and Economic Overview. *Utah Dep. Natur. Res. Bull.*, 116: 1–400. Salt Lake.
- HANCZKE T. 1969 – Mineralogia i petrografia soli cechsztyńskich w kopalni Kłodawa. *Pr. Muz. Ziemi*, 16: 3–52.
- KIJEWSKI P. 1988 – Sole cechsztyńskie na północ od Wrocławia. *Konf. nauk. nt. Wybrane zagadnienia złóż Polski Zachodniej*. Wrocław: 60–75.
- KIJEWSKI P., SALSKI W. 1978 – Cechsztyńska sól kamienna cyklotemu Z1 w południowo-zachodniej części monokliny przedsudeckiej. *Geol. Sudet.*, 13 (1): 97–134.
- KORNOWSKA I. 1980 – Dokumentacja geologiczna złoża soli kamiennej „Łeba” woj. śląskie, kat. rozpoznania C2. *Narod. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol. nr 13333*, Warszawa.
- KSIEŻOPOLSKA K., WRZOSEK J., BUKOWSKI K. 2015 – Litologia i zawartość bromu w najstarszej soli kamiennej w otworze BG-3-3 na obszarze Kazimierzów 1, O/ZG Polkowice-Sierszowice. *Prz. Solny*, 12: 66–71.
- KWAŚNY L., ZIELIŃSKA A., NIŻNIK E., 2013 – Dokumentacja geologiczna złoża soli kamiennej „Bądzów” w kat B+C1. *Narod. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol. nr 1001/2014*, Warszawa.
- LANGIER KUŹNIAROWA A. 1987 – Clay minerals of the Zechstein Oldest Rock salt of northern Poland. 10th Conf. on Clay Mineral. and Petrology: 145–150. Ostrava.
- MAZUREK S., BURLIGA S., WIŚNIEWSKI A., STASZCZAK W., MISIEK Ł., KURDEK D., BARTŁOMIEJCZAK G. 2016 – Dodatek nr 2 do Dokumentacji geologicznej złoża soli kamiennej „Kłodawa 1”. *Narod. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol. nr 3420/2017*, Warszawa.
- MAZUREK S., ROSZKOWSKA-REMIN J., SZAMAŁEK K., TYMIŃSKI M., MALON A. 2021 – Surowce mioneralne deficytowe dla polskiej gospodarki – propozycja nowego podejścia do surowców strategicznych i krytycznych. *Prz. Geol.*, 69 (5): 273–286.
- MISIEK G. 1997 – Stratygrafia i wykształcenie utworów cechsztynu w wysadzie solnym Kłodawy. *Mat. konf. pt. „Tektonika solna regionu kujawskiego”*, Uniejów 23–25.10.1997: 20–23. Wyd. WIND, Wrocław.
- PASIECZNA A. 1987 – Badania mineralogiczno geochemiczne cechsztyńskich utworów siarczanowych z rejonu Zatoki Puckiej. *Arch. Mineral.*, 43 (1): 19–40.
- PERYT T.M. 1991 – Lower and Upper Werra Anhydrite in Leba Elevation area (northern Poland). *Lithofacies and paleogeography. Zb. Geol. Paläont.*, 1 (4): 1189–1200.
- PERYT T.M. 1994 – The anatomy of a sulphate platform and adjacent basin system in the Leba sub-basin of the Lower Werra Anhydrite (Zechstein, Upper Permian), northern Poland. *Sedimentology*, 41 (1): 83–113.
- PERYT T. M., CZAPOWSKI G., DĘBSKI J., GAŚIEWICZ A., HERBICH E., PIZON A. 1984 – Poszukiwania złóż soli cechsztyńskich polihalitu na wyniesieniu Łeby. Część I. Analiza geologicznych warunków występowania i genezy polihalitu i soli cechsztyńskich na wyniesieniu Łeby. *Państw. Inst. Geol.*, Warszawa: 1–100.
- PERYT T.M., CZAPOWSKI G., GAŚIEWICZ A. 1992 – Facje i paleogeografia cechsztynu zachodniej części syneklizy perybałtyckiej. *Prz. Geol.*, 40 (4): 223–233.
- PERYT T.M., PIERRE C., GRYNIV S.P. 1998 – Origin of polyhalite deposits in the Zechstein (Upper Permian) Zdrada platform (northern Poland). *Sedimentology*, 45 (3): 565–578.
- PERYT T.M., TOMASSI-MORAWIEC H., CZAPOWSKI G., HRYNIV S.P., PUEYO J.J., EASTOE C.J., VOVNYUK S. 2005 – Polyhalite occurrence in the Werra (Zechstein, Upper Permian) Peribaltic Basin of Poland and Russia: evaporite facies constraints. *Carbon. Evaporit.*, 20: 182–194.
- PN-ISO 9297:1994 – Jakość wody – Oznaczanie chlorków – Metoda miareczkowania azotanem srebra w obecności chromianu jako wskaźnika (Metoda Mohra).
- PN-EN ISO 17294-1:2007 – Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 1: Wytyczne ogólne.
- PN-EN ISO 17294-2:2016-11 – Jakość wody – Zastosowanie spektrometrii mas z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-MS) – Część 2: Oznaczenie wybranych pierwiastków, w tym izotopów uranu.
- PN-EN ISO 11885:2009 – Jakość wody – Oznaczanie wybranych pierwiastków metodą optycznej spektrometrii emisyjnej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (ICP-OES).
- POBORSKA-MŁYNARSKA K., TOMASSI-MORAWIEC H. 2012 – Złoże ewaporatowe Turcji – borany, siarczany, chlorki. *Geol., Geophys., Environ.*, 38 (2): 263–272.
- PODEMSKI M. 1966 – Sole potasowe cechsztyńskiego poziomu starszej soli potasowej (K2) z okolicy Nowej Soli. *Narod. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol. nr 4121/191*, Warszawa.
- PODEMSKI M. 1972 – Cechsztyńskie sole kamienne i potasowe cyklotemów Z2, Z3 w okolicach Nowej Soli. *Biul. Inst. Geol.*, 260 (2): 5–62.
- PODEMSKI M. 1973 – Sedymentacja cechsztyńska zachodniej części monokliny przedsudeckiej na przykładzie okolic Nowej Soli. *Pr. Inst. Geol.*, 71: 1–101.
- PODEMSKI M. 1974a – Stratygrafia utworów cechsztyńskich zachodniej części niecki północno sudeckiej. *Kwart. Geol.*, 18 (4): 729–748.
- PODEMSKI M. 1974b – Wyniki dotychczasowych badań soli potasowych w strefie przedsudeckiej. *Prz. Geol.*, 21 (1): 7–12.
- PODEMSKI M. 1975 – Sole cechsztyńskie w rejonie struktury Rybaki. *Biul. Inst. Geol.*, 286 (3): 5–63.
- PREIDL M. 1990 – Dokumentacja geologiczna złoża soli kamiennej występującej ponad złożem rud miedzi kopalni Sierszowice. Zasoby w kategorii C1 i szacunkowe. *Narod. Archiw. Geol. Państw. Inst. Geol. nr 732/91*, Warszawa.
- RISACHER F., ALONSO H. 1996 *Geoquímica del Salar de Atacama, parte 2: evolución de las aguas*. *Rev. Geol. de Chile*, 23 (2): 123–134.
- RISACHER F., ALONSO H., SALAZAR C. 2003 – The origin of brines and salts in Chilean salars: a hydrochemical review. *Earth-Science Rev.*, 63 (3–4): 249–293.
- RYKA W., MALISZEWSKA A. 1982 – Słownik petrograficzny. Wyd. Geol., Warszawa.

- SCHRAMM M., BORNEMANN O. 2006 – Profil bromowy i badania stratygraficzne w obrębie otworu Mogilno M-24 (tłum. z ang.). Raport z badań. Arch. IKS SOLINO, Inowrocław.
- SOKOŁOWSKI J. 2020 – Pierwiastki uzyskiwane z uznanych za kopalnię. [W:] Szamałek K., Szuflicki M., Mizerski W. (red.), Bilans perspektywicznych zasobów kopalni Polski. Wyd. Państw. Inst. Geol., Warszawa: 410–411.
- STĘPIEWSKI M. 1973 – Niektóre pierwiastki śladowe w cechsztyńskich minerałach solnych z rejonu Zatoki Puckiej. Biul. Inst. Geol., 272 (10): 7–68.
- SZYBIST A. 1976 – Złoże soli kamiennej w Legnicko-Głogowskim Okręgu Miedzianym. Prz. Geol., 24 (10): 572–576.
- TARKA R. 1989 – Thermal Polygons in the Zechstein Salt. Bull. Pol. Acad. Sci., Earth Sci., 37 (1–2): 57–61.
- TOBOŁA T., NATKANIEC-NOWAK L., SZYBIST A., MISIEK G., JANIÓW S. 2007 – Sole niebieskie w kopalni Kłodawa. Gosp. Sur. Mineral., 23 (1): 117–132.
- TOMASSI-MORAWIEC H. 1990 – Geochemia bromu w utworach najstarszej soli kamiennej w rejonie Zatoki Puckiej. Biul. Państw. Inst. Geol., 364: 31–59.
- TOMASSI-MORAWIEC H., 2002 – Charakterystyka geochemiczna najstarszej soli kamiennej (Na1) w rejonie Zatoki Puckiej. Praca doktorska., Narod. Archiw. Geol. Państw. Inst. Geol. nr 798921, Warszawa.
- TOMASSI-MORAWIEC H. 2003 – Charakterystyka geochemiczna najstarszej soli kamiennej (Na1) w rejonie Zatoki Puckiej. Prz. Geol., 51 (8): 693–702.
- TOMASSI-MORAWIEC H., CZAPOWSKI G. 2006 – Brom w skałach ilasto-solnych cechsztynu Polski. Prz. Geol., 54 (6): 488–495.
- TOMASSI-MORAWIEC H., CZAPOWSKI G., BORNEMANN O., SCHRAMM M., TADYCH J., MISIEK G., KOLONKO P., JANIÓW S. 2007 – Wzorcowe profile bromowe utworów solnych cechsztynu Polski: sole cyklu PZ2 (Z2) w kopalni soli Kłodawa. Gosp. Sur. Mineral., 23 (1): 103–115.
- TOMASSI-MORAWIEC H., CZAPOWSKI G., SKOWROŃSKI L. 2004 – Ewolucja zasolenia wód cechsztyńskich zbiorników ewaporacyjnych na obszarze Polski w świetle danych geochemicznych. Narod. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol. nr 1602/2004, Warszawa.
- TOMASSI-MORAWIEC H., WACHOWIAK J., CZAPOWSKI G. 2019 – Geochemia i wykształcenie skał zubrowych górnego permu (cechsztyn) z obszaru Polski. Biul. Państw. Inst. Geol., 477: 69–122.
- TOMASSI-MORAWIEC H., CZAPOWSKI G., TOBOŁA T., IWAŚIŃSKA-BUDZYK I., NARKIEWICZ W., MISIEK G., JANIÓW S., CHEĆIŃSKI R. 2008 – Wzorcowe profile bromowe jako obiektywne narzędzie dla ustalenia wieku i podziału wewnętrznego ogniw solnych cechsztynu z obszaru Polski. Opracowanie merytoryczne z realizacji projektu badawczego. Grant KBN nr 4T12B 002 29. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- TOMASSI-MORAWIEC H., CZAPOWSKI G., BORNEMANN O., SCHRAMM M., MISIEK G. 2009 – Wzorcowe profile bromowe dla solnych utworów cechsztynu w Polsce. Gosp. Sur. Mineral., 25 (2): 75–143.
- URBAŃCZYK K. 2013 – „Salars of South America” – sprawozdanie z wyprawy naukowej PSGS (“Salars of South America” – report of PSMA scientific expedition). Geologia, 37 (2): 323–334.
- WACHOWIAK J., 1998 – Studium mineralogiczne skał chemicznych i silikoklastycznych wysadu solnego Kłodawa. Praca doktorska. AGH, Kraków: 1–171.
- WACHOWIAK J. 2015 – Lithostratigraphic and Bromine Profile of the Zechstein Salt Series In the Area of Borehole M-29 of the Mogilno Salt Dome. Prz. Solny, 11: 91–97.
- WACHOWIAK J. 2016 – Litostratygrafia i geochemia cechsztyńskiej serii solnej przewierconej otworem M-35 w wysadzie solnym Mogilno. Prz. Solny, 12: 114–126.
- WAGNER R. 1986 – Problemy formalnej litostratygrafii cyklotemów ewaporatowych na przykładzie cechsztynu. Prz. Geol., 34 (5): 250–254.
- WAGNER R. 1991 – Stratigraphie des höchsten Zechstein in Polnischen Zentralbecken. Zbl. Geol. Paläont., 1 (4): 883–892.
- WAGNER R. 1995 – Stratygrafia i rozwój basenu cechsztyńskiego na Niżu Polskim. Pr. Państw. Inst. Geol., 146: 1–71.
- WAGNER R., PERYT T.M. 1997 – Possibility of sequence stratigraphy subdivision of the Zechstein in the Polish Basin. Geol. Quart., 41 (4): 457–474.
- WARREN J.K. 2006 – Evaporites: Sediments, Resources and Hydrocarbons. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg: 1–1035.
- WERNER Z. 1954 – Badanie zawartości boru w cechsztynie solonośnym oraz badanie zawartości bromu w solach potasowych. Narod. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol. nr 3928/239, Warszawa.
- WERNER Z. 1958 – Dokumentacja geologiczna złożeń soli potasowo-magnezowych i soli kamiennej w Kłodawie. Narod. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol. nr 3928/370, 13226, Warszawa.
- WERNER Z. 1962 – Dokumentacja geologiczna złożeń soli potasowo-magnezowych i soli kamiennej w kłodawskim wysadzie solnym. Narod. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol. nr 3927/209, 1919, Warszawa.
- WERNER Z. 1972 – Dokumentacja geologiczna zasobów złożeń soli kamiennej kopalni soli „Kłodawa” w Kłodawie kat. A + B + C1. Narod. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol. nr 39-28/542, Warszawa.
- WERNER Z. 1975 – Dokumentacja geologiczna złożeń soli kamiennej „Mechelinki”, woj. Gdańsk. Narod. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol. nr 11637 CUG, Warszawa.
- WERNER Z. 1979 – Dokumentacja geologiczna złożeń soli kamiennej w kat. C1 w rejonie Zatoki Puckiej. Narod. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol. nr 13050 CUG, Warszawa.
- WERNER Z., DAWIDOWSKI J.S. 1976 – Poszukiwanie złóż soli potasowych na monoklinie przedsudeckiej. A/73 Podsumowanie wyników I etapu i projekt dalszych prac poszukiwawczych soli potasowych w rej. Nowej Soli. Narod. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol. nr 4121/140, Warszawa.