



Wybrane pierwiastki śladowe w górnopermskich (cechsztyn) utworach potasonośnych w Polsce – czy warto je stąd pozyskiwać?

Selected trace elements in the Upper Permian (Zechstein) potash-bearing deposits in Poland – is their exploitation from salts economically plausible?

Grzegorz CZAPOWSKI¹, Hanna TOMASSI-MORAWIEC¹, Jacek WACHOWIAK²

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

² Geosalt, ul. Rzepichy 42, 30-240 Kraków: geosalt@wp.pl

STRESZCZENIE

Przedstawiono aktualną charakterystykę zawartości wybranych pierwiastków śladowych (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) w utworach potasonośnych cyklotemów PZ1, PZ2 i PZ3 cechsztynu (tab. 1) w Polsce, opartą o analizę wyników badań geochemicznych (archiwalnych i publikowanych) 307 próbek skał (tab. 2). Większość danych dotyczy 4 wysadów solnych z centralnej Polski (ryc. 1): Damasławek (14 próbek), Góra (5 próbek), Kłodawa (266 próbek) i Mogilno (13 próbek). Najwięcej danych uzyskano dla utworów potasonośnych cyklotemu PZ3 (207 próbek), dwukrotnie mniej (91 próbek) dla serii potasonośnej cyklotemu PZ2. Skąpe dane (9 próbek) dotyczą siarczanowych soli K-Mg (polihality) cyklotemu PZ1 w północnej Polsce (tab. 2).

Średni udział większości wymienionych pierwiastków w tych utworach jest niski, nie przekracza zwykle 1-4 mg/kg (tab. 3-5). Opisane serie potasonośne nie stanowią zatem ekonomicznie opłacalnego źródła pozyskiwania pożądanych rzadkich pierwiastków śladowych takich jak np. lit, bor, stron czy cez.

Słowa kluczowe: pierwiastki śladowe, utwory potasonośne, cechsztyn, Polska

ABSTRACT

Content analysis was conducted on selected trace elements (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, and Zn) of the Upper Permian (Zechstein) potash-bearing deposits of cyclothem PZ1 to PZ3 in Poland, based on both archival and published geochemical data concerning 307 rock samples (Table 1). Most of the samples (296) were collected from four salt domes, located in central Poland (Fig. 1): Damasławek (14 samples), Góra (5 samples), Kłodawa (266 samples), and Mogilno (13 samples). Dominant data (207 samples) represented the potash-bearing series of cyclothem PZ3 (Transitional Beds, Na₂+K₂, and Older Potash units; Table 2), fewer data (91 samples) characterised the potash-bearing deposits of cyclothem PZ2 (Transitional Beds, Na₃+K₃, and Younger Potash unit; Table 2). Only a few samples (9) were taken from sulphate potassium-magnesium salts (polyhalites) of PZ1 cyclothem from northern Poland (Fig. 1). An average content of most often detected trace elements was low in the studied deposits, usually not higher than 1–4 mg/kg (Tables 3–5); therefore, those Zechstein potash-bearing rocks are not economic sources of many marketable trace elements, e.g. lithium, boron, strontium or caesium.

Key words: trace elements, potash-bearing deposits, Zechstein, Poland

WSTĘP

Nowoczesne techniki materiałowe wymagają zastosowania szeregu 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 pożądanych 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 szeregu 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.

Obecnie duże ilości litu pozyskuje się z przetwarzania solanek i utworów solnych kontynentalnych jeziorzysk solnych jak np. gigantyczne Salar de Uyuni (powierzchnia ok. 5,5 tys. km², zasoby soli szacowane na ok. 10 mld ton) i Salar de Coipasa w Boliwii, w których zasoby litu oceniane są na 5,4 mln ton co stanowi blisko połowę jego zasobów światowych (Urbańczyk, 2011). Solanki o ponad połowę mniejszego (2,4 tys. km²) Salaru de Atacama w Chile w 2017 r. stanowiły w 27% światowych zasobów litu przy jego zawartości sięgającej 0,27% (https://en.wikipedia.org/wiki/Salar_de_Atacama). Solanki jezior solnych na terenie Altiplano w Argentynie zawierają znaczne ilości litu do 8,9 g/l i boru do 10,8 g/l (Gozalvez, 2018). Bor można też pozyskać z solanek jeziora solnego Quarham w basenie Quaidam (zachodnie Chiny), które zawierają od 51,6 do 138,4 mg/l boru (Du i in., 2019). Z kolei skoncentrowane w sztucznych panwiach solanki Morza Martwego są źródłem pozyskiwania bromu (zawierają 11-12% Br) w ilości blisko 200 tys. ton/rok (Warren, 2006).

Polska posiada ogromne udokumentowane i przewidywane zasoby soli – głównie górnopermskiej (Czapowski i in., 2020a) – stąd potrzeba oceny czy utwory te nie mogą stać się istotnym źródłem pozyskania poszukiwanych pierwiastków. Dotychczasowe badania składu utworów solnych ograniczały się do oznaczenia zawartości pierwiastków głównych jak sód, 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-tych ubiegłego wieku w różnych typach ewaporatów permskich i miocénskich 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.

INTRODUCTION

Modern materials-science techniques require the consumption of a number of trace elements and rare-earth elements that have been presently recognised as critical raw materials in the European Union, e.g. lithium, strontium, boron, cobalt, or gallium, or strategic and critical elements in Poland, e.g. all the rare-earth elements (Mazurek et al. 2021). For example, lithium (Li) belongs to the most sought-after elements as it is indispensable for the production of efficient fuel cells, similarly to strontium (Sr), rubidium (Rb), boron (B), and caesium (Cs). Those elements occur in a number of minerals, including those found in salt formations (rock salts, potassium-magnesium salts, or sulphates). For that reason, the relevant deposits and present-day mineral concentration environments are the object of interest.

Large quantities of lithium are extracted by processing of brines and salt formations of the continental lake salinas, as e.g. the gigantic Salar de Uyuni (with the surface area of ca. 5,500 km² and the salt resources estimated at ca. 10 billion tons), or the Salar de Coipasa in Bolivia whose lithium deposit is estimated at 5.4 mio. tons, amounting to nearly a half of the global resources (Urbańczyk 2011). The brines of the Salar de Atacama in Chile, whose surface area amounts to a half of the previous salina (2,400 km²), contains 27% of the global lithium resources, with its proportion reaching 0.27% (2017) (https://en.wikipedia.org/wiki/Salar_de_Atacama). The brines of the salt-water lakes located at the Altiplano in Argentina contain considerable quantities of lithium (up to 8.9 g/l) and boron (up to 10.8 g/l) (Gozalvez 2018). Boron can also be obtained from the brines of the Quarham salt-water lake located in the Quaidam Basin (western China), containing from 51.6 to 138.4 mg/l of boron (Du et al. 2019). Besides, the Dead Sea brines, concentrated in artificial salt pans, are the sources of bromine extraction (containing 11–12% of bromine), in the quantity of ca. 200,000 ton/year (Warren 2006).

Poland possesses large documented and prospective salt deposits, mainly of Upper Permian origin (Czapowski et al. 2020a). For that reason, it is necessary to appraise whether the relevant formations may become essential sources of mining those much sought-after elements. Previous research on the composition of salt formations was limited to the determination of the main element contents of e.g. sodium, calcium, potassium, magnesium, chlorine, bromine or iodine, being important for the appraisal of the usefulness of rocks as raw material for the production of road maintenance salt, table salt, brine for industrial purposes, or fertilisers. The initial research on the contents of selected trace elements (Br, B, J, Li, Cs, Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Rb, Sr, V, and Cu) was conducted on various types of Permian and Miocene evaporites by the end of the 1980's (Garlicki, Szybist 1991; Garlicki et al. 1991). Later similar geochemical tests (e.g. Wachowiak 1998, 2015,

Potrzeba aktualizacji stanu wiedzy o udziale w utworach solnych pożądanych pierwiastków śladowych skłoniła do przeprowadzenia systematycznej analizy ich zawartości w górnopermskich (cechsztyń) utworach potasonośnych w Polsce, dostępnych do próbowania. Prezentowana praca zawiera rezultaty badań geochemicznych, wykonanych w latach 2017-2019 w ramach projektu, wspierającego działania Głównego Geologa Kraju w zakresie prowadzenia Polityki Surowcowej Państwa (PSP) i finansowanego przez Ministerstwo Środowiska (Czapowski i in., 2020b). W opracowaniu uwzględniono też wyniki oznaczeń, zawarte we wcześniejszych pracach o ile zawierały dokładną lokalizację przebadanych próbek skał.

HISTORIA DOTYCHCZASOWYCH BADAŃ GEOCHEMICZNYCH UTWORÓW POTASONOŚNYCH W POLSCE

Historię badań geochemicznych utworów potasonośnych w Polsce przedstawiono odnosząc je do badanych skał przypisanych kolejnym cyklotomom cechsztyń.

Sole siarczanowe (polihality) i chlorkowe K-Mg w utworach cyklotomu PZ1 (północna Polska)

Podczas dokumentowania złóż soli kamiennej i polihality na Pomorzu Gdańskim określono zawartość bromu (370–2175 mg/kg) w lokalnych, kilku-kilkunastometrowej grubości, przewarstwieniach chlorkowych (karnalit) soli K-Mg (Werner, 1979). M. Stępniewski (1973) wykonał oznaczenia zawartości niektórych pierwiastków śladowych (Br, Sr, B) w utworach najstarszej soli kamiennej (Na1) i w występujących w niej przewarstwieniach siarczanowych (anhydryty i polihality) oraz wspomnianych karnalitach w profilach 14 otworów wiertniczych. W polihalitych zawartość boru wynosi 1-110 mg/kg, strontu 0,9-2,3%, w karnalitach udział boru to 240 mg/kg i bromu - 2000 mg/kg zaś średnia zawartość bromu w sąsiadującej soli kamiennej zmienia się od 80 mg/kg do 166 mg/kg. Później (Peryt i in., 1984) określono zawartość strontu (600-900 mg/kg) i boru (10 do >500 mg/kg) w przewarstwieniach polihalitych w podścielających pokład najstarszej soli kamiennej utworach anhydrytu dolnego (A1d).

Sole potasowo-magnezowe cyklotomów PZ2 i PZ3 w wysadach solnych na obszarze Niżu Polskiego

W wysadach solnych na obszarze Niżu Polskiego występuje w utworach cyklotomu PZ2 seria potasonośna, złożona z tzw. utworów przejściowych Na₂+K₂, zbudowanych z przewarstwień soli kamiennej i soli K-Mg oraz „właściwego” wydzielenia starszej soli potasowej (K₂), gdzie dominują chlorkowe i siarczanowe sole K-Mg (tab.1). Podobna sytuacja jest w przypadku serii potasonośnej w cyklotomie PZ3,

2016; Tomassi-Morawiec et al. 2008) were performed on selected Upper Permian salt rock formations.

The need of updated knowledge on the quantities of trace elements in salt formations made researchers conduct regular analyses of Upper Permian (Zechstein) potash-bearing formations in Poland, from which samples could be collected. This paper presents the results of the geochemical tests, completed in 2017–2019 as part of the project designed to support the efforts of the Chief National Geologist implementing the National Raw Materials Policy (PSP), financed by the Ministry of the Environment (Czapowski et al. 2020b). This paper also takes into account the results of the determinations published in earlier works provided that they contained detailed locations of the tested salt rock samples.

A HISTORY OF PREVIOUS GEOCHEMICAL TESTS OF POTASH-BEARING FORMATIONS IN POLAND

The research history is presented here with reference to the specific rocks assigned to the subsequent Zechstein cyclothem.

Sulphate salts (polyhalites) and K-Mg chloride salts found in cyclothem PZ1 formations in northern Poland

When the rock salt and polyhalite deposits were documented in the region of Pomorze Gdańskie, the bromine content was determined at 370–2,175 mg/kg in the local chloride (carnalite) beds of K-Mg salts, several to about a dozen of centimetres thick each (Werner 1979). M. Stępniewski (1973) determined the contents of selected trace elements (Br, Sr, and B) in the Oldest Halite (Na1) formation and the sulphate interbeds within (anhydrites and polyhalites), as well as in carnalities, using 14 borehole profiles. The boron content amounted to 1–110 mg/kg and that of strontium to 0,9–2,3% in polyhalites; however, the contents of the same elements in carnalities amounted to 240 mg/kg and 2,000 mg/kg, respectively, with the average bromide content found in neighbouring salt rock, ranging from 80 mg/kg to 166 mg/kg. Later, (Peryt et al. 1984) determined the strontium (600–900 mg/kg) and boron (10 to >500 mg/kg) contents in the Lower Anhydrite (A1d) series which underlies the Oldest Halite (Na1) seam.

Potassium-magnesium salts of cyclothem PZ2 and PZ3 in the salt domes situated on the area of the Polish Lowlands

A potash-bearing series, composed of the so-called Na₂+K₂ Transitional Beds, made up of rock salt and K-Mg salt interbeds, as well as the “proper” units of the Older Potash unit (K₂) occurs within cyclothem PZ2 formations in the salt domes of the Polish Lowlands. The series is dominated by K-Mg chloride and sulphate salts (Table 1). A similar situation occurs in the potash-bearing series of cyclothem PZ3,

gdzie wyróżnia się tzw. utwory przejściowe (Na₃+K₃) oraz „właściwe” wydzielenie młodszej soli potasowej (K₃).

Dokumentacje złożowe, wykonane dla *wysadu solnego Kłodawa* (Werner, 1958, 1962; Mazurek i in., 2016), podają dla warstw soli K-Mg w obrębie cyklotemu PZ2 zmienne zawartości takich pierwiastków śladowych jak: Br, B, Mn, Cs, Li, i Sr. Dla serii potasonośnej cyklotemu PZ3 określono zawartość bromu (160-1050 mg/kg; Werner, 1962), zaś w Dodatku nr 2 do dokumentacji geologicznej... (Mazurek i in., 2016) podano oznaczoną zawartość Br, B, Li, Rb i Sr. W całej tej serii w tym ostatnim opracowaniu 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). Niezależne badania zespołu niemieckiego w latach 2005-2007 (por. Tomassi-Morawiec i in., 2008, 2009) serii potasonośnej cyklotemu PZ2 ustaliły udział bromu od 77 do 1840 mg/kg, zaś w serii potasonośnej cyklotemu PZ3 - od 273 do 376 mg/kg.

Opracowania o charakterze naukowym (np. Wachowiak, 1998; Tomassi-Morawiec i in., 2008), prowadzone w tym wy-sadzie, określały zawartość takich pierwiastków śladowych jak: Fe, Ni, Co, Cr, Cu, Mn, Zn, Pb, Cd, Br, J, As i Se (Wachowiak, 1998) i Br, Rb i Sr (Tomassi-Morawiec i in., 2008).

Badania prowadzone na wymienionych seriach potasonośnych obu cyklotemów w oparciu o materiał rdzeniowy z otworów wiertniczych z wysadu solnego Góra (Czapowski i in., 2009) skoncentrowały się na oznaczeniu zawartości bromu. Jego udział w serii potasonośnej cyklotemu PZ2 zmienia się od 59 do 651 mg/kg, zaś w serii potasonośnej cyklotemu PZ3 - od 234 mg/kg do 649 mg/kg.

Szereg badań geochemicznych wykonano na materiale rdzeniowym z obu serii potasonośnych w otworach wiertniczych z wysadu solnego Mogilno, określając zawartość niektórych pierwiastków śladowych jak np. bromu (Schramm, Bornemann, 2006; Wachowiak, 2015) oraz Br, Al, Fe, Zn, Ni, As, Li, J i Cd (Wachowiak, 2016). Badania zespołu niemieckiego (Schramm, Bornemann, 2006) wykazały w profilu warstw przejściowych Na₂+K₂ w otworze wiertniczym M-24 zawartość bromu 70-232 mg/kg (średnia: 139 mg/kg), w starszej soli potasowej (K₂) udział bromu wyniósł 69-238 mg/kg (średnia: 164 mg/kg), zaś w skałach młodszej soli potasowej (K₃) - od 146 do 308 mg/kg (średnia: 226 mg/kg). Z kolei badania J. Wachowiaka (2015) ustaliły udział bromu w profilu starszej soli potasowej (K₂) w otworze wiertniczym M-29 na 69,4-148,7 mg/kg.

Wyniki wcześniejszych oznaczeń, zawarte w wybranych opracowaniach (Tomassi-Morawiec i in., 2008; Wachowiak, 1998, 2015, 2016), uwzględniono w zestawieniach (Czapowski i in., 2020b) analiz zawartości pierwiastków śladowych obu serii potasonośnych, służących obliczeniu zaprezentowanych poniżej parametrów statystycznych (tabele 3 i 4).

where one can distinguish the so-called Transitional Beds (Na₃+K₃) and “proper” units of the Younger Potash unit (K₃).

The deposit documentation, drafted for the Kłodawa Salt Dome (Werner 1958, 1962; Mazurek et al. 2016), specified changeable values of such trace elements as Br, B, Mn, Cs, Li, and Sr, within the K-Mg beds of cyclothem PZ2. The bromine content was determined for the potash-bearing series of cyclothem PZ3 (160–1,050 mg/kg) (Werner 1962), while Annex 2 of the Geological Documentation... (Mazurek et al. 2016) specified the determined contents of Br, B, Li, Rb, and Sr. The latter study determined increased contents in that series as follows: boron (75.6 mg/kg), bromine (1,232 mg/kg), lithium (5.6 mg/kg), rubidium (8.1 mg/kg), and strontium (16.1 mg/kg). However, one sample displayed high boron contents (438 mg/kg). Independent studies, conducted by a German research team in 2005–2007 (cf. Tomassi-Morawiec et al. 2008, 2009) on the potash-bearing series of cyclothem PZ2, established the bromine content ranging from 77 to 1,840 mg/kg, while that of cyclothem PZ3 ranging from 273 to 376 mg/kg.

Other research studies (e.g. Wachowiak 1998; Tomassi-Morawiec et al. 2008), also conducted on the Kłodawa Salt Dome, determined the contents of such trace elements as Fe, Ni, Co, Cr, Cu, Mn, Zn, Pb, Cd, Br, J, As, and Se (Wachowiak 1998) or Br, Rb, and Sr (Tomassi-Morawiec et al. 2008).

The studies conducted on the above-mentioned potash-bearing series of both cyclothem, based on the cores collected from the boreholes drilled in the Góra Salt Dome (Czapowski et al. 2009), concentrated on the determination of the bromine content. Bromine quantities in the potash-bearing series of cyclothem PZ2 ranged from 59 to 651 mg/kg, while those of cyclothem PZ3 from 234 mg/kg to 649 mg/kg.

A number of geochemical tests were conducted on the cores collected from the potash-bearing series of the Mogilno Salt Dome, with the determination of certain trace element contents: bromine (Schramm, Bornemann 2006; Wachowiak 2015) and Br, Al, Fe, Zn, Ni, As, Li, J, and Cd (Wachowiak 2016). The studies, conducted by a German research team (Schramm, Bornemann 2006) on the Na₂+K₂ Transitional Beds of borehole M-24, estimated the bromine content at 70–232 mg/kg (or 139 mg/kg on average), with the bromine quantity of 69–238 mg/kg (or 164 mg/kg on average), within the Older Potash unit (K₂), while that in the Younger Potash unit (K₃) ranged from 146 to 308 mg/kg (or 226 mg/kg on average). Other studies by J. Wachowiak (2015) determined the bromine content, within the Older Potash unit (K₂) of borehole M-29 at 69.4–148.7 mg/kg.

The results of previous determinations, presented in selected studies (Tomassi-Morawiec et al. 2008; Wachowiak 1998, 2015, 2016), were taken into account in our Tables (Czapowski et al. 2020b), showing the analyses of the trace element contents, within both potash-bearing series, so that the data

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

Wspomniane wcześniej opracowania z lat 90. (Garlicki, Szybist, 1991; Garlicki i in., 1991) wykazały w przypadku utworów młodszej soli potasowej (K3) w wysadzie Kłodawa zawartość rubidu w przedziale 0,9–5915 ppm i bromu od 110 do 4500 ppm. W wysadzie solnym Łanięta osady te charakteryzuje znacznie niższy udział rubidu (17–33,7 ppm) i bromu (181–210 ppm). 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.

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

Na obszarze przedsudeckim prowadzono w latach 60.–70. ub. wieku prace wiertnicze w celu rozpoznania złożowych wystąpień soli K-Mg (np. Dawidowski, 1976; Podemski, 1966, 1972a,b, 1973a,b, 1974a,b, 1975; Werner, Dawidowski, 1976). Opróbowaniu poddano 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).

PRZEDMIOT, ZAKRES I METODYKA WYKONANYCH BADAŃ

Przedmiot i zakres wykonanych badań

Przedmiotem badań geochemicznych były dostępne opróbowaniu wymienione wystąpienia utworów górnego permu (cechsztyń), zawierające sole K-Mg, zarówno typu chlorkowego (główne minerały to biszofit, karnalit, sylwin i tachyhydrit) jak i siarczanowego (główne minerały to: bledyt, epsomit, heksahydryt, kainit, kizeryt, langbeinit, leweit, leonardyt, leonit, pikromeryt, polihalit i syngenit – Czapowski i in., 2020b).

Pozycję stratygraficzną utworów cechsztyń, zawierających głównie pierwotne i wczesnodiagenetyczne wystąpienia wspomnianych soli K-Mg, ukazuje tabela 1.

could be used for the calculation of the statistical parameters shown below (Tables 3 and 4).

During the process of documentation drafting for the Kłodawa Salt Dome in the 1950's, the boron and bromine contents were determined in K-Mg salts (without age definition) upon drilling 9 boreholes from land surface (Werner 1954). The boron content ranged from 0.01 to 0.092%, while that of bromine reached 0.2%.

The previous studies of the 1990's, mentioned above (Garlicki, Szybist 1991; Garlicki et al. 1991), indicated the rubidium content of 0.9–5915 ppm and that of bromine from 110 to 4,500 ppm, within the Younger Potash formation (K3) of the Kłodawa Salt Dome. However, in the case of the Łanięta Salt Dome, the sediments were characterised by a much lower contents of rubidium (17–33.7 ppm) and bromine (181–210 ppm). The contents of other elements found in those formations were estimated as follows: J, Li, and V: 0.1–1.2 mg/kg; Mn, Cr, and Cu: 2.5–7.2 mg/kg; B, Sr, Cs, Co, and Ni: 25–60 mg/kg; and Fe >100 mg/kg.

K-Mg salts in the cyclothem PZ2 and PZ3 formations of the Fore-Sudeten Area

Drilling works were conducted in the Fore-Sudeten Area in the 1960's and 1970's, in search of the K-Mg salt deposits (e.g. Dawidowski 1976; Podemski 1966, 1972a, b, 1973a, b, 1974a, b, 1975; Werner, Dawidowski 1976). Samples were collected from the Older (K2) and Younger Potash (K3) formations. In addition to main element content determinations, only bromine content was established to calculate the so-called bromine-chlorine (Br/Cl) index. The index value was estimated at 0.22–0.46 for Older Potash and at 0.19–1.2 for Younger Potash unit (Czapowski et al. 2012).

OBJECT, SCOPE, AND METHODOLOGY OF RESEARCH

Object and scope of completed research

The object of our geochemical research consisted in the analysis of the available samples of Upper Permian (Zechstein) formations, containing the K-Mg salts of both types: chloride salts (mainly bischofite, carnalite, sylvite, and tachyhydrite) and sulphate salts (mainly: bledite, epsomite, hexahydrite, kainite, kiezerite, langbeinite, leveite, leonardite, leonite, picromerite, polyhalites, and syngenite) (Czapowski et al. 2020b).

The stratigraphic positions of the Zechstein formations, containing mainly the primary and early diagenetic occurrences of K-Mg salts, are shown in Table 1.

Tabela 1. Stratygrafia badanych utworów potasonośnych cechsztynu (wg Wagner, 1995; zmienione)

BADANE WYDZIELENIA LITOSTRATYGRAFICZNE UTWORÓW POTASONOŚNYCH CECHSZTYNU W POLSCE <i>Studied Zechstein lithostratigraphic potash-bearing units in Poland</i>	
Wydziazenia: nazwa i symbol <i>Name and symbol of unit</i>	Cyklotemy <i>Cyclothems</i>
młodsza sól potasowa (K3) <i>Younger Potash</i>	PZ3
utwory przejściowe Na3+K3 <i>Transitional beds Na3+K3</i>	
starsza sól potasowa (K2) <i>Older Potash</i>	PZ2
utwory przejściowe Na2+K2 <i>Transitional beds Na2+K2</i>	
anhydryt dolny (A1d) <i>utwory z polihalitem</i> <i>Lower Anhydrite (with polyhalite)</i>	PZ1

Głównym obiektem badań – ze względu na dostępność opróbowaniu w wyrobiskach kopalnianych i rdzeniach z otworów wiertniczych - były **dwie serie potasonośne**, występujące w sukcesji cyklotemów PZ2 i PZ3 cechsztynu w Polsce i najlepiej udokumentowane w obrębie wysadów solnych. Są to:

- seria potasonośna cyklotemu PZ2, na którą składają się 2 wydziazenia litologiczne: tzw. utwory przejściowe Na2+K2 (zbudowane z przewarstwień soli kamiennej i soli K-Mg) oraz wydziazenie starszej soli potasowej (K2), zdominowane przez sole K-Mg,
- seria potasonośna cyklotemu PZ3, którą tworzą też 2 wydziazenia litologiczne: tzw. utwory przejściowe Na3+K3 (zbudowane z przewarstwień soli kamiennej i soli K-Mg) oraz wydziazenie młodszej soli potasowej (K3), zdominowane przez sole K-Mg.

Ponadto wycinkowo przebadano wystąpienia soli K-Mg typu siarczanowego, pojawiające się w profilu utworów anhydrytu dolnego (A1d) w rejonie Zatoki Puckiej w północnej Polsce, dzięki udostępnieniu do opróbowania rdzenia z niedawno odwierconego otworu Mioszyno M-9.

Zakres wykonanych badań w latach 2017-2019 (Czapowski i in., 2020b) obejmował oznaczenia zawartości wybranych pierwiastków śladowych w wytypowanych próbkach skał: Br, J, Li, Ce, Co, Cr, Ga, La, Ni, Rb, Sr, Se, V, Zn, Pb, Cu. Wyniki tych oznaczeń uzupełniono o dane, uzyskane z wcześniejszych badań tych utworów (np. Wachowiak, 1998; 2015, 2016; Tomassi-Morawiec i in., 2008) o ile można było ustalić dokładną lokalizację przebadanych próbek.

Ilość przebadanych próbek z rozdziałem na poszczególne serie potasonośne i miejsca pobrania ukazuje tabela 2.

Table 1. Stratigraphy of the examined Polish Zechstein potash-bearing formations (after Wagner 1995; modified).

Lithostratigraphic potash-bearing Zechstein units in Poland	
<i>Units' names and symbols</i>	<i>Cyclothems</i>
Younger Potash (K3) Na3+K3 Transitional Beds	PZ3
Older Potash (K2) Na2+K2 Transitional Beds	
Lower Anhydrite (A1d) (with polyhalite)	PZ1

Two potash-bearing salt formations, occurring within the Polish Zechstein salt domes of cyclothems PZ2 and PZ3 and best documented as yet, became the main objects of study, owing to the availability of samples collected either from underground mines or from cores. The following formations were studied:

- Potash-bearing series of cyclothem PZ2, composed of 2 lithological units, or the so-called Na2+K2 Transitional Beds (made up of rock salt and K-Mg salt interbedding), with the Older Potash (K2) unit, dominated by the K-Mg salts,
- Potash-bearing series of cyclothem PZ3, also composed of 2 lithological units: the so-called Na3+K3 Transitional Beds (made up of rock salt and K-Mg salt interbedding) and the Younger Potash (K3) unit, dominated by the K-Mg salts.

In addition, the occurrences of K-Mg sulphate salts, occurring in the Lower Anhydrite (A1d) formation of the Puck Bay in northern Poland, were tested. Those studies were based on the sampled core from the recently drilled borehole of Mioszyno M-9.

The scope of our studies completed in 2017–2019 (Czapowski et al. 2020b) covered the determination of the selected trace element contents occurring in rock samples: Br, J, Li, Ce, Co, Cr, Ga, La, Ni, Rb, Sr, Se, V, Zn, Pb, and Cu. The results of those determinations were supplemented with the data obtained from previous studies conducted on those formations (e.g. Wachowiak 1998, 2015, 2016; Tomassi-Morawiec et al. 2008) provided that it was possible to determine detailed locations of samples.

The numbers of tested samples, with subdivision into particular potash-bearing series and locations, are presented in Table 2.

Nine rock samples of sulphate K-Mg (polyhalites) salts, belonging to Lower Anhydrite (A1d) series of the Puck Bay, collected from borehole Mioszyno M-9, were tested.

Z siarczanowych soli K-Mg (polihality) w obrębie utworów anhidrytu dolnego (A1d) z rejonu Zatoki Puckiej przebadano 9 próbek skalnych, pobranych z rdzenia z otworu wiertniczego Mieroszyno M-9.

Zwartość pierwiastków śladowych w utworach potasonośnych cyklotemu PZ2 scharakteryzowano w oparciu o analizę 91 próbek pobranych:

- a) w profilach podziemnych wyrobisk w Kopalni Soli Kłodawa S.A. w wysadzie solnym Kłodawa – 73 próbki,
- b) z rdzenia z otworu wiertniczego G-41 z wysadu solnego Góra – 1 próbka,
- c) z rdzenia z otworów wiertniczych Damasławek A i Damasławek B z wysadu solnego Damasławek – 10 próbek,
- d) z rdzenia z otworów wiertniczych M-33 i M-35 z wysadu solnego Mogilno – 7 próbek.

Podobną charakterystykę serii potasonośnej cyklotemu PZ3 przedstawiono w oparciu o wyniki oznaczeń w 207 próbkach, pobranych w:

- a) profilach podziemnych wyrobisk w Kopalni Soli Kłodawa S.A. w wysadzie solnym Kłodawa – 193 próbki,
- b) z rdzenia z otworu wiertniczego G-41 z wysadu solnego Góra – 4 próbki,
- c) z rdzenia z otworu wiertniczego Damasławek A z wysadu solnego Damasławek – 4 próbki,
- d) z rdzenia z otworów wiertniczych M-33 i M-35 z wysadu solnego Mogilno – 6 próbek

Łącznie uwzględniono wyniki oznaczeń w 307 próbkach skał, pochodzących z wymienionych utworów potasonośnych cechsztyń w Polsce. Ten stosunkowo skąpy materiał badawczy, z dominacją próbek pobranych w podziemnych wyrobiskach w Kopalni Soli Kłodawa S.A. w wysadzie solnym Kłodawa, wynikał z faktu iż jedynie tam dostępny jest ogląd i możliwość selektywnego opróbowania (w oparciu o zmienność litologiczną) profili serii potasonośnych cyklotemów PZ2 i PZ3, natomiast w pozostałych rejonach dostępne są jedynie materiały rdzeniowe z wykonanych otworów wiertniczych. Sole K-Mg są w nich stosunkowo rzadko rdzeniowane, rdzenie w przypadku otworów eksploatacyjnych rzadko dłużej przechowywane, zaś same sole bardzo szybko ulegają przemianom i rozkładowi bez odpowiedniego zabezpieczenia. Stąd też niewielka ilość próbek z innych wysadów solnych natomiast z zarejestrowanych w profilach otworów wiertniczych wystąpień pokładowych soli K-Mg w Polsce północnej i południowo-wschodniej brak jest zachowanego materiału rdzeniowego.

The trace element contents of the potash-bearing of cyclothem PZ2 were described on the basis of 91 samples collected from the following:

- a) Underground workings of the Kłodawa Salt Mine, Kłodawa Salt Dome: 73 samples,
- b) Borehole G-41 core, Góra Salt Dome: 1 sample,
- c) Boreholes Damasławek A and Damasławek B cores, Damasławek Salt Dome: 10 samples,
- d) Boreholes M-33 and M-35 cores, Mogilno Salt Dome: 7 samples.

A similar description of the potash-bearing series of cyclothem PZ3 was presented based on the results of the determinations of 207 samples collected from the following:

- a) Underground workings of the Kłodawa Salt Mine, Kłodawa Salt Dome: 193 samples,
- b) Borehole G-41 core, Góra Salt Dome: 4 samples,
- c) Boreholes Damasławek A and Damasławek B cores, Damasławek Salt Dome: 4 samples,
- d) Boreholes M-33 and M-35 cores, Mogilno Salt Dome: 6 samples.

In total, the test results of 307 samples, collected from the above-mentioned Zechstein potash-bearing formations were presented. The test materials were rather limited and dominated by the samples collected from the underground salt dome workings of the Kłodawa Salt Mine due to the fact that the Kłodawa Salt Mine was the only site available for observation and selective sampling, based on lithological changeability of potash-bearing series of cyclothem PZ2 and PZ3. However, the remaining sites possessed only core materials originating from boreholes. The K-Mg salts were drilled rather rarely. The cores of mining boreholes were rarely stored in longer periods. Core salts were quickly transformed and decomposed, without application of proper protection measures. Consequently, few samples were collected at other salt domes than the Kłodawa Salt Dome. No cores were available for the documented boreholes drilled in the bedded K-Mg deposits of northern and south-eastern Poland.

Locations of sample collection sites are shown in Fig. 1.

METHODOLOGY OF GEOCHEMICAL STUDIES

Below, we discuss the research techniques and equipment applied in the geochemical studies of the K-Mg salts.

The geochemical studies of potash-bearing series of cyclothem PZ2 and PZ3, occurring in the Kłodawa Salt Dome,

Tabela. 2. Zestawienie ilości analizowanych próbek z utworów potasonośnych cechsztynu w Polsce

WYDZIELENIE LITOSTRATYGRAFICZNE SOLI K-Mg CECHSZTYNU <i>Zechstein lithostratigraphic units</i>	LICZBA PRÓBEK/ <i>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>	
Polihality w A1d	9	-	-	-	-	9
Na ₂ +K ₂ , K ₂	-	1	10	7	73	91
Na ₃ +K ₃ , K ₃	-	4	4	6	193	207
LICZBA PRÓBEK <i>Number of samples</i>	9	5	14	13	266	307

Table 2. Locations and numbers of analysed samples of the Polish Zechstein potash-bearing deposits.

K-Mg Zechstein lithostratigraphic units	Numbers of samples					Total
	<i>The Bay of Puck Area</i>	<i>Góra Salt Dome</i>	<i>Damasławek Salt Dome</i>	<i>Mogilno Salt Dome</i>	<i>Kłodawa Salt Dome</i>	
Polyhalite in A1d	9	-	-	-	-	9
Na ₂ +K ₂ , K ₂	-	1	10	7	73	91
Na ₃ +K ₃ , K ₃	-	4	4	6	193	207
<i>Numbers of samples</i>	9	5	14	13	266	307

Lokalizację miejsc pobrania próbek ukazuje rycina 1.

METODYKA WYKONANYCH BADAŃ GEOCHEMICZNYCH

Poniżej omówiono techniki badawcze i aparaturę, wykorzystaną w badaniach geochemicznych soli K-Mg.

Prowadzone w latach 2017-2019 (Czapowski i in. 2020b) badania geochemiczne serii potasonośnych cyklotemów PZ2 i PZ3, występujących w wysadzie solnym Kłodawa, wykorzystano próbki proszkowe, pobrane podczas profilowań tych wystąpień w ociosach wyrobisk podziemnych Kopalni Soli Kłodawa S.A. w latach 2005-2007, gdy wyrobiska te były w stosunkowo dobrym stanie (Tomassi i in., 2008). Próbkę pochodziły z trzech profili serii potasonośnej cyklotemu PZ2 (profil Z-2/1 na poziomie 600 m, profile Z-2/2 i Z-2/3 - na poziomie 750 m) oraz dwu profili serii potasonośnej cyklotemu PZ3 (profil Z-3/1 na poziomie 750 m oraz profil Z-3/2 na poziomie 600 m). Opróbowanie tych profili przeprowadzono zwykle w odstępach 1 m, a w przypadku dużej zmienności litologicznej – gęściej.

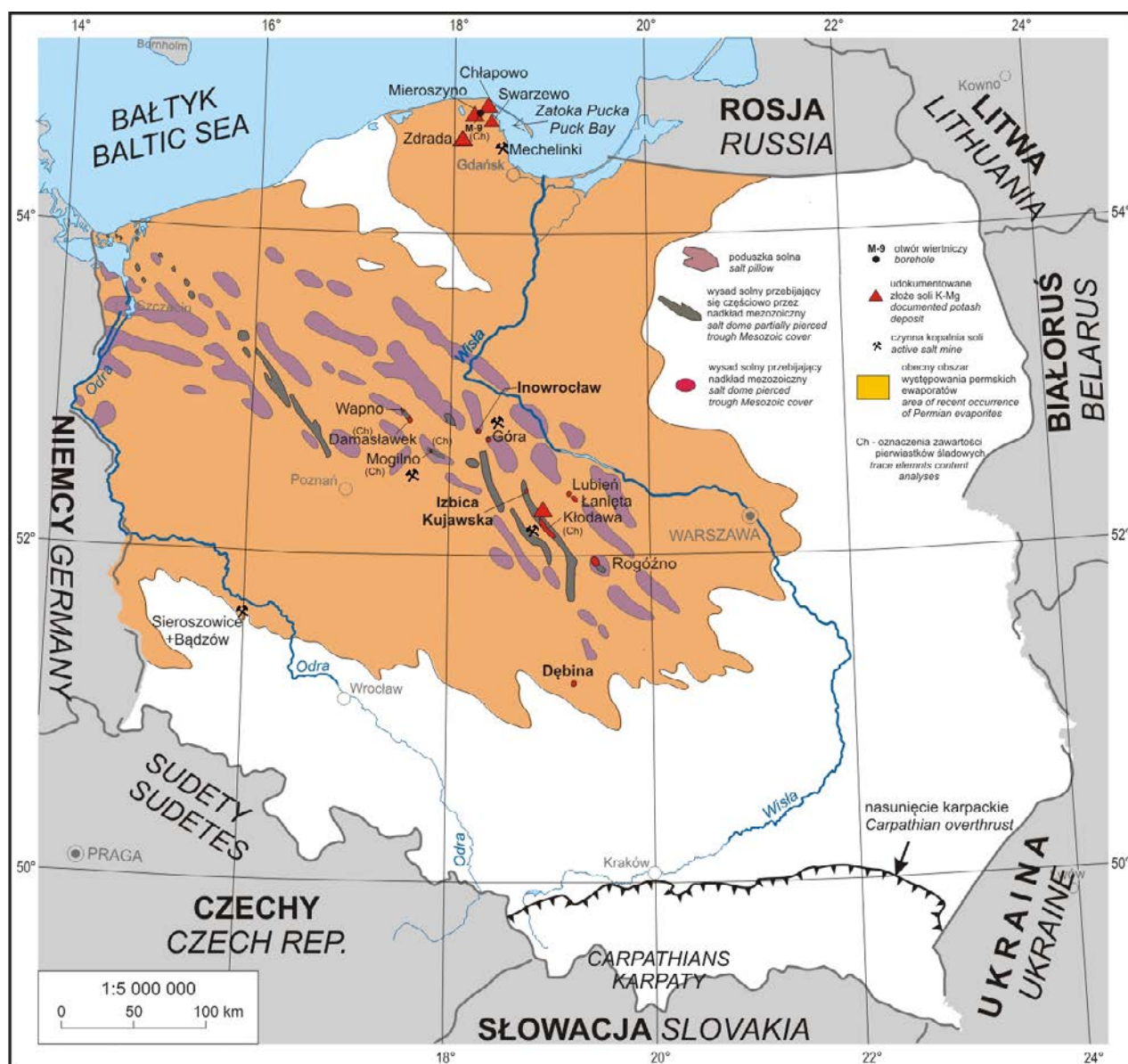
W przypadku trzech innych wysadów solnych (Damasławek, Góra i Mogilno) próbki skał z wymienionych powyżej serii potasonośnych pobrano z materiału rdzeniowego z otworów wiertniczych: Damasławek A i Damasławek B, G-41 i M-33).

conducted in 2017–2019 (Czapowski et al. 2020b), concerned the powdered samples, collected from the walls of underground workings of the Kłodawa Salt Mine, during deposit profiling in 2005–2007, when the workings were in a fairly good condition (Tomassi et al. 2008). The samples originated from three potash-bearing series profiles of cyclothem PZ2 (profile Z-2/1, Level 600 m and profiles Z-2/2 and Z-2/3, Level 750 m), as well as two potash-bearing series profiles of cyclothem PZ3 (profile Z-3/1, Level 750 m and profile Z-3/2, Level 600 m). Profile sampling was conducted usually either every 1 m or less in case of high lithological changeability.

In the remaining three salt domes (Damasławek, Góra, and Mogilno), the rock samples from the respective potash-bearing series were collected from the cores of Damasławek A and Damasławek B, boreholes G-41 and M-33, respectively).

The tests concerning the K-Mg sulphate salts (polyhalites) occurring within the Lower Anhydrite (A1d) formation of the Puck Bay were based on 9 rock samples (10 cm core sections), collected from the core of borehole Mioszyno M-9, made available to us from the core collection of the National Geological Archives (NAG) by permission obtained from the Ministry of the Environment.

The determination of the chemical composition of the majority of core samples, regarding trace elements in particular,



Ryc. 1. Lokalizacja miejsc omawianych badań geochemicznych utworów potasonośnych cechsztyń w Polsce
 Fig. 1. Location of commented geochemical studies of Zechstein potash-bearing deposits in Poland

Z kolei do badań siarczanowych soli K-Mg (polihality), występujących w obrębie utworów anhydrytu dolnego (A1d) z rejonu Zatoki Puckiej, wykorzystano 9 próbek (wycinki rdzenia dł. do 10 cm) skalnych, pobranych z rdzenia z otworu wiertniczego Mieroszyno M-9, udostępnionego za zgodą Ministerstwa Środowiska z zasobów rdzeniowych Narodowego Archiwum Geologicznego (NAG).

Oznaczenia składu chemicznego – a szczególnie zawartości pierwiastków śladowych – większości próbek wykonano w Centralnym Laboratorium Chemicznym PIG-PIB w Warszawie.

Próbki stałe, będące fragmentami rdzeni wiertniczych, zostały utarte w moździerzach agatowych do frakcji <1mm. Wszystkie próbki przed analizą chemiczną były suszone, a następnie poddane pełnemu rozkładowi kwasowemu (1 g próbki do końcowej masy 50 g roztworu). Dla celów ozna-

was conducted at the Central Chemical Laboratory of PIG-PIB in Warsaw.

Solid samples, being fragments of cores, were ground in agate mortars down to the fraction of <1mm. Before chemical analysis, all the samples were dried and subjected to complete acid decomposition (1 g samples to the target mass of 50 g of the solution). The rock material was diluted in hot water to determine the Br and J contents.

The contents of particular trace elements were determined by the following analytical methods:

- Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Sr, Ti, V, and Zn: inductively coupled plasma optic emission spectrometry (ICP-OES);
- Ag, As, Be, Ce, Cd, Co, Cs, Ga, La, Li, Mo, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Tl, and U: inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS);
- Br and J: ion chromatography (IC).

czeń zawartości pierwiastków Br i J materiał skalny był przetwarzany na gorąco w wodzie.

Zawartość poszczególnych pierwiastków śladowych oznaczono 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.

Część oznaczeń składu chemicznego dla niektórych próbek pobranych z rdzeni wiertniczych z wysadów Góra, Damasławek i Mogilno wykonało Laboratorium Hydrogeochemiczne Katedry Hydrogeologii i Geologii Inżynierskiej AGH w Krakowie.

Pobrane próbki z rdzeni, po oczyszczeniu na sucho sprężonym powietrzem zostały rozdrobnione na frakcje około 10 – 50 mm. Następnie z każdej próbki metodą kwatrowania zostało wydzielone 200 g reprezentatywnego materiału do dalszych badań. Każda z 200 g próbek została utarta w młynku agatowym do frakcji 0,1 do 1 mm. Po dokładnym wymieszaniu rozartych próbek z każdej próbki odważono 10 g materiału w celu oznaczenia zawartości chlorków, bromków, pierwiastków głównych i pierwiastków śladowych.

Chlorki i bromki oznaczano tam z wyciągu wodnego (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 15011885: 2009, przy zastosowaniu spektrometru ICP OES „Optima 7300 DV”, firmy Perkin-Elmer.

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. SiO₂ oznaczano wagowo, jako nierozpuszczalną w kwasach pozostałość. CO₂ oznaczano metodą pośrednią (rozpuszczanie węglanu Ca i Mg w 10% roztworze HCl).

GEOLOGIA BADANYCH UTWORÓW POTASONOŚNYCH

Poniżej omówiono ogólne wykształcenie badanych utworów potasonośnych cechsztynu.

A complete acid decomposition allowed for the determination of trace elements also in the water insoluble residuum.

Some of the chemical composition determinations established for certain samples collected from the cores of the Góra, Damasławek, and Mogilno Salt Domes were made by the Hydrogeochemical Laboratory of the Department of Hydrogeology and Engineering Geology of the AGH University of Technology in Kraków.

The samples collected from cores were dry cleaned with compressed air and ground down to the fractions of ca. 10–50 mm. Next, 200 g of representative material was taken from each sample by the quartering method for further analysis. Each 200 g sample was ground in an agate mortar down to the fraction of 0.1–1 mm. After careful mixing of each of the ground samples, 10 g of material was collected from each sample to determine the contents of chlorides and bromides, as well as those of main and trace elements.

Chlorides and bromides were determined from a water solution (ca. 5 g samples per 100 ml of distilled H₂O). Chlorides were determined by the argentometric method, according to Polish Standard PN-ISO 9297:1994.

Bromine and trace elements were determined by the mass spectrometry method, according to Polish Standards PN-EN ISO 17924-1:2007 and PN-EN ISO 17924-2:2006, with the use of a Perkin-Elmer ICP MS “Elan 6100” spectrometer, with inductively coupled plasma.

Main elements: Na, Al, Ca, Fe, Mg, S, and K, were determined by the optical spectrometry methods, according to Polish Standard PN-EN ISO 15011885:2009, with the use of a Perkin-Elmer ICP OES “Optima 7300 DV” spectrometer.

The samples used for the determination of other elements, except for Br and Cl, were decomposed by the microwave mineralisation method; the weight of ca. 0.3 g was dissolved in the mixture of nitric and hydrochloric acids in the proportion of 1:3, in the temperature of 230°C and at the pressure of 35 atm. SiO₂ was determined by weight as the acid insoluble residue. CO₂ was determined by an indirect method (by dissolving Ca and Mg carbonate in a 10% HCl solution).

GEOLOGY OF THE TESTED POTASH-BEARING FORMATIONS

We will discuss below the formation of the tested Zechstein potash-bearing beds.

Potash-bearing series of cyclothem PZ2

The potash-bearing series of cyclothem PZ2 is composed of the so-called Na₂+K₂ Transitional Beds and the Older Potash unit (K₂). Usually, the bottom of the potash-bearing series matches the top of the Older Halite (Na₂) unit, while the top of the former matches either the bottom of the Screening Older Halite (Na₂r), or directly the bottom of the Screening Anhydrite unit (A₂r). Researchers found the following mine-

Seria potasonośna cyklotemu PZ2

Na serię potasonośną cyklotemu PZ2 składają się tzw. utwory przejściowe Na₂+K₂ i starsza sól potasowa (K₂). 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). W warstwach przejściowych Na₂+K₂ stwierdzono 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 (Czapowski i in., 2020b) 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 (op. cit.).

Wyniki oznaczeń zawartości pierwiastków śladowych, wykorzystane do analizy statystycznej, odnoszą się do 91 próbek soli, pobranych z czterech wysadów solnych: Damasławek, Góra, Kłodawa i Mogilno (ryc. 1).

W wysadzie solnym Kłodawa miąższość tych 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 ilu, 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-sytlwinitowo-polihalitowa, która w dolnej partii zawiera domieszki karnalitu i kizerytu (op. cit.) oraz langbeinitu, bischofitu i kainitu (Czapowski i in., 2020b).

Pobrane przez J. Wachowiaka (1998) trzy próbki skał pochodzą z przekopów GPT 1a i 1b w przecince III na poziomie eksploatacyjnym 750 m Kopalni Soli Kłodawa S.A. Kolejne 70 próbek pobrano z 3 profili (Tomassi-Morawiec i in. 2008):

- a) profilu Z-2/1 zlokalizowanym na poziomie 600 m w przekopie 62 o przebiegu SW-NE (29 próbek),
- b) profilu Z-2/2 usytuowanym na poziomie 750 m w przekopie GPT IIA (19 próbek),
- c) profilu Z-2/3 zlokalizowanym na poziomie 750 m w przekopie GPT IIB (22 próbki).

Serię potasonośną cyklotemu PZ2 w wysadzie solnym Damasławek tworzą powtarzające się wielokrotnie utwory starszej soli potasowej (K₂) o miąższości szacowanej na ok. 1,5 metra (Czapowski i in., 2020b). Utwory te buduje głównie tzw. sól twarda, różnokrystaliczna, biało-szaro-czerwona, kizerytowa, z nieznaczną domieszką kainitu oraz anhydrytu i substancji ilastej w postaci lamin i wrostków. Z tych utwo-

rals in the Na₂+K₂ Transitional Beds: halite, anhydrite, and sylvite (as primary minerals) and kiezzerite, polyhalite, and quartz (as secondary minerals). As to deposits of the Older Potash unit (K₂), the following were determined (Czapowski et al. 2020b): halite, anhydrite, carnalite, sylvite, langbeinite, and loveite (as primary minerals) and bledite, kiezzerite, kainite, cronstedite, quartz, leonite, and polyhalite (as secondary minerals). Such minerals as nantokit, starkeyite, spodumene, magnesite, and picromerite were rather rare (op. cit.).

The results of the trace element content determinations, used for statistical analysis purposes, were based on 91 salt samples collected from four salt domes: Damasławek, Góra, Kłodawa, and Mogilno (Fig. 1).

In the Kłodawa Salt Dome, the thickness of the relevant formations was estimated at 11–17 m, including that of the transitional formations at ca. 5 m (Burliga et al. 1995). The Na₂+K₂ Transitional Beds, smoothly changing into the Older Halite formation at the bed bottom, were made up of coarse-crystalline, white-greyish (with silt admixtures), anhydrite laminated rock salt that contained concentrations and more or less regular K-Mg salt overgrowths in the top sections (or the so-called halite-carnalite rhythms), dominated by kiezzerite, polyhalite, carnalite, and sylvite (Misiek 1997). The Older Potash (K₂) series was formed by hard potassium anhydrite-sylvite-polyhalite rock, with the admixtures of carnalite and kieserite in the lower bed sections (op. cit.), as well as those of langbeinite, bischofite and kainite (Czapowski et al. 2020b).

Three rock samples collected by J. Wachowiak (1998) originated from Excavations GPT 1a and 1b in Cross-cut III at the Mining Level 750 m in the Kłodawa Salt Mine. The remaining 70 samples were collected from 3 profiles (Tomassi-Morawiec et al. 2008):

- a) Profile Z-2/1, Level 600 m, Excavation 62, SW-NE (29 samples),
- b) Profile Z-2/2, Level 750 m, Excavation GPT IIA (19 samples),
- c) Profile Z-2/3, Level 750 m, Excavation GPT IIB (22 samples).

The potash-bearing series of cyclothem PZ2 was formed in the Damasławek Salt Dome by multiple repetitions of Older Potash (K₂) unit with the thickness estimated at ca. 1.5 m (Czapowski et al. 2020b). Those deposits were made up mainly of the so-called hard salt, with diverse crystals, white-grey-reddish salt or kiezzerite salt, with some admixtures of kainite, anhydrite, and silt substance, in the forms of laminae and in-growths. Seven in Damasławek A and three in Damasławek B borehole cores were collected.

The potash-bearing series of the Góra Salt Dome was made up multiplied layers of Older Potash unit (K₂), composed of thin layers and laminae, strongly transformed and tectonically reduced. Their thicknesses were changing from

rów pozyskano 7 próbek rdzenia z otworu wiertniczego Damasławek A i 3 próby z otworu wiertniczego Damasławek B.

W wysadzie solnym Góra omawianą serią 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. Utwory te reprezentuje jedna próbka rdzenia z otworu G-41 (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 warstwowej, utworzonej przez naprzemianległe warstwy kizerytowo-halitowe (białoszare) i sylwinowo-halitowe (czerwone). Z utworów tych pobrano 4 próbki rdzenia z otworu wiertniczego M-33 (Czapowski i in., 2020b) i 3 próbki rdzenia z otworu wiertniczego M-35 (Wachowiak, 2016).

Seria potasonośna cyklotemu PZ3

Na serię potasonośną cyklotemu PZ2 składają się tzw. utwory przejściowe Na₃+K₃ i młodsza sól potasowa (K₃). Zwykle spąg tej serii stanowi strop wydzielenia młodszej soli kamiennej (Na₃), zaś strop – ewentualnie spąg utworów młodszej soli kamiennej górnej (Na₃b – przypadek wysadu solnego Kłodawa) lub bezpośrednio spąg wydzielenia zuba brunatnego (Na₃t).

Badania składu mineralnego (Czapowski i in., 2020b) pozwoliły oznaczyć w warstwach przejściowych Na₃+K₃ następujące minerały: halit, anhydryt, kainit, karnalit i biszofit (minerały pierwotne) oraz kizeryt (minerał wtórny), rzadko napotkano magnezyt i kalcyt. Z kolei w skałach młodszej soli potasowej (K₃) stwierdzono (op. cit.) obecność halitu, anhydrytu, karnalitu, sylwinu, biszofitu, langbeintu i loweitu (minerały pierwotne) oraz bledytu, kainitu, kizerytu, polihalitu i kwarcu (minerały wtórne). Sporadycznie napotkano takie minerały jak: berlinit, heksahydryt, heksahydroborit, leonit, nantokit, spodumen, treworit i starkeit.

Analizie statystycznej poddano wyniki oznaczeń zawartości pierwiastków śladowych w 207 próbkach soli, pobranych z czterech wysadów solnych: Damasławek, Góra, Kłodawa i Mogilno (ryc. 1).

W wysadzie solnym Kłodawa tzw. warstwy przejściowe Na₃+K₃ występują w ciągłości z utworami młodszej soli kamiennej dolnej (Na₃a) i mają miąższość ok. 14,7 m. Buduje je sól kamienna drobnokrystaliczna, szara, laminowana rytmicznie warstewkami karnalitowa kizerytowego, z kilkoma warstwami karnalitowca kizerytowego, białego z różowymi smugami, grubości pozornej 0,3-5,3 m. Z kolei utwory

several centimetres to several dozens of centimetres. The structure of K-Mg salt was medium- and coarse-crystalline and its texture was unclearly bedded. Those formations were represented by one core sample collected from borehole G-41 (Czapowski et al. 2020b).

The rocks of the Older Potash (K₂) of the Mogilno Salt Dome, identified by borehole drilling, had the thickness of several dozens of centimetres (Wachowiak 2016). The deposits were composed of white-grey-reddish salt, with the medium- and coarse-crystalline structure and the bedded texture, formed by alternating layers of kiezeryt-halite (white-greyish) and sylvite-halite (red) salts. As to those rocks, four borehole M-33 core samples (Czapowski et al. 2020b) and three from borehole M-35 core (Wachowiak, 2016) were collected.

Potash-bearing series of cyclothem PZ3

The potash-bearing series of cyclothem PZ2 is composed of the so-called Na₃+K₃ Transitional Beds and the Younger Potash unit (K₃). Usually, the bottom of that series matches the top of the Younger Halite (Na₃) unit, while the top of the former either matches possibly the bottom of the Upper Younger Halite unit (Na₃b in the case of the Kłodawa Salt Dome), or directly the bottom of the Brown Zuber unit (Na₃t).

The mineral composition test (Czapowski et al. 2020b) allowed for the determination of the following minerals in the Na₃+K₃ Transitional Beds: halite, anhydrite, kainite, carnalite, and bischofite (as primary minerals), and kieserite (as a secondary mineral). Magnesite and calcite were rather rare. In the Younger Potash (K₃) rocks, the following were found (op. cit.); halite, anhydrite, carnalite, sylvite, bischofite, langbeinite, and loveite (as primary minerals), and bledite, kainite, kiezeryt, polyhalites, and quartz (as secondary minerals). The following minerals occurred sporadically: berlinite, hexahydrite, hexahydroborite, leonite, nantokite, spodumene, trevorite, and starkeyite.

Statistical analysis was applied to all the results of the determinations concerning the trace element contents found in 207 salt samples, collected from the following four Salt Domes: Damasławek, Góra, Kłodawa, and Mogilno (Fig. 1).

As to the Kłodawa Salt Dome, the so-called Na₃+K₃ Transitional Beds occurred jointly with the Lower Younger Halite unit (Na₃a), with the thickness of ca. 14.7 m. The layers were made up of fine-crystalline, grey salt, rhythmically laminated by carnalite-kiezeryt laminae, with several layers of kieserite-carnalite, being white with pink smudges and the apparent thickness of 0.3–5.3 m. The Younger Potash (K₃) rocks were 20–120 m thick (Misiek, 1997) and composed of alternating medium- and fine-crystalline rock salt, interlaid with silt substance and anhydrite, with carnalite-kiezeryt laminae and nests, as well as carnalite-kiezeryt beds containing the nests of coarse-crystalline, crystalline, and evenly-crystalline halite (Czapowski et al. 2020b). The 15–45 m carnalite

młodszej soli potasowej (K3) ma grubość 20-120 m (Misiak, 1997) i tworzy je przemienne 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 równokrystalicznego (Czapowski i in., 2020b). Zbudowana z karnalitowca seria solna grubości 15-45 m, wyróżniana jako tzw. pokład przemysłowy, występuje w środkowej części wydzielenia (Misiak, 1997).

Opisane utwory reprezentuje 193 próbek, pobranych z wyrobisk Kopalni Soli Kłodawa S.A, w tym 6 próbek pobranych przez J. Wachowiaka (1998) oraz 187 próbek z dwu profili (Tomassi-Morawiec i in. 2008):

- a) profilu Z-3/1 zlokalizowanego na poziomie 750 m w przekopie GPT IIA o przebiegu generalnie SW-NE (109 próbek),
- b) profilu Z-3/2 usytuowanego na poziomie 600 m w przekopie NE V (33) o przebiegu generalnie SW-NE (78 próbek).

Serię potasonośną cyklotemu PZ3 w otworze wiertniczym Damasławek A (4 próbki) z wysadu solnego Damasławek budują powtarzające się dwukrotnie w profilu otworów utwory młodszej soli potasowej (K3), o miąższości rzeczywistej szacowanej na ok. 8,5-10,0 metra (Czapowski i in., 2020b). Poniżej i powyżej młodszej soli potasowej występuje wydzielenie starszej soli kamiennej (Na2) lub wydzielenie anhydrytu głównego (A3).

Omawiane utwory tworzy głównie szaroczerwona średniokrystaliczna sól kamienna z sylwinem, bezteksturalna i smugowana skupieniami anhydrytu i substancji ilastej. Pojedyncze gniazda i smużki kizerytu pokryte są białym nalotem epsomitu, w niewielkich ilościach pojawia się też kainit (op. cit.).

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 (4 próbki) 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 (op. cit.).

Serię potasonośną cyklotemu PZ3 w otworze wiertniczym M-33 (4 próbki) 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 (2 próbki) odnotowano 5 powtórzeń tzw. warstw przejściowych Na3+K3

salt series, distinguished as the so-called mining bed, occurred in the central section of the unit (Misiak 1997).

The formations described above were represented by 193 samples, collected from the workings of the Kłodawa Salt Mine, including 6 samples collected by J. Wachowiak (1998) and 187 samples originating from the following two profiles (Tomassi-Morawiec et al. 2008):

- a) Profile Z-3/1, Level 750 m, Excavation GPT IIA, generally SW-NE (109 samples),
- b) Profile Z-3/2, Level 600 m, Excavation NE V (33), generally SW-NE (78 samples).

The potash-bearing series of cyclothem PZ3 of borehole Damasławek A (4 samples) in the Damasławek Salt Dome was made up of the twice repeating profiles of Younger Potash (K3) unit, with the actual thickness estimated at ca. 8.5–10.0 m (Czapowski et al. 2020b). Below and above the Younger Potash, there was either a unit of the Older Halite (Na2) or of Main Anhydrite (A3).

The formations under discussion were made up mainly of grey-reddish medium-crystalline rock salt with sylvite, non-textured and smudged, with some concentrations of anhydrite and silt substance. Separated kieserite nests and smudges are covered with white epsomite deposit, with small quantities of kainite (op. cit.).

In the Góra Salt Dome, the potash-bearing sediments of cyclothem PZ3 mainly consist in the multiple repeating deposits, assigned to the Younger Potash (K3) unit, visible in borehole profiles. They were made up of rock salt and K-Mg salt beds, with the apparent thickness ranging from several centimetres to more than 5 m. The sampled sections of the core (4 samples), collected from borehole G-41, represented the so-called hard kieserite-langbeinite salt, made up of alternating laminae of grey K-Mg salt and grey-orange rock salt. Those salts were medium-crystalline, or rarely fine-crystalline, with dispersed anhydrite, halite, kieserite, sylvite, langbeinite, and bitumen (op. cit.).

The potash-bearing series of cyclothem PZ3, found in borehole M-33 (4 samples) of the Mogilno Salt Dome were made up of the Younger Potash (K3) unit, repeating four times within the Older Halite (Na2) formation, with the apparent thickness estimated at more than 16 m (Czapowski et al. 2020b). In the profile of borehole M-35 (2 samples), 5 repetitions of the so-called Na3+K3 Transitional Beds, several metres thick, and one bed of the Younger Potash (K3), ca. 3 m thick (Wachowiak, 2016) were recorded.

The sampled sections of the core represented the type of the so-called hard kieserite salt, composed of light-orange to dark-orange to brown medium-crystalline rock salt, with small concentrations and large fragments of anhydrite and silt substance. The salt texture was well ordered, bedded, and made up of alternating white-greyish kieserite, dark grey ha-

kilkumetrowej grubości oraz jedno przewarstwienie młodszej soli potasowej (K3) miąższości ok. 3 m (Wachowiak, 2016).

Opróbowane 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 szaropomarańczowe - halitowo-sylwinowe (Czapowski i in., 2020b).

Siarczanowe sole K-Mg

Badane siarczanowe wczesnodiagenetyczne sole K-Mg (polihality) na Pomorzu Gdańskim (okolice Zatoki Puckiej – ryc. 1) tworzą skupienia w formie od jednej do 3 warstw grubości 1,9-73 m (Czapowski i in., 2008; Peryt i in., 1998, 2005). Występują one w górnej części profilu wydzielenia anhydrytu dolnego (A1d), którego miąższość na tym obszarze zmienia się od 19,5 m do 173,6 m (Peryt, 1991, 1994).

Opróbowane polihality w udostępnionym rdzeniu z otworu wiertniczego Mioszyno M-9, tworzą dwa przewarstwienia anhydrytowo-polihalitowe na głębokościach 767,7-782,8 m i 809,0-811,4 m, wykształcone jako szary anhydryt mikro- do drobnokrystalicznego, z żółto-oliwkowymi skupieniami, smugami i przerostami polihalitu i węglanów, lekko bitumiczny. Przewarstwienia te występują w obrębie utworów anhydrytu dolnego (A1d).

Skład mineralny polihalitów (2 próbki) obejmuje anhydryt i magnezyt (minerały pierwotne) oraz polihalit i gips (minerały wtórne; Czapowski i in., 2020b).

GEOCHEMIA BADANYCH UTWORÓW POTASONOŚNYCH

Szczegółowe dane odnośnie zawartości wybranych pierwiastków śladowych w seriach potasonośnych cyklotemów PZ1, PZ2 i PZ3 cechsztynu w Polsce zawierają opracowania archiwalne (Czapowski i in., 2020b; Tomassi i in., 2008; Wachowiak, 1998) oraz publikacja J. Wachowiaka (2016).

Przedstawienie oceny zawartości tych pierwiastków w celu określenia przydatności badanych utworów do pozyskiwania pożądanego pierwiastków wymagało wykorzystania wszystkich dostępnych i wiarygodnych wyników, pomimo zastrzeżeń wynikających z zastosowanych różnych technik analitycznych oraz czasem ograniczenia oznaczeń do wybranych pierwiastków (np. Wachowiak, 1998, 2015). W ocenie uwzględniono wyniki 307 próbek skalnych, dla których obliczono główne parametry statystyczne: wartości minimalną i maksymalną, średnią arytmetyczną i geometryczną oraz medianę.

lite, and grey-orange halite-sylvite laminae (Czapowski et al. 2020b).

K-Mg sulphate salts

The early-diagenetic K-Mg sulphate salts (polyhalites) of the Pomorze Gdańskie Region (the Puck Bay area (Fig. 1) created concentrations in the form of 1–3 layers, 1.9–73 m thick (Czapowski et al. 2008; Peryt et al. 1998, 2005). They occurred in the upper section of the Lower Anhydrite unit profile (A1d), whose thickness was changing in that area from 19.5 to 173.6 m (Peryt 1991, 1994).

The sampled polyhalites of the borehole Mioszyno M-9 core, created two anhydrite-polyhalite interlayers at the depths of 767.7–782.8 m and 809.0–811.4 m, in the form of grey micro- to fine-crystalline anhydrite, with yellow-olive concentrations and smudges, as well as overgrowths of polyhalites and slightly bituminous carbonates. Interlayers occurred within the Lower Anhydrite unit (A1d).

The mineral composition of polyhalites (2 samples) contained anhydrite and magnesite (as primary minerals) and polyhalites and gypsum (as secondary minerals) (Czapowski et al. 2020b).

GEOCHEMISTRY OF THE EXAMINED POTASH-BEARING FORMATIONS

Detailed parameters concerning the quantities of the selected trace elements, contained in the potash-bearing series of the Polish Zechstein cyclothem PZ1, PZ2, and PZ3, can be found in archival studies (Czapowski et al. 2020b; Tomassi et al. 2008; Wachowiak 1998) and in the paper by J. Wachowiak (2016).

The appraisals of the quantities of the selected trace elements, intended to determine the usefulness of the studied formations for mining purposes, required to analyse all the available and credible research results, despite some reservations concerning the use of various analytical techniques or the research limitation to only selected elements (e.g. Wachowiak 1998, 2015). In our appraisal, we considered the results of 307 rock sample analyses for which we calculated main statistical parameters: minimum and maximum, arithmetic and geometric mean, and median values.

Potash-bearing formations of cyclothem PZ2

The statistical parameters of the selected trace element contents, established in the analysed potash-bearing formations of cyclothem PZ2 (91 samples), can be found in Table 3.

Utwory potasonośne cyklotemu PZ2

Parametry statystyczne zawartości wybranych pierwiastków śladowych w przebadanych utworach potasonośnych cyklotemu PZ2 (91 próbek) zamieszczono w tabeli 3.

Tabela 3. Parametry statystyczne zawartości pierwiastków śladowych w utworach potasonośnych cyklotemu PZ2 cechsztyń w Polsce
Table 3. Statistic parameters of trace elements content in the potash-bearing deposits of Zechstein PZ2 cyclothem in Poland

Zawartość pierwiastków śladowych Trace elements content		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	Części nierozpuszczalne Insoluble 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	29	30	31	32	33
Parametry statystyczne Statistic parameters	n	89	86	86	86	92	89	86	89	89	86	89	89	86	87	86	86	88	86	89	89	86	89	86	89	84	86	86	86	86	89	70
	min.	<0,01	<1	<1	<0,3	25	<0,05	<0,05	<0,05	<1	<0,1	<0,01	13	<0,1	<50	<0,05	<0,5	<0,1	<0,5	<0,05	<0,01	<0,5	<0,01	<0,5	2	<1	<0,1	<0,05	<1	<1	0,01	
	maks. max.	<0,1	19	30	<0,3	2280	0,59	2,87	2,52	4	0,6	10	750	0,7	0,30	1,63	12,8	13	0,43	19,3	3,0	60,6	0,89	<2	<0,5	1925	90	0,5	0,28	3	131	33,93
	śr. arytm. arithm. mean	<0,1	4	5	<0,3	259	0,14	0,47	0,23	2	0,2	3	146	0,3	0,21	0,26	2,7	3	0,13	1,9	0,4	6,7	0,15	<2	<0,5	218	24	0,2	0,11	1	6	1,71
	śr. geom. geometr. mean	<0,1	3	3	<0,3	153	0,11	0,26	0,13	1,4	0,2	2	98	0,2	0,20	0,16	2,0	3	0,11	1,4	0,3	3,6	0,13	<2	<0,5	83	13	0,2	0,10	1	3	0,65
mediana median	<0,1	3	3	<0,3	119	0,09	0,25	0,09	2	0,2	2	100	0,2	0,22	0,13	1,8	2	0,11	1,3	0,3	4,0	0,13	<2	<0,5	76	15	0,2	0,09	1	3	0,78	

n - ilość przebadanych próbek/ number of analyzed samples

Zwartość takich pierwiastków jak: Ag, Be, Se i Sn jest na ich granicy oznaczalności (<0,01 do <2,0 mg/kg).

Bardzo niskie i niskie zawartości cechują następujące pierwiastki:

Cd: minimalna - <0,05 mg/kg, maksymalna – 0,59 mg/kg, średnia arytmetyczna – 0,14 mg/kg, średnia geometryczna – 0,11 mg/kg, mediana – 0,09 mg/kg,

Ce: minimalna - <0,05 mg/kg, maksymalna – 2,87 mg/kg, średnia arytmetyczna – 0,47 mg/kg, średnia geometryczna – 0,26 mg/kg, mediana – 0,25 mg/kg,

Co: minimalna - <0,05 mg/kg, maksymalna – 2,52 mg/kg, średnia arytmetyczna – 0,23 mg/kg, średnia geometryczna – 0,13 mg/kg, mediana – 0,09 mg/kg,

Cs: minimalna - <0,1 mg/kg, maksymalna – 0,6 mg/kg, średnia arytmetyczna – 0,2 mg/kg, średnia geometryczna – 0,2 mg/kg, mediana – 0,2 mg/kg,

Ga: minimalna - <0,1 mg/kg, maksymalna – 0,7 mg/kg, średnia arytmetyczna – 0,3 mg/kg, średnia geometryczna – 0,2 mg/kg, mediana – 0,2 mg/kg,

J: minimalna - <50 mg/kg, maksymalna – 0,30 mg/kg, średnia arytmetyczna – 0,21 mg/kg, średnia geometryczna – 0,20 mg/kg, mediana – 0,22 mg/kg,

La: minimalna - <0,05 mg/kg, maksymalna – 1,63 mg/kg, średnia arytmetyczna – 0,26 mg/kg, średnia geometryczna – 0,16 mg/kg, mediana – 0,13 mg/kg,

Mo: minimalna - <0,05 mg/kg, maksymalna – 0,43 mg/kg, średnia arytmetyczna – 0,13 mg/kg, średnia geometryczna – 0,11 mg/kg, mediana – 0,11 mg/kg,

Pb: minimalna - <0,1 mg/kg, maksymalna – 3,0 mg/kg, średnia arytmetyczna – 0,4 mg/kg, średnia geometryczna – 0,3 mg/kg, mediana – 0,3 mg/kg,

Sb: minimalna - <0,05 mg/kg, maksymalna – 0,89 mg/kg, średnia arytmetyczna – 0,15 mg/kg, średnia geometryczna – 0,13 mg/kg, mediana – 0,13 mg/kg,

The contents of such elements as Ag, Be, Se, and Sn were at the limit of quantification (<0.01 to <2.0 mg/kg).

The following elements displayed very low or low contents:
Cd: min. <0.05 mg/kg, max. 0.59 mg/kg, arithmetic mean: 0.14 mg/kg, geometric mean: 0.11 mg/kg, median: 0.09 mg/kg,

Ce: min. <0.05 mg/kg, max. 2.87 mg/kg, arithmetic mean: 0.47 mg/kg, geometric mean: 0.26 mg/kg, median: 0.25 mg/kg,

Co: min. <0.05 mg/kg, max. 2.52 mg/kg, arithmetic mean: 0.23 mg/kg, geometric mean: 0.13 mg/kg, median: 0.09 mg/kg,

Cs: min. <0.1 mg/kg, max. 0.6 mg/kg, arithmetic mean: 0.2 mg/kg, geometric mean: 0.2 mg/kg, median: 0.2 mg/kg,

Ga: min. <0.1 mg/kg, max. 0.7 mg/kg, arithmetic mean: 0.3 mg/kg, geometric mean: 0.2 mg/kg, median: 0.2 mg/kg,

J: min. <50 mg/kg, max. 0.30 mg/kg, arithmetic mean: 0.21 mg/kg, geometric mean: 0.20 mg/kg, median: 0.22 mg/kg,

La: min. <0.05 mg/kg, max. 1.63 mg/kg, arithmetic mean: 0.26 mg/kg, geometric mean: 0.16 mg/kg, median: 0.13 mg/kg,

Mo: min. <0.05 mg/kg, max. 0.43 mg/kg, arithmetic mean: 0.13 mg/kg, geometric mean: 0.11 mg/kg, median: 0.11 mg/kg,

Pb: min. <0.1 mg/kg, max. 3.0 mg/kg, arithmetic mean: 0.4 mg/kg, geometric mean: 0.3 mg/kg, median: 0.3 mg/kg,

Sb: min. <0.05 mg/kg, max. 0.89 mg/kg, arithmetic mean: 0.15 mg/kg, geometric mean: 0.13 mg/kg, median: 0.13 mg/kg,

Tl: min. <0.1 mg/kg, max. 0.5 mg/kg, arithmetic mean: 0.2 mg/kg, geometric mean: 0.2 mg/kg, median: 0.2 mg/kg,

U: min. <0.05 mg/kg, max. 0.28 mg/kg, arithmetic mean: 0.11 mg/kg, geometric mean: 0.10 mg/kg, median: 0.09 mg/kg.

Higher values were displayed by the following 8 elements (Table 3):

As: min. <1.0 mg/kg, max. 19.0 mg/kg, arithmetic mean: 4.0 mg/kg, geometric mean: 3.0 mg/kg, median: 3.0 mg/kg,

Ba: min. <1.0 mg/kg, max. 30.0 mg/kg, arithmetic mean: 5.0 mg/kg, geometric mean: 3.0 mg/kg, median: 3.0 mg/kg,

Cr: min. <1.0 mg/kg, max. 4.0 mg/kg, arithmetic mean: 2.0 mg/kg, geometric mean: 1.4 mg/kg, median: 2.0 mg/kg,

Cu: min. <0.01 mg/kg, max. 10.0 mg/kg, arithmetic mean: 3.0 mg/kg, geometric mean: 2.0 mg/kg, median: 2.0 mg/kg,

Tl: minimalna - <0,1 mg/kg, maksymalna - 0,5 mg/kg, średnia arytmetyczna - 0,2 mg/kg, średnia geometryczna - 0,2 mg/kg, mediana - 0,2 mg/kg,

U: minimalna - <0,05 mg/kg, maksymalna - 0,28 mg/kg, średnia arytmetyczna - 0,11 mg/kg, średnia geometryczna - 0,10 mg/kg, mediana - 0,09 mg/kg.

Wyższy udział odnotowano w przypadku 8 pierwiastków (tab. 3):

As: minimalna - <1,0 mg/kg, maksymalna - 19,0 mg/kg, średnia arytmetyczna - 4,0 mg/kg, średnia geometryczna - 3,0 mg/kg, mediana - 3,0 mg/kg,

Ba: minimalna - <1,0 mg/kg, maksymalna - 30,0 mg/kg, średnia arytmetyczna - 5,0 mg/kg, średnia geometryczna - 3,0 mg/kg, mediana - 3,0 mg/kg,

Cr: minimalna - <1,0 mg/kg, maksymalna - 4,0 mg/kg, średnia arytmetyczna - 2,0 mg/kg, średnia geometryczna - 1,4 mg/kg, mediana - 2,0 mg/kg,

Cu: minimalna - <0,01 mg/kg, maksymalna - 10,0 mg/kg, średnia arytmetyczna - 3,0 mg/kg, średnia geometryczna - 2,0 mg/kg, mediana - 2,0 mg/kg,

Li: minimalna - <0,5 mg/kg, maksymalna - 12,8 mg/kg, średnia arytmetyczna - 2,7 mg/kg, średnia geometryczna - 2,0 mg/kg, mediana - 1,8 mg/kg,

Mn: minimalna - <1,0 mg/kg, maksymalna - 13,0 mg/kg, średnia arytmetyczna - 3,0 mg/kg, średnia geometryczna - 3,0 mg/kg, mediana - 2,0 mg/kg,

Ni: minimalna - <0,5 mg/kg, maksymalna - 19,3 mg/kg, średnia arytmetyczna - 1,9 mg/kg, średnia geometryczna - 1,4 mg/kg, mediana - 1,3 mg/kg,

V: minimalna - <1,0 mg/kg, maksymalna - 3,0 mg/kg, średnia arytmetyczna - 1,0 mg/kg, średnia geometryczna - 1,0 mg/kg, mediana - 1,0 mg/kg.

Wyższą zawartość odnotowano w przypadku trzech pierwiastków (tab. 3):

Rb: minimalna - <0,5 mg/kg, maksymalna - 60,6 mg/kg, średnia arytmetyczna - 6,7 mg/kg, średnia geometryczna - 3,6 mg/kg, mediana - 4,0 mg/kg,

Ti: minimalna - <1,0 mg/kg, maksymalna - 90,0 mg/kg, średnia arytmetyczna - 24,0 mg/kg, średnia geometryczna - 13,0 mg/kg, mediana - 15,0 mg/kg,

Zn: minimalna - <1,0 mg/kg, maksymalna - 131,0 mg/kg, średnia arytmetyczna - 6,0 mg/kg, średnia geometryczna - 3,0 mg/kg, mediana - 3,0 mg/kg.

Największy udział cechuje trzy pierwiastki (tab. 3):

Br: minimalna - 24,0 mg/kg, maksymalna - 2280,0 mg/kg, średnia arytmetyczna - 259,0 mg/kg, średnia geometryczna - 153,0 mg/kg, mediana - 119,0 mg/kg,

Fe: minimalna - 13,0 mg/kg, maksymalna - 750,0 mg/kg, średnia arytmetyczna - 146,0 mg/kg, średnia geometryczna - 98,0 mg/kg, mediana - 100,0 mg/kg,

Sr: minimalna - 2,0 mg/kg, maksymalna - 1925,0 mg/kg, średnia arytmetyczna - 218,0 mg/kg, średnia geometryczna - 83,0 mg/kg, mediana - 76,0 mg/kg.

Li: min. <0.5 mg/kg, max. 12.8 mg/kg, arithmetic mean: 2.7 mg/kg, geometric mean: 2.0 mg/kg, median: 1.8 mg/kg,

Mn: min. <1.0 mg/kg, max. 13.0 mg/kg, arithmetic mean: 3.0 mg/kg, geometric mean: 3.0 mg/kg, median: 2.0 mg/kg,

Ni: min. <0.5 mg/kg, max. 19.3 mg/kg, arithmetic mean: 1.9 mg/kg, geometric mean: 1.4 mg/kg, median: 1.3 mg/kg,

V: min. <1.0 mg/kg, max. 3.0 mg/kg, arithmetic mean: 1.0 mg/kg, geometric mean: 1.0 mg/kg, median: 1.0 mg/kg.

Higher values were also found in the following three elements (Table 3):

Rb: min. <0.5 mg/kg, max. 60.6 mg/kg, arithmetic mean: 6.7 mg/kg, geometric mean: 3.6 mg/kg, median: 4.0 mg/kg,

Ti: min. <1.0 mg/kg, max. 90.0 mg/kg, arithmetic mean: 24.0 mg/kg, geometric mean: 13.0 mg/kg, median: 15.0 mg/kg,

Zn: min. <1.0 mg/kg, max. 131.0 mg/kg, arithmetic mean: 6.0 mg/kg, geometric mean: 3.0 mg/kg, median: 3.0 mg/kg.

Higher values were displayed by the following three elements (Table 3):

Br: min. 24.0 mg/kg, max. 2280.0 mg/kg, arithmetic mean: 259.0 mg/kg, geometric mean: 153.0 mg/kg, median: 119.0 mg/kg,

Fe: min. 13.0 mg/kg, max. 750.0 mg/kg, arithmetic mean: 146.0 mg/kg, geometric mean: 98.0 mg/kg, median: 100.0 mg/kg,

Sr: min. 2.0 mg/kg, max. 1925.0 mg/kg, arithmetic mean: 218.0 mg/kg, geometric mean: 83.0 mg/kg, median: 76.0 mg/kg.

The proportions of water insoluble parts were as follows: min. 0.1%, max. 33.93%, arithmetic mean: 1.71%, geometric mean: 0.65%, median: 0.78%.

In summary, we should mention that the results of studies on the selected trace element contents in the potash-bearing formations of cyclothem PZ2 of four salt domes (Kłodawa, Góra, Mogilno, and Damasławek) were dominated by abundant analytical materials from Kłodawa (73 samples), while the results concerning the remaining salt domes were based on 4 to 10 samples (Table 2).

When appraising the usability of the discussed potash-bearing formations for industrial mining of the selected trace elements, the following parameters were important: arithmetic and geometric means and the median values of the given element.

As we mentioned above, it was not possible to determine the quantities of Ag, Be, Se, or Sn, as their quantities were probably below the quantification levels of the analytical methods applied (<2.0 mg/kg). The contents of Cd, Ce, Co, Cs, Ga, J, La, Mo, Pb, Sb, Tl, and U did not exceed 1.0 mg/kg each, while those of As, Ba, Cr, Cu, Li, Mn, Ni, and V ranged from 1.0 to 5.0 mg/kg. A bit higher quantities were displayed by Rb, Ti, and Zn: 6.0–24.0 mg/kg in the studied formations, with the highest ones displayed by Br, Fe, and Sr: up to 259 mg/kg in the case of Br. We should emphasise here

Tabela 4. Parametry statystyczne zawartości pierwiastków śladowych w utworach potasonośnych cyklotemu PZ3 cechsztyń w Polsce
Table 4. Statistic parameters of trace elements content in the potash-bearing deposits of Zechstein PZ3 cyclothem in Poland

Zawartość pierwiastków śladowych Trace elements content		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		
		ng/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	29	30	31	32		
Parametry statystyczne Statistic parameters	n	195	195	195	195	189	201	195	200	195	195	195	200	195	190	195	195	200	195	200	195	195	195	195	195	195	195	195	195	195	200		
	min.	<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		
	maks. max	0,10	10,00	28,69	<0,3	1850,00	0,60	2,23	2,50	3,77	1,40	6,50	8455,00	0,60	<50,0	1,11	16,80	180,00	5,27	10,80	1,50	98,60	0,42	<2	<0,5	972,50	531,00	<0,1	0,19	5,00	7,00		
	śr. arytym. arithm. mean	0,10	3,91	4,71	<0,3	308,48	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. geom. geometr. mean	0,10	3,12	2,94	<0,3	195,52	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		
mediana median	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			

n - ilość przebadanych próbek/ number of analyzed samples

Udział części nierozpuszczalnych w wodzie wynosi odpowiednio: minimalny - 0,1%, maksymalny – 33,93%, średnia arytmetyczna – 1,71%, średnia geometryczna – 0,65%, mediana – 0,78%.

Podsumowując wyniki badań zawartości wybranych pierwiastków śladowych w utworach potasonośnych cyklotemu PZ2 w czterech wysadach solnych (Kłodawa, Góra, Mogilno i Damasławek) należy zaznaczyć, że dominował tu obfity materiał wynikowy z wysadu Kłodawa (73 próbki) zaś rezultaty badań dla pozostałych wysadów odnoszą się do zaledwie 4 do 10 próbek (tab. 2).

Przy ocenie przydatności omawianych utworów potasonośnych do przemysłowego pozyskiwania wybranych pierwiastków śladowych istotne są takie parametry jak średnia (arytmetyczna i geometryczna) oraz mediana zawartości danego pierwiastka.

Jak wykazano udziału Ag, Be, Se i Sn nie sposób określić bo jest on zapewne niższy niż granica oznaczalności użytych metod analitycznych (<2,0 mg/kg). Zawartość Cd, Ce, Co, Cs, Ga, J, La, Mo, Pb, Sb, Tl i U nie przekracza 1,0 mg/kg, udział As, Ba, Cr, Cu, Li, Mn, Ni i V mieści się w granicach 1,0-5,0 mg/kg. Nieco więcej badane utwory zawierają Rb, Ti i Zn – 6,0-24,0 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 rozproszonej substancji ilastej, zaś Sr – z domieszką anhydrytu. Wysoka zawartość bromu jest naturalna w solach K-Mg.

Przedstawione wielkości parametrów wskazują, że przemysłowe pozyskiwanie z przebadanych utworów potasonośnych cyklotemu PZ2 szeregu pożądaných pierwiastków jak np. As, B, Ce, Co, Cs, Ga, J, La, Li czy Tl, przy ich przeciętnej zawartości w skale zwykle w granicach 1,0-4,0 mg/kg, jest całkowicie nieopłacalne.

Utwory potasonośne cyklotemu PZ3

Parametry statystyczne zawartości wybranych pierwiastków śladowych w przebadanych utworach potasonośnych cyklotemu PZ3 (207 próbek) zamieszczono w tabeli 4.

that the median values of the specified elements were always lower when a higher number of samples was available. The increased quantities of Rb, Ti, Fe, and Zn could be associated with the presence of dispersed silt substance, while those of Sr with the admixture of anhydrite. High bromine contents are natural for the K-Mg salts.

The values presented above indicated that the industrial extraction of a number of such sought-after elements as e.g. As, B, Ce, Co, Cs, Ga, J, La, Li, or Tl from the studied potash-bearing formations of cyclothem PZ2 would be completely unprofitable, owing to the low average contents thereof in rocks, ranging from 1.0 to 4.0 mg/kg.

Potash-bearing formations of cyclothem PZ3

The statistical parameters of the selected trace element contents, established in the analysed potash-bearing formations of cyclothem PZ3 (207 samples), can be found in Table 4.

The contents of such elements as Be, J, Se, Sn, and Tl were at the limit of quantification (<0.3 to <50.0 mg/kg).

The following elements displayed very low or low contents:

Ag: min. <0.1 mg/kg, max. 0.1 mg/kg, arithmetic mean: 0.1 mg/kg, geometric mean: 0.1 mg/kg, median: 0.1 mg/kg,
Cd: min. <0.05 mg/kg, max. 0.60 mg/kg, arithmetic mean: 0.23 mg/kg, geometric mean: 0.16 mg/kg, median: 0.12 mg/kg,
Ce: min. <0.05 mg/kg, max. 2.23 mg/kg, arithmetic mean: 0.38 mg/kg, geometric mean: 0.2 mg/kg, median: 0.16 mg/kg,
Co: min. <0.05 mg/kg, max. 2.5 mg/kg, arithmetic mean: 0.28 mg/kg, geometric mean: 0.15 mg/kg, median: 0.1 mg/kg,
Cs: min. <0.1 mg/kg, max. 1.4 mg/kg, arithmetic mean: 0.45 mg/kg, geometric mean: 0.31 mg/kg, median: 0.25 mg/kg,
Ga: min. <0.1 mg/kg, max. 0.6 mg/kg, arithmetic mean: 0.26 mg/kg, geometric mean: 0.22 mg/kg, median: 0.2 mg/kg,
La: min. <0.05 mg/kg, max. 1.11 mg/kg, arithmetic mean: 0.25 mg/kg, geometric mean: 0.16 mg/kg, median: 0.14 mg/kg,
Mo: min. <0.05 mg/kg, max. 5.27 mg/kg, arithmetic mean: 0.15 mg/kg, geometric mean: 0.10 mg/kg, median: 0.09 mg/kg,

Zwartość takich pierwiastków jak: Be, J, Se, Sn i Tl jest na ich granicy oznaczalności (<0,3 do <50,0 mg/kg).

Bardzo niskie i niskie zawartości cechują następujące pierwiastki:

Ag: minimalna - <0,1 mg/kg, maksymalna - 0,1 mg/kg, średnia arytmetyczna - 0,1 mg/kg, średnia geometryczna - 0,1 mg/kg, mediana - 0,1 mg/kg,

Cd: minimalna - <0,05 mg/kg, maksymalna - 0,60 mg/kg, średnia arytmetyczna - 0,23 mg/kg, średnia geometryczna - 0,16 mg/kg, mediana - 0,12 mg/kg,

Ce: minimalna - <0,05 mg/kg, maksymalna - 2,23 mg/kg, średnia arytmetyczna - 0,38 mg/kg, średnia geometryczna - 0,2 mg/kg, mediana - 0,16 mg/kg,

Co: minimalna - <0,05 mg/kg, maksymalna - 2,5 mg/kg, średnia arytmetyczna - 0,28 mg/kg, średnia geometryczna - 0,15 mg/kg, mediana - 0,1 mg/kg,

Cs: minimalna - <0,1 mg/kg, maksymalna - 1,4 mg/kg, średnia arytmetyczna - 0,45 mg/kg, średnia geometryczna - 0,31 mg/kg, mediana - 0,25 mg/kg,

Ga: minimalna - <0,1 mg/kg, maksymalna - 0,6 mg/kg, średnia arytmetyczna - 0,26 mg/kg, średnia geometryczna - 0,22 mg/kg, mediana - 0,2 mg/kg,

La: minimalna - <0,05 mg/kg, maksymalna - 1,11 mg/kg, średnia arytmetyczna - 0,25 mg/kg, średnia geometryczna - 0,16 mg/kg, mediana - 0,14 mg/kg,

Mo: minimalna - <0,05 mg/kg, maksymalna - 5,27 mg/kg, średnia arytmetyczna - 0,15 mg/kg, średnia geometryczna - 0,10 mg/kg, mediana - 0,09 mg/kg,

Pb: minimalna - <0,1 mg/kg, maksymalna - 1,5 mg/kg, średnia arytmetyczna - 0,2 mg/kg, średnia geometryczna - 0,18 mg/kg, mediana - 0,2 mg/kg,

Sb: minimalna - <0,05 mg/kg, maksymalna - 0,42 mg/kg, średnia arytmetyczna - 0,13 mg/kg, średnia geometryczna - 0,11 mg/kg, mediana - 0,11 mg/kg,

U: minimalna - <0,05 mg/kg, maksymalna - 0,19 mg/kg, średnia arytmetyczna - 0,1 mg/kg, średnia geometryczna - 0,09 mg/kg, mediana - 0,09 mg/kg.

Wyższy udział odnotowano w przypadku 8 pierwiastków (tab. 3):

As: minimalna - <1,0 mg/kg, maksymalna - 10,0 mg/kg, średnia arytmetyczna - 3,91 mg/kg, średnia geometryczna - 3,12 mg/kg, mediana - 3,0 mg/kg,

Ba: minimalna - <1,0 mg/kg, maksymalna - 28,69 mg/kg, średnia arytmetyczna - 4,71 mg/kg, średnia geometryczna - 2,94 mg/kg, mediana - 2,20 mg/kg,

Cr: minimalna - <1,0 mg/kg, maksymalna - 3,77 mg/kg, średnia arytmetyczna - 1,76 mg/kg, średnia geometryczna - 1,65 mg/kg, mediana - 1,59 mg/kg,

Cu: minimalna - <1,0 mg/kg, maksymalna - 6,5 mg/kg, średnia arytmetyczna - 3,98 mg/kg, średnia geometryczna - 3,74 mg/kg, mediana - 3,88 mg/kg,

Pb: min. <0.1 mg/kg, max. 1.5 mg/kg, arithmetic mean: 0.2 mg/kg, geometric mean: 0.18 mg/kg, median: 0.2 mg/kg,

Sb: min. <0.05 mg/kg, max. 0.42 mg/kg, arithmetic mean: 0.13 mg/kg, geometric mean: 0.11 mg/kg, median: 0.11 mg/kg,

U: min. <0.05 mg/kg, max. 0.19 mg/kg, arithmetic mean: 0.1 mg/kg, geometric mean: 0.09 mg/kg, median: 0.09 mg/kg.

Higher values were displayed by the following 8 elements (Table 3):

As: min. <1.0 mg/kg, max. 10.0 mg/kg, arithmetic mean: 3.91 mg/kg, geometric mean: 3.12 mg/kg, median: 3.0 mg/kg,

Ba: min. <1.0 mg/kg, max. 28.69 mg/kg, arithmetic mean: 4.71 mg/kg, geometric mean: 2.94 mg/kg, median: 2.20 mg/kg,

Cr: min. <1.0 mg/kg, max. 3.77 mg/kg, arithmetic mean: 1.76 mg/kg, geometric mean: 1.65 mg/kg, median: 1.59 mg/kg,

Cu: min. <1.0 mg/kg, max. 6.5 mg/kg, arithmetic mean: 3.98 mg/kg, geometric mean: 3.74 mg/kg, median: 3.88 mg/kg,

Li: min. <0.5 mg/kg, max. 16.8 mg/kg, arithmetic mean: 3.13 mg/kg, geometric mean: 2.66 mg/kg, median: 2.9 mg/kg,

Ni: min. <0.5 mg/kg, max. 10.8 mg/kg, arithmetic mean: 1.5 mg/kg, geometric mean: 1.14 mg/kg, median: 1.0 mg/kg,

V: min. <1.0 mg/kg, max. 5.0 mg/kg, arithmetic mean: 2.02 mg/kg, geometric mean: 1.81 mg/kg, median: 1.62 mg/kg,

Zn: min. <1.0 mg/kg, max. 7.0 mg/kg, arithmetic mean: 2.12 mg/kg, geometric mean: 1.82 mg/kg, median: 1.58 mg/kg.

Higher values were also found in two elements (Table 3):

Mn: min. <1.0 mg/kg, max. 180.0 mg/kg, arithmetic mean: 13.57 mg/kg, geometric mean: 5.88 mg/kg, median: 3.64 mg/kg,

Rb: min. <0.5 mg/kg, max. 98.6 mg/kg, arithmetic mean: 10.93 mg/kg, geometric mean: 4.6 mg/kg, median: 4.2 mg/kg.

Higher values were displayed by the following four elements (Table 3):

Br: min. <50.0 mg/kg, max. 1850.0 mg/kg, arithmetic mean: 308.48 mg/kg, geometric mean: 195.52 mg/kg, median: 151.0 mg/kg,

Fe: min. 6.06 mg/kg, max. 8455.0 mg/kg, arithmetic mean: 230.55 mg/kg, geometric mean: 52.15 mg/kg, median: 31.4 mg/kg,

Sr: min. 1.0 mg/kg, max. 972.5 mg/kg, arithmetic mean: 102.03 mg/kg, geometric mean: 40.34 mg/kg, median: 40.43 mg/kg,

Li: minimalna - <0,5 mg/kg, maksymalna – 16,8 mg/kg, średnia arytmetyczna – 3,13 mg/kg, średnia geometryczna – 2,66 mg/kg, mediana – 2,9 mg/kg,

Ni: minimalna - <0,5 mg/kg, maksymalna – 10,8 mg/kg, średnia arytmetyczna – 1,5 mg/kg, średnia geometryczna – 1,14 mg/kg, mediana – 1,0 mg/kg,

V: minimalna - <1,0 mg/kg, maksymalna – 5,0 mg/kg, średnia arytmetyczna – 2,02 mg/kg, średnia geometryczna – 1,81 mg/kg, mediana – 1,62 mg/kg,

Zn: minimalna - <1,0 mg/kg, maksymalna – 7,0 mg/kg, średnia arytmetyczna – 2,12 mg/kg, średnia geometryczna – 1,82 mg/kg, mediana – 1,58 mg/kg.

Wyższą zawartość odnotowano w przypadku dwu pierwiastków (tab. 3):

Mn: minimalna - <1,0 mg/kg, maksymalna – 180,0 mg/kg, średnia arytmetyczna – 13,57 mg/kg, średnia geometryczna – 5,88 mg/kg, mediana – 3,64 mg/kg,

Rb: minimalna - <0,5 mg/kg, maksymalna – 98,6 mg/kg, średnia arytmetyczna – 10,93 mg/kg, średnia geometryczna – 4,6 mg/kg, mediana – 4,2 mg/kg.

Największy udział cechuje cztery pierwiastki (tab. 3):

Br: minimalna – <50,0 mg/kg, maksymalna – 1850,0 mg/kg, średnia arytmetyczna – 308,48 mg/kg, średnia geometryczna – 195,52 mg/kg, mediana – 151,0 mg/kg,

Fe: minimalna – 6,06 mg/kg, maksymalna – 8455,0 mg/kg, średnia arytmetyczna – 230,55 mg/kg, średnia geometryczna – 52,15 mg/kg, mediana – 31,4 mg/kg,

Sr: minimalna – 1,0 mg/kg, maksymalna – 972,5 mg/kg, średnia arytmetyczna – 102,03 mg/kg, średnia geometryczna – 40,34 mg/kg, mediana – 40,43 mg/kg,

Ti: minimalna - <1,0 mg/kg, maksymalna – 531,0 mg/kg, średnia arytmetyczna – 24,66 mg/kg, średnia geometryczna – 10,66 mg/kg, mediana – 7,8 mg/kg.

Podsumowując wyniki badań zawartości wybranych pierwiastków śladowych w utworach potasonośnych cyklotemu PZ3 w czterech wysadach solnych (Kłodawa, Góra, Mogilno i Damasławek) należy zaznaczyć, że dominowały tu obfite dane z wysadu Kłodawa (193 próbki) w porównaniu z niewielkimi (4 do 6 próbek) rezultatami badań dla pozostałych trzech wysadów (tab. 2).

Podobnie jak w przypadku utworów potasonośnych cyklotemu PZ2 przy ocenie przydatności omawianych utworów potasonośnych cyklotemu PZ3 do przemysłowego pozyskiwania wybranych pierwiastków śladowych wykorzystano średnie arytmetyczną i geometryczną oraz medianę zawartości danego pierwiastka.

Udziału Be, J, Se, Sn i Tl nie sposób określić bo jest on zapewne niższy niż granica oznaczalności użytych metod analitycznych (<0,3 do <50,0 mg/kg w zależności od pierwiastka).

Zawartość Ag, Cd, Ce, Co, Cs, Ga, J, La, Mo, Pb, Sb i U nie przekracza 1,0 mg/kg, udział As, Ba, Cr, Cu, Li, Ni,

Ti: min. <1.0 mg/kg, max. 531.0 mg/kg, arithmetic mean: 24.66 mg/kg, geometric mean: 10.66 mg/kg, median: 7.8 mg/kg.

In summary, we should mention that the results of studies on the selected trace element contents in the potash-bearing formations of cyclothem PZ3 of four salt domes (Kłodawa, Góra, Mogilno, and Damasławek) were dominated by abundant analytical materials from Kłodawa (193 samples), in comparison to a few results, based on 4 to 6 samples, related to the remaining three salt domes (Table 2).

Similarly to the potash-bearing formations of cyclothem PZ2, when appraising the usability of the discussed potash-bearing formations of cyclothem PZ3 for industrial mining of the selected trace elements, the following parameters were considered: arithmetic and geometric means and the median values of the given element.

It was not possible to determine the quantities of Be, J, Se, Sn, or Tl, as their quantities were probably below the quantification levels of the analytical methods applied (<0.3 to <50.0 mg/kg, depending in the element).

The contents of Ag, Cd, Ce, Co, Cs, Ga, J, La, Mo, Pb, Sb, or U did not exceed 1.0 mg/kg, while those of As, Ba, Cr, Cu, Li, Ni, V or Zn ranged from 1.5 to 4.7 mg/kg. The formations under discussion contained a bit more of Mn and Rb: 10.9–13.6 mg/kg, with the highest quantities displayed by Br, Fe, Sr, and Ti: up to 308 mg/kg in the case of Br. We should emphasise here that the median values of the specified elements were always lower when a higher number of samples was available. Similarly to the formations of cyclothem PZ2, the increased quantities of Ti and Fe could be associated with the presence of dispersed silt substance, while those of Sr with the admixture of anhydrite. High bromine contents are natural for the K-Mg salts.

Our analysis of the average contents of the determined trace elements indicated that, similarly to the above discussed formations of cyclothem PZ2, the industrial extraction of a number of studied elements of cyclothem PZ3, would be completely unprofitable, owing to the low average contents thereof in rocks, reaching up to ca. 5 mg/kg.

K-Mg sulphate salts

The statistical parameters of the selected trace element contents of the sulphate potash-bearing formations of cyclothem PZ1 (9 samples) can be found in Table 5.

The contents of such elements as Ag, Be, Cd, Co, Cs, Ga, As, Sb, Se, Sn, La, or Tl were at the limit of quantification (<0.05 to <2 mg/kg; Table 5).

Low values were displayed by the following elements (Table 5):

V i Zn mieści się w granicach 1,5-4,7 mg/kg. Nieco więcej badane utwory zawierają Mn i Rb – 10,9-13,6 mg/kg, zaś najwięcej Br, Fe, Sr i Ti – do ponad 308 mg/kg w przypadku Br. Należy tu podkreślić, że wartość mediany zawartości wymienionych pierwiastków jest często niższa w przypadku większej ilości próbek. Podobne jak w utworach cyklotemu PZ2 zwiększony udział Ti i Fe można wiązać z obecnością rozproszonej substancji ilastej, zaś Sr – z domieszką anhydrytu. Wysoka zawartość bromu jest naturalna w solach K-Mg.

Analiza średnich zawartości oznaczonych pierwiastków śladowych wskazuje, że podobnie jak dla wcześniej omówionych utworów cyklotemu PZ2 przemysłowe pozyskiwanie z przebadanych utworów cyklotemu PZ3 pożądaných pierwiastków, przy ich przeciętnej niskiej zawartości (do ok. 5 mg/kg), jest nieopłacalne.

Siarczanowe sole K-Mg

Parametry statystyczne zawartości wybranych pierwiastków śladowych w siarczanowych utworach potasonośnych cyklotemu PZ1 (9 próbek) zamieszczono w tabeli 5.

Zwartość takich pierwiastków jak: Ag, Be, Cd, Co, Cs, Ga, As, Sb, Se, Sn, La i Tl jest na ich granicy oznaczalności (<0,05 do <2 mg/kg; tab. 5).

Niskie zawartości cechują następujące pierwiastki (tab. 5):

Ni: minimalna – 1,1 mg/kg, maksymalna – 3,5 mg/kg, średnia arytmetyczna – 1,9 mg/kg, średnia geometryczna – 1,8 mg/kg, mediana – 1,6 mg/kg,

Rb: minimalna – <0,5 mg/kg, maksymalna – 2,1 mg/kg, średnia arytmetyczna – 1,4 mg/kg, średnia geometryczna – 1,4 mg/kg, mediana – 1,6 mg/kg,

Mo: minimalna – 0,07 mg/kg, maksymalna – 1,62 mg/kg, średnia arytmetyczna – 0,43 mg/kg, średnia geometryczna – 0,28 mg/kg, mediana – 0,29 mg/kg,

Ce: minimalna – <0,05 mg/kg, maksymalna – 0,13 mg/kg, średnia arytmetyczna – 0,07 mg/kg, średnia geometryczna – 0,07 mg/kg, mediana – 0,07 mg/kg,

Ni: min. 1.1 mg/kg, max. 3.5 mg/kg, arithmetic mean: 1.9 mg/kg, geometric mean: 1.8 mg/kg, median: 1.6 mg/kg,
 Rb: min. <0.5 mg/kg, max. 2.1 mg/kg, arithmetic mean: 1.4 mg/kg, geometric mean: 1.4 mg/kg, median: 1.6 mg/kg,
 Mo: min. 0.07 mg/kg, max. 1.62 mg/kg, arithmetic mean: 0.43 mg/kg, geometric mean: 0.28 mg/kg, median: 0.29 mg/kg,
 Ce: min. <0.05 mg/kg, max. 0.13 mg/kg, arithmetic mean: 0.07 mg/kg, geometric mean: 0.07 mg/kg, median: 0.07 mg/kg,
 Pb: min. <0.1 mg/kg, max. 1.3 mg/kg, arithmetic mean: 0.3 mg/kg, geometric mean: 0.2 mg/kg, median: 0.2 mg/kg,
 V: min. <1.0 mg/kg, max. 2.0 mg/kg, arithmetic mean: 2.0 mg/kg, geometric mean: 2.0 mg/kg, median: 2.0 mg/kg,
 U: min. 0.07 mg/kg, max. 1.02 mg/kg, arithmetic mean: 0.33 mg/kg, geometric mean: 0.25 mg/kg, median: 0.2 mg/kg.

Higher values were displayed by the following elements (Table 5):

Ba: min. 1.0 mg/kg, max. 10.0 mg/kg, arithmetic mean: 5.0 mg/kg, geometric mean: 4.0 mg/kg, median: 4.0 mg/kg,
 Cu: min. 4.0 mg/kg, max. 17.0 mg/kg, arithmetic mean: 12.0 mg/kg, geometric mean: 11.0 mg/kg, median: 13.0 mg/kg,
 Mn: min. 2.0 mg/kg, max. 14.0 mg/kg, arithmetic mean: 5.0 mg/kg, geometric mean: 4.0 mg/kg, median: 3.0 mg/kg,
 Ti: min. 6.0 mg/kg, max. 10.0 mg/kg, arithmetic mean: 7.0 mg/kg, geometric mean: 7.0 mg/kg, median: 7.0 mg/kg,
 Zn: min. 3.0 mg/kg, max. 13.0 mg/kg, arithmetic mean: 9.0 mg/kg, geometric mean: 9.0 mg/kg, median: 10.0 mg/kg.

Much higher values were also found in iron (Fe): min. 12.0 mg/kg, max. 51.0 mg/kg, arithmetic mean: 33.0 mg/kg, geometric mean: 30.0 mg/kg, median: 29.0 mg/kg.

Tabela 5. Parametry statystyczne zawartości pierwiastków śladowych w siarczanowych utworach potasonośnych (polihality) cyklotemu PZ1 cechsztynu w Polsce

Table 5. Statistic parameters of trace elements content in the sulphate potash-bearing deposits (polyhalites) of Zechstein PZ1 cyclothem in Poland

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	29	
Parametry statystyczne Statistic parameters	n	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	
	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. arytym. arithmetic 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	
	sr. geom. geometric mean	23,7	<0,3	<0,05	1,8	<0,1	<1	<2	1,4	0,28	<0,1	<0,05	<0,5	<0,05	<0,1	<0,05	0,07	<0,1	0,2	0,25	4	11	30	4	888	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		

n - ilość przebadanych próbek/ number of analyzed samples

Pb: minimalna – <0,1 mg/kg, maksymalna – 1,3 mg/kg, średnia arytmetyczna – 0,3 mg/kg, średnia geometryczna – 0,2 mg/kg, mediana – 0,2 mg/kg,

V: minimalna – <1,0 mg/kg, maksymalna – 2,0 mg/kg, średnia arytmetyczna – 2,0 mg/kg, średnia geometryczna – 2,0 mg/kg, mediana – 2,0 mg/kg,

U: minimalna – 0,07 mg/kg, maksymalna – 1,02 mg/kg, średnia arytmetyczna – 0,33 mg/kg, średnia geometryczna – 0,25 mg/kg, mediana – 0,2 mg/kg.

Wyższy udział odnotowano w przypadku następujących pierwiastków (tab. 5):

Ba: minimalna – 1,0 mg/kg, maksymalna – 10,0 mg/kg, średnia arytmetyczna – 5,0 mg/kg, średnia geometryczna – 4,0 mg/kg, mediana – 4,0 mg/kg,

Cu: minimalna – 4,0 mg/kg, maksymalna – 17,0 mg/kg, średnia arytmetyczna – 12,0 mg/kg, średnia geometryczna – 11,0 mg/kg, mediana – 13,0 mg/kg,

Mn: minimalna – 2,0 mg/kg, maksymalna – 14,0 mg/kg, średnia arytmetyczna – 5,0 mg/kg, średnia geometryczna – 4,0 mg/kg, mediana – 3,0 mg/kg,

Ti: minimalna – 6,0 mg/kg, maksymalna – 10,0 mg/kg, średnia arytmetyczna – 7,0 mg/kg, średnia geometryczna – 7,0 mg/kg, mediana – 7,0 mg/kg,

Zn: minimalna – 3,0 mg/kg, maksymalna – 13,0 mg/kg, średnia arytmetyczna – 9,0 mg/kg, średnia geometryczna – 9,0 mg/kg, mediana – 10,0 mg/kg.

Znacznie wyższą zawartość odnotowano w przypadku żelaza (Fe): wartość minimalna – 12,0 mg/kg, maksymalna – 51,0 mg/kg, średnia arytmetyczna – 33,0 mg/kg, średnia geometryczna – 30,0 mg/kg, mediana – 29,0 mg/kg.

Największy udział cechuje stront (Sr): wartość minimalna to 454,0 mg/kg, maksymalna – 2378,0 mg/kg, średnia arytmetyczna – 1075,0 mg/kg, średnia geometryczna – 888,0 mg/kg, mediana – 723,0 mg/kg. Przyczyną jest skład próbek skalnych, zdominowany przez siarczan potasowo-magnezowy (polihalit) i siarczan wapnia (anhydryt i gips; Czapowski i in., 2020b).

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

OCENA POTENCJAŁU SUROWCOWEGO BADANYCH UTWORÓW POTASONOŚNYCH CECHSZTYŃU W POLSCE POD KĄTEM POZYSKIWANIA WYBRANYCH PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH

Przedstawiona powyżej analiza zawartości wybranych pierwiastków śladowych w utworach potasonośnych cechsztyń w Polsce, bazująca na archiwalnych i publikowanych

Higher values were displayed by the following: strontium (Sr): min. 454.0 mg/kg, max. 2378.0 mg/kg, arithmetic mean: 1075.0 mg/kg, geometric mean: 888.0 mg/kg, median: 723.0 mg/kg. That was related to the composition of rock samples, dominated by potassium-magnesium sulphate (polyhalite) and calcium sulphate (anhydrite and gypsum) (Czapowski et al. 2020b).

Small quantities of the available research material (a core from one borehole, with 9 samples collected) did not allow for a reliable appraisal whether the occurrences of K-Mg sulphate salts within the Lower Anhydrite unit (A1d) of the Mieroszyno area had any economic value, as regards trace elements.

APPRAISAL OF THE RAW-MATERIAL AVAILABILITY FROM THE EXAMINED POLISH ZECHSTEIN POTASH- BEARING FORMATIONS, IN RESPECT OF SELECTED TRACE ELEMENT MINING

The trace element content analysis presented above, in the context of the Polish Zechstein potash-bearing formations, based on both archival and published results of geochemical analyses, indicated that the main potash-bearing series, occurring in the profiles of cyclothems PZ2 and PZ3, could not be the sources of the industrial extraction of sought-after elements.

The average quantities of such elements as e.g. As, B, Ce, Co, Cs, Ga, J, La, Li, or Tl found in those formations, usually not exceeding 1.0–4.0 mg/kg, could ensure the extraction of only 1–4 g of the given element upon processing of 1 ton of potash-bearing rocks. Such quantities are not competitive in comparison to the production from the salinas mentioned in this paper above where the quantity of e.g. lithium reaches 8.9 g/l in brine, while that of boron up to 138.4 mg/l.

Owing to small quantities of the available data (9 samples), it was hard to appraise the usability of the K-Mg sulphate salts (polyhalites), occurring in the formations of cyclothem PZ1 in the Pomorze Gdańskie region. The quantities of the majority of the above specified elements did not exceed 2 mg/kg, while those of other elements, e.g. Ba, Cu, Mn, Ti, Zn, Fe, or Sr were higher (from >5 mg/kg to ca. 1,000 mg/kg in the case of Sr). In fact, such quantities could be successfully obtained from the natural deposits of metal sulphides and oxides, or from such sulphates as gypsum and anhydrites.

wynikach analiz geochemicznych, wykazała że główne serie potasonośne, występujące w profilach cyklotemów PZ2 i PZ3, nie mogą stanowić źródła przemysłowego pozyskiwania pożądaných pierwiastków.

Średni udział takich pierwiastków jak np. As, B, Ce, Co, Cs, Ga, J, La, Li czy Tl w tych utworach, zwykle nie przekraczający 1,0-4,0 mg/kg, może zapewnić pozyskanie jedynie 1-4 g danego pierwiastka w przypadku przeróbki 1 tony skał potasonośnych. Nie są to ilości konkurencyjne w porównaniu opisanymi we wstępie solniskami, w których udział np. litu w solankach sięga 8,9 g/l zaś boru do 138,4 mg/l.

Trudno ocenić w oparciu o niewielką ilość dostępnych danych (analiza 9 próbek) przydatność siarczanowych soli K-Mg (polihalitów), występujących w utworach cyklotemu PZ1 na Pomorzu Gdańskim. Udział większości wymienionych pierwiastków nie przekracza w 2 mg/kg, natomiast inne jak Ba, Cu, Mn, Ti, Zn, Fe i Sr, których zawartość jest wyższa (>5 mg/kg do ok. 1000 mg/kg w przypadku Sr), można z powodzeniem pozyskać z naturalnych złóż siarczków i tlenków metali czy siarczanów np. gipsy i anhydryty.

PODSUMOWANIE

Analiza wyników badań geochemicznych 307 próbek skał (dane archiwalne i publikowane), pobranych z utworów potasonośnych cyklotemów PZ1, PZ2 i PZ3 cechsztynu w Polsce, umożliwiła przedstawienie aktualnej charakterystyki zawartości pierwiastków śladowych w tych utworach. Oznaczono zawartości 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.

Materiał analityczny stanowiły dane dotyczące próbek pozyskanych z 4 wysadów solnych z centralnej Polski: Damasławek (14 próbek), Góra (5 próbek), Kłodawa (266 próbek) i Mogilno (13 próbek). Najwięcej danych uzyskano dla utworów potasonośnych cyklotemu PZ3 (207 próbek), dwukrotnie mniej dla serii potasonośnej cyklotemu PZ2. Skąpe dane (9 próbek) dotyczą siarczanowych soli K-Mg (polihalitów) cyklotemu PZ1 w północnej Polsce.

Średni udział większości wymienionych pierwiastków w tych utworach jest niski, nie przekracza zwykle 1-4 mg/kg. Tym samym opisane serie potasonośne nie stanowią ekonomicznie opłacalnego źródła pozyskiwania pożądaných rzadkich pierwiastków śladowych. Szereg z nich można pozyskać w większych ilościach ze współczesnych solnisk i złóż siarczków, tlenków metali oraz siarczanów.

SUMMARY

Our analysis of the geochemical tests of 307 rock samples (available in archives and published literature), collected from the potash-bearing formations of cyclothem PZ1, PZ2, and PZ3 of the Polish Zechstein, allowed for presentation of a current description of trace element contents in those formations. The contents of the following elements were determined: 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, and Zn.

Our analytical material consisted of the data concerning the samples obtained from 4 salt domes of central Poland: Damasławek (14 samples), Góra (5 samples), Kłodawa (266 samples), and Mogilno (13 samples). The largest number of data were obtained for the potash-bearing formations of cyclothem PZ3 (207 samples) and twice fewer for the potash-bearing series of cyclothem PZ2. Scarce data (9 samples) concerned the K-Mg sulphate salts (polyhalites) of cyclothem PZ1 from northern Poland.

The average quantities of the majority of elements under discussion, contained in those formations, were low and usually did not exceed 1-4 mg/kg. Consequently, the potash-bearing series described here did not present economically profitable sources of extracting sought-after trace elements. Some of such elements can be extracted in higher quantities from natural salinas and the deposits of metal sulphides and oxides, or sulphates.

LITERATURA/REFERENCES

- 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: 45-54. Wyd. PIG, Warszawa.
- CZAPOWSKI G., BUKOWSKI K., MAZUREK S., 2020a. Sól kamienna i sole potasowo-magnezowe. W: K. Szamałek, M. Szufflicki, W. Mizerski (red.) *BILANS PERSPEKTYWICZNYCH ZASOBÓW KOPALIN POLSKI*: 218-232. PIG-PIB, Warszawa ISBN 978-83-66509-92-4.
- 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”. 1-41, PIG-PIB, Warszawa.
- CZAPOWSKI G., TOMASSI-MORAWIEC H., CHEŁMIŃSKI J., TOMASZCZYK M., 2008. Stopień rozpoznania i perspektywy zagospodarowania cechsztyńskich złóż soli w rejonie Zatoki Gdańskiej. *Górnictwo Odkrywkowe*, XLX/II (2-3): 47-55.
- CZAPOWSKI G., TOMASSI-MORAWIEC H., TADYCH J., GRZYBOWSKI Ł., SZTYRAK T., 2009. Geochemia bromu i wykształcenie utworów solnych cechsztyń w wybranych otworach wiertniczych w wysadzie solnym Góra koło Inowrocławia. *Geologia (Przegląd Solny 2009)*, 35 (3): 287-305.
- 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. *Geology, Geophysics & Environment (Przegląd Solny 2012)*, 38 (2): 153-188.
- 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.
- 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. *Geoscience Frontiers*, 10 (1): 253-262.
- GARLICKI A., SZYBIST A., 1991. Pierwiastki śladowe w solach kopalni kłodawskiej. *Prace Specj. Pol. Tow. Min.*, 1: 71-76.
- GARLICKI A., SZYBIST A., KASPRZYK A., 1991. Badania pierwiastków śladowych w złożach soli i surowców chemicznych. *Prz. Geol.*, 39 (11-12): 520-527.
- 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.
- 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”. 1-52, NAG nr 3420/2017. PIG-PIB, Warszawa.
- MAZUREK S., ROSZKOWSKA-REMIN J., SZAMAŁEK K., TYMIŃSKI M., MALON A., 2021. Surowce mineralne 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 cechsztyń w wysadzie solnym Kłodawy. Mat. konf. pt. Tektonika solna regionu kujawskiego, Uniejów 23-25.10.1997: 20-23. WIND, Wrocław.
- PERYT T. M., 1991. Lower and Upper Werra Anhydrite in Leba Elevation area (northern Poland). Lithofacies and paleogeography. *Zb. Geol. Paläont.*, I (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. 1-100, NAG nr 33716, 33/177. PIG-PIB, Warszawa.
- PERYT T. M., PIERRE C., GRYNIV S. P., 1998. Origin of polyhalite deposits in the Zechstein (Upper Permian) Zdrada platform (northern Poland). *Sedimentology*, 45: 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. *Carbonates and Evaporites*, 20: 182-194.
- PODEMSKI M., 1966. Sole potasowe cechsztyńskiego poziomu starszej soli potasowej (K2) z okolicy Nowej Soli. 1-290, NAG nr 4121/191. PIG-PIB Warszawa.
- PODEMSKI M., 1972a. Cechsztyńskie sole kamienne i potasowe cyklotomów Z2, Z3 w okolicach Nowej Soli. *Biul. IG*, 260 (2): 5-62.
- PODEMSKI M., 1972b. Poziom soli potasowej starszej w rejonie Zielonej Góry. 1-184, NAG nr 4121/401, PIG-PIB Warszawa.
- PODEMSKI M., 1973a. Podsumowanie wyników dotychczasowych badań geofizycznych i geologicznych zachodniej części niecki północno-sudeckiej w aspekcie poszukiwań złóż soli kamiennej i potasowej. 1-43, NAG nr DS/259. PIG-PIB, Warszawa.
- PODEMSKI M., 1973b. 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. IG*, 286 (III): 5- 63.
- SCHRAMM M., BORNEMANN O., 2006. Profil bromowy i badania stratygraficzne w obrębie otworu Mogilno M-24 (tłum. z ang.). Raport z badań, Archiwum IKS SOLINO.
- STĘPNIEWSKI M., 1973. Niektóre pierwiastki śladowe w cechsztyńskich minerałach solnych z rejonu Zatoki Puckiej. *Biul. IG*, 272 (10): 7-68.
- TOMASSI-MORAWIEC H., CZAPOWSKI G., TOBOŁA T., IWAŚIŃSKA-BUDZYK I., NARKIEWICZ W., MISIEK G., JANIÓW S., CHĘCIŃSKI R., 2008. Wzorcowe profile bromowe jako obiektywne narzędzie dla ustalenia wieku i podziału wewnętrznego ogniw solnych cechsztyń z obszaru Polski. Opracowanie merytoryczne z realizacji projektu badawczego. Grant KBN nr 4T12B 002 29. NAG PIG-PIB, Warszawa.

- TOMASSI-MORAWIEC H., CZAPOWSKI G., BORNEMANN O., SCHRAMM M., MISIEK G., 2009. Wzorcowe profile bromowe dla solnych utworów cechsztynu w Polsce. *Gosp. Sur. Min.*, 25 (2): 75-143.
- URBAŃCZYK K., 2011. "Salary Ameryki Południowej" – sprawozdanie z wyprawy naukowej PSGS. *Geologia*, 37 (2): 323-334.
- WACHOWIAK J., 1998. Studium mineralogiczne skał chemicznych i silikoklastycznych wysadu solnego Kłodawa. Praca doktorska, 1-171. AGH, Kraków.
- WACHOWIAK J., 2015. Lithostratigraphic and Bromine Profile of the Zechstein Salt Series In the Area of Borehole M-29 of the Mogilno Salt Dome. *Przegląd Solny*, 11: 91-97.
- WACHOWIAK J., 2016. Litostratygrafia i geochemia cechsztyńskiej serii solnej przewierconej otworem M-35 w wysadzie solnym Mogilno. *Przegląd Solny*, 12:114-126.
- WAGNER R., 1995. Stratygrafia i rozwój basenu cechsztyńskiego na Niżu Polskim. *Prace PIG*, 146: 1-71.
- WARREN J. K., 2006. *Evaporites: Sediments, Resources and Hydrocarbons*. 1-1035. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg.
- WERNER Zb., 1958. Dokumentacja geologiczna złoża soli potasowo-magnezowych i soli kamiennej w Kłodawie. Instytut Geologiczny, Zakład Złóż Ropy i Soli, Warszawa. 1-58, NAG nr 3928/370,13226. PIG-PIB, Warszawa
- WERNER Zb., 1954. Badanie zawartości boru w cechsztynie solnym oraz badanie zawartości bromu w solach potasowych. 1-58, NAG nr 3928/239. PIG-PIB, Warszawa.
- WERNER Zb., 1962. Dokumentacja geologiczna złoża soli potasowo-magnezowych i soli kamiennej w kłodawskim wysadzie solnym. 1-58. NAG nr 3927/209, 1919. Warszawa.
- WERNER Zb., 1979. Dokumentacja geologiczna złoża soli kamiennej w kat. C1 w rejonie Zatoki Puckiej. 1-183, NAG nr 13050 CUG. PIG, PIG-PIB, Warszawa.
- WERNER Zb., 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. 1-47, NAG nr 4121/140, PIG-PIB, Warszawa.