

Występowanie soli niebieskich w Kłodawie

Lucyna Natkaniec-Nowak*, Tomasz Toboła*

Blue salt from Kłodawa (Kujawy, Poland). Prz. Geol., 51: 435–438.

Summary. Blue-coloured salt minerals, and particularly their genesis and the nature of their colouration, are one of the fascinating puzzles of modern science. The problem has been dealt with for almost 150 years by scientists of diversified specializations but, despite new information gathered, many questions remain open.

The paper begins a series of presentations devoted to the blue salt minerals from Kłodawa Permian deposits. Even preliminary results of chemical analyses allow to conclude that the salts in question are of secondary origin and their genesis is closely related to various factors associated with halotectonics of the Kłodawa salt dome. There is a correlation of colour intensity with crystal size (larger halite crystals tend to be darker) and adjacent potassium salt deposits (sylvinite).

Key words: salt blue, Kłodawa, Kujawy, Poland

Zagadnienie soli niebieskiej pojawia się w literaturze od prawie 150 lat, absorbując rzeszę badaczy z różnych dziedzin zagadką swoistej barwy i istoty wywołującego ten efekt „ciała barwiącego”. W literaturze światowej, głównie niemieckiej z lat 60. XIX w., temat ten podejmowały tak wybitne postacie jak: Kirchhoff, Bunsen, Dana, Rose. Po nich przyszli kolejni, jak chociażby: Wittjen, Precht, Thuggutt, Knapp, Heumann, których działalność obejmowała lata 90. XIX wieku (*vide* Kreutz, 1892). Każdego z wymienionych badaczy problem ten zajmował w różnorodnym

aspekcie, a był tym bardziej inspirujący, że dotyczył tak powszechnego związku, jakim był chlorek sodu — pospolita sól kamienna.

W tym zakresie w literaturze polskiej na czoło wysuwa się postać wybitnego mineraloga Feliksa Kreutza. Jest on autorem pierwszej z tego tematu monografii pt. *O przyczynie błękitnego zabarwienia soli kuchennej*, wydanej nakładem Akademii Umiejętności w Krakowie w 1892 r. W cytowanej pracy autor omawia dotychczasowe wyniki badań, odnosząc się do nich krytycznie i na bieżąco je weryfikuje. Jednocześnie przytacza wyniki licznych własnych eksperymentów, głównie natury chemicznej. Badania te Kreutz prowadził na okazach soli niebieskiej pochodzących z Muzeum UJ oraz na próbkach z Kałusza, a także na udostępnionych w tym celu okazach soli z niemieckich kopalń ze Stassfurtu, Hallstadt i Hallein. Zdzi-

* Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; natkan@agh.edu.pl; tob@geolog.geol.agh.edu.pl

wienie budzi fakt, że praca ta jakby poszła w zapomnienie (brak cytowań w źródłach obcych), a przecież wiele z proponowanych przez Kreutza rozwiązań stosowano później dość powszechnie (np. barwiący wpływ par sodu lub potasu na kryształy naturalnego halitu — *vide* Sonnenfeld, 1925).

Przedmiotem wyżej wymienionych badań były cechsztyńskie sole kamienne, o innych Kreutz wypowiadał się wtedy następująco: *o soli niebieskiej z Bochni nie znalazłem też żadnej wzmianki w literaturze, o soli niebieskiej włóknistej z Wieliczki pisał Rose (1863)*. Ta ostatnia wzmianka budzi do dzisiaj wiele kontrowersji i ma zarówno licznych zwolenników, jak i przeciwników. Istotą sporu są sole kamienne, których niebieska barwa ma specyficzną naturę, wywołaną głównie defektami sieci krystalicznej. Na tym tle rodzi się pytanie, czy tego typu sole występują w polskich złożach badeńskich, czy też są to osady, których zabarwienie ma zupełnie odmienny charakter? Wiadomo, że niebieskie sole kamienne są spotykane w świecie w różnych wiekowo formacjach stratygraficznych. Przykładowo, formacja Saskatchewan w Kanadzie jest środkowodewońska, sole tajlandzkie reprezentują osady dolnokredowe, a ewaporaty z obszaru doliny górnego Renu są oligoceńskie (*vide* Sonnenfeld, 1995). Stąd też problem polskich mioceńskich „soli niebieskich” wymaga ostatecznego rozwiązania.

Wracając do historii badań niebieskich soli kamiennych, to już w początkach XX w. wyraźnie się one nasiliły. Trudno by było w tym miejscu wymienić bardzo liczną grupę badaczy, stąd autorzy odsyłają czytelników do cytowanego już wyżej monograficznego opracowania Sonnenfelda (1995). Badania te trwały, z niewielkimi przerwami, aż do lat 90. ubiegłego wieku, z wykorzystaniem coraz to nowocześniejszych i doskonalszych technik badawczych. W ślad za nimi pojawiały się nowe hipotezy na temat przyczyn i genezy barwy tychże soli. Okazało się bowiem, że w wyniku prac eksperymentalnych niebieski halit można było otrzymać na wiele różnych sposobów, m.in.:

- z mieszaniny KCl i NaCl z dodatkiem 320 g/l MgCl₂;
- przez wystawienie pierwotnie bezbarwnego halitu lub też halitu termicznie odbarwionego, na działanie par sodu lub potasu;
- przez działanie promieniowania jonizującego, przez co jony Cl⁻ przechodziły w postać atomową;
- przez oddziaływanie na bezbarwny halit wysokoenergetycznym promieniowaniem α , β , γ bądź ultrafioletu, itd.

Sonnenfeld przytaczając te dane wyraźnie podkreśla, że wyniki prac eksperymentalnych nie zawsze znajdują potwierdzenie w warunkach naturalnych i wiele z przyjmowanych dotąd czynników barwiących nie może same w sobie odpowiadać za niebieską barwę halitu. Najczęściej przyjmowaną na dzień dzisiejszy hipotezą jest obecność w strukturze tych soli aktywnych centrów barwnych typu F (Kitel, 1999) oraz istotny wpływ pewnych domieszek pozastrukturalnych lub też cząstek koloidalnych, m.in. siarki (Sonnenfeld, 1995).

Celem tego artykułu nie było poszukiwanie „ciała barwiącego” niebieskiego halitu (jak określił to zagadnienie Kreutz). Autorom chodziło głównie o samo zjawisko barwy, tj. odcień, nasycenie i jasność, a także szeroko pojętą jej niejednorodność. Poznanie charakteru tego zjawiska, form występowania soli niebieskich w Kłodawie i skał z ich najbliższego otoczenia, to zdaniem autorów niezwykle

ważne zagadnienia, których poznanie posłużyć może do poznania przyczyn zabarwienia oraz genezy tych soli.

Występowanie soli niebieskich w złożu

Niebiesko lub fioletowo zabarwione kryształy halitu, będące rzadkością mineralogiczną, są stosunkowo często spotykane w złożu kłodawskim. Tworzą one zróżnicowane formy skupień, o zmiennej wielkości. Na obecnym etapie rozpoznania i udostępnienia złoża największe i najczęściej spotykane wystąpienia tych soli są znane z odsłoneń w stropowej części soli starszych Na₂ oraz w spągowej części młodszych soli liniowanych Na₃a.

Korzystając z pomocy pracujących w kopalni geologów, autorzy w trakcie kilku zjazdów na dół dokonali obserwacji odsłoneń w rozległej strefie występowania soli niebieskich, obejmującej końcową część komory KS39 (poz. 600) oraz chodnik wentylacyjno-zbiorczy pomiędzy komorami KS39 i KS38 na poziomie 575. Z tych miejsc pobrano do badań laboratoryjnych kilkukilogramowe próby różnych soli. Znacznie mniejsze odsłonięcie zostało opróbowane w obrębie spągowej części młodszych soli liniowanych w chodniku północnym na poziomie 600.

We wszystkich tych odsłonięciach sole niebieskie tworzą strefy lub pojedyncze skupienia o rozmiarach od kilkunastu centymetrów do kilku metrów. Największe ich nagromadzenia stwierdza się w stropie i na ścianach chodnika wentylacyjno-zbiorczego między komorami KS28 i KS39 oraz we fragmencie komory KS39, gdzie tworzą rozległe, nieregularne smugi i skupienia, o wyraźnie nieostrych granicach (ryc. 1, patrz str. 440). W obu wystąpieniach sole te wykazują barwę niebieską, o zmieniającym się stopniu jej nasycenia. Sole intensywnie niebieskie przechodzą stopniowo w sole niebieskie, następnie w jasnoniebieskie, a na koniec w sole białe o różnym stopniu przezroczystości. W innych z kolei partiach złoża sole niebieskie, o zmiennym stopniu nasycenia barwy podstawowej, tworzą nieregularne skupienia, ostro odcinające się od otaczających je soli białych (ryc. 2, patrz str. 440). Środkową część tych skupień budują najczęściej sole o intensywnie niebieskiej barwie, niekiedy przyjmujące nawet fioletowe zabarwienie.

Skupienia soli niebieskich są niejednorodne pod względem nasycenia barwy, ale również składu mineralnego. Wyraźnie daje się zauważyć, że bardziej intensywnie niebieskie lub nawet granatowe zabarwienie jest charakterystyczne dla dużych kryształów halitu, osiagających rozmiary najczęściej od 2 do 6 cm (ryc. 3, 4, patrz str. 440). Osobniki te są wykształcone na ogół automorficznie lub hipautomorficznie, z widocznymi płaszczyznami łupliwości. Pod lupą binokularną obserwuje się w nich, raczej sporadycznie, drobne, sześciennie lub prostopadłościennie (regularne) inkluzje ciekłe lub ciekło-gazowe. Makroskopowo barwa tych kryształów nie jest jednorodna. Miejscami występują strefy o znacznym stopniu nasycenia barwy niebieskiej (od ciemnoniebieskiej aż do granatowej), z czym wiąże się jednocześnie zanik przezroczystości kryształu. Granice tych stref barwnych są nieciągłe, co stwarza wrażenie plamistości bądź obecności form niższego rzędu, często o kształtach nieregularnych, lub rozmywających się smug.

W niektórych kryształach, przy odpowiednim kącie obserwacji w stosunku do padającego światła, można zaobserwować

Tab. 1. Wyniki analiz chemicznych soli niebieskich z Kłodawy (komora KS39, poz. 600)

Table 1. The chemical analysis results of the blue salt from Kłodawa area (chamber KS39, level 600)

Nr próbki <i>Sample number</i>	Odmiany barwne soli <i>Types of coloured salts</i>			
	I	II	III	IV
	białe (bezbarwne) <i>white colourless</i>	jasno- niebieskie <i>light blue</i>	ciemno- niebieskie <i>dark blue</i>	fioletowe <i>violet</i>
Składnik <i>chemical component</i>	w [% wag.] [<i>weight percent</i>]			
K	50,09	3,24	0,79	0,70
KCl*	95,51	6,18	1,51	1,33
Na	0,43	36,37	38,42	37,96
NaCl**	1,09	92,46	97,67	96,50
	w [ppm]			
Zn	1,16	1,99	1,30	1,39
Fe	2,50	1,46	1,10	1,09
Mn	0,39	0,42	0,40	0,30
Mg	19,25	26,14	26,95	18,86
Sr	1,25	1,46	2,10	1,59
Ca	37,54	96,20	75,86	40,70
Cu	0,25	4,08	3,99	4,07
Ni	1,25	1,78	1,80	1,69
Co	0,02	0,03	0,02	0,02
As	2,31	5,96	5,79	6,45
Se	11,74	0,01	<0,0099	<0,0099
Br	1848,27	248,87	110,80	114,15
Rb	188,68	9,41	3,19	2,48
Bi	<0,0000962	<0,0001045	<0,000099	<0,000099
Ce	0,004	<0,0001045	<0,000099	0,002
SO ₄	394,68	1694,02	559,99	287,87

*dane przeliczone z zawartości potasu; *data calculated on K content basis***dane przeliczone z zawartości sodu; *data calculated on Na content basis*

naprzemian pojawiające się pasy o zróżnicowanym zabarwieniu: ciemnoniebieskie, bezbarwne, jasnoniebieskie. Grubość tych pasów waha się od dziesiątych części milimetra do 1–2 mm, przy czym na ogół nieznacznie większą miąższość wykazują pasy ciemnoniebieskie. Układ ten przypomina tzw. szewrony. Kryształy te są rzadkie, a ich obserwacje są utrudnione ze względu na szybkie zanikanie efektów barwnych pasów przy stosunkowo niewielkiej zmianie kąta obserwacji.

Duże kryształy halitu mogą być także bezbarwne, lub jedynie miejscami posiadać jasnoniebieskie zabarwienie.

Drobniejsze kryształy halitu są wykształcone ksenomorficznie lub hipautomorficznie. Osiągają rozmiary od 2–3 mm do ok. 2 cm, przy czym na ogół przeważają kryształy o wielkościach powyżej 5 mm. Ich zabarwienie jest także zróżnicowane i zmienia się od niebieskiej do lekko niebieskiej lub lekko fioletowej (ryc. 3). Niejednorodność barwy w poszczególnych osobnikach widoczna jest również pod lupą binokularną. Wrażenie to wywołuje obecność drobnych, rozmytych, nieregularnych skupień i smug,

o zróżnicowanym stopniu nasycenia barwy niebieskiej. Rozmieszczone są one w sposób nierównomierny w poszczególnych częściach kryształów halitu.

Barwa jasnofioletowa w tych kryształach jest znacznie rzadziej spotykana. Występuje ona w osobnikach, których rozmiary wahają się od 1 cm do 2–3 cm. W przeciwieństwie do barwy niebieskiej, zabarwienie to ma charakter jednorodny w danym kryształach. Jedynie sporadycznie, w pewnych częściach kryształów, obserwuje się nieco ciemniejszy odcień fioletowy, przechodzący stopniowo w odcień niebieski. Ten ciekawy efekt wizualny (pewien rodzaj plamistości) wywołany jest obecnością drobnych niebieskich skupień, o nieregularnych, rozmytych konturach.

Opisywanym wyżej solom niebieskim i fioletowym towarzyszą sole bezbarwne, niekiedy białe, grubokryształiczne lub kryształowe, o wielkości kryształów dochodzących nawet do kilku centymetrów (2–5 cm). Sole te są zbudowane głównie z sylwinu, któremu w niewielkiej ilości towarzyszy halit. Osobniki obu tych minerałów wykształcone są na ogół ksenomorficznie, rzadziej hipautomorficznie. Wyraźnie są widoczne powierzchnie łupliwości. Minerale te są zwykle czyste, bezbarwne, przezroczyste, tylko niekiedy lekko zmętniałe. Takie mleczne zabarwienie pojawia się w nich najczęściej, gdy znajdują się w bezpośrednim sąsiedztwie soli niebieskich lub fioletowych. Jest to wywołane obecnością drobnych (do 0,5 mm) inkluzji ciekło-gazowych, które dobrze widoczne są pod lupą binokularną.

Wstępne wyniki badań geochemicznych

Do badań chemicznych wytypowano sole pobrane ze stropowej części soli starszych Na₂ (końcowa część komory KS39, poz. 600). Materiał ten separowano pod lupą binokularną pod względem stopnia nasycenia barwą niebieską i fioletową. Pozwoliło to na wydzielenie następujących próbek soli:

- białe (lub bezbarwne) (I);
- jasnoniebieskie (II);
- ciemnoniebieskie (III);
- fioletowe (IV).

Z każdej partii tak przygotowanego materiału próbkowego pobrano próbkę średnią, następnie odważono naważkę ok. 1 g i rozpuszczano ją w 100 ml wody destylowanej. Przy zastosowaniu metody ICP oznaczono zawartości następujących pierwiastków: K, Na, Zn, Fe, Mn, Mg, Sr, Ca, Cu, Ni, Co, As, Se, Br, Rb, Bi, Ce, S (w przeliczeniu na SO₄).

Otrzymane wyniki analiz chemicznych (tab. 1) potwierdzają skład mineralny badanych soli określony na podstawie obserwacji makroskopowych. I tak, sole białe (I) buduje głównie sylwin, któremu w podrzędnych ilościach towarzyszy halit. Sole barwne, tj. jasnoniebieskie (II), ciemnoniebieskie (III) i fioletowe (IV), są reprezentowane prawie wyłącznie przez halit.

Spośród oznaczonych pierwiastków śladowych na szczególną uwagę zasługuje brom i rubid. Koncentracje obu pierwiastków w sylwinie (I) są stosunkowo niskie, co wskazuje na jego wtórne (epigenetyczne) pochodzenie (Kühn, 1968; Holser, 1979). W przypadku halitu zawartość bromu wyraźnie zmienia się dla poszczególnych odmian barwnych (II, III, IV). Szczególnie wysoką zawartość tego pierwiastka (248,87 ppm) odnotowano dla jasnoniebie-

skiego halitu (II). Opierając się na danych literaturowych (Kühn, 1968; Holser, 1979; Garlicki & Szybist, 1991; Garlicki i in., 1991) może to sugerować, że minerał ten krystalizował z bardzo wysoko skondensowanych solanek morskiego pochodzenia, tuż przed krystalizacją pierwszych soli potasowo-magnezowych. Za taką hipotezą przemawiałaby pozycja omawianych utworów w profilu soli starszych Na₂, tj. w jego górnej części, w pobliżu pokładu starszych soli potasowo-magnezowych K₂. Kierując się nadal bromem, jako „wskaźnikiem” genetycznym, odmienną genezę należałoby przyjąć dla halitu o intensywnie niebieskim i fioletowym zabarwieniu. W obu tych odmianach stwierdzono bowiem ponad dwukrotnie niższą koncentrację tego pierwiastka. Wskazywałoby to na ich epigenetyczny charakter. Tym samym mielibyśmy do czynienia, w danej strefie, z dwoma zasadniczo różnymi, pod względem genetycznym osadami. Interesujące nas niebieskie i fioletowe kryształy halitu (podobnie jak sylwin) to efekt wyłącznie wtórnych przeobrażeń. Były to niewątpliwie skomplikowane procesy, których istota pozostaje nadal nie do końca poznana.

Analizując zawartości innych pierwiastków śladowych, np. ceru i selenu, daje się zauważyć, że są skupione głównie w sylwinie. Z kolei arsen, a szczególnie miedź, wyraźnie koncentrują się w halicie. Jednak, zebrane w tabeli 1 dane liczbowe dla różnych odmian barwnych halitu, nie pozwalają na daleko idące wnioski. Wysunięta przez Kreutza (1892) sugestia, że zabarwienie halitu może pochodzić od niewielkich domieszek żelaza, nie znajduje potwierdzenia w otrzymanych wynikach analiz chemicznych. Oznaczone zawartości żelaza w solach o różnym stopniu nasycenia barwą niebieską i fioletową są niewielkie, a nawet w soli jasnoniebieskiej udział ten jest wyższy niż w soli ciemnoniebieskiej.

Uwagi końcowe

1. Sole niebieskie w Kłodawie stwierdzono w stropowej części soli starszych Na₂ oraz w spągowej części młodszych soli liniowanych Na₃a (chodnik wentylacyjno-zbiorczy między komorami KS39 i KS38, poz. 575 oraz fragment komory KS39, poz. 600).

2. Tworzą one zróżnicowane pod względem wielkości i kształtu skupienia, których kontury są rozmyte bądź też ostro zarysowane w stosunku do otaczających je soli białych.

3. Barwa tych skupień jest wyraźnie niejednorodna. Intensywne niebieskie lub nawet granatowe zabarwienie jest charakterystyczne dla dużych kryształów halitu, natomiast drobniejsze osobniki mają tonacje barw wyraźnie jaśniejsze. Równocześnie dla każdego z nich daje się zauważyć niejednorodność stopnia nasycenia barwy, niekiedy plamistość, pasowość, co bezpośrednio wpływa na ich przezroczystość.

4. Badania chemiczne wykazały, że sole białe (lub bezbarwne) mają charakter potasowy i buduje je głównie sylwin. Z kolei sole barwne (od jasno- do ciemnoniebieskich, a nawet granatowych i fioletowe) są reprezentowane prawie wyłącznie przez halit.

5. Analiza zawartości pierwiastków śladowych (głównie bromu) pozwala na wyciągnięcie wstępnych wniosków natury genetycznej. Wydaje się, że zarówno automorficzne kryształy halitu o zabarwieniu niebieskim, granatowym i fioletowym, jak i osobniki sylwinu, mają charakter epigenetyczny. Tym samym ich wspólna przeszłość potwierdzałaby wiodącą rolę potasu, jako czynnika wywołującego barwę soli niebieskich. Jest to tym bardziej uzasadnione, że sole niebieskie występują zawsze w bezpośrednim sąsiedztwie soli potasowych (sylwinu).

6. Czy występowanie soli niebieskich jest bezpośrednio związane z tektoniką uskokową, jak sugerują niektórzy badacze (*vide* Dżinoridze & Korin, 1986; Czapowski i in., 1986), czy raczej jest to tektonika fałdowa, lub też inne zjawiska jak np. strefy rekrystalizacji itp. (*vide* Sonnenfeld, 1995), to także należałoby uściślić.

7. Autorzy zdają sobie sprawę, że wysuwane w pracy wnioski są fragmentaryczne, głównie ze względu na małą liczbę danych oraz okrojony metodykę badań. Badania soli niebieskich są kontynuowane i w miarę otrzymywania wyników będą sukcesywnie publikowane.

Pracę wykonano w ramach badań własnych realizowanych w Zakładzie Mineralogii, Petrografii i Geochemii umowa nr 10.10.140.539 (L. Natkanić-Nowak) oraz w ramach działalności statutowej Zakładu Złóż Rud i Soli w umowie nr 11.11.140.258 (T. Tobiła) Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH w Krakowie.

Literatura

- CZAPOWSKI G., DĘBSKI J., PERYT T., TARKA R. & WIERZCHOWSKA H. 1986 — Geneza i petrofizyczne własności soli wielkokryształicznej pośród soli starszej w polu nr 2 Kopalni Soli „Kłodawa”. Arch. Kopalni Soli „Kłodawa”, Kłodawa.
- DŻINORIDZE N. M. & KORIN S. S. 1986 — Mineralnyj sostaw i fizyčeskie swojstwa soljanych porod Priedkarpatja — indykatory tektoničeskich deformacji. Dokl. AN ZSRR, 286: 1468–1471.
- GARLICKI A. & SZYBIST A. 1991 — Pierwiastki śladowe w solach kopalni kłodawskiej. Pr. 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: 520–527.
- HOLSER W.T. 1979 — Trace elements and isotopes in evaporites. [In:] Marine minerals. Short Course Notes. Miner. Soc. Amer., 6: 295–346.
- KITEL Ch. 1999 — Wstęp do fizyki ciała stałego. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.
- KREUTZ F. 1892 — O przyczynie niebieskiego zabarwienia soli kuchennej. Akademia Umiejętności. Kraków.
- KÜHN R. 1968 — Geochemistry of German potash deposits. [In:] Saline Deposits. The Geological Society of America, INC. Spec. Pap., 88: 427–504.
- SONNENFELD P. 1995 — The color of rock salt — a review. Sediment. Geol., 94: 267–276.

Występowanie soli niebieskich w Kłodawie (patrz str. 435)



Ryc. 1. Rozległe, nieregularne smugi i skupienia soli niebieskiej, o wyraźnie nieostrych granicach w stosunku do otaczających soli białych (chodnik wentylacyjno-zbiorczy między komorami KS28 i KS39, poz. 575)

Fig. 1. Extensive, irregular thin layers and patches blue salt of the merging with surrounding white salts (ventilation collective gallery between KS28 & KS39 chambers, level 575)



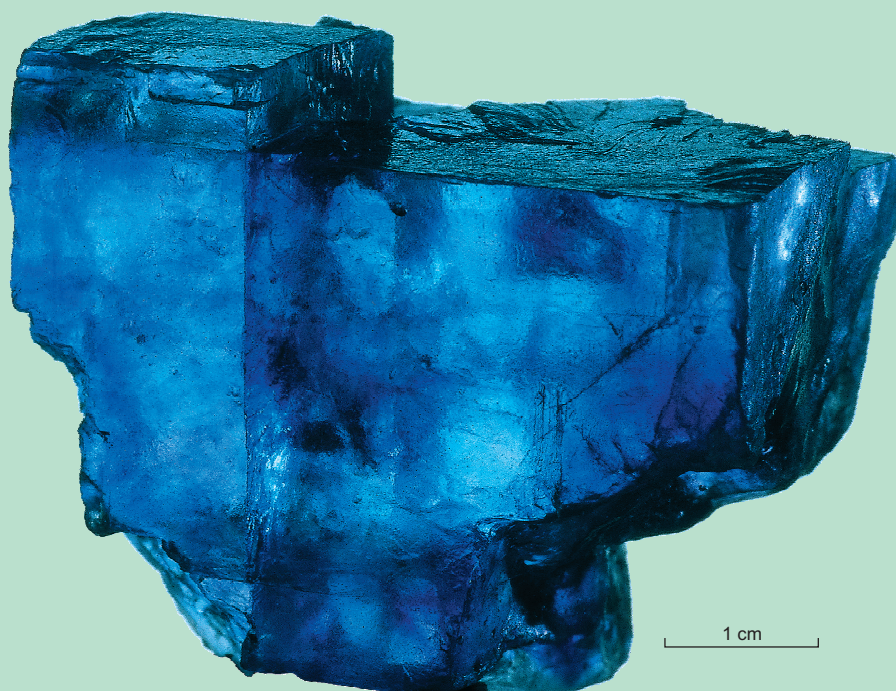
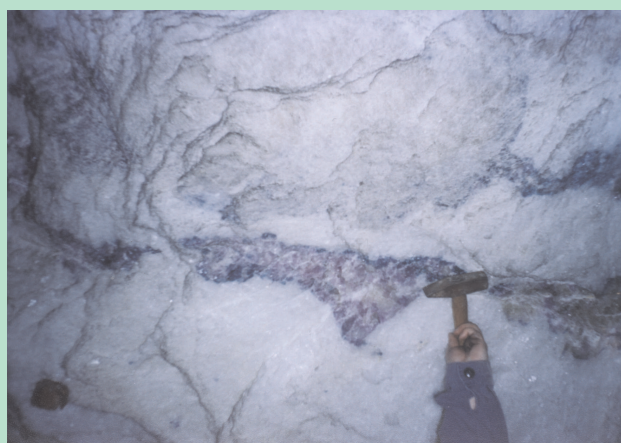
Ryc. 2. Nieregularne skupienia soli niebieskiej, ostro odcinające się od otaczających soli białych (chodnik wentylacyjno-zbiorczy między komorami KS28 i KS39, poz. 575)

Fig. 2. Irregular concentrations of the blue salt; sharply contrasted with surrounding white salt (ventilation collective gallery between KS28 & KS39 chambers, level 575)



Ryc. 3. Różnobarwne skupienia soli (komora KS39)

Fig. 3. Multicoloured salt concentrations (chamber KS39)



Ryc. 4. Duże kryształy halitu (3–5 cm) o wyraźnie niejednorodnej barwie (komora KS39)

Fig. 4. Large halite crystals (3–5 cm) of distinctly uneven colouration (chamber KS39)