



# Charakterystyka geochemiczno-mineralogiczna zubrów mioceńskich w zapadlisku przedkarpackim (południowa Polska)

## Geochemistry and mineralogy of Miocene Zuber rocks in the Carpathian Foredeep (southern Poland)

Grzegorz CZAPOWSKI<sup>1</sup>, Krzysztof BUKOWSKI<sup>2</sup>, Tomasz TOBOŁA<sup>2</sup>,  
Hanna TOMASSI-MORAWIEC

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

<sup>2</sup> Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków  
buk@agh.edu.pl; tobolatomasz@agh.edu.pl

<sup>1</sup> Polish Geological Institute – National Research Institute - Rakowiecka 4, 00-975 Warsaw  
<sup>2</sup> AGH University of Science and Technology in Cracow, Al. Mickiewicza 30, 30-059 Cracow  
grzegorz.czapowski@pgi.gov.pl

### STRESZCZENIE

Skały solne typu zubrów (udział substancji ilastej w przedziale 15-85%) stanowią istotny składnik profilu środkowomioceńskich utworów ewaporatowych formacji z Wieliczki w południowej Polsce. Badania geochemiczne i petrologiczne 43 próbek tych utworów, pobranych w wyrobiskach kopalni soli w Bochni i Wieliczce oraz z rdzeni 3 otworów wiertniczych (Z-1 i nr 42 koło Łęzkowic i H-11 w Wieliczce) wykazały ich niską przydatność jako kopaliny zarówno do pozyskiwania solanki jak i pierwiastków śladowych. Wysoki udział wapnia (3,61-5,03%), siarki i krzemionki (22,32-27,66%), związany z występowaniem węglanów i siarczanów wapnia (gips, anhydryt) i substancji ilastej (>15%; illit, smektyt, chloryty), detrytycznego kwarcu i skaleni (analcym), eliminuje zuby jako sól drogową czy konsumpcyjną. Spośród 26 oznaczonych pierwiastków śladowych największy udział (średnio ok. 0,03-0,08%) w zubrach ma stront, zawartość pozostałych jest bardzo niska (średnio <0,007%). Skład mineralny zubrów mioceńskich jest dość bogaty. Obok dominującego halitu, siarczanów wapnia, substancji ilastej i materiału detrytycznego występują: węglany (dolomit, kalcyt, ankeryt, magnezyt), siarczany (baryt, bassanit, celestyn), siarczki (piryt, markasyt, sfaleryt), rutil, cyrkon, muskowitz, biotyt i chalcedon.

**Słowa kluczowe:** geochemia, mineralogia, zuby, miocen, Polska

### ABSTRACT

Salt rocks of the zuber type, characterized by clay content ranging from 15% to 85%, constitute a significant component within the profile of the Middle Miocene evaporitic Wieliczka Formation in southern Poland. Geochemical and petrological studies of 43 zuber samples collected from salt mines in Wieliczka and Bochnia, as well as from cores of three wells (Z-1 and No. 42 near Łęzkowice and H-11 in Wieliczka), have demonstrated their limited utility for both brine extraction and trace elements production. The high content of calcium (ranging from 3.61% to 5.03%), sulfur, and silica (ranging from 22.32% to 27.66%), associated with calcium carbonates and sulfates (such as gypsum and anhydrite), as well as the presence of clay matter (>15%; including illite, smectite, and chlorites), and the occurrence of detrital quartz and feldspars (particularly analcime), preclude the use of zuber rocks as road salt or for consumption. Among the 26 detected trace elements, only strontium exhibits a higher concentration (averaging approximately 0.03% to 0.08%), while the others occur in very low amounts (averaging <0.007%). The mineral composition of zuber rocks is relatively diverse. Dominant minerals include halite, clay minerals, calcium sulfates, and detrital grains. Additionally, carbonates (dolomite, calcite, ankerite, magnesite), sulfates (barite, bassanite, celestine), sulfides (pyrite, marcasite, sphalerite), rutile, zircon, muscovite, biotite, and chalcedony have been identified.

**Keywords:** geochemistry, mineralogy, Zuber, Miocene, Poland

## 1. WSTĘP

“Zubrem” nazywana jest skała, złożona z mieszaniny substancji ilastej i halitu, w której udział ilitu zmienia się od 15% do 85% (Ryka, Maliszewska, 1982). Skały o mniejszej zawartości są określane jako “sole ilaste” czy “zailone”, o wyższej zaś - jako “ilty solne” (Stasik, 1988). W praktyce granice te są bardziej płynne, zubrami nazywane są generalnie skały ilasto-solne, gdzie skały klastyczne występują we frakcji aleurytowej i pelitowej.

Na obszarze Polski skały typu zubrów występują w utworach górnego permu i miocenu (np. Czapowski i in., 2006; Tomassi Morawiec i in., 2019). Zubry miocenijskie (środkowy miocen, piętro baden, podpiętro wielicz) występują w zapadlisku przedkarpackim w formie przewarstwień wśród utworów chlorkowo-siarczanowo-klastycznych w obrębie formacji z Wieliczki w południowej, przykarpackiej części zapadliska (Tab. 1, Ryc. 1), ich łączna zaś grubość sięga kilkunastu-kilkudziesięciu metrów (Bukowski, 1994; Garlicki, 1979). Utwory solne formacji z Wieliczki są podścielone zmiennej miąższości (kilka do >1,5 km) klastycznymi utworami formacji ze Skawiny (podpiętro moraw). Ponad nimi występują klastyczne osady warstw chodenickich i grabowieckich (podpiętro kosow, Tab. 1) miąższości 400-650 m.

Oprócz halitu i substancji ilastej w zubrach stwierdzono obecność siarczanu wapnia (gips, anhydryt), materiału silikoklastycznego (piasek kwarcowy, otoczaki) oraz szeregu minerałów diagenetycznych (np. chloryty, wtórny halit żyłowy – Bukowski, 1994). Zubry miocenijskie przypuszczalnie powstały w subakwalnych do aeralnych warunkach na terenie

## 1. INTRODUCTION

The term “zuber” is used to describe rocks composed of a mixture of clay material and halite, with clay content ranging from 15% to 85% (Ryka, Maliszewska, 1982). Rocks with lower clay content are often described as “clayey salts” while those with higher clay content are categorized as “salty clays” (Stasik, 1988). In practical terms, these distinctions are somewhat flexible, and “zuber” generally refers to rocks that are clayey-saline, where clastic rocks are present in the aleuritic and pelitic fractions.

In Poland, rocks of the zuber type are found within the Upper Permian and Miocene formations (Czapowski et al., 2006; Tomassi Morawiec et al., 2019). Miocene zuber rocks, specifically of the Middle Miocene age (the Wieliczka substage of Badenian stage) are notably present in the Carpathian Foredeep. These rocks appear as interbeds of chlorides, sulfates, and clastics within the Wieliczka Formation. They locate mostly in the southern, near-Carpathian part of the Foredeep as illustrated in Table 1 and Figure 1. Their combined thickness ranges from several meters to several dozen meters, as documented by earlier studies (Bukowski, 1994; Garlicki, 1979). The Wieliczka formations are underlain by clastic deposits of the Skawina Formation of variable thickness from a few meters to over 1.5 kilometers. These deposits are attributed to the Moravian substage. The overlying sediments are clastics belonging to the Chodenice and Grabowiec Beds (the Kosovian substage), with a thickness from 400 to 650 meters (Table 1).

**Tab. 1.** Stratygrafia i miąższość miocenijskich utworów solnych i sąsiadujących utworów klastycznych w Polsce.

**Table 1.** Stratigraphy and thickness of Miocene salts and adjacent deposits in Poland

GLOBAL STAGES piętra globalne	REGIONAL EUROPEAN STAGES regionalne piętra europejskie		LOCAL SUBSTAGES Lokalne podpiętra	LITHOSTRATIGRAPHIC UNIT wydzielenia litostratygraficzne	THICKNESS (m) miąższość (Bukowski, 2011)
	Western Europe Europa zachodnia	Eastern Europe (Central Paratethys area) Europa wschodnia (Paratetyda Centralna)			
<b>MIDDLE MIOCENE miocen środkowy</b>					
Serravallian Serawal	Langenfeldian-Reinbekian langenfeld-reinbek	Sarmatian-Badenian sarmat-baden	Kosovian kosow	Chodenice + Grabowiec Beds (clastics) warstwy chodenickie i grabowieckie (skały klastyczne)	400-650
			Wielician wielicz	Wieliczka Formation (salt) formacja z Wieliczki (sole)	30 -100
			Moravian moraw	Skawina Formation (clastics) formacja ze Skawiny [skawińska] (klastyki)	several to ca 1500 od kilku do około 1500



**Ryc. 1.** Okaz zębrowo mioceńskiego z kopalni soli w Wieliczce. Brunatne spoiwo ilasto- mułowcowe, szare klasty – kryształy halitu, białe i beżowe gruzły anhydrytu.

**Fig. 1.** Zuber sample from the Wieliczka salt mine. Brownish clay-silty matrix, grey clasts – halite crystals, white and beige anhydrite nodules.

plytkich rozległych równi mułowych, obramowujących basen solny w zapadlisku przedkarpackim. Znaczna część halitu krystalizowała wówczas z przesycających muł solanek, inkludując substancję ilastą (Bukowski, 1994), bądź była później redeponowana w formie spływów gęstościowych osadu (Bukowski i in., 2007) do stref głębszych zbiornika wskutek gwałtownych powodzi czy aktywności sejsmicznej (np. Czapowski, Bukowski, 2002; Bukowski i in., 2003, 2006; Bukowski, Czapowski, 2004, 2007).

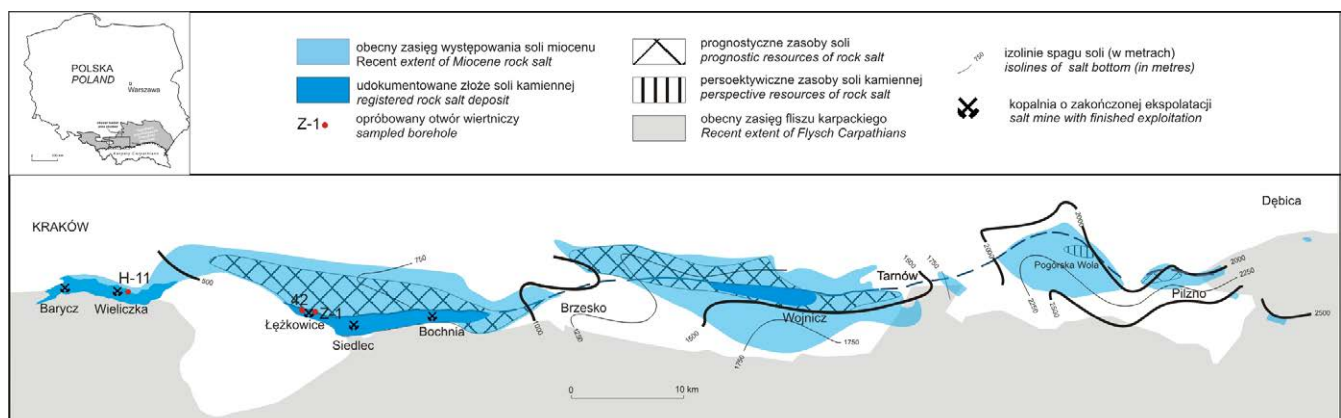
Wysoki udział materiału klastycznego eliminował ten typ skały jako kopalinę użytkową, stąd niskie nią zainteresowanie. Wielokierunkowe badania przeprowadzone na początku wieku (Czapowski i in., 2002) pozwoliły przedstawić pełniejszą charakterystykę geochemiczną i skład mineralny mioceńskich skał zębrowych.

## 2. WYKSZTAŁCENIE ZĘBRÓW

Badania składu chemicznego i mineralnego przeprowadzono na 43 próbkach skał zębrowych, pobranych z wyrobisk

In addition to halite and clay matter, Miocene zuber rocks have been found to contain calcium sulfate (gypsum, anhydrite), siliciclastic material (quartz sand, pebbles), and various diagenetic minerals (such as chlorite and secondary vein halite; Bukowski, 1994). It is presumed that Miocene zuber deposits developed in subaqueous to aerial conditions within shallow, expansive mudflat plains surrounding the salt basin in the Carpathian Foredeep. A significant amount of halite likely crystallized from oversaturated mud brines, incorporating clay material (Bukowski, 1994), or was later re-deposited in the form of density-driven flows in deeper parts of the basin due to abrupt floods or seismic activity (e.g., Czapowski, Bukowski, 2002; Bukowski et al., 2003, 2006; Bukowski, Czapowski, 2004, 2007).

The high content of clastic material eliminated this rock type as a usable mineral, hence the low interest in its exploration. Multidisciplinary studies conducted in the beginning of century (Czapowski et al., 2002) have provided a more complete geochemical characterization and mineral composition of Miocene zuber rocks.



**Ryc. 2.** Występowanie mioceńskich soli kamiennych w południowej Polsce

**Fig. 2.** Extent of Miocene rock salts in southern Poland

w kopalniach soli w Bochni i w Wieliczce oraz z rdzeni trzech otworów wiertniczych (Ryc. 2): jednego w Wieliczce (otwór H-11) oraz dwóch otworów w Łęczkowicach (Z-1 i 42).

W kopalni soli w **Bochni** utwory zuberowe tworzą dwa kompleksy skalne: tzw. zuber dolny i zuber górny.

*Zuber dolny*, miąższości 3-5 m, buduje ciemnoszary ił marglisty z kryształkami halitu i ziarnami soli o średnicy ok. 10 mm, kongrecjami anhydrytu, rzadkimi drobnymi okrucami egzotyków fliszowych (drobnoziarnisty piaskowiec), szczątkami lignitu oraz pojedynczymi okazami koralu gatunku *Caryophyllia salinaria* (Poborski, 1952). Osad ten jest miejscami warstwowany i często pocięty żyłami soli wtórnej.

*Zuber górny*, miąższości 11-12 m, tworzy szaro-brunatna skała zuberowa grubokrystaliczna, o teksturze witrażowej. Nie wykazuje ona warstwowania, a kryształy halitu średnicy 4-10 cm są rozsiane w masie skalnej równomiernie. Substancja ilasta występuje w zmiennej ilości od kilkunastu procent do około 80%. Kongrecje anhydrytu mają średnicę 1-5 mm.

Próbki do badań pobrano z okolic objazdu podszybia Campi na poziomie V Podmoście (Ryc. 3). Pobrano tam 7 próbek z kompleksu zuberu górnego oraz 6 próbek z zuberu dolnego. Z kolei z przekopu Werner w rejonie szybu Sutoris pobrano jedną próbkę z kompleksu zuberu górnego.

W wyrobiskach kopalni soli w **Wieliczce** (poprzeczna Geramb, podłużna Geramb oraz w chodniku dojściowym do komory Drozdowice na poziomie II - Ryc. 4) przebadano utwory zuberowe występujące w części bryłowej złoża wielickiego. Opróbowany kompleks zuberów wiązany jest z jednostką soli najstarszych i przypisywany I-szemu i II-giemu cyklotemowi (Bukowski, 1994; Garlicki, 1979).

Zubry mają barwę szarą, ciemnoszarą lub popielato-szarą, udział halitu w skale jest zmienny, najczęściej mieści się w granicach 15-50% wagowych. Kryształy halitu rozmieszczone są w masie skalnej bezładnie a ich wielkość zwykle wynosi 1-3 cm choć największe osiągają >10 cm. Spoiwo ila-

## 2. ZUBER FORMATION

Chemical and mineral composition studies were conducted on 43 samples of zuber rock material, taken from mine workings within the salt mines of Bochnia and Wieliczka, as well as from the cores of three boreholes (Fig. 2): one located in Wieliczka (hole H-11) and two in Łęczkowice (Z-1 and 42).

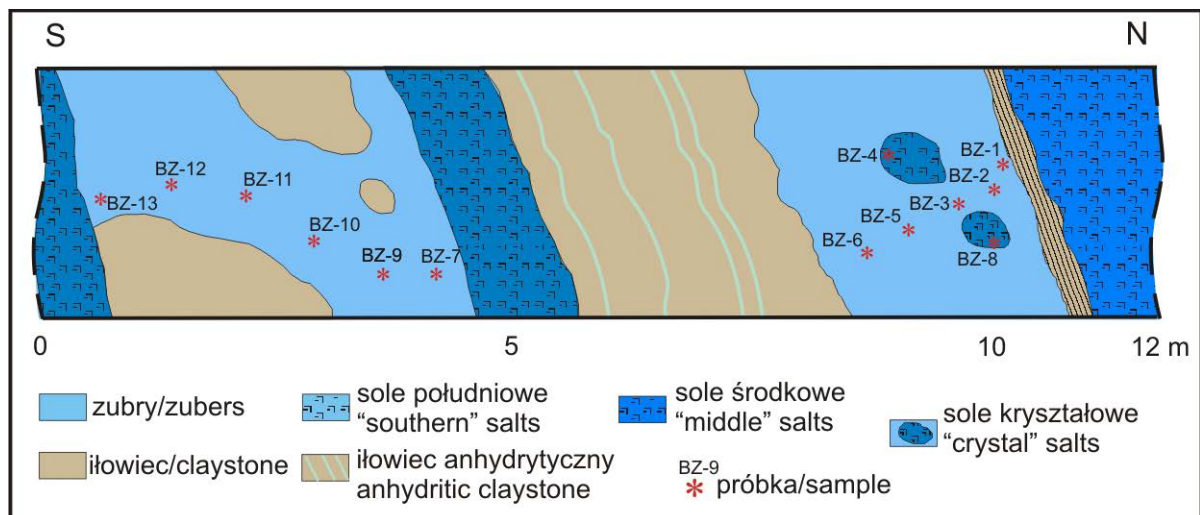
In Bochnia salt mine, the zuber rock formations constitute two rock complexes: the so-called lower zuber and the upper zuber.

The lower zuber, with a thickness of 3-5 meters, consists of dark grey, marly clay with halite crystals and salt grains measuring approximately 10 mm in diameter. It also contains anhydrite concretions, occasional small fragments of exotic flysch rocks (fine sandstone), lignite remnants, and isolated specimens of the coral species *Caryophyllia salinaria* (Poborski, 1952). This sediment is occasionally stratified and frequently intersected by secondary halite veins.

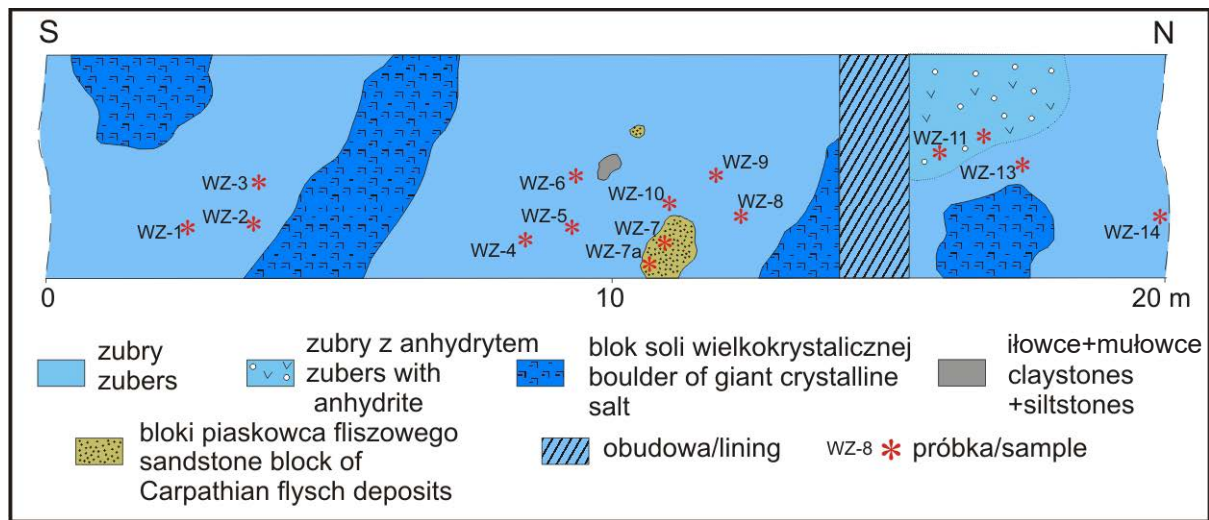
The upper zuber, with a thickness of 11-12 meters, consists of a gray-brown, coarse-crystalline zuber rock with a vitreous texture. This rock does not exhibit bedding, and the halite crystals, with diameters ranging from 4 to 10 cm, are evenly distributed within the rock mass. The clay matter ranges in quantity from a few percent to ca. 80%, and the anhydrite concretions inside it have sizes ranging from 1 to 5 mm.

Samples were collected from the vicinity of the subshaft at level V Podmoście (Fig. 3). Seven samples were collected from the upper zuber complex and six from the lower zuber complex. Additionally, one sample from the upper zuber complex was taken from the Werner crosscut in area of the Sutoris shaft.

In the workings of the Wieliczka Salt Mine (Geramb crosscut, Geramb longitudinal, and the access tunnel to the Drozdowice chamber at the II level, Fig. 4), the zuber rock formations in the massive part of the Wieliczka deposit were



Ryc. 3. Opróbowany profil okolic objazdu podszybia Campi na poziomie V Podmoście, kopalnia soli w Bochni  
Fig. 3. Sampled profile nearby the Campi subshaft at level V Podmoście, Bochnia salt mine



Ryc. 4. Opróbowany profil chodnika dojściowego do komory Drozdowice na poziomie II, kopalnia soli w Wieliczce  
 Fig. 4. Sampled profile of the corridor to Drozdowice chamber at level II, Wieliczka salt mine

ste, niekiedy margliste, zawiera frakcję mułowo-ilastą (ziarna o średnicy  $<0,06$  mm) w ilości około 95-99 % wagowych. Udział grubszego materiału - kwarc, okruchy skał fliszowych, łuszczyki (muskowit i biotyt), zwęglony detrytus roślinny, węglanowe szczątki mikrofauny i kongrecje anhydrytowe – jest niewielki (1-5%).

Z wyrobisk kopalni pobrano łącznie 23 próbki (22 próbki z części brylowej złoża oraz jedną próbkę z górnej części kompleksu soli spizowych). Ponadto jedną próbkę zuberu, reprezentującą złożę brylowe, pobrano z rdzenia otworu wiertniczego H-11 z głębokości 90,5 m.

W okolicach **Łęzkowic** materiału skalnego do badań zubrów dostarczyły rdzenie dwu otworów wiertniczych: otworu Z-1 i otworu eksploatacyjnego nr 42. Występujące tu zuby to szara skała o strukturze kryształowej i teksturze bezładnej, witrażowej. Bezbarwne lub mleczne hipautomorficzne kryształy halitu wielkości do 4 cm są spojone szarą substancją ilaro-piaszczystą. Na granicach kryształów halitu i substancji ilastej występują grona jasnoniebieskiego, kryptokrystalicznego anhydrytu średnicy do 1 cm.

Pobrano 3 próbki z otworu Z-1 z interwału głębokości 80,5-80,8 m oraz jedną próbkę z otworu 42 z głębokości 342,6 m (Ryc. 5).

### 3. GEOCHEMIA

Dla pobranych próbek zubrów wykonano oznaczenia zawartości pierwiastków głównych (w wersji tlenkowej:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{Cl}$  i  $\text{F}$  - 37 próbek) i wybranych pierwiastków śladowych (pierwiastki: As, Ba, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, Hf, La, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, Ta, Th, U, V, W, Y, Zn i Zr - 43 próbki).

Wszystkie oznaczenia (na próbkach stapianych i proszkowych prasowanych) zostały wykonane metodą rentgenospek-

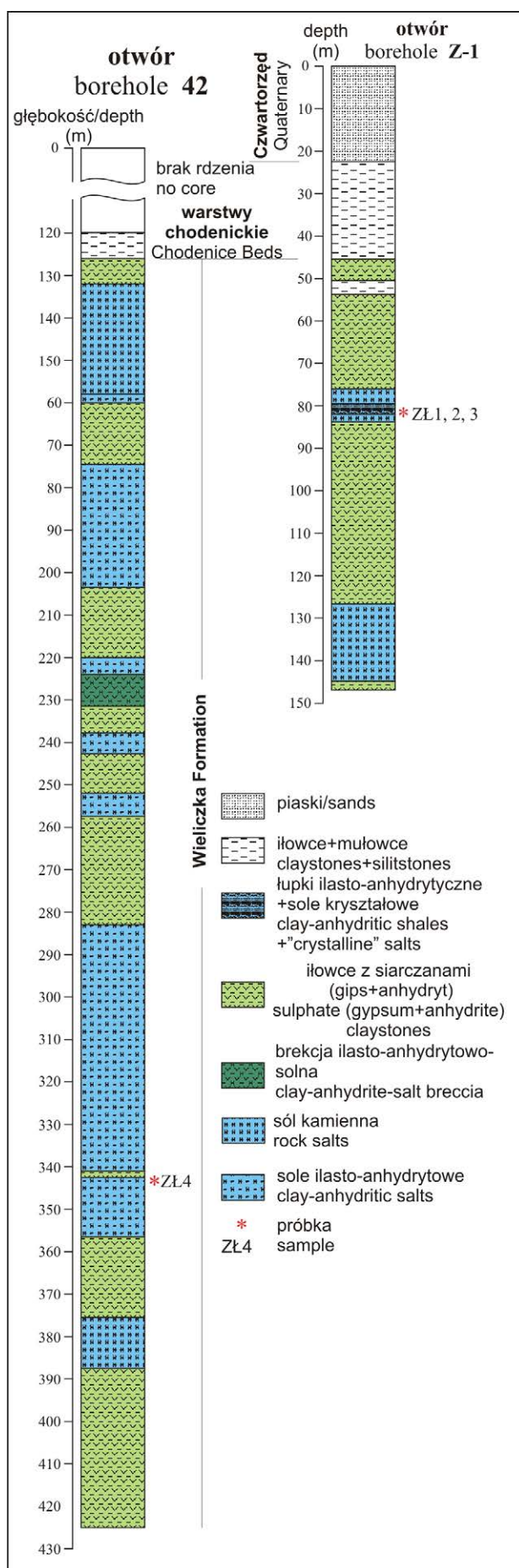
examined. The sampled zuber complex is associated with the oldest salt unit and is attributed to the first and second cyclothems (Bukowski, 1994; Garlicki, 1979).

The zuber rocks have a grey, dark grey, or ashy-grey color, with the halite content in the rock being variable, most commonly falling within the range of 15-50% by weight. Halite crystals are distributed unevenly throughout the rock mass, usually measuring 1-3 cm in size, although some can exceed 10 cm. The binding material is clayey, occasionally marly, and contains a silt-clay fraction (grains with a diameter of  $<0.06$  mm), comprising roughly 95-99% of the total weight. The presence of coarser material such as quartz grains, fragments of flysch rocks, micas (muscovite and biotite), carbonized plant detritus, carbonated microfauna remains, and anhydrite concretions - is minor (1-5%).

A total of 23 samples were collected from the mine workings (22 samples from the boulder deposit and one sample from the upper section of the Spiza salt complex). Additionally, one zuber sample representing the bulder deposit was obtained from core of borehole H-11 at a depth of 90.5 meters.

In the vicinity of **Łęzkowice**, rock material for studying zuber formations was provided by core samples from two drill holes: Z-1 and exploitation borehole No. 42. The zuber formation found here consist of gray rock with a crystalline structure and a chaotic, vitreous texture. Colorless or milky, hipautomorphic halite crystals, measuring up to 4 cm, are cemented by a grey, clay-sand matrix. At the boundaries between halite crystals and the clay matter, clusters of light-blue, cryptocrystalline anhydrite with a diameter of up to 1 cm are present.

Three samples were collected from drill hole Z-1 within the depth interval of 80.5-80.8 meters, along with one sample from borehole 42 at a depth of 342.6 meters (Fig. 5).



Ryc. 5 Opróbowane profile otworów wiertniczych Z-1 i 42 w okolicach Łęzkowic  
 Fig. 5. Sampled profiles of Z-1 and 42 boreholes at Łęzkowice

**Tab. 2.** Parametry statystyczne zawartości pierwiastków głównych i związków w utworach zębrowych miocenu**Table 2.** Statistic parameters of main elements and compounds content in Miocene zuber deposits

PRAMETRY STATYSTYCZNE <i>Statistic parameters</i>	ZAWARTOŚĆ PIERWIASTKÓW GŁÓWNYCH I ZWIĄZKÓW (%) <i>Content of main elements and compounds</i>												
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	Cl	F
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
liczba próbek <i>number of samples</i>	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37
wartość minimalna <i>minimum</i>	0,43	0,02	0,10	0,33	0,01	0,01	0,53	2,17	0,04	0,01	0,44	1,034	0,03
wartość maksymalna <i>maximum</i>	49,30	0,60	11,08	4,11	0,06	2,59	22,93	55,89	2,24	0,09	25,40	52,845	0,61
średnia arytmetyczna <i>average</i>	22,32	0,28	5,45	2,07	0,03	0,91	5,03	27,66	0,97	0,05	3,61	24,601	0,11
średnia geometryczna <i>geometric mean</i>	17,26	0,23	4,19	1,77	0,02	0,64	4,10	24,00	0,79	0,04	2,01	19,887	0,10
mediana <i>median</i>	20,77	0,26	5,34	2,05	0,02	0,81	4,12	27,67	0,95	0,05	1,46	24,954	0,10

tralną przy użyciu spektrometru fluorescencji rentgenowskiej (WD-XRF) model PW 2400 firmy Philips w Centralnym Laboratorium Chemicznym PIG (Czapowski i in., 2002). Obliczone parametry statystyczne (wartości minimalna i maksymalna oraz wartości średnie: średnia arytmetyczna i geometryczna oraz mediana) zawartości oznaczonych składników zawierają odpowiednio tabele 2 i 3.

Zawartość pierwiastków głównych w 37 próbkach zębrow kształtuje się następująco (Tab. 2):

a) najniższy udział wykazują takie tlenki takich pierwiastków jak: tytan (TiO<sub>2</sub>), mangan (MnO), fosfor (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) oraz czysty fluor (F): zawartość minimalna – 0,01-0,03%, zawartość maksymalna – 0,06-0,61%, średnia arytmetyczna – 0,03-0,28%, średnia geometryczna – 0,02-0,23%, mediana – 0,02-0,26%,

b) nieco wyższą zawartość mają tlenki: glinu (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), żelaza (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), magnezu (MgO) i potasu (K<sub>2</sub>O): zawartość minimalna – 0,01-0,33%, zawartość maksymalna – 0,06-11,08%, średnia arytmetyczna – 0,91-5,45%, średnia geometryczna – 0,64-4,19%, mediana – 0,81-5,34%,

c) wyższy udział cechuje tlenki wapnia (CaO) i siarki (SO<sub>3</sub>): zawartość minimalna – 0,44-0,53%, zawartość maksymalna – 22,93-25,4%, średnia arytmetyczna – 3,61-5,03%, średnia geometryczna – 2,01-4,1%, mediana – 1,46-4,12%,

d) najwięcej badane skały zawierają tlenków krzemu (SiO<sub>2</sub>) i sodu (Na<sub>2</sub>O) oraz czystego chloru (Cl): zawartość minimalna – 0,43-2,17%, zawartość maksymalna – 49,3-55,89%, średnia arytmetyczna – 22,32-27,66%, średnia geometryczna – 17,26-24,0%, mediana – 20,77-27,67%.

Wysoki udział wapnia, siarki, krzemionki, sodu i chloru w zębrow jest skutkiem składu tych skał, złożonych z mieszniny substancji ilastej i halitu z domieszką siarczanów wapnia (gips, anhydryt), silikoklastów i węglanów. Tak znaczna ilość domieszek i substancji ilastej dyskwalifikuje skały zębrowe

### 3. GEOCHEMISTRY

Chemical analyses were performed on the collected zuber samples, measuring the concentrations of major elements in oxide form (SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>, Cl, and F - 37 samples), as well as selected trace elements (As, Ba, Bi, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, Hf, La, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sr, Ta, Th, U, V, W, Y, Zn, and Zr - 43 samples).

All measurements (on fused and powdered pressed samples) were done using X-ray spectrum fluorescence method using the Philips PW 2400 model X-ray fluorescence spectrometer at the PIG Central Chemical Laboratory (Czapowski et al., 2002). The calculated statistical parameters, including minimum and maximum values, arithmetic and geometric average, and the median for the determined component contents, are presented in Tables 2 and 3, respectively.

The content of major elements in the 37 zuber samples (Table 2):

a) the lowest percentages are observed for the oxides of elements such as titanium (TiO<sub>2</sub>), manganese (MnO), phosphorus (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), and pure fluorine (F): minimum content: 0.01-0.03%; maximum content: 0.06-0.61%; arithmetic average: 0.03-0.28%; geometric means: 0.02-0.23%; median: 0.02-0.26%;

b) slightly higher contents represent the oxides of aluminum (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), iron (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), magnesium (MgO) and potassium (K<sub>2</sub>O): minimum content: 0.01-0.33%; maximum content: 0.06-11.08%; arithmetic mean: 0.91-5.45%; geometric mean: 0.64-4.19%; median: 0.81-5.34%;

c) a higher percentage characterizes the oxides of calcium (CaO) and sulfur (SO<sub>3</sub>): minimum content: 0.44-0.53%; maximum content: 22.93-25.4%; arithmetic mean: 3.61-5.03%; geometric mean: 2.01-4.1%; median: 1.46-4.12%;

**Tab. 3.** Parametry statystyczne zawartości pierwiastków śladowych w utworach zubrowych miocenu**Table 3.** Statistic parameters of trace elements content in Miocene zuber deposits

PRAMETRY STATYSTYCZNE <i>Statistic parameters</i>	ZAWARTOŚĆ PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH (ppm)																										
	<i>Content of trace elements (ppm)</i>																										
	As	Ba	Bi	Ce	Co	Cr	Cu	Ga	Hf	La	Mo	Nb	Br	Ni	Pb	Rb	Sr	Ta	Th	U	V	W	Y	Zn	Zr	Cd	
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	
liczba próbek <i>number of samples</i>	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43	4	
wartość minimalna <i>minimum</i>	<3	<10	<3	10	<3	<5	<5	<3	<3	<3	<2	<2	<2	<3	<3	<3	42	<3	<3	<2	<5	<5	<3	8	12	<5	
wartość maksymalna <i>maximum</i>	21	147	54	80	11	57	41	28	12	37	22	11	61	43	20	108	15109	<3	12	3	81	<5	19	137	109	6	
średnia arytmetyczna <i>average</i>	6	62	28	24	7	22	18	13	7	10	10	6	15	16	10	56	782	<3	6	3	31	<5	11	42	69	6	
średnia geometryczna <i>geometric mean</i>	6	53	25	21	7	18	16	12	7	7	9	6	9	14	9	49	309	<3	6	3	26	<5	10	36	59	6	
mediana <i>median</i>	6	53	26	22	8	19	18	13	7	5	9	6	6	15	9	55	265	<3	6	3	28	<5	11	40	68	6	

jako kopalinę użyteczną (sól drogowa, przemysłowa czy konsumpcyjna).

Udział pierwiastków śladowych oznaczonych w 43 próbkach jest dość zróżnicowany (Tab. 3):

- zawartość takich pierwiastków jak Ta, U i W zazwyczaj nie przekracza granicy ich oznaczalności (<2-5 ppm),
- najniższy udział As, Co, Mo, Hf, Mo, Nb, Pb, Th, Y i Cd nie przekracza granicy ich oznaczalności (<2-5 ppm), maksymalna zawartość to 11-21 ppm, średnia arytmetyczna – 6-11 ppm, średnia geometryczna – 6-10 ppm i mediana – 6-11 ppm,
- wyższy udział cechuje Cu, Ga, La i Ni: zawartość minimalna nie przekracza granicy ich oznaczalności (<3-5 ppm), maksymalna zawartość to 27-43 ppm, średnia arytmetyczna – 10-18 ppm, średnia geometryczna – 7-16 ppm i mediana – 5-18 ppm,
- większą zawartość wykazują Bi, Cr, Br i V: zawartość minimalna bądź nie przekracza granicy ich oznaczalności (<2-5 ppm) lub wynosi 10 ppm, maksymalna zawartość to 54-81 ppm, średnia arytmetyczna – 22-31 ppm, średnia geometryczna – 9-25 ppm i mediana – 6-28 ppm,
- jeszcze wyższy i bardzo zróżnicowany jest udział takich pierwiastków jak Ba, Rb, Zn i Zr: ich minimalna zawartość to od granicy ich oznaczalności (<3-10 ppm) do 12 ppm, maksymalna zawartość wynosi 108-147 ppm, średnia arytmetyczna – 42-69 ppm, średnia geometryczna – 36-59 ppm i mediana – 40-68 ppm.

Najwięcej badane zuby zawierają strontu (Sr): zawartość minimalna to 42 ppm, maksymalna zawartość - 15109 ppm, średnia arytmetyczna – 782 ppm, średnia geometryczna – 309 ppm i mediana – 265 ppm,

- the maximum content characterizes silicon (SiO<sub>2</sub>) and sodium oxides (Na<sub>2</sub>O), as well as pure chlorine (Cl): minimum content: 0.43-2.17%; maximum content: 49.3-55.89%; arithmetic mean: 22.32-27.66%; geometric mean: 17.26-24.0%; median: 20.77-27.67%.

The high content of calcium, sulfur, silica, sodium, and chlorine in the zuber rocks is a result of their composition, which consists of a mixture of clay matter and halite with traces of calcium sulfates (gypsum, anhydrite), siliciclasts, and carbonates. The significant presence of impurities and clay matter disqualifies zuber rocks as a valuable mineral resource for road salt, industrial, or consumer use.

The content of trace elements in the 43 samples is quite diverse (Table 3):

- the content of elements such as Ta, U, and W typically does not exceed the limit of their detectability (<2-5 ppm),
- the lowest amounts of As, Co, Mo, Hf, Mo, Nb, Pb, Th, Y, and Cd does not exceed the limit of their detectability (<2-5 ppm); the maximum content is 11-21 ppm, the arithmetic mean is 6-11 ppm, the geometric mean is 6-10 ppm, and the median is 6-11 ppm.
- higher content levels are found in Cu, Ga, La, and Ni, with the minimum content remaining below their detectability limits (<3-5 ppm), the maximum content being 27-43 ppm, the arithmetic mean being 10-18 ppm, the geometric mean being 7-16 ppm, and the median being 5-18 ppm.
- higher content is observed in Bi, Cr, Br, and V, with the minimum content either not exceeding their detectability limits (<2-5 ppm) or reaching 10 ppm. Maximum content ranges from 54 to 81 ppm. The arithmetic mean is 22-31 ppm, the geometric mean is 9-25 ppm, and the median is 6-28 ppm,



Jako źródło pozyskiwania niektórych pierwiastków śladowych jak np. La (lantan), Ga (gal), Hf (hafn) czy Th (tor) zuby miocenijskie nie są przydatną kopaliną ze względu na generalnie bardzo niskie ich koncentracje. Jedynym pierwiastkiem występującym w zubrach w większej ilości jest związany z siarczanami wapnia - stront (średnio ok. 0,03-0,08%).

#### 4. SKŁAD MINERALNY

Wcześniejsze badania rentgenowskie składu zubrów miocenijskich (Pawlikowski, 1975, 1978) wykazały obecność kalcytu, gipsu, skaleni, w niewielkiej ilości chlorytu, spośród zaś minerałów ilastych zostały rozpoznane montmorylonit, kaolinit i przerosty montmorylonitowo-kaolinowe.

Badania składu mineralnego zubrów miocenijskich z użyciem mikroskopu polaryzacyjnego przeprowadzono na 50 płytkach cienkich. Główne oznaczone minerały i składniki to (Ryc. 6):

- halit: monokryształy wielkości kilku mm (Ryc. 6B, C, E), z licznymi inkluzjami podkreślającymi strefową (zonalną) budowę,
- anhydryt: niewielkie monokryształy (Ryc. 6B) lub skupienia/konkrecje (Ryc. 6A, C), niekiedy w formie rozet i wypełnień cienkich żyłek, liczne klasty zbudowane z anhydrytu bądź gipsu, ponadto siarczany często tworzy spoiwo skały (Ryc. 6B, D, F),
- substancja ilasta (Ryc. 6A, D): tworzy ona piłśń, zbudowaną z bardzo drobnych łuseczek minerałów ilastych,
- kwarc i skaleni: detrytyczne ziarna o zmiennym obciążeniu (Ryc. 6C, F), tkwią w masie ilastej; wielkość ziaren kwarcu zmienna dochodzi do 0,15-0,4 mm, skaleni – do 0,1 mm, ziarna skaleni niezblizniaczonych i plagioklazów w znacznym stopniu zsercytowane,
- glaukonit: sporadycznie, wielkość ziaren do 0,8 mm, niekiedy schlorityzowane,
- muskowitz: pospolity, blaszki wielkości do 0,1 mm,
- minerały ciężkie, głównie cyrkon: stosunkowo rzadkie,
- piryt: częsty, forma pigmentu, skupień i pseudomorfoz po szczątkach organicznych,
- rozproszona substancja organiczna,
- węglany: zmienny udział, forma kryształów i skupień drobnokrystalicznych oraz kryptokrystalicznych klastów (geneza glonowa), także skorupki otwornic (Ryc. 6B).

Obserwacje w mikroskopie elektronowym (6 próbek – Czapowski i in., 2002; Starnawska, Czapowski, 2002) potwierdziły obecność wymienionych wcześniej składników. Ponad zidentyfikowano dolomit, biotyt, chalcedon, celestyn, markasyt, sfaleryt i rutyl, spośród zaś minerałów ilastych – illit, smektyt i chloryt.

e) an even higher and highly diverse share is found in elements like Ba, Rb, Zn, and Zr: their minimum content ranges from the limit of their detectability (<3-10 ppm) to 12 ppm, the maximum content is 108-147 ppm, the arithmetic mean is 42-69 ppm, the geometric mean is 36-59 ppm, and the median is 40-68 ppm.

The analyzed zuber samples contain the highest amount of strontium (Sr): the minimum content is 42 ppm, the maximum content is 15109 ppm, the arithmetic mean is 782 ppm, the geometric mean is 309 ppm, and the median is 265 ppm.

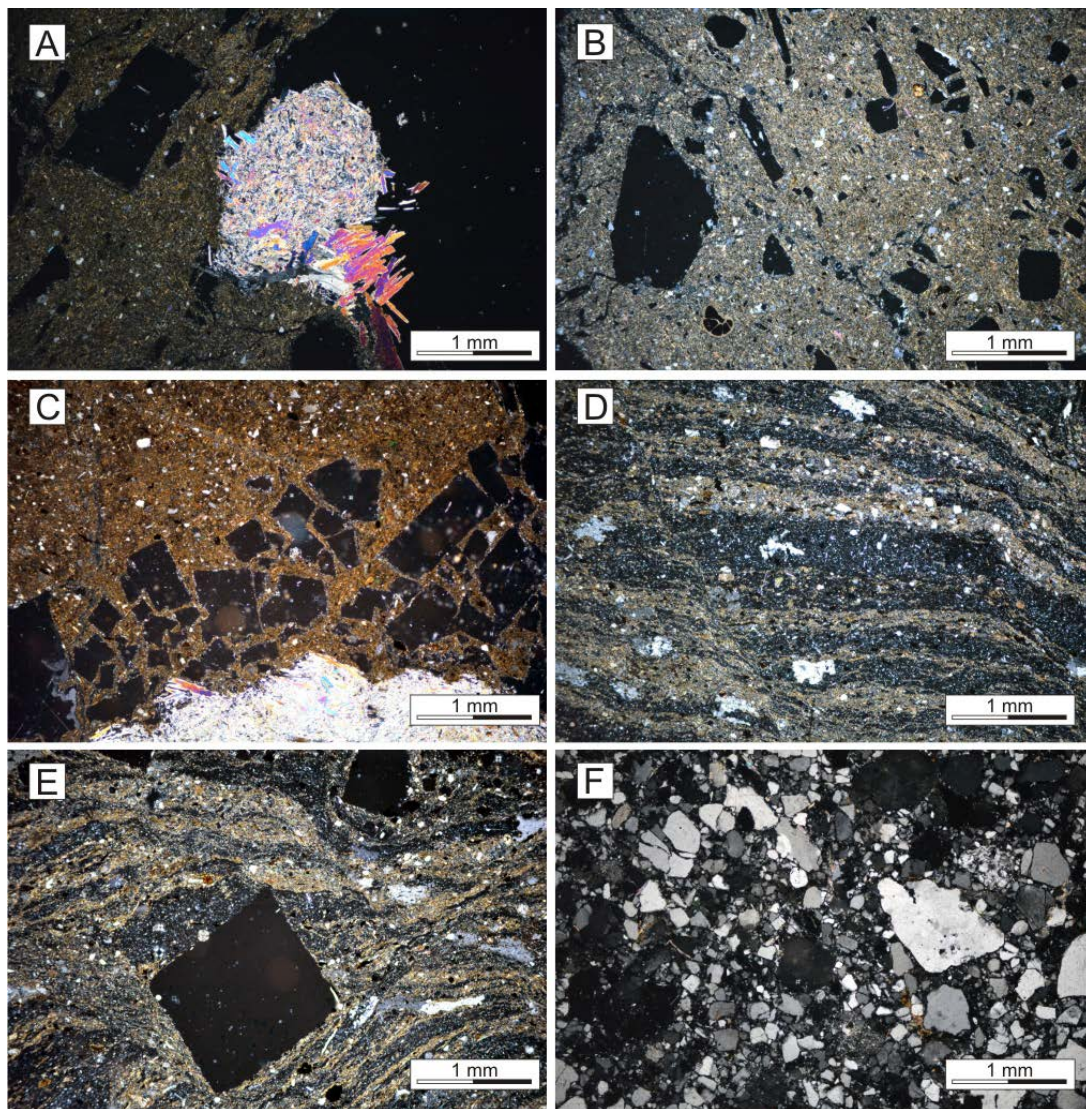
Miocene zuber rocks are not a valuable mineral resource for obtaining certain trace elements like La (lanthanum), Ga (gallium), Hf (hafnium), or Th (thorium) due to their low concentrations. The most abundant element found in zuber rocks is strontium, which is associated with calcium sulfates and averages around 0.03-0.08%.

#### 4. MINERAL COMPOSITION

Earlier X-ray analyses of Miocene zuber rock composition (Pawlikowski, 1975, 1978) revealed the presence of calcite, gypsum, feldspars, and a limited amount of chlorite. Among the clay minerals, montmorillonite, kaolinite, and montmorillonite-kaolinite inter-growths were also identified.

The mineral composition studies of Miocene zuber rocks (50 thin sections) was carried out using a polarizing microscope. The main identified minerals and components are as follows (Fig. 6):

- Halite: monocrystals ranging in size from a few millimetres (Figs 6B, C and E), often exhibiting numerous inclusions highlighting their zonal structure.
- Anhydrite: occurs as small monocrystals (Fig. 6B) or clusters or concretions (Fig. 6A, C), sometimes forming rosettes and filling thin veins. Numerous clasts composed of anhydrite or gypsum are also present, and sulphate often acts as a cementing agent in the rock (Figs 6B, D and F).
- Clay matter (Fig. 6A, D): forms a matrix composed of extremely fine mineral flakes.
- Quartz and feldspar: detrital grains with variable rounding (Fig. 6C, F), embedded in the clay matrix. Quartz grain sizes vary up to 0.15-0.4 mm, while feldspars can reach up to 0.1 mm. Non-twinned feldspar and plagioclase grains are significantly sericitized.
- Glauconite: occasional presence, with grain sizes up to 0.8 mm, sometimes chloritized.
- Muscovite: common, with flakes reaching sizes of up to 0.1 mm.
- Heavy minerals, mainly zircon, are relatively rare.
- Pyrite: frequent occurrence in the form of pigment, aggregates, and pseudomorphs after organic remains.
- Dispersed organic matter.



**Ryc. 6.** Zubry miocenijskie z kopalń soli w Bochni i Wieliczce w obrazie mikroskopowym.

- A - Zuber o spoiwie ilasto-klastycznym, w centrum kongrecja anhydrytowa, próbka BZ-4, Bochnia;  
 B – Zuber o spoiwie siarczanowym z częściowo obtoczonymi lub ostrokrawędzistymi ziarnami halitu, W matriks widoczne ostrokrawędziste ziarna kwarcu, listewki anhydrytu, związki żelaza oraz pojedyncze otwornice, próbka WZ-8, Wieliczka.  
 C – Zuber z drobnymi kryształkami wtórnego, euhedralnego halitu, zarysy kryształów regularne, poniżej większa kongrecja anhydrytowa, próbka BZ-7, Bochnia  
 D – Zuber o teksturze wstęgowanej charakteryzująca się obecnością naprzemianległych warstewek o odmiennym składzie (występują naprzemianległe kilkumilimetrowej grubości warstewki siarczanów: gipsu i anhydrytu o barwie jasnoszarej oraz minerałów ilastych), próbka WZ-6, Wieliczka  
 E – Zuber o teksturze wstęgowanej, wewnątrz osadu kryształy halitu o regularnym kostkowym zarysie, próbka WZ-6, Wieliczka  
 F – Skała piaskowcowo-mułowcowa o strukturze drobnoziarnistej, różnoziarnistej i spoiwie siarczanowym. Wśród składników ziarnistych dominuje kwarc, próbka WZ-7, Wieliczka.

Wszystkie zdjęcia wykonane w świetle przechodzącym, NX, powiększenie 5x.

**Fig. 6.** Miocene Zuber from Bochnia and Wieliczka salt mines in microscopic view.

- A – Zuber with clayey-elastic matrix and nodular anhydrite, sample BZ-4, Bochnia; B – Zuber with sulphate matrix, partially rounded or sharp-edged halite grains. In the matrix, visible sharp-edged quartz grains, fine anhydrite crystals, iron compounds, and occasional foraminifera, sample WZ-8, Wieliczka.  
 C – Zuber with secondary, euhedral halite crystals, and a larger anhydrite concretion below, sample BZ-7, Bochnia.  
 D - Banded texture of zuber characterized by alternating layers of different composition (alternate layers of gypsum and light-grey anhydrite of a few millimeters in thickness, along with clay minerals), sample WZ-6, Wieliczka.  
 E - Banded texture zuber, with regular cubic-shaped halite crystals inside the sediment, sample WZ-6, Wieliczka.  
 F - Sandstone-mudstone rock with a fine and verigrained texture and a sulphate matrix. Quartz dominates among the grain constituents, sample WZ-7, Wieliczka.

All photos were taken in transmitted light, NX, at a magnification of 5x.

Badania rentgenowskie (dyfraktometr PW 1840 Philips, Centralne Laboratorium Chemiczne PIG – 27 próbek) i analiza termiczna (derywatograf firmy MOM, Uniwersytet Śląski – 43 próbki) przeprowadzono na residuum, pozostałym po usunięciu z zuberów soli rozpuszczalnych w wodzie (Czapowski i in., 2002; Cebulak i in., 2004). Wykazały one, oprócz wcześniej wymienionych minerałów, sporadyczne występowanie analcymu, ankerytu, barytu, bassanitu, dolomitu żelazistego, kalcytu i magnezytu, z grupy zaś minerałów ilastych – tzw. minerału 7 Å (interpretowany jako kaolinit bądź szamozyt z rodziny leptochlorytów) oraz minerału mieszanopakietowego I/S (illit/smektyt). Udział węglanów w próbkach zuberów wynosi 7->17%, materii organicznej zaś - od 1% do 2,6%, wyjątkowo – 9,7%.

## 5. WNIOSKI

Badania próbek zuberów środkowego miocenu z terenu południowej Polski, stanowiących istotny składnik profilu utworów ewaporatowych formacji z Wieliczki, wykazały ich niską przydatność jako kopaliny zarówno do pozyskiwania solanki, jak i pierwiastków śladowych. Wysoki udział siarczanów wapnia (gips, anhydryt), krzemionki i substancji ilastej (>15%; illit, smektyt, chloryty), detrytycznego kwarcu i skaleni (analcym), eliminuje zuber jako sól drogową czy konsumpcyjną.

Jedynym pierwiastkiem śladowym obecnym w większej ilości w zuberach (średnio ok. 0,03-0,08%) jest stront, wiązany w siarczanach wapnia. Udział pozostałych pierwiastków śladowych jest bardzo niski (średnio <0,007%).

Skład mineralny zuberów mioceńskich jest dość bogaty. Obok dominującego halitu, wspomnianych siarczanów wapnia, substancji ilastej i materiału detrytycznego występują: węglany (dolomit, kalcyt, ankeryt, magnezyt), siarczany (baryt, bassanit, celestyn), siarczki (piryt, markasyt, sfaleryt), rutyl, cyrkon, muskowitz, biotyt i chalcedon. Zarejestrowano też szczątki organiczne (skorupki otwornic, rozproszona materia organiczna).

Publikacja powstała w oparciu o materiały zawarte w raporcie końcowym z realizacji w latach 2000-2002 projektu pt. *Geneza zuberów późnopermskich i mioceńskich w Polsce – badania porównawcze* (temat nr 6.20.9065.00.0) finansowanego ze środków własnych Państwowego Instytutu Geologicznego.

- Carbonates: variable content, occurring as crystals and clusters of fine- and cryptocrystalline grains (of algal origin), as well as foraminiferal tests (Fig. 6B).

The presence of the above components was verified through electron microscope observations (6 samples; Czapowski et al., 2002; Starnawska, Czapowski, 2002). Additionally, dolomite, biotite, chalcedony, celestine, marcasite, sphalerite, and rutile were identified, along with clay minerals such as illite, smectite, and chlorite.

X-ray examinations (conducted using the PW 1840 Philips diffractometer at the PIG Central Chemical Laboratory-27 samples) and thermal analysis (performed with a MOM derivatograph at the University of Silesia - 43 samples) were carried out on the residue left after the removal of water-soluble salts from the zuber rocks (Czapowski et al., 2002; Cebulak et al., 2004). These analyses, in addition to confirming the presence of the previously mentioned minerals, revealed sporadic occurrences of analcime, ankerite, barite, bassanite, ferrous dolomite, calcite, and magnesite. Among the clay minerals, the so-called mineral 7 Å (interpreted as either kaolinite or a chamosite from the leptochlorite family) and a mixed-layered illite/smectite mineral (I/S) were identified. The carbonate content in the zuber samples amounts from 7% to 17%, and the organic matter ranges from 1% to 2.6%, exceptionally reaching 9.7%.

## 5. CONCLUSIONS

The research on Middle Miocene zuber samples from the southern Poland region, which constitute a significant component of the evaporite deposits in the Wieliczka Formation, has revealed their limited utility as a resource for both brine extraction and trace elements. The high presence of calcium sulphates (gypsum, anhydrite), silica, and clay minerals (>15%; illite, smectite, chlorite), along with detrital quartz and feldspar (analcime), disqualifies these rocks for use as road salt or for consumption.

The only trace element present in larger quantities in zuber rocks (averaging around 0.03-0.08%) is strontium, bound within calcium sulphates. The contribution of other trace elements is very low, averaging <0.007%.

The mineral composition of Miocene zuber rocks is quite diverse. Alongside the predominant halite, calcium sulphates, clay minerals, and detrital components, a range of additional minerals are present, including carbonates (dolomite, calcite, ankerite, magnesite), sulphates (barite, bassanite, celestine), sulphides (pyrite, marcasite, sphalerite), rutile, zircon, muscovite, biotite, and chalcedony. Furthermore, organic remnants in the form of foraminiferal shells and dispersed organic material have also been identified.

## LITERATURA/REFERENCES

- BUKOWSKI K., 1994 - Środowisko sedymentacji i geneza bryłowej części złoże w Wieliczce. *Prz. Geol.*, 42 (9): 754-758.
- BUKOWSKI K., 2011 – Badeńska sedymentacja salinarna na obszarze między Rybnikiem a Dębica w świetle badań geochemicznych, izotopowych i radiometrycznych. *Rozprawy i Monografie AGH*, 236:1-184. Wyd. AGH, Kraków.
- BUKOWSKI K., CZAPOWSKI G., 2004 - Eustatic vs tectonic cyclicity of Middle Miocene (Badenian) evaporite from Fore- and Intra-Carpathian basins (Southern Poland and East Slovakian Areas). Abstract of Eclipse Project Meeting and RCMNS Interim Colloquium, titled "The Messinian salinity crisis revisited", Corte (Corsica), July 20-24, 2004: 23.
- BUKOWSKI K., CZAPOWSKI G., 2007 - Clastic deposition of chlorides from Marginal Basins – Examples from the Neogene of Poland and Slovakia. Abstract of the First Moroccan Association of Petroleum Geologists Convention, Conference & Exhibition, Marrakech, October 28-31, 2007: 182.
- BUKOWSKI K., CZAPOWSKI G., KAROLI S., 2006 - The redeposition of halite in the Middle Miocene basins of Central Paratethys (Poland and Slovakia). Abstracts of RCMNS Interim Colloquium, 7-9 September, Parma. *Acta Naturalia de "L" Ateneo Parmense*, 42 (2 A.16):2. Parma.
- BUKOWSKI K., MASTEJ W., KĘPIŃSKI J., 2007 – Badania laboratoryjne nad sedymentacją redeponowanych osadów mułowo-solnych na stożku podmorskim. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, 23 (1): 175-182.
- CEBULAK S., LANGIER-KUŹNIAROWA A., BZOWSKA G., CZAPOWSKI G., 2004 – Skład mioceńskich skał zubożonych w świetle danych z analizy termicznej i rentgenowskiej. Mat. konferencji nt. Mioceńskie złoże soli w rejonie przykarpackim, 11-12.02.2004, Kraków: 41.
- CZAPOWSKI G., BUKOWSKI K., 2002 – Genesis of clayey salt (zuber) facies (Upper Permian and Middle Miocene case studies from Poland). 16th International Sedimentological Congress Abstract Volume (2002) Johannesburg 8–13 July: 1.
- CZAPOWSKI G., BUKOWSKI K., TOMASSI-MORAWIEC H., 2006 - The clayey salts of epicontinental and foredeep basins (examples of the Upper Permian and the Middle Miocene from Poland). Abstracts of RCMNS Interim Colloquium, 7-9 September, Parma, Italy. *Acta Naturalia de "L" Ateneo Parmense*, 42(2A.16): 2. Parma.
- CZAPOWSKI G., LANGIER-KUŹNIAROWA A., TOMASSI-MORAWIEC H., STARNAWSKA E., IWASIŃSKA-BUDZYK I., NARKIEWICZ W., SKOWROŃSKI L., DOBROSZYCKA T., CEBULAK S., BUKOWSKI K., TOBOŁA T., KOWALEWICZ W. M., GALAMAY A. R., 2002 - Geneza zubożonych późnopermskich i mioceńskich w Polsce – badania porównawcze:1-103. *NAG PIG* [467/2004], Warszawa.
- GARLICKI A., 1979 - Sedymentacja soli mioceńskich w Polsce. *Prace geol. PAN, Oddz. w Krakowie*, 119: 1-67.
- LANGIER-KUŹNIAROWA A., CEBULAK S., STARNAWSKA E., CZAPOWSKI G., 2002 - Mineral Composition of Mixed Clayey-Salt Deposits (Zubers) from the Neogene (Upper Badenian) Succession of the Polish Carpathian Foredeep. *Mineralogical Collection*, 52 (2): 102-105. Lviv.
- PAWLIKOWSKI M. 1975 - Studium mineralogiczno-petrograficzne utworów terygeniczo - chemicznych złoże solnego Wieliczki. Praca doktorska. *Arch. Zakł. Złóż Rud, Soli i Sur. Chem. AGH*.
- PAWLIKOWSKI M., 1978 - Badania petrograficzne złoże solnego Wieliczki. *Prace Min. PAN*, 58.
- POBORSKI J., 1952 – Złoże solne Bochni na tle geologicznym okolicy. *Biul. PIG*, 78.
- RYKA W., MALISZEWSKA A., 1982 - Słownik petrograficzny. 1-403. Warszawa.
- STARNAWSKA E., CZAPOWSKI G., 2002 - Some mineral components and their genesis in the middle Miocene (Badenian) salt-clay (Zubers) facies from the Carpathian Foredeep (S Poland) in the light of SEM studies. Abstracts of XVIIth Congress of Carpathian-Balkan Geological Association, Bratislava, 1-4 September 2002:20.
- STASIK I., 1988 - W sprawie nomenklatury, terminologii i nazewnictwa skał solnych. *Prz. Geol.*, 36 (5): 294-297..
- TOMASSI-MORAWIEC H., WACHOWIAK J., CZAPOWSKI G., 2019 - Geochemia i wykształcenie skał zubożonych górnego permu (cechsztyn) z obszaru Polski. *Biuletyn PIG*, 477: 69-122.