



# Kłodawskie i himalajskie różowe sole kamienne – porównanie wybranych składników

## *Pink rock salts from Kłodawa and Himalayan – comparison of selected components*

Joanna JAWORSKA, Marcin SIEPAK

Instytut Geologii UAM, ul. B. Krygowskiego 12, 61-680 Poznań,  
e-mail: veronika@amu.edu.pl, Marcin.Siepak@amu.edu.pl

### STRESZCZENIE

Analizom poddano dwa typy różowych soli kamiennych, wykorzystywanych w celach spożywczych, dostępnych powszechnie w sprzedaży detalicznej. Przebadano ich skład chemiczny oraz część nierozpuszczalną. Pierwszy typ stanowiły cechsztyńskie różowe sole kamienne eksploatowane w kopalni Kłodawa, natomiast do porównania wytypowano tzw. różowe sole himalajskie, wieku neoproterozoicznego, wydobywane w Pakistanie. W wybranych próbkach soli, pochodzących z obu regionów, oznaczono podstawowe makroelementy oraz szereg mikroelementów. W tym celu wykorzystano absorpcyjną i emisyjną spektrometrię atomową z atomizacją płomieniową (F-AAS i F-AES) oraz indukcyjnie sprzężoną plazmą z detekcją mas (ICP-QQQ). Przebadano także część nierozpuszczalną obu typów soli pod kątem ilościowym i jakościowym. Wyniki badań obu typów soli porównano ze sobą i odniesiono do wcześniejszych analiz przeprowadzonych analogicznie dla białych soli kamiennych (kłodawskich i himalajskich).

**Słowa kluczowe:** różowa sól kamienna, sól kłodawska, sól himalajska, analiza porównawcza, skład chemiczny, część nierozpuszczalna

### ABSTRACT

Two types of table pink rock salts available on the Polish market were tested. The first type is Zechstein pink rock salts from Poland, excavated in the Kłodawa salt mine, and the second type is so called pink Himalayan rock salts (Neoproterozoic age) obtained in Pakistan. In rock salts samples, basic

macroelements and a wide range of microelements, including rare-earth elements, were determined using absorption and emission atomic spectrometry with flame atomization (F-AAS and F-AES) and inductively coupled plasma with mass detection (ICP-QQQ). Salt samples of both types were dissolved and insoluble matter were analysed (qualitative and quantitative) also. The results of chemical analysis of both pink rock salt types were compared, with analysis of white rock salts from the same places also.

**Key words:** pink rock salt, Himalayan salt, rock salt from Kłodawa, comparative analysis, chemical composition, insoluble matter

### WSTĘP

Sól kuchenna, inaczej halit, (NaCl) jest bardzo ważnym składnikiem mineralnym w diecie człowieka. Jego nadmiar lub brak są równie szkodliwe. Mineral ten stanowi podstawowe źródło sodu dla naszego organizmu. Zawartość tego pierwiastka w soli kuchennej wynosi ok. 39,34%, natomiast pozostałe 60,66% przypada na jon chlorkowy (zob. np. Patnaik, 2002; <http://webmineral.com/data/Halite.shtml>). W soli kuchennej występuje również cała gama innych pierwiastków, ale w zdecydowanie mniejszych ilościach, np. wapń, magnez, potas, żelazo, mangan, nikiel, chrom, ołów, kadm, cynk, miedź, lit, kobalt, arsen, jod, selen oraz wiele innych (Titler, Curry, 2011; Yalçın, Mutlu, 2012; Nafees i in., 2013). Według zaleceń lekarzy i dietetyków codzienne spożycie sodu przez człowieka powinno wynosić około 2 g/dzień, czyli 5-6 g soli/dzień (Mancia i in., 2007, 2013; [https://nadciśnienie-tetnicze.pl/ptnt/wytyczne\\_ptnt](https://nadciśnienie-tetnicze.pl/ptnt/wytyczne_ptnt)), tj. tyle, ile mieści płaska ły-

żeczka do herbaty. Przedawkowanie grozi wzrostem stężenia tego pierwiastka w osoczu, a w konsekwencji ryzykiem nadciśnienia krwi. Osobom cierpiącym na nadciśnienie tętnicze zaleca się spożycie soli kuchennej na poziomie nie większym niż 1,5-2 g/ dzień (WHO, 2003; Mancina i in., 2007, 2013).

Skały zbudowane z soli kuchennej, czyli sole kamienne, zawierają domieszki innych minerałów, w tym siarczan wapnia i magnezu ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgSO}_4$ ), chlorki potasu (KCl), magnezu ( $\text{MgCl}_2$ ), wapnia ( $\text{CaCl}_2$ ) (Ladoo, Myers, 1951), niewielkie ilości jodku potasu (KJ) oraz magnezu ( $\text{MgJ}_2$ ), a także inne składniki, m.in. węglany oraz detrytyczne, np. kwarc i minerały ilaste. Większość z wymienionych minerałów jest łatwo rozpuszczalna, dzięki czemu sól kamienna jest źródłem nie tylko sodu (tak ważnego dla naszego organizmu), ale innych pierwiastków, np. wapnia, magnezu, potasu, jodu, choć w ilościach, która nie ma większego znaczenia dla diety człowieka.

W przestrzeni publicznej funkcjonuje wiele niepotwierdzonych informacji odnoszących się do właściwości, a faktycznie – jakości różnych typów soli dostępnych na naszych półkach sklepowych. Niestety opakowania zawierające sól kamienną (białą, różową czy też inne) nie mają etykietek informujących konsumentów o ich składzie chemicznym lub jedynie sporadycznie mają, ale ograniczoną zaledwie do 3 lub 4 jonów. Natomiast producenci często zamieszczają notkę o tym, że sole te zawierają szeroki wachlarz pierwiastków i minerałów; niestety nie podając żadnych faktycznych danych.

Wcześniejsze wyniki analiz białych soli kamiennych (kłodawskich i tzw. himalajskich) stanowiły zachętę dla autorów do wykonania niemal identycznych badań w stosunku do soli, ale tym razem różowych, pochodzących z tych samych regionów oraz porównania tych wyników. Zatem, podobnie jak przy wcześniejszym eksperymencie, próbki dwóch typów różowych soli (pozyskane z losowo wybranych i zakupionych opakowań w jednym z marketów) przebadano na zawartość: wybranych makro- i mikroelementów, a także ich części nierozpuszczalnych - pod względem jej ilości i składu.

## MATERIAŁ BADAWCZY

Badaniom poddano znajdujące się w sprzedaży detalicznej dwa typy różowych soli kamiennych.

Pierwszy z nich to bladoróżowa sól kamienna, grubokryształiczna (wielkość ziaren w granicach 0,5-1 cm, ryc. 1A), niejedowana i nie warzona. Wydobywa się ją w Kłodawie, na terenie województwa wielkopolskiego. To obecnie jedyna w kraju podziemna kopalnia soli eksploatująca złożę typu wysadowego. Została uruchomiona w 1949 roku i pozyskuje sól metodą tradycyjną, podziemną na sucho.

Sam diapiir kłodawski pozostaje jednym z największych, a dzięki prowadzonej działalności wydobywczej, najlepiej rozpoznany wysad w Polsce. Ma 25 km długości, 1,7 km

szerokości i zajmuje powierzchnię 37,5 km<sup>2</sup> (Ślizowski, Saługa, 1996). W rzeczywistości wysad kłodawski jest częścią dużo większej, dłuższej i wąskiej struktury solnej - Izbica Kujawska-Łęczycza, rozwiniętej w kierunku NW-SE, między segmentem kujawskim, będącym jednostką antyklinorium śródpolskiego, a segmentem mogileńsko-łódzkim, będącym częścią synklinorium szczecińsko-miechowskiego (Żelaźniczka i in., 2011).

Złoże diapirowe ma formę wysokopromiennego fałdu, utworzonego przez dwie antykliny brzeżne, które rozdziela synklina w części środkowej (m.in. Poborski, 1957, 1975; Tarka, 1992; Burliga i in., 1995; Burliga, 1997). Eksploatowane sole są wieku cechsztyńskiego i reprezentują utworu tzw. Polskiego Basenu Permskiego, stanowiącego część większego Południowego Basenu Permskiego (ang. *Southern Permian Basin*; Ziegler, 1990). W samym złożu rozpoznano ewaporaty reprezentujące wszystkie 4 cyklotemy (PZ1-PZ4), o sumarycznej miąższości ok 1400 m. Ze względu na czystość soli kamiennych (oraz ich miąższość) przedmiotem wydobywania jest głównie starsza sól kamienna (Na2) drugiego cyklotemu (PZ2), znajdująca się w obrębie jąder antyklin, w sąsiedztwie młodszej soli kamiennej (Na3, PZ3) (Poborski, 1957, 1975; Szybist, 2003, 2008; Szybist, Garlicki, 2003). W złożu odnotowano także obecność soli potasowo-magnezowych, anhydritów, zubrów i wkładek skał ilastych.

Obecnie powierzchnia stropowa wysadu (a tym samym utworów cechsztynu), tzw. zwierciadło solne, znajduje się na głębokości 100-350 m poniżej powierzchni terenu, natomiast w otoczeniu diapiiru utwory cechsztynu znajdują się na głębokości ok. 7 km (Poborski, 1971). Główny etap przemieszczania mas solnych miał miejsce na przełomie mezozoiku i kenozoiku; w efekcie tego procesu utwory przylegające obecnie do wysadu zostały silnie podgięte: po stronie północno-wschodniej - triasu górnego, a po stronie południowo-zachodniej – utwory jury środkowej (Poborski, 1975; Szybist, 2003, 2008; Szybist, Garlicki, 2003). Wysad otulają utwory czapy siarczanowej i siarczanowo-ilastej, powyżej której płasko zalegają osady kenozoiku.

W podłożu cechsztynu występują utwory czerwonego spągowca (dolny perm) i starszego paleozoiku leżące na prekambrze (Dadlez i in., 2000).

Kłodawskie złożę soli kamiennej (aktualnie 2 części: Kłodawa i Kłodawa 1) udokumentowano w kategorii A+B+C1. Łącznie zasoby tego surowca szacuje się na 11,855 mld ton. W 2018 roku wyeksploatowano 522 tys. ton soli (złożę Kłodawa 1), co stanowiło ok. 13,4% krajowego wydobycia tego surowca (Szufflicki i in., 2019).

Drugi typ, to różowa tzw. sól himalajska, średnio- do grubokryształicznej (wielkość ziaren w granicach 0,5 cm, ryc. 1B). Wydobywa się ją w Pakistanie, natomiast konfekcjonuje w Polsce.

Z informacji na opakowaniu wynika, że surowiec ten jest „wydobyt w Himalajach, ze złóż sprzed 250 mln lat”. Co oznacza, że sól ta pochodzi z jednej z 3 kopalń w obrębie pasma Gór Słonych (ang. *Salt Range*), na południowym skraju płaskowyżu Potwar (ang. *Potwar Plateau*), w prowincji Punjab na północy Pakistanu.

Pasma Gór Słonych powstało w wyniku rozległego nasunięcia kompleksu utworów stanowiących odkłutą pokrywę osadową płyty euroazjatyckiej nasuniętą na krystaliczny fundament płyty dekańskiej w czasie formowania się orogenu himalajskiego. Góry Słone stanowią najbardziej peryferyjne rozwinięte na południu pasmo deformacyjne tego orogenu (Jaumé, Lillie, 1988; Gee, 1989; Pennock i in., 1989; Abir i in., 2015).

Sól kamienną na terenie Gór Słonych eksploatuje się w 3 kopalniach: Khewra, Warcha i Kalabagh, z których najstarszą (działająca od 1872 roku) i największą jest Khewra Salt Mines.

Wydobywana sól kamienna stanowi część formacji Salt Range (ang. *Salt Range Formation*, Asrarullah, 1967), o miąższości 800–2000 m (Fatmi, 1973; Fatmi i in., 1984; Gee, 1989). W obrębie tej neoproterozoicznej (ediakar - wczesny kambr) formacji wyróżnia się 3 ogniwa; sole kamienne należą do najstarszego, najniższego leżącego - Billianwala (Sameeni, 2009; Ghazi i in., 2012; Richards i in., 2015).

Złoże kopalni Khewra ma formę wyklinujących się na powierzchnię warstw ewaporatów, w tym soli kamiennej (białej, różowej i czerwonej), tworzącej w tym miejscu 7 pokładów o sumarycznej miąższości 150 m; towarzyszą im sole potasowe. Surowiec ten wydobywa się metodą tradycyjną, filarowo-komorową, na 18 poziomach, z których większość znajduje się poniżej poziomu terenu (<http://www.pmdc.gov.pk>).

Utwory ogniwa Billianwala przykrywają gipsy ogniwa Bandarkas oraz wyżej leżące margle ogniwa Sahwal. Powyżej formacji Salt Range występują utwory kambru i niezgodnie zlegające skały permu oraz z luką stratygraficzną (obejmującą

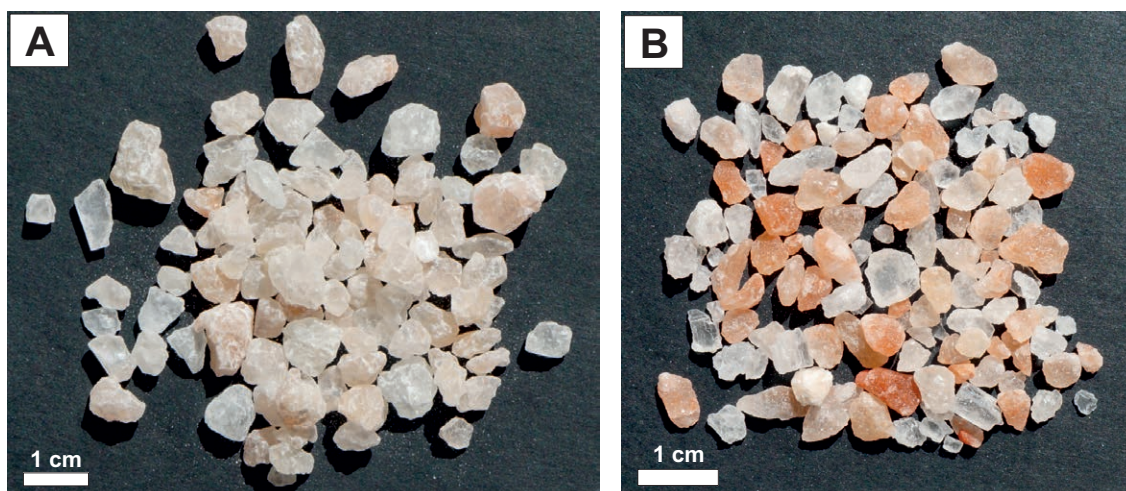
cały mezozoik) osady paleocenu, eocenu i miocenu. Neoproterozoiczne utwory solonośne (wraz z niekompletną pokrywą utworów paleozoiku i kenozoiku) występują bezpośrednio na proterozoicznych skałach krystalicznych płyty dekańskiej, na które zostały nasunięte (Shah, 1977; Gee, 1989; Bender, Raza, 1995; Grelaud i in., 2002; Kazmi, Abbasi, 2008).

Łącznie zasoby soli kamiennej w kopalni Khewra szacuje się na: 220 mln ton (Hussain i in., 2017), 600 mln ton (Whitmore, Williams, 1982) lub nawet ponad miliard ton (wg pakistańskiego ministerstwa zasobów naturalnych); w latach 2018-2019 wydobyto ok. 380 tys. ton tego surowca (<http://www.pmdc.gov.pk>).

#### METODYKA BADAŃ

Próbki soli kamiennej o masie 1 g rozpuszczono w 100 ml dejonizowanej wody i zakwaszono 65% HNO<sub>3</sub> (Ultrapur, ROMIL-UpA™) do pH<2. Oznaczeń Fe, Mn, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> dokonano z wykorzystaniem absorpcyjnej i emisyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją płomieniową (F-AAS i F-AES), model 280FS firmy Varian (Australia). W celu oznaczenia zawartości Al, V, Cr, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sb, Pb, Be, Y, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu wykorzystano indukcyjnie sprzężoną plazmę z detekcją mas (ICP-QQQ), model 8800 QQQ, firmy Agilent Technologies (Japonia). Zoptymalizowane warunki pracy poszczególnych aparatów analitycznych użytych w oznaczeniach zestawiono w tabeli 1.

Próbki soli kamiennej przebadano także na zawartość części nierozpuszczalnej – oznaczając ilość i skład mineralny rezydium uzyskanego po rozpuszczeniu próbki. Do analizy użyto 100-gramowych naważek obu typów soli. Rozpuszczono je w wodzie destylowanej. Pozyskane rezydium wysuszone, a następnie zważono, oceniając udział procentowy części nierozpuszczalnej w badanej próbce, a w dalszej kolejności (przy użyciu binookularu) określono jej skład mineralny.



Ryc. 1. Różowa sól kamienna: kłodawska (A), himalajska (B).  
Fig. 1. Pink rock salt from Kłodawa (A) and Himalayan salt (B).

**Tabela 1.** Warunki pracy techniką F-AAS, F-AES i ICP-QQQ  
**Table 1.** F-AAS, F-AES and ICP-QQQ operating conditions

<b>Spektrometr</b> <i>Spectrometer</i>	<b>Varian 280FS</b>				
Pierwiastek <i>Element</i>	Fe	Mn	Ca	Mg	K
Długość fali (nm) <i>Wavelength (nm)</i>	248.3	279.5	422.7	285.2	766.5
Szerokość szczeliny (nm) <i>Slit (nm)</i>	0.2				
Prąd lampy (mA) <i>Lamp current (mA)</i>	5		F-AES		
Przepływ powietrza (l/min) <i>Air flow (l/min)</i>	13.5				
Przepływ acetyleny (l/min) <i>Acetylene flow (l/min)</i>	2		6.5		
Przepływ podtlenku azotu (l/min) <i>Nitrous oxide flow (l/min)</i>			11		
Przepływ próbki (ml/min) <i>Sample flow (ml/min)</i>	5				
<b>Spektrometr</b> <i>Spectrometer</i>	<b>Agilent 8800 Triple Quad</b>				
Rozpylacz <i>Nebulizer</i>	Micromist				
Interfejs <i>Interface</i>	Stożki Ni <i>Sampler and skimmer cones in Ni</i>				
RF moc generatora <i>RF power</i>	1550 W				
Przepływ gazu plazmowego (argon) <i>Plasma flow rate (argon)</i>	15 (l/min)				
Przepływ gazu ochronnego (argon) <i>Carrier gas flow (argon)</i>	1.08 (l/min)				
Pompa perystaltyczna <i>Nebulizer pump</i>	0.3 (rps)				
S/C temp <i>S/C temp</i>	2 (°C)				
Czas płukania <i>Rinsing time</i>	30.0 (s)				
Ilość powtórzeń <i>Number of repetitions</i>	10				
Przepływ gazu					
<i>Gas flow rate</i>	He 5.0 (ml/min)				
	O <sub>2</sub> 0.3 (mL/min) 30 (%)				

Podczas oznaczeń techniką F-AAS, F-AES oraz ICP-QQQ użyto roztworów wzorcowych firmy Merck (Merck, Darmstadt, Niemcy) oraz firmy VHG Labs (Manchester, Anglia). Jako gaz palny podczas analizy F-AAS i F-AES użyto acetylenu analitycznego oraz podtlenek azotu firmy Linde (Linde Gaz Polska Sp. z o.o., Kraków, Polska). Podczas analizy ICP-QQQ jako gaz plazmowy i ochronny użyto argonu, natomiast jako gazy reakcyjne użyto helu i tlenu firmy Linde (Linde Gaz Polska Sp. z o.o., Kraków, Polska).

Podczas prac badawczych korzystano z odczynników o odpowiedniej czystości analitycznej oraz wody o oporności 18,2 MΩ·cm (w 25°C) oczyszczanej za pomocą urządzenia Direct-Q® UV3 firmy Millipore (Millipore, Francja).

W celu sprawdzenia poprawności wykonywanych analiz wykorzystano następujące certyfikowane materiały odniesienia: SRM 1643f (National Institute of Standards and Technology, USA) oraz SPS-SW2 Batch 125 (Spectrapure Standards as, Oslo, Norwegia).

## WYNIKI BADAŃ I Dyskusja

Badania części nierozpuszczalnych spożywczych różowych soli kłodawskiej i himalajskiej wykazały, że charakteryzują się one wysoką czystością. Z kłodawskich soli różowych uzyskano 0,8 g materiału nierozpuszczalnego, natomiast z różowych soli himalajskich o połowę mniej - tylko 0,4 g. Oznacza to, że polskie różowe sole kamienne wykazują czystość na poziomie 99,2 %, a himalajskie różowe sole kamienne aż 99,6 %. Analogiczne wyniki dla spożywczych białych soli kamiennych wyniosły odpowiednio 1,1 % (sól kłodawska) i 1,2 % (sól himalajska) (por. Jaworska, Siepak, 2018).

Wyraźne różnice odnotowano w badaniach składu mineralnego części nierozpuszczalnej. Główny składnik rezydumu różowych soli kłodawskich stanowił automorficzne, drobno-

krystaliczny anhydryt (wielkości kryształów średnio 0,5-1 mm) oraz pojedyncze, automorficzne kryształy kwarcu, pirytu i drobne agregaty hematytu (ryc. 2A). Anhydryt jest typowym minerałem ewaporatowym, składnikiem autochtonicznym, którego krystalizacja towarzyszyła formowaniu złoża soli kamiennej.

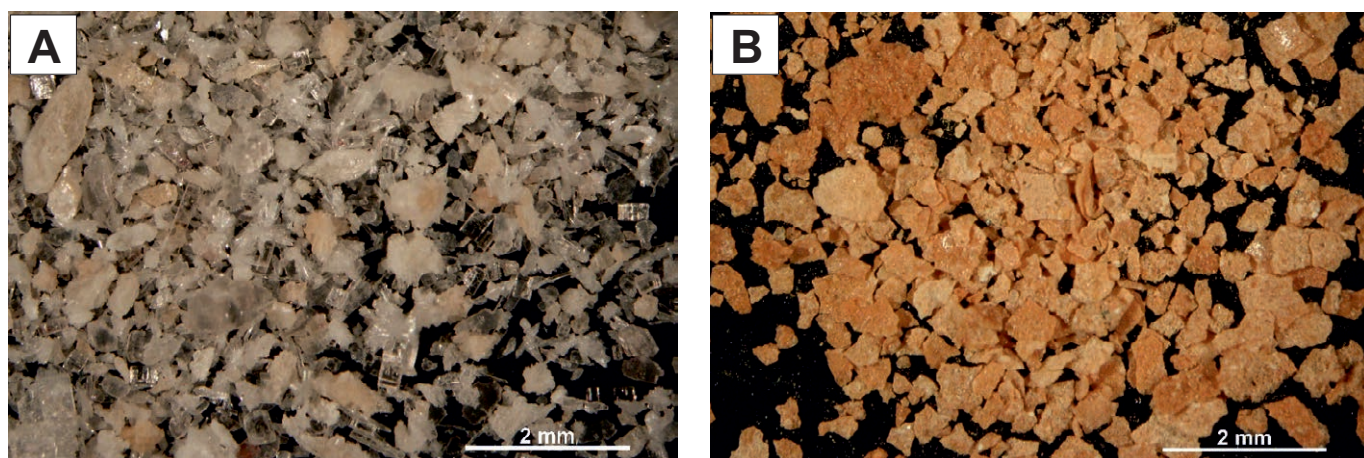
Natomiast w różowych solach himalajskich odnotowano tylko ceglasczerwone agregaty hematytu (ryc. 2B), który nadaje soli charakterystyczną barwę. Jest on składnikiem allochtonicznym, doniesionym do zbiornika w którym powstały sole. Przypuszczalnie trafił on do tego basenu w transporcie eolicznym, o czym może świadczyć bardzo wysoka czystość tych soli i całkowity brak grubszego materiału.

Analogiczne analizy dla spożywczych białych soli kamiennych wykazały, że w kłodawskich solach głównym składnikiem części nierozpuszczalnej jest anhydryt (tak, jak w przypadku soli różowych), natomiast dominującym składnikiem rezydumu soli himalajskich są detrytyczne ziarna kwarcu (por. Jaworska, Siepak, 2018).

Wyniki analiz chemicznych przedstawia tabela 2; zilustrowano je dodatkowymi diagramami (ryc. 3-5). Należy podkreślić, że wartości podano w g/kg oraz mg/kg, co oznacza, że w przypadku spożycia zalecanej dawki soli na poziomie 5 g, wartości przedstawione w tabeli reprezentują dawki danego pierwiastka, które konsument przyjąłby w ciągu 200 dni.

Zestawienie wyników analizy chemicznej próbek różowych soli kamiennych himalajskich i pochodzących ze złoża kłodawskiego wskazują, że:

1) w odniesieniu do makroelementów (jony: Ca, Mg i K; Ryc. 3, Tabela 2), kłodawskie różowe sole kamienne wyróżnia bardzo wysoki udział jonów wapnia – na poziomie 13,3 g/kg, podczas gdy w różowych solach himalajskich jest go zaledwie 2,56 g/kg. Analogiczne badania soli białych wykazały podobne wartości – 11,8 g/kg w białych solach kłodawskich i odpowiednio 4,32 g/kg w białych solach himalajskich (Jaworska, Siepak, 2018).

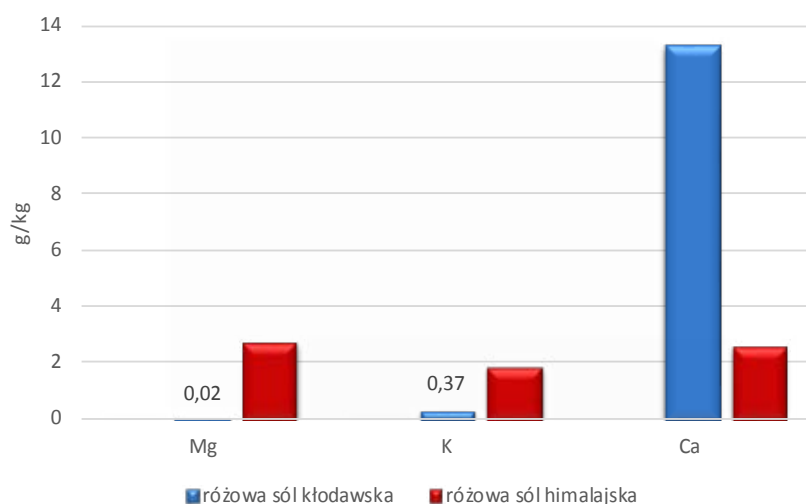


Ryc. 2. Część nierozpuszczalna, różowa sól kamienna: kłodawska (A), himalajska (B).

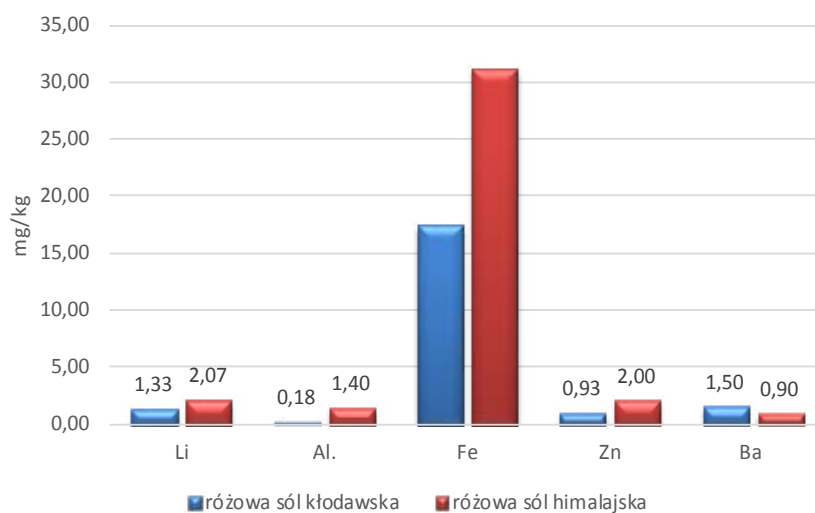
Fig. 2. Insoluble matter, pink rock salt from Kłodawa (A) and Himalayan salt (B).

**Tabela 2.** Stężenia wybranych makro- i mikroelementów w różowych solach kamiennych kłodawskich i himalajskich  
**Table 2.** Concentrations of selected macro and microelements in pink rock salts from Kłodawa and Himalayan

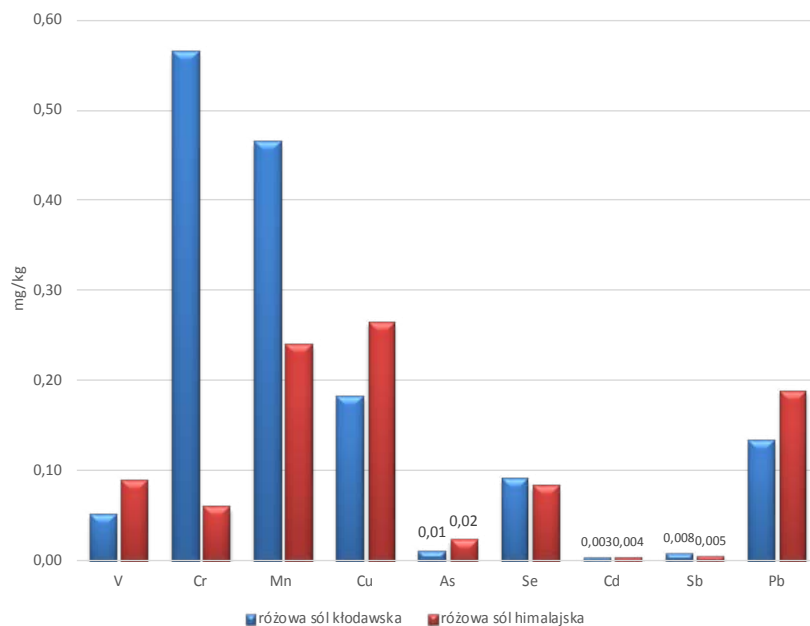
Pierwiastek <i>Element</i>	Różowa sól kamienna <i>Pink rock salt</i>	Kłodawska <i>Kłodawa</i>	Himalajska <i>Himalayan</i>
Lu	Conc. [mg/kg]	0.0000	0.0001
Yb		0.0001	0.0002
Tm		0.0001	0.0001
Er		0.0001	0.0003
Ho		0.0001	0.0002
Dy		0.0005	0.0004
Tb		0.0001	0.0002
Gd		0.0003	0.0016
Eu		0.0001	0.0004
Sm		0.0009	0.0003
Nd		0.0003	0.0011
Pr		0.0002	0.0024
Ce		0.0008	0.0022
La		0.0003	0.0013
Ba		1.50	0.90
Pb		0.13	0.19
Sb		0.008	0.005
Cd		0.003	0.004
Y		0.001	0.008
Se		0.09	0.08
As	0.01	0.02	
Zn	0.93	2.00	
Cu	0.18	0.27	
Fe	17.4	31.2	
Mn	0.47	0.24	
Cr	0.56	0.06	
V	0.05	0.09	
Li	1.33	2.07	
Al	0.18	1.40	
Mg	Conc. [g/kg]	0.02	2.70
K		0.37	1.88
Ca		13.3	2.56



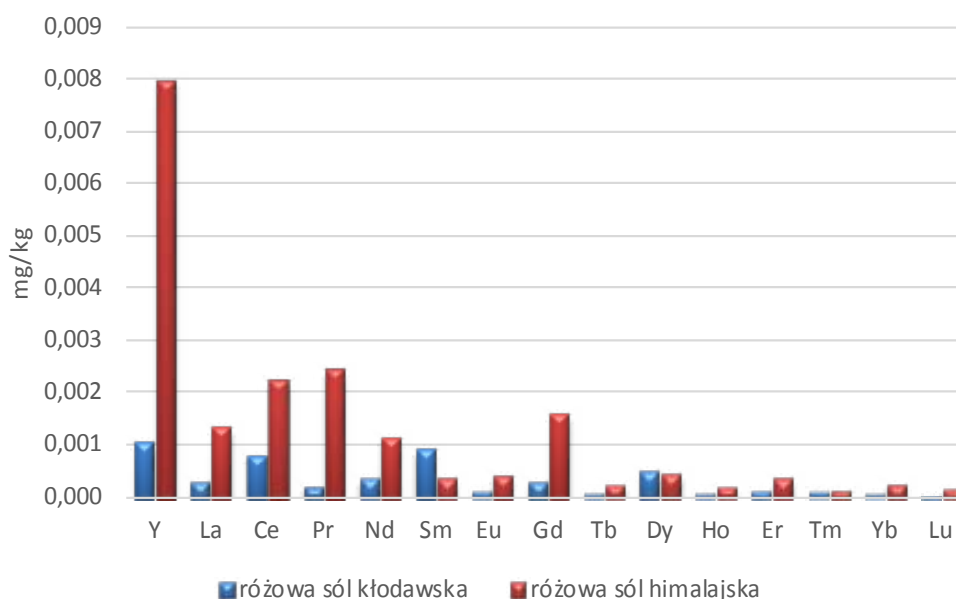
**Ryc. 3.** Diagram zawartości wybranych makroelementów w różowych solach kamiennych kłodawskich (niebieskie) i himalajskich (czerwone)  
**Fig. 3.** Diagram of the content of selected macroelements in pink rock salts from Kłodawa (blue) and Himalayan area (red)



**Ryc. 4A.** Diagram zawartości wybranych mikroelementów (cz. 1) w różowych solach kamiennych kłodawskich (niebieskie) i himalajskich (czerwone)  
**Fig. 4A.** Diagram of the content of selected microelements (part 1) in pink rock salts from Kłodawa (blue) and Himalayan area (red)



**Ryc. 4B.** Diagram zawartości wybranych mikroelementów (cz. 2) w różowych solach kamiennych kłodawskich (niebieskie) i himalajskich (czerwone)  
**Fig. 4B.** Diagram of the content of selected microelements (part 2) in pink rock salts from Kłodawa (blue) and Himalayan area (red)



Ryc. 5. Diagram zawartości pierwiastków ziem rzadkich w różowych solach kamiennych kłodawskich (niebieskie) i himalajskich (czerwone)  
 Fig. 5. Diagram of the content of rare earth elements in pink rock salts from Kłodawa (blue) and Himalayan area (red)

W przypadku pozostałych dwóch makroelementów wyższe wartości wykazały różowe sole himalajskie – zawartość 2,7 g/kg jonu magnezu i 1,88 g/kg jonu potasu i odpowiednio w różowych solach kłodawskich – 0,02 g/kg jonu magnezu i 0,37 g/kg jonu potasu. Badania białych soli kamiennych wskazują pod tym względem podobieństwo. Również sole himalajskie zawierają więcej potasu i magnezu (odpowiednio 3,18 i 0,18 g/kg) niż sole kłodawskie (odpowiednio 1,09 i 0,01 g/kg; Jaworska, Siepak, 2018).

2) w odniesieniu do mikroelementów (jony: Li, Fe, Mn, Al, V, Cr, Cu, Zn, As, Se, Cd, Sb, Pb i Ba; Ryc. 4 A i B, Tabela 2). Wśród mikroelementów, na uwagę zasługuje jon żelaza, który występuje w większej ilości w różowych solach himalajskich, gdzie jego stężenie oznaczono na poziomie 31,2 mg/kg, a w różowych solach kłodawskich – 17,4 mg/kg. Analogiczne badania białych soli kamiennych wykazały niemal identyczne oznaczenia – odpowiednio 28,7 i 15,3 mg/kg (Jaworska, Siepak, 2018). W przeliczeniu na dawkę dzienną (obliczoną dla zalecanej porcji spożycia soli wynoszącej 5 g) zawartość jonu żelaza w różowych solach wynosi 0,156 mg/dzień dla soli himalajskiej oraz 0,087 mg/dzień dla soli kłodawskiej. Jest to dużo niższa wartość niż zalecane ok 15 mg Fe/dzień (WHO, 2004; Nafees i in., 2013, Lenntech 1998-2020); zatem nie można uznać różowej soli kamiennej jako źródła tego pierwiastka w diecie człowieka.

Wyraźne różnice w solach różowych obu typów widoczne są również w przypadku zawartości jonów manganu i chromu. Stężenie manganu wynosi 0,47 mg/kg w soli kłodawskiej i 0,24 mg/kg w soli himalajskich. Przy dziennym spożyciu soli na poziomie 5 g, przyjęta przez organizm porcja Mn z soli różowych jest znikoma (odpowiednio 0,002 i 0,001 mg) i nie zostanie przekroczona dopuszczalna

dawka manganu wynosząca 5 mg/dzień (Nafees i in., 2013; Lenntech 1998-2020). Jeszcze większe dysproporcje wykazuje zawartość chromu, którego stężenie wynosi 0,56 mg/kg w soli kłodawskiej i 0,06 mg/kg w soli himalajskich. Analogiczne badania białych soli kamiennych wykazały oznaczenia na poziomie – odpowiednio 0,79 i 0,06 mg/kg (Jaworska, Siepak, 2018). W przypadku soli himalajskich zawartość Cr w obu typach kolorystycznych – jest identyczna. Zalecana dzienna dawka chromu wynosi 0,12 mg (Lenntech 1998-2020) lub wg innych 0,05-0,2 mg (Lendinez i in., 2001; Nafees i in., 2013) i przy dziennym spożyciu soli na poziomie 5 g, przyjęta przez organizm porcja Cr z soli różowych wynosi odpowiednio 0,003 i 0,0003 mg.

W przypadku pozostałych mikroelementów odnotowane różnice w zawartości pierwiastków w różowych solach obu typów były mniejsze lub wręcz pomijalne. Wyższe stężenia baru i seleniu stwierdzono w soli kłodawskiej, natomiast litu i glinu – w solach himalajskich. W przypadku seleniu ogólnie jego zawartość w solach różowych wyniosła 0,08-0,09 mg/kg, a w solach białych 0,03-0,04 mg/kg. Pierwiastek ten w odpowiednich dawkach w diecie codziennej korzystnie wpływa na prawidłowe funkcjonowanie organizmu (Siepak, 2005).

Wśród metali ciężkich najwyższe stężenia odnotowano dla cynku; jego zawartość w różowych solach himalajskich wynosi 2 mg/kg, a w solach kłodawskich – 0,93 mg/kg. Analogiczne badania białych soli kamiennych wykazały zbliżone wartości – odpowiednio 1,63 i 1,06 mg/kg (Jaworska, Siepak, 2018). Dla obu typów soli różowych, przy dziennym jej spożyciu na poziomie 5 g, nie zostanie przekroczona dopuszczalna dawka cynku wynosząca 15 mg/dzień (WHO, 2004; Nafees i in., 2013; Lenntech 1998-2020) - przyjęta przez organizm porcja Zn z soli różowych wyniesie odpowiednio



0,01 i ok. 0,005 mg. Dla pozostałych metali ciężkich – kadmu i ołowiu - ich wyższe stężenia odnotowano w różowych solach himalajskich. Podobnie jak w przypadku miedzi, gdzie zawartość tego pierwiastka oznaczono na poziomie 0,27 mg/kg dla różowych soli himalajskich i 0,18 mg/kg – dla różowych soli kłodawskich. Analogiczne badania białych soli wykazały stężenia na poziomie odpowiednio – 0,58 i 0,42 mg/kg (Jaworska, Siepak, 2018).

Wśród metaloidów wyższe stężenia antymonu notuje się w różowych solach kłodawskich (0,008 mg/kg), natomiast arsenu – w różowych solach himalajskich (0,02 mg/kg). Te ostatnie wykazują również większe stężenie wanadu (0,09 mg/kg).

W każdym z tych przypadków nie zostanie przekroczona dopuszczalna dawka żadnego z wymienionych pierwiastków, przy dziennym spożyciu soli różowych na poziomie 5 g.

3) w odniesieniu do pierwiastków ziem rzadkich (jony: Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu; Ryc. 5, Tabela 2). Wśród analizowanych mikroelementów reprezentujących pierwiastki ziem rzadkich wyróżnia się itr, którego zawartość w różowych solach himalajskich wynosi 0,008 g/kg, a w różowych solach kłodawskich tylko 0,001 g/kg. Dla porównania, w białych solach stężenie tego pierwiastka oznaczono na poziomie 0,0007 mg/kg – w solach himalajskich i 0,0012 mg/kg – w solach kłodawskich (Jaworska, Siepak, 2018). Na dużo niższym poziomie stężeń występuje Ce, Nd, Pr, Gd i La oraz pozostałe pierwiastki. Dla zdecydowanie większości pierwiastków ziem rzadkich ich wyższe stężenia występują w różowej soli himalajskiej, w przeciwieństwie do białych soli kamiennych, gdzie większe stężenia tych pierwiastków były odnotowane w solach kłodawskich (por. Jaworska, Siepak, 2018).

## WNIOSKI

Przeprowadzone analizy chemiczne spożywczych różowych soli kamiennych kłodawskich i himalajskich oraz ilościowe i jakościowe ich części nierozpuszczalnej, a także porównanie uzyskanych wyników do analogicznych badań białych soli kamiennych wykazały, że:

1. Różowe sole kamienne obu typów charakteryzuje udział części nierozpuszczalnej na poziomie 0,8 % dla soli kłodawskich i 0,4 % - dla soli himalajskiej, co oznacza czystość rzędu – odpowiednio 99,2 i aż 99,6 %. Białe sole kamienne wykazują nieco wyższy udział części nierozpuszczalnej – odpowiednio 98,9 % i 98,8 %.

2. Sole obu typów różni skład mineralny części nierozpuszczalnej. Zarówno różowe, jak i białe kłodawskie sole kamienne zawierają głównie drobnokrystaliczny anhydrit. Dodatkowo w kłodawskich różowych solach odnotowano pojedyncze kryształy automorficznego kwarcu, pirytu oraz hematyt. Oznaczone minerały wchodzące w skład części nierozpuszczalnej utworów solnych są materiałem autochtonicz-

nym, który wykrystalizował w tym samym zbiorniku co sole kamienne; wyjątek stanowi hematyt.

W różowych solach himalajskich występuje przede wszystkim ceglasczerwony pył hematytowy, natomiast w białych solach – głównie częściowo obtoczone ziarna kwarcu. Minerale wchodzące w skład części nierozpuszczalnej złoża himalajskiego są materiałem allochtonicznym, przytransportowanym z zewnątrz do zbiornika w którym krystalizowały sole kamienne. Przypuszczalnie był to transport eoliczny.

3. Zawartość wybranych pierwiastków w różowych solach kamiennych obu typów jest różna, ale w zdecydowanej większości reprezentująca porównywalny rząd wielkości. Wśród makroelementów największą koncentrację jonów Ca wykazują kłodawskie różowe sole kamienne, a jonów K i Mg - różowe sole himalajskie. Wśród mikroelementów różowe sole kłodawskie mają wyższe stężenie Cr, Mn, Ba, Sb, Se, natomiast różowe sole himalajskie: Li, Fe, Al, Cu, Zn, Pb, As, V i Cd.

Porównując skład chemiczny różowych i białych soli kamiennych – kłodawskich i himalajskich, największą zawartość jonów Ca mają różowe sole kłodawskie (13,3 g/kg), jonów Mg – różowe sole himalajskie (2,7 g/kg), a jonów K – białe sole himalajskie (3,18 g/kg). Wśród niektórych mikroelementów: największą zawartość jonów Fe, Al, Zn mają różowe sole himalajskie (odpowiednio 31,2, 1,4 i 2,0 mg/kg), jonów Cr, Mn i Ba – białe sole kłodawskie (odpowiednio 0,79, 0,9 i 2,05 mg/kg), jonów Cu - białe sole himalajskie (0,56 mg/kg). W solach różowych obu typów notuje się ok. dwukrotnie większe stężenie jonów Se (0,08-0,09 mg/kg) niż w solach białych.

Różnice nie są jednak bardzo znaczące, szczególnie biorąc pod uwagę zalecaną dawkę dziennego spożycia soli (na poziomie 5 g); w przypadku każdego z pierwiastków nie zostaną przekroczone przyjęte normy.

4. Ogólnie oba typy soli mają zbliżoną zawartość pierwiastków ziem rzadkich; z wyjątkiem itru, którego stężenie w różowych solach himalajskich jest wyróżniająco wysokie (0,008 mg/kg) i w porównaniu z białą solą himalajską niemal o rząd wielkości wyższe. Generalnie różowe sole himalajskie mają nieco wyższe zawartości tych pierwiastków. Odwrotnie jest w solach białych, gdzie nieznacznie wyższy ich udział notują sole kłodawskie.

## SUMMARY

Chemical analysis of Kłodawa and Himalayan pink rock salts as well as their insoluble matter (qualitative and quantitative studies) and comparison with analysis of white salts have shown that:

1. Pink rock salts of both types are characterized only a small proportion of the insoluble matter. Pink rock salts

from Kłodawa contains 0.8% of insoluble part and Himalayan pink rock salt - 0.4% of insoluble part. It means purity of 99.2% and 99.6% respectively. White rock salts show a slightly higher proportion of insoluble matter - 98.9% and 98.8%, respectively.

2. The mineral composition of residue from the dissolution of pink rock salts is different. Salt from Kłodawa contain primarily the fine-crystalline anhydrite, as well as some single, automorphic crystals of quartz and pyrite and aggregate of hematite. Anhydrite (and other minerals) is an autochthonic component that crystallized in the same basin as rock salts.

In the Himalayan rock salt residue is present by a brick-red hematite (iron oxide) dust– it gives the characteristic colour of this salt. White rock salts mainly contain partially coated quartz grains. Minerals forming insoluble matter of the Himalayan deposit are allochthonous, transported from the outside to the basin in which rock salts had crystallized.

3. Pink rock salts of both types differ in the content of elements. In case of the macroelements, higher concentration of Ca ion has shown pink rock salts from Kłodawa, and K and Mg ions - pink Himalayan rock salts. In case of the microelements, pink rock salts from Kłodawa have a higher concentration of Cr, Mn, Ba, Sb, Se, while the pink Himalayan rock salts: Li, Fe, Al, Cu, Zn, Pb, As, V and Cd. Comparison the chemical composition of pink and white rock salts (Kłodawa and Himalayan) ones have shown that: the highest content of Ca ion has pink rock salts from Kłodawa (13.3 g/kg), Mg ion - pink Himalayan rock salts (2.7 g/kg), and K ion - white Himalayan rock salts (3.18 g/kg). In case of the microelements: the highest content of Fe, Al, Zn ions has - pink Himalayan rock salts (31.2, 1.4 and 2.0 mg/kg, respectively), Cr, Mn and Ba ions - white rock salts from Kłodawa (respectively 0, 79, 0.9 and 2.05 mg/kg), Cu ions - white Himalayan rock salts (0.56 mg/kg). Pink rock salts of both types have approximately twice the concentration of Se ion (0.08-0.09 mg/kg) than white rock salts.

The differences, however, are not significant considering the recommended optimum to meet the daily mineral element requirements.

4. Both types of pink rock salts have an almost identical content of rare-earth elements; with the exception of yttrium. Its concentration in pink Himalayan rock salts is distinctly high (0.008 mg/kg) and compared to white Himalayan rock salts almost an order of magnitude higher. Generally, pink Himalayan rock salts have slightly higher contents of rare-earth elements. The opposite is the case of white salts, where slightly higher content is noted in rock salts from Kłodawa.

#### PODZIĘKOWANIA

Prace badawcze zostały sfinansowane ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu nr 215862/E-336/SPUB/2017/1.

#### LITERATURA

- ABIR I.A., KHAN S.D., GHULAM A., TARIQ S., SHAH M.T., 2015. Active tectonics of western Potwar Plateau–Salt Range, northern Pakistan from InSAR observations and seismic imaging. *Remote Sensing of Environment*, 168: 265-275.
- ASRARULLAH P., 1967. Geology of the Khewra Dome.- Proceedings of the 18th and 19th combined session of All Pakistan Science Conference, University of Sind, Hyderabad, Part-III, Abstracts, F3-F4.
- BENDER F.K., RAZA H.A. (eds.), 1995. Geology of Pakistan, Gerbrüder Borntraeger, Berlin.
- BURLIGA S., 1997. Ewolucja wysadu solnego Kłodawy. Mat. Konferencji: Tektonika solna regionu kujawskiego. Wyd. Wind, Wrocław, 66-76.
- 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. Warszawa: Wyd. PIG.
- DADLEZ R., MAREK S., POKORSKI J. (red.), 2000. Mapa geologiczna Polski bez utworów kenozoiku. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa.
- FATMI A.N., 1973. Lithostratigraphic units of the Kohat-Potwar Province, Indus Basin. Geological Survey of Pakistan Memoir, 10, 80 p.
- FATMI A.N., AKHTAR M., ALAM G.S., HUSSAIN I., 1984. Guide Book of Geology of the Salt Range: Geological Survey of Pakistan, First Pakistan Geological Congress, 14 p.
- GEE E.R., 1989. Overview of the geology and structure of the Salt Range, with observations on related areas of northern Pakistan. In: Malinconico L.L., Lillie R.J. (eds) Tectonics of the western Himalayas. Geol. Soc. Am. Spec. Pap., 232: 95-112.
- GHAZI S., MOUNTNEY N.P., BUTT A.A., SHARIF S., 2012. Stratigraphic and palaeoenvironmental framework of the Early Permian sequence in the Salt Range, Pakistan. *Journal of Earth System Science*, 121 (5): 1239–1255.
- GRELAUD S., SASSI W., LAMOTE D.F., JASWAL T., ROURE F., 2002. Kinematics of eastern Salt Range and South Potwar Basin (Pakistan): a new scenario. *Marine and Petroleum Geology*, 19: 1127–1139.
- HUSSAIN W., ABBAS S.Q., HUSSAIN S., 2017. Structure Investigation, Economics and Stratigraphy of the Paleozoic, Mesozoic and Cenozoic Sequence in the Vicinity Eastern and Western side of the Salt Range, Punjab Pakistan. *Journal of Computer Science of Newports Institute of Communications and Economics*, 6: 95-116.
- JAUMÉ S.C., LILLIE R.J., 1988. Mechanics of the Salt Range-Potwar Plateau, Pakistan. A fold-and-thrust belt underlain by evaporites. *Tectonics*, 7: 57-71.
- JAWORSKA J., SIEPAK M., 2018. Polskie sole kamienne vs sole himalajskie – analiza porównawcza wybranych składników soli spożywczych. *Polish rock salts vs Himalayan salts – comparative analysis of selected components of table salts*. Przegląd Solny. *Salt Review* 14: 95–104.
- KAZMI A.H., ABBASI I.A., 2008. Stratigraphy and historical geology of Pakistan. Department and NCE in Geology, University of Peshawar, Peshawar, 524 p.
- LADDOO R.B., MYERS W.M., 1951. Non-metallic minerals. Mac Graw-Hill Book Company, New York — Toronto — London, 605 p.

- LENDINEZ E., LORENZO M.L., CABRERA C., 2001. Chromium in basic foods of the Spanish diet: seafood, cereals, vegetables, olive oils and dairy product. *The Science of the Total Environment*, 278 (1-3): 183-189.
- LENNTech, 1980-2020. Recommended daily intake of vitamins and minerals by Lenntech water treatment and purification holding B.V. <https://www.lenntech.com/recommended-daily-intake.htm>
- MANCIA G. i in., 2007. Guidelines for the management of arterial hypertension: The Task Force for the Management of Arterial Hypertension of the European Society of Hypertension (ESH) and of the European Society of Cardiology (ESC). *European Heart Journal*, 28 (12): 1462–1536.
- MANCIA G. i in., 2013. Wytyczne ESH/ESC dotyczące postępowania w nadciśnieniu tętniczym w 2013 roku. *Nadciśnienie tętnicze*, 17 (2): 69-168.
- NAFEES M., KHAN N., RUKH S., BASHIR A., 2013. Analysis of rock and sea salts for various essentials and inorganic elements. *J. Sc. & Tech. Univ. Peshawar*, 37 (1): 9-20.
- PATNAIK P., 2002. *Handbook of Inorganic Chemicals*. New York, NY: McGraw-Hill Professional.
- PENNOCK E.S., LILLIE R.J., ZAMAN A.S.H., YOUSAF M., 1989. Structural interpretation of seismic refraction data from eastern Salt Range and Potwar Plateau. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.*, 73: 841-857.
- POBORSKI J., 1957. Cechsztyńska struktura solna Izbica-Łęczycza. *Przegląd Geologiczny*, 1: 31-32.
- POBORSKI J., 1971. Przewrót w poglądach na tektonikę wysadów solnych w Regionie Kujawskim. Materiały z kolokwium. *Prace Inst. Min. i Złóż Sur. Min. AGH w Krakowie*.
- POBORSKI J., 1975. Studium geologiczno-górnictwa krajowych złóż soli. Kraków.
- RICHARDS L., KING R.C., COLLINS A.S., SAYAB M., KHAN M.A., HANEEF M., MORLEY C.K., WARREN J., 2015. Macrostructures vs Microstructures in Evaporite Detachments: An Example from the Salt Range, Pakistan. *Journal of Asian Earth Sciences*, 113: 922-934.
- SAMEENI S.J., 2009. The Salt Range: Pakistan's unique field museum of geology and paleontology.- In: Lipps J.H. & Granier B.R.C. (eds.), *PaleoParks - The protection and conservation of fossil sites worldwide.- Carnets de Géologie / Notebooks on Geology*, Brest, Book 2009/03, Chapter 6.
- SHAH S.M.I., 1977. Stratigraphy of Pakistan.- *Geological Survey of Pakistan. Memoirs*, Quetta, 12, 138 p.
- SIEPAK M., 2005. Arsen, antymon i selen w wodach podziemnych doliny rzeki Warty pomiędzy Poznaniem a Śremem. Wydawnictwo Naukowe Bogucki, *Geologos 7, Monographiae 1*, ISBN 83-89290-97-9, Poznań, 172 p.
- SZUFLICKI M., MALON A., TYMIŃSKI M (red.), 2019. Bilans zasobów złóż kopalin w Polsce wg stanu na 31.XII.2018. PIG-PIB, Warszawa.
- SZYBIST A., 2003. Struktury solne regionu kujawskiego [w]: Bujakowski W. (red.), *Termiczna charakterystyka górotworu w rejonie wysadów solnych*. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków, 15–37.
- SZYBIST A., 2008. Geologiczna charakterystyka wybranych struktur solnych na Niżu Polski [w]: Kortas G. (red.), *Ruch górotworu w rejonie wysadów solnych*. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków, 13–65.
- SZYBIST A., GARLICKI A., 2003. Geologiczna charakterystyka regionu kujawskiego [w]: Bujakowski W. (red.), *Termiczna charakterystyka górotworu w rejonie wysadów solnych*. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków, 7–14.
- ŚLIZOWSKI K., SAŁUGA P., 1996. *Surowce mineralne Polski. Surowce chemiczne, sól kamienna*. Wydaw. Centrum PPGSMiE PAN, Kraków, 179 p.
- TARKA R., 1992. Tektonika wybranych złóż soli w Polsce na podstawie badań mezostrukturalnych. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, 147: 1–47.
- TITLER R.V., CURRY P., 2011. Chemical analysis of major constituents and trace contaminants of rock salt. Pennsylvania Department of Environmental Protection.
- WHITMORE F.C., WILLIAMS M.E., 1982. Resources for the twenty-first century. Washington D.C: U.S. Geological Survey, 175 p.
- WHO, 2003. Diet, nutrition and the prevention of chronic diseases. Report of a Joint FAO/WHO expert consultation. WHO, Geneva.
- WHO, 2004. Vitamin and mineral requirements in human nutrition. WHO Library Cataloguing-in-Publication Data <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/42716/9241546123.pdf>
- YALÇIN S., MUTLU I.H., 2012. Structural Characterization of Some Table Salt Samples by XRD, ICP, FTIR and XRF Techniques. *Acta Physica Polonica*, 121: 50-52.
- ZIEGLER P.A., 1990. *Geological Atlas of Central and Western Europe*. Second edition, Shell Internationale Petroleum Maatschappij B.V. Geological Society Publishing House, 74-77.
- ŻELAŻNIEWICZ A. (red.), 2011. Regionalizacja tektoniczna Polski. Kom. Nauk Geol. PAN, Wrocław, 60 p. raport PIG-PIB, 2019. Bilans zasobów złóż kopalin w Polsce wg stanu na 31.12.2018. [http://geoportal.pgi.gov.pl/css/surowce/images/2018/pdf/bilans\\_2018.pdf](http://geoportal.pgi.gov.pl/css/surowce/images/2018/pdf/bilans_2018.pdf)
- <http://webmineral.com/data/Halite.shtml>
- [https://nadcisnienietetnicze.pl/ptnt/wytyczne\\_ptnt](https://nadcisnienietetnicze.pl/ptnt/wytyczne_ptnt)
- Zasady postępowania w nadciśnieniu tętniczym — 2015 rok. Wytyczne Polskiego Towarzystwa Nadciśnienia Tętniczego <http://www.pmdc.gov.pl>