



Skład chemiczny kłodawskich soli kamiennych – porównanie składu soli spożywczej z próbkami soli pobranymi ze złoża

Chemical composition of Kłodawa rock salts – a comparison of the composition of table salt with salt samples from the deposit

Joanna JAWORSKA¹, Przemysław NIEDZIELSKI², Wacław STASZCZAK³

¹ Instytut Geologii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. B. Krygowskiego 12, 61-680 Poznań; e-mail: veronika@amu.edu.pl

² Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, ul. Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań; e-mail: przemyslaw.niedzielski@amu.edu.pl

³ Kopalnia Soli „KŁODAWA” S.A. 62-650 Kłodawa, Aleja 1000-lecia 2; e-mail: wstaszczak@sol-klodawa.com.pl

¹ Institute of Geology, Adam Mickiewicz University, B. Krygowskiego 12, 61-680 Poznań; e-mail: veronika@amu.edu.pl

² Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University, Uniwersytetu Poznańskiego 8, 61-614 Poznań; e-mail: przemyslaw.niedzielski@amu.edu.pl

³ „Kłodawa” Salt Mine, Aleja 1000-lecia 2, 62-650 Kłodawa; e-mail: wstaszczak@sol-klodawa.com.pl

STRESZCZENIE

Przebadano skład chemiczny soli kamienny pochodzących z Kopalni Soli „Kłodawa” S.A.: (1) jednej soli spożywczej białej zakupionej w sklepie oraz (2) pięciu próbek soli pochodzących bezpośrednio ze złoża. W badaniach soli porównano zawartość 15 pierwiastków chemicznych — 4 makroelementów: Ca, Mg, K, S oraz 11 mikroelementów: Si, P, Zn, Cd, Pb, Ni, Fe, Cr, Cu, Al, Mn. Dodatkowo uzyskane wyniki analiz chemicznych soli kamiennych porównano z dostępnymi w literaturze badaniami geochemicznymi: soli kamiennych PZ2 z Kłodawy i Mogilna oraz z soli spożywczych himalajskich (białych) i soli morskich z Francji.

Słowa kluczowe: sól kamienna, Kłodawa, makro- i mikroelementy, analiza porównawcza.

1. WSTĘP

Największym producentem soli kamiennej spożywczej na polskim rynku jest Kopalnia Soli „Kłodawa” S.A. Obecnie w swojej ofercie handlowej ma kilka typów soli proponowanych konsumentom.

Złoże kłodawskie ma formę wysadu, o skomplikowanej budowie wewnętrznej, w którym ogniwa soli najstarszych, starszych i młodszych przebijają młodsze serie solne. Po-

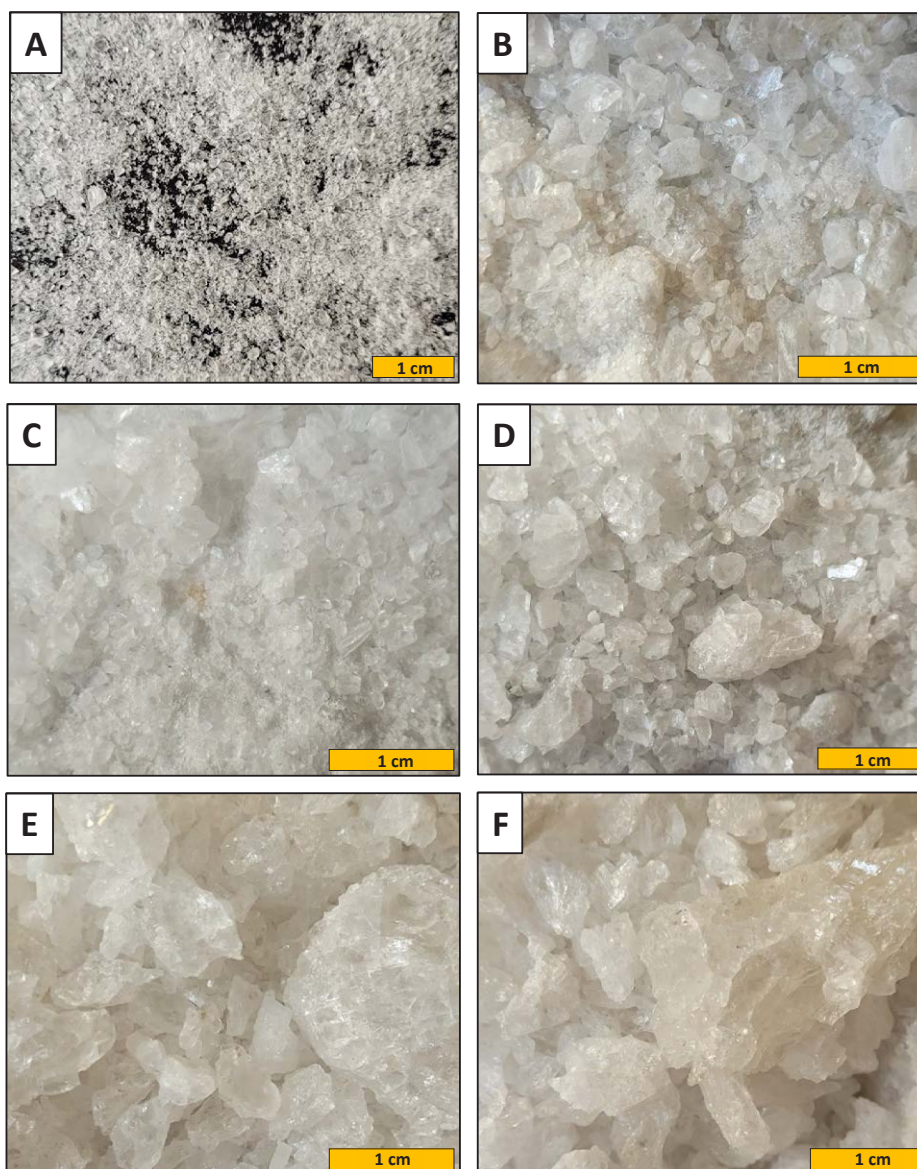
ABSTRACT

The chemical composition of rock salts from the Kłodawa Salt Mine was analyzed: (1) one white table salt bought in a store and (2) five salt samples coming directly from the deposit. The test of the salt compared the content of 15 chemical elements - 4 macroelements: Ca, Mg, K, and S, and 11 microelements: Si, P, Zn, Cd, Pb, Ni, Fe, Cr, Cu, Al, and Mn. In addition, the results obtained from the chemical analysis of rock salts have been compared with the geochemical studies available in the literature: PZ2 rock salt from Kłodawa and Mogilno, as well as white Himalayan table salt and sea salt from France.”

Key words: rock salt, Kłodawa, macro- and microelements, comparative analysis.

1. INTRODUCTION

The largest producer of table rock salt on the Polish market is the Kłodawa Salt Mine. At present it offers several types of salt to consumers. The Kłodawa salt deposit is a salt dome, with a complex internal structure in which the Oldest (Na1), the Older (Na2) and Younger Halite (Na3) beds piercing through the Youngest Halite (Na4) beds. Individual salt beds are folded, tilted at steep angles, sometimes segmented,



Ryc. 1. Próbkę soli kamiennych z Kłodawy: A – sól kamienna spożywcza (SK-SP), B – sól kamienna próbka nr 14604 (Pr. 1), C – sól kamienna próbka nr 14605 (Pr. 2), D – sól kamienna próbka nr 14606 (Pr. 3), E – sól kamienna próbka nr 14607 (Pr. 4), F – sól kamienna próbka nr 14608 (Pr. 5).

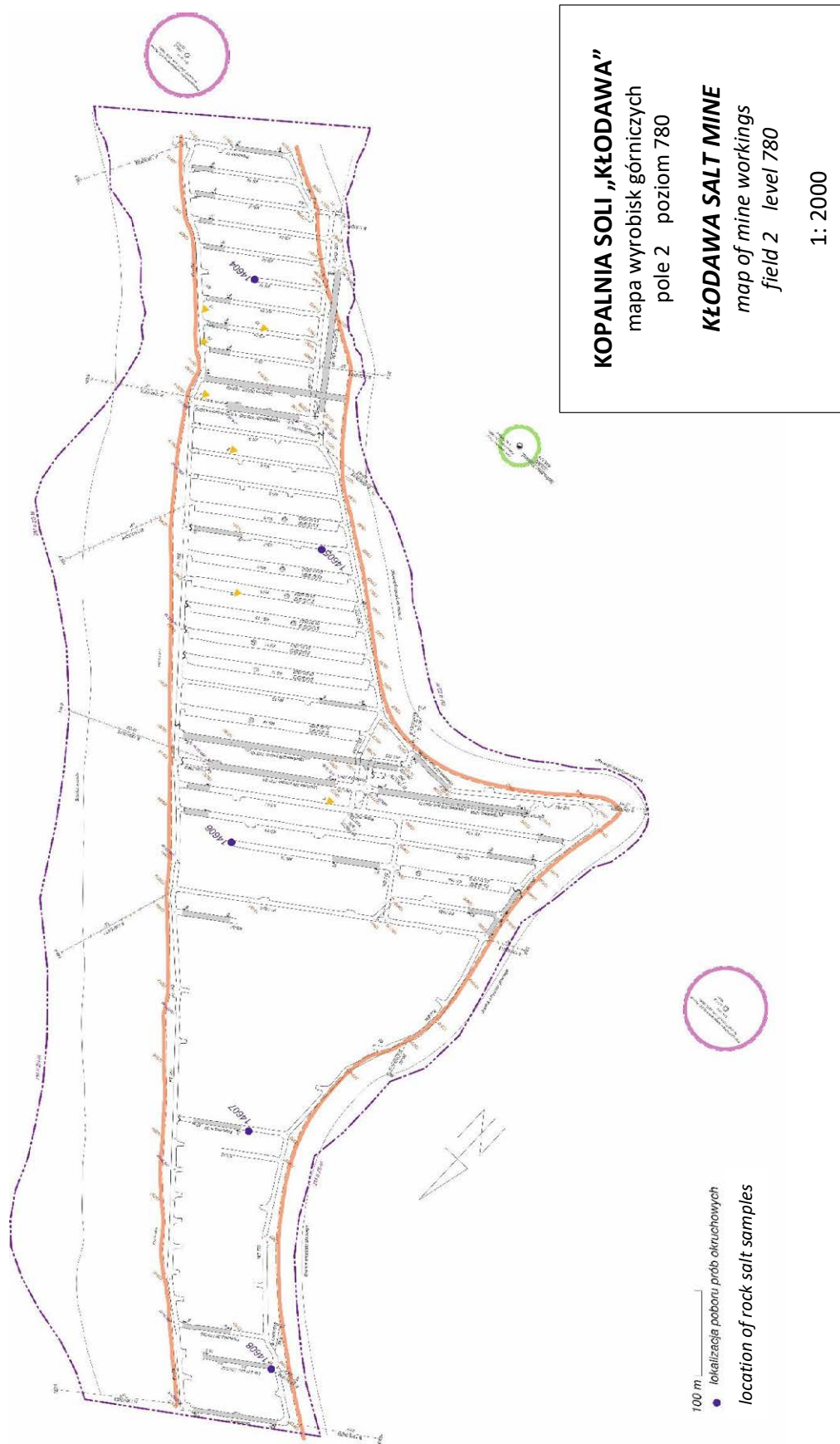
Fig. 1. Rock salt samples from Kłodawa: A – table rock salt (RS-TS), B - rock salt sample no. 14604 (RS-1), C - rock salt sample no. 14605 (RS-2), D - rock salt sample no. 14606 (RS-3), E - rock salt sample no. 14607 (RS-4), F - rock salt sample no. 14608 (RS-5).

szczególne kompleksy solne są sfałdowane, wychylone pod dużymi kątami, niekiedy rozczłonkowane, poprzecinane względem siebie lub zredukowane (np. Burliga, 1997; Czapowski i Tomassi-Morawiec, 2018; Köhsling i in., 1986; Mazurek i in, 2016; Misiek, 1997; Werner i in., 1960). Eksploatacji podlegają przede wszystkim starsze sole kamienne (Na₂) należące do cyklotemu PZ2.

Celem niniejszej pracy było: (1) porównanie składu chemicznego kłodawskiej soli kamiennej spożywczej, naturalnej (zakupionej w sklepie) i 5 próbek soli kamiennej pobranych bezpośrednio ze złoża oraz (2) wstępna ocena potencjału kopalni w Kłodawie jako producenta soli spożywczych o wysokim udziale makroelementów.

W badaniach soli uwzględniono i porównano zawartość 15 pierwiastków chemicznych: Ca, Mg, K, S, Si, P, Zn, Cd,

displaced relative to each other, or reduced (e.g., Burliga, 1997; Czapowski and Tomassi-Morawiec, 2018; Köhsling et al., 1986; Mazurek et al., 2016; Misiek, 1997; Werner et al., 1960). The primary exploitation targets are the Older Halite (Na₂) belonging to the PZ2 cyclothem. The aim of this study was: (1) to compare the chemical composition of Kłodawa table rock salt, both natural (purchased in a store) and 5 samples of rock salt taken directly from the deposit, and (2) to make an initial assessment of the potential of the Kłodawa mine as a producer of edible salts with a high content of macroelements. In the salt analyses, the content of 15 chemical elements was considered and compared: Ca, Mg, K, S, Si, P, Zn, Cd, Pb, Ni, Fe, Cr, Cu, Al, Mn. The obtained results were compared with available geochemical data in the literature: rock salts from the PZ2 formation and selected types



Ryc. 2. Lokalizacja 5 próbek soli kamiennej pobranych ze złoża.
 Fig. 2. The location of the 5 rock salt samples taken from the deposit.

Pb, Ni, Fe, Cr, Cu, Al, Mn. Uzyskane wyniki badań zestawiono z dostępnymi w literaturze danymi geochemicznymi: soli kamiennych formacji PZ2 oraz wybranych 2 typów soli spożywczych – soli himalajskiej i soli morskiej z Francji. Dla soli spożywczych ważny jest udział makroelementów (Ca, K, Mg), który decyduje o konkurencyjności produktu na rynku sprzedaży konsumenckiej. Udział mikroelementów w solach odgrywa mniejsze znaczenie i najczęściej informacja o ich zawartości jest pomijana w specyfikacji.

2. MATERIAŁ BADAWCZY

Łącznie przebadano 6 próbek soli (zob. ryc. 1), w tym:

(1) 1 próbkę soli kamiennej naturalnej, stosowanej do przetworów, spożywczą, niezawierającą w swym składzie E 536 (żelazocyjanku potasu $K_4Fe(CN)_6$), jak również jodek potasu KI (sól niejodowana). Kilogramowe opakowanie tej soli zostało zakupione w jednym z supermarketów,

(2) 5 próbek soli kamiennej, białej, reprezentujących starszą sól kamienną (Na2). Wszystkie próbki zostały pobrane w dniu 13.03.2023 w obrębie pola eksploatacyjnego nr 2 w Kopalni Soli „Kłodawa” S.A, na głębokości 780 m p.p.t. Probki oznaczono jako: 14604, 14605, 14606, 14607 i 14608; dokładną lokalizację 5 pobranych próbek zaprezentowano na ryc. 2.

3. METODYKA

Probki soli rozpuszczono w wodzie wysokiej czystości uzyskanej w urządzeniu Milli-Q (Millipore, Merck, Niemcy). Otrzymane wodne roztwory analizowane były z użyciem wysokorozdzielczej optycznej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP hrOES). W oznaczeniach wskazanych poniżej pierwiastków zastosowano procedurę dopasowania matrycy wzorców do matrycy próbek i wzorzec wewnętrzny (itr), a w kontroli jakości zastosowano metodę dodatku wzorca.

4. WYNIKI BADAŃ

W tabeli 1 oraz na rycinach 3-5 (poniżej) przedstawiono wyniki badań chemicznych 6 próbek kłodawskich soli kamiennych. W analizach wzięto pod uwagę obecność 15 pierwiastków chemicznych — 4 makroelementów: Ca, Mg, K, S oraz 11 mikroelementów: Si, P, Zn, Cd, Pb, Ni, Fe, Cr, Cu, Al, Mn. Wartości wyrażono w mg/kg. Dodatkowo w tabeli zamieszczono wyniki analiz chemicznych średniego składu chemicznego soli kamiennej białej, które oficjalnie są prezentowane na stronie internetowej kopalni (https://sol-klodawa.com.pl/wp-content/uploads/2020/08/2019_sklad_soli_-biala.pdf). Wg informacji są to uśrednione wyniki uzyskane w kilku laboratoriach (w tabeli oznaczono je jako: średni skład – wartości deklarowane — LAB).

of table salts – Himalayan salt and sea salt from France. For table salts, the content of macroelements (Ca, K, Mg) is crucial, as it determines the competitiveness of the product in the consumer market. The presence of trace elements in salts is of lesser importance, and information about their content is often omitted in specifications.

2. RESEARCH MATERIAL

A total of 6 rock salt samples were tested (Fig. 1), including:

(3) 1 sample of natural table rock salt for preparations, which did not contain E 536 (potassium ferrocyanide $K_4Fe(CN)_6$) or potassium iodide KI (non-iodized salt). A one-kilogram package of that salt was purchased at a supermarket;

(4) 5 samples of white rock salt, which represented a Zechstein (Late Permian) Older Halite; Na2). All samples were taken on March 13, 2023 within mining field no. 2 at the Kłodawa Salt Mine, at a depth of 780 meters below sea level. The samples were designated as 14604, 14605, 14606, 14607, and 14608; the exact locations of the 5 samples taken are shown in Fig. 2.

3. METHODOLOGY

The salt samples were dissolved in high purity water obtained in a Milli-Q device (Millipore, Merck, Germany). The aqueous solutions were analyzed using high-resolution optical emission spectrometry with inductively coupled plasma excitation (ICP hrOES). In the determination of the elements indicated above, the procedure of matching the matrix of standards to the matrix of samples and the internal standard (yttrium) were used, and the standard addition method was used in quality control.

4. RESULTS

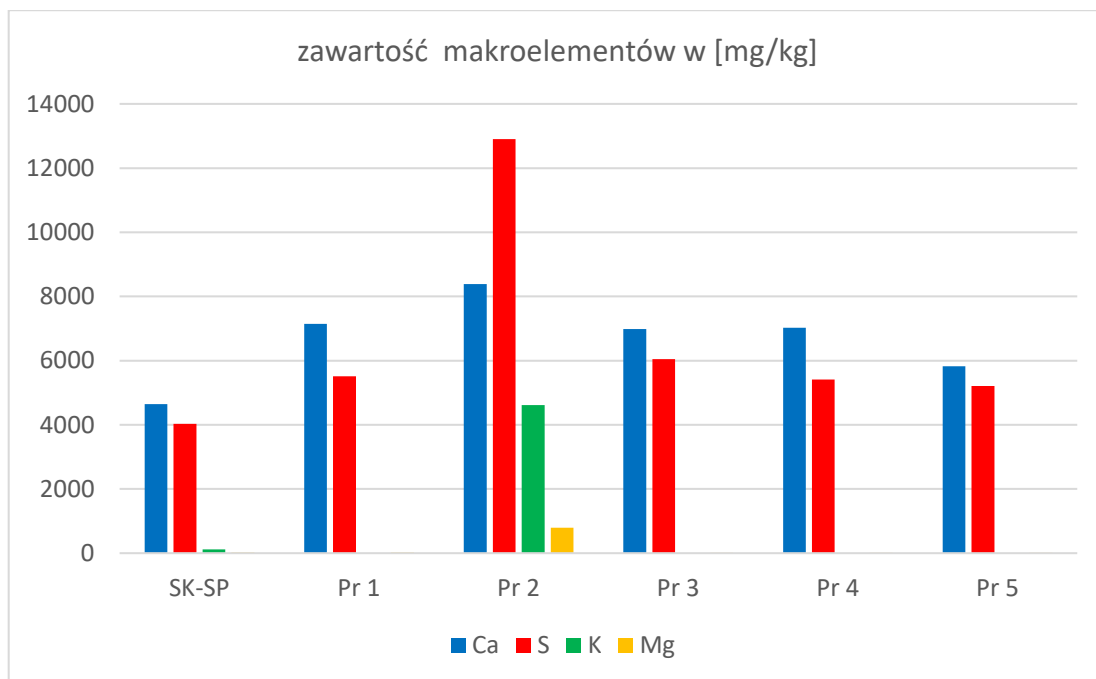
Table 1 and Figures 3-6 (below) show the results of the chemical tests performed on the 6 samples of Kłodawa rock salts. The analyses considered the presence of 15 chemical elements - 4 macroelements (Ca, Mg, K, and S) and 11 microelements (Si, P, Zn, Cd, Pb, Ni, Fe, Cr, Cu, Al, and Mn). The values are expressed in mg/kg. In addition, the table shows the results of chemical analyses of the average chemical composition of white rock salt, which are officially presented on the mine's website (https://sol-klodawa.com.pl/wp-content/uploads/2020/08/2019_sklad_soli_-biala.pdf). According to the information provided, these are averaged results from several laboratories (marked in the table as average composition - declared values - LAB).

Tabela 1. Skład chemiczny 6 próbek kłodawskich soli kamiennych.
Table 1. The chemical composition of the rock salts from Kłodawa.

sól kamienna (SK) rock salt (RS)	oznaczenie próbki sample ID	wartości w [mg/kg] results in [mg/kg]														
		makroelementy macroelements						mikroelementy microelements								
		Ca	S	K	Mg	Al	Si	P	Zn	Cu	Mn	Cd	Pb	Ni	Fe	Cr
SK – sól spożywcza RS – commercial table salt	SK-SP	4640	4030	115	20.3	18.5	3.5	1.9	0.05	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
SK – Próbką nr 14604 - Na2 RS – sample no. 14604 - Na2	Pr 1	7150	5510	<DL	13.3	139	4.55	2.5	1.45	0.41	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
SK – Próbką nr 14605 - Na2 RS – sample no. 14605 - Na2	Pr 2	8390	12900	4610	797	40.7	0.6	1.9	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
SK – Próbką nr 14606 - Na2 RS – sample no. 14606 - Na2	Pr 3	6980	6050	<DL	5.7	94.8	0.6	2.7	0.63	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
SK – Próbką nr 14607 - Na2 RS – sample no. 14607 - Na2	Pr 4	7020	5410	<DL	3.7	2.1	0.6	1.85	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
granica wykrywalności detection limit	DL	48	4.0	6.3	1.1	0.5	0.47	0.81	0.015	0.12	0.86	0.075	0.29	0.09	7.9	0.15
średni skład - wartości deklarowane average composition declared values	LAB	1200	n.d.	89	1.0	1.47	1.1	n.d.	<1	<1	0.5	n.d.	n.d.	n.d.	2.16	0.16

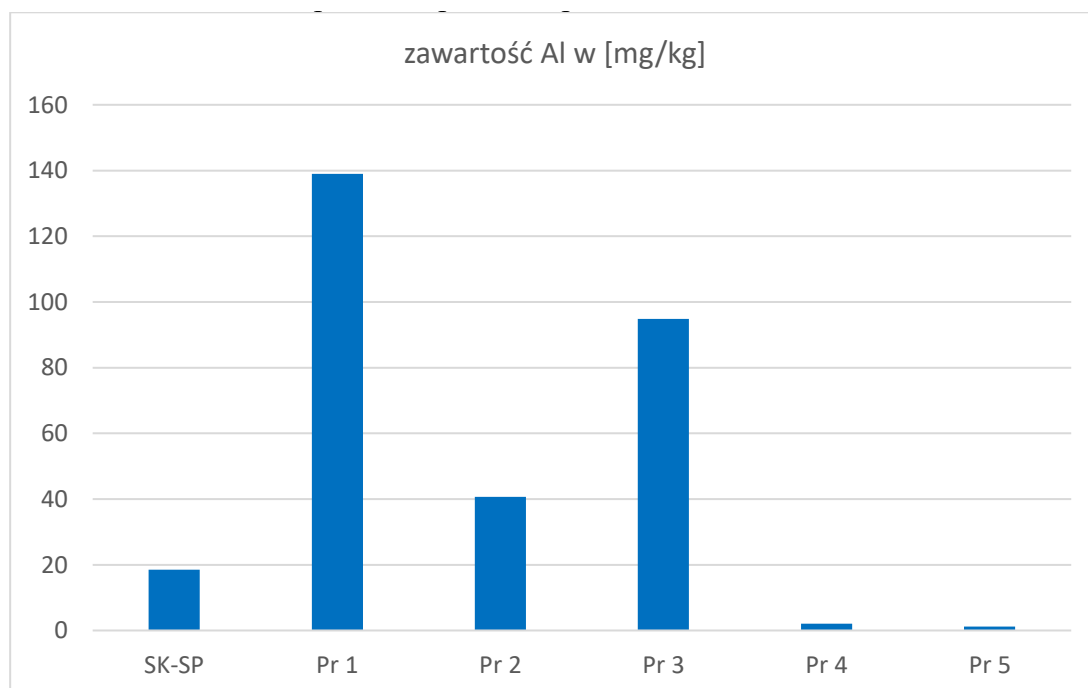
<DL – poniżej granicy wykrywalności, b.d. – brak danych

<DL – below the detection limit, n.d. – no data



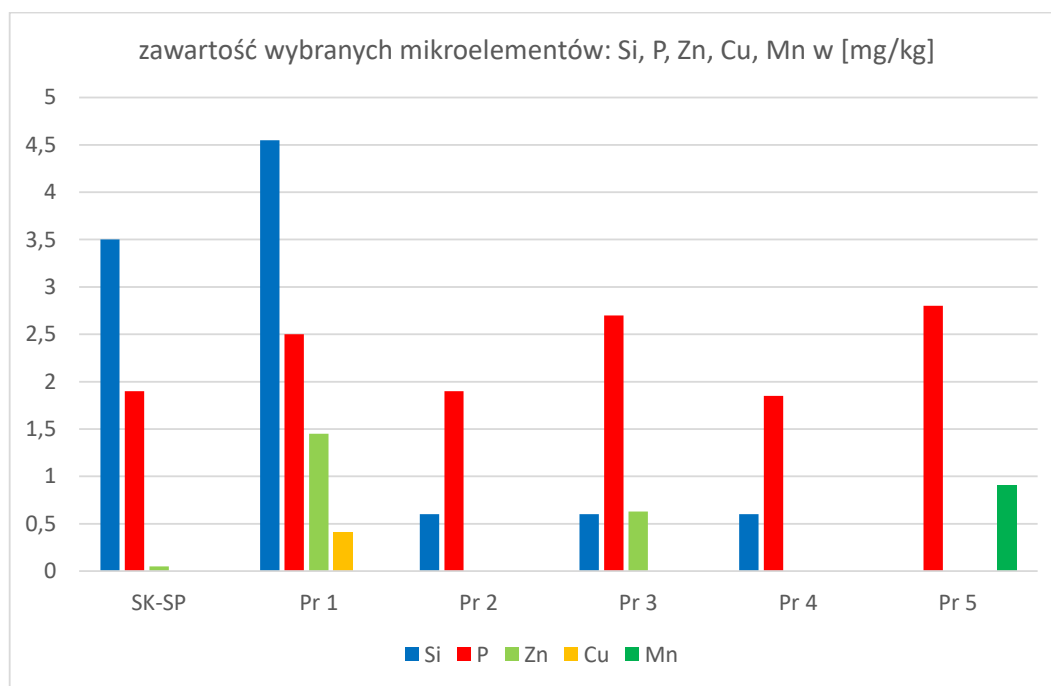
Ryc. 3. Porównanie zawartość makroelementów: Ca, S, K i Mg w [mg/kg] w badanych próbkach soli kłodawskich. Opisy próbek jak w Tab. 1.

Fig. 3. Comparison of the content of macroelements Ca, S, K, and Mg in [mg/kg] in Kłodawa rock salts samples. Sample descriptions as in Table 1.



Ryc. 4. Porównanie zawartości glinu (Al) w [mg/kg] w badanych próbkach soli kłodawskich. Opisy próbek jak w Tab. 1.

Fig. 4. Comparison of the content of Al in [mg/kg] in Kłodawa rock salts samples. Sample descriptions as in Table 1.



Ryc. 5. Porównanie zawartość wybranych mikroelementów: Si, P, Zn, Cu, Mn w [mg/kg] w badanych próbkach soli kłodawskich. Opisy próbek jak w Tab. 1.

Fig. 5. Comparison of the content of selected microelements: Si, P, Zn, Cu, and Mn in [mg/kg] in Kłodawa rock salts samples. Sample descriptions as in Table 1.

5. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ

Najwyższe wartości makroelementów Ca, K i Mg zanotowano w próbce 2 (Pr 2) — odpowiednio 8390, 4610 i 797 mg/kg (zob. Tab. 1 oraz Ryc. 3). Podczas gdy w próbce soli spożywczej (SK-SP) — odpowiednio: 4650, 115 i 20,3 mg/kg. W przypadku udziału mikroelementów wyróżnia się próba 1 (Pr 1), w której odnotowano najwyższy udział następujących jonów: Al (139 mg/kg), Si (4,55 mg/kg), Zn (1,45 mg/kg) i Cu (0,41 mg/kg) (zob. Tab. 1 oraz Ryc. 4 i 5). Dla porównania udział tych samych jonów w próbce soli spożywczej (SK-SP) wynosi: Al - 18,5 mg/kg, Si — 3,5 mg/kg, Zn — 0,05 mg/kg. Natomiast najwyższe udziały jonów P i Mn występują w próbce 5 (Pr 5) — odpowiednio 2,8 i 0,9 mg/kg (zob. Tab. 1 oraz Ryc. 5). W próbce soli spożywczej (SK-SP) udział jonów P wynosi 1,9 mg/kg, a jonów Mn — poniżej granicy wykrywalności (tzn. poniżej 0,86 mg/kg). Przy czym zawartość P jest bardzo zbliżona we wszystkich próbkach i mieści się w przedziale 1,85 – 2,8 mg/kg.

Poniżej granicy wykrywalności znalazły się jony Cd, Pb, Ni oraz Cr; tzn. w przypadku Cd poniżej 0,075 mg/kg, Pb – 0,29 mg/kg, Ni – 0,09 mg/kg oraz Cr – 0,15 mg/kg.

Siarka (S) w solach powiązana jest głównie z jonem siarczanowym (SO_4^{2-}) wchodzącym w skład anhydritów, będących głównym składnikiem części nierozpuszczalnej. Jej najwyższy udział odnotowano w próbce 2 — 12900 mg/kg, a najniższą w próbce soli spożywczej — 4030 mg/kg (zob. Tab. 1 oraz Ryc. 3).

5. DISCUSSION

The highest values of macroelements Ca, K, and Mg were recorded in sample 2 (RS-2) and were equal to 8390, 4610, and 797 mg/kg, respectively (see Tab. 1 and Fig. 3). On the other hand, in the table salt sample (RS-TS), they were equal to 4650, 115, and 20.3 mg/kg, respectively. As for the content of microelements, sample 1 (RS-1) stands out, with the highest content of Al (139 mg/kg), Si (4.55 mg/kg), Zn (1.45 mg/kg), and Cu (0.41 mg/kg) ions (see Tab. 1 and Fig. 4 and 5). For the sake of comparison, the content of those ions in the table salt sample (RS-TS) is equal to 18.5 mg/kg, and the content of Si ions is 3.5 mg/kg and of Zn ions – 0.05 mg/kg. In contrast, the highest content of P and Mn ions was found in sample 5 (RS-5) and was equal to 2.8 and 0.9 mg/kg, respectively (see Tab. 1 and Fig. 5). In the table salt sample (RS-TS), the content of P ions is 1.9 mg/kg, and the content of Mn ions is below the detection limit. The content of P ions is very similar in all samples and ranges from 1.85 to 2.8 mg/kg.

The content of Cd, Pb, Ni, and Cr ions was below the detection limit (Cd ion below 0,075 mg/kg, Pb – 0,29 mg/kg, Ni – 0,09 mg/kg oraz Cr – 0,15 mg/kg).

The S ion in the salts is mainly associated with the sulfate ion (SO_4^{2-}) included in anhydrites, which are the main component of the insoluble part of the salts. Its highest proportion was recorded in sample 2 - 12900 mg/kg, and its lowest content was in the food salt sample - 4030 mg/kg (see Tab. 1 and Fig. 3).

Dodatkowo porównano uzyskane wyniki analiz z 6 próbek soli ze średnim składem wartości deklarowanych (LAB). Różnice w wypadku jonów Ca są dość znaczące, dotyczy to szczególnie próbek pobranych bezpośrednio ze złoża, gdzie zawartość wapnia (Ca) wyniosła ponad 5820 mg/kg osiągając maksymalną wartość rzędu 8390 mg/kg (Pr 2), w soli spożywczej — 4640 mg/kg, a średni skład wartości deklarowanych (LAB) — 1200 mg/kg. Duże wahania między uzyskanymi wynikami, a średnim składem wartości deklarowanych (LAB) odnotowano w przypadku jonów K, Mg i Al, szczególnie biorąc pod uwagę wspomnianą próbkę 2 (Pr 2) zob. Tab. 1.

Ponadto wyniki analiz spożywczej soli kamiennej (oznaczonej jako SK-K-SP B1) oraz próbki nr 2 kłodawskiej soli kamiennej (oznaczonej jako SK-K Na2) zestawiono z dostępnymi w literaturze danymi geochemicznymi (zob. Tab. 2). Porównano udział tych samych pierwiastków w:

(1) wcześniej zbadanej kłodawskiej soli spożywczej, białej; ten sam typ soli (oznaczonej jako SK-K-SP B2, dane: Jaworska i Siepak, 2018);

(2) soli kamiennych formacji PZ2 wysadów Kłodawa i Mogilno (dane: Garlicki i in. 1991 oraz Czapowski i in., 2022; oznaczonych odpowiednio jako SK-K-PZ2 oraz SK-KM Na2);

(3) wybranych 2 typów soli spożywczych – soli himalajskiej, białej (oznaczonej jako SK-H-SP B, dane: Jaworska i Siepak, 2018) i soli morskiej z Francji (oznaczonej jako SM-Fr-SP, dane: Jaworska i Niedzielski, 2023).

Nadmienić należy, że zestawieniu podlegały wyniki analiz próbek soli wykonanych metodą spektrometrii atomowej ale przeprowadzonych w różnym czasie, w innych laboratoriach, z wykorzystaniem różnych aparatów (o różnej czułości) i z zastosowaniem odmiennych wzorców. Stąd porównywanie prezentowanych w tabeli 2 wyników może być obciążone pewnym błędem. Niemniej jest to pierwsza próba zestawienia danych geochemicznych kłodawskich soli spożywczych oraz soli kamiennych PZ2 stanowiących dla nich złoża.

Z powyższego zestawienia wynika, że:

(1) w odniesieniu do makroelementów (Ca, Mg, K) w kłodawskich solach spożywczych (zob. Tab. 2, Ryc. 6):

zawartość Ca w próbce z 2023: SK-K-SP B1 wyniosła 4640 mg/kg a z 2018: SK-K-SP B2 11800 mg/kg. Podobnie duże różnice odnotowano w przypadku K, gdzie w próbce SK-K-SP B1 udział tego jonu oznaczono na poziomie 115 mg/kg, a w próbce SK-K-SP B2 – 1090 mg/kg. Udział Mg w obu próbkach był zbliżony – odpowiednio: 20,3 oraz 10 mg/kg.

(2) w odniesieniu do wybranych mikroelementów (Al, Mn, Zn, Fe, Cr, Ni, Pb, Cu, Cd) w kłodawskich solach kamiennych - zarówno w solach spożywczych, jak i należących ogólnie do PZ2 (zob. Tab. 2):

wahania zawartości poszczególnych pierwiastków mieszczą się w zakresie: Al – 0,8-40,7 mg/kg, Mn – 0,0-6,89 mg/kg,

In addition, when comparing the results of the analyses for the 6 salt samples with the average composition according to the declared values (LAB), it was found that the differences in the case of Ca ions were quite significant. This is especially true for samples taken directly from the deposit, where the values of Ca ions amounted to more than 5,820 mg/kg and reached the maximum value of 8,390 mg/kg (RS-2), while in the table salt it was 4,640 mg/kg, and the average composition according to the declared values (LAB) was 1,200 mg/kg. Large fluctuations between the results and the average composition according to the declared values (LAB) were noted for K, Mg, and Al ions, especially in the aforementioned sample 2 (RS-2) (see Tab. 1).

Furthermore, the results of the analysis of edible rock salt (marked as SK-K-SP B1) and sample No. 2 of Kłodawa rock salt (marked as SK-K Na2) were compared with available geochemical data in the literature (see Table 2). The distribution of the same elements was compared in:

(1) previously analyzed Kłodawa table rock salt, white; the same type of salt (designated as SK-K-SP B2, data: Jaworska and Siepak, 2018);

(2) rock salts from the PZ2 formations of the Kłodawa and Mogilno salt domes (data: Garlicki et al., 1991, and Czapowski et al., 2022; designated as SK-K-PZ2 and SK-KM Na2, respectively);

(3) selected 2 types of table salts – white Himalayan salt (designated as SK-H-SP B, data: Jaworska and Siepak, 2018) and sea salt from France (marked as SM-Fr-SP, data: Jaworska and Niedzielski, 2023).

It should be noted that the comparison involved the results of salt sample analyses conducted using atomic spectrometry but carried out at different times, in different laboratories, using various instruments (with varying sensitivity), and employing different standards. Hence, the comparison of the results presented in Table 2 may be subject to certain errors. Nonetheless, this represents the initial attempt to compare the geochemical data of Kłodawa table salts and the PZ2 rock salts that constitute their deposit.

From the above comparison, the following conclusions can be drawn:

(1) Regarding the macroelements (Ca, Mg, K) in Kłodawa table salts (see Table 2, Fig. 6):

the content of Ca in the 2023 sample, SK-K-SP B1, was 4640 mg/kg, while in the 2018 sample, SK-K-SP B2, it was 11800 mg/kg. Similarly significant differences were noted for K, with the SK-K-SP B1 sample containing 115 mg/kg of this ion, and the SK-K-SP B2 sample containing 1090 mg/kg. The content of Mg in both samples was comparable, at 20.3 and 10 mg/kg, respectively.

(2) Concerning selected trace elements (Al, Mn, Zn, Fe, Cr, Ni, Pb, Cu, Cd) in Kłodawa rock salts – both in table salts and those belonging to the PZ2 (see Table 2): Variations in

Tabela 2. Zestawienie wyników badań chemicznych kłodawskich soli kamiennych PZ2 (Na2) i wybranych soli spożywczych (w tym dane z literatury).
Table 2. A summary of the results of chemical tests of PZ2 (Na2) rock salts from Kłodawa and selected table salts (including data from the literature).

typy soli salt types	symbol symbol	wartości w [mg/kg] results in [mg/kg]														
		makroelementy macroelements						mikroelementy microelements								
		Ca	Mg	K	S	Si	P	Al	Mn	Zn	Fe	Cr	Ni	Pb	Cu	Cd
sól kamienna Na2 - Pr 2 wysad Kłodawa rock salt Na2 – RS-2 Kłodawa salt diapiir	SK-K-Na2	8390	797	4610	12900	0.6	1.9	40.7	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
sól kamienna, spożywcza biała, wysad Kłodawa rock salt, table salt white, Kłodawa salt diapiir	SK-K-SP-B1	4640	20.3	115	4030	3.5	1.9	18.5	<DL	0.05	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL	<DL
granica wykrywalności dane z literatury detection limit data from the literature	DL	48	1.1	6.3	0.4	0.47	0.81	0.5	0.86	0.015	7.9	0.15	0.09	0.29	0.12	0.075
sól kamienna PZ2 wysad Kłodawa Garlicki i in. 1991 rock salt PZ2 Kłodawa salt diapiir Garlicki et al., 1991	SK-K-PZ1	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6.05	n.d.	83.6	2.31	52.7	n.d.	2.54	n.d.
sól kamienna Na2 wysady Kłodawa i Mogilno wartość max wartość min Czapowski i in., 2022 rock salt Na2 Kłodawa, Mogilno salt diapiirs max value min value Czapowski et al., 2022	SK-MK-Na2	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	6.89 0.00	16.2 0.1	175 10.3	1.56 0.0	4.32 0.06	0.2 0.01	1.08 0.01	0.59 <0.2
sól kamienna, spożywcza, biała, wysad Kłodawa Jaworska i Siepak, 2018 rock salt, table salt white, Kłodawa salt diapiir Jaworska and Siepak, 2019/20	SK-K-SP-B2	11800	10	1090	n.d.	n.d.	n.d.	0.8	0.90	1.06	15.3	0.79	0.18	0.05	0.42	0.001

typy soli salt types	symbol symbol	wartości w [mg/kg] results in [mg/kg]														
		makroelementy macroelements						mikroelementy microelements								
		Ca	Mg	K	S	Si	P	Al	Mn	Zn	Fe	Cr	Ni	Pb	Cu	Cd
sól kamienna, spożywcza, biała, himalajska Jaworska i Siewak, 2018 rock salt, table salt white, Himalayan Jaworska and Siewak, 2019/20	SK-H-SP-B	4320	180	3180	n.d.	n.d.	n.d.	0.61	0.26	1.63	28.7	0.06	0.14	0.18	0.58	0.001
sól morską, spożywcza Francja Jaworska i Niedzielski, 2023 sea salt, table salt France Jaworska and Niedzielski, 2023	SM-Fr-SP	4680	6740	1940	8450	64.4	7.3	33.0	8.5	0.11	56.0	0.28	0.18	<DL	<DL	<DL

<DL – poniżej granicy wykrywalności, b.d. – brak danych

<DL – below the detection limit, n.d. – no data

Zn — 0,05-16,2 mg/kg, Fe — od poniżej 7,9 do 175 mg/kg, Cr — 0,0-2,31 mg/kg, Ni — 0,06-52,7 mg/kg, Pb — 0,01-0,2 mg/kg, Cu — 0,01-2,54 mg/kg, Cd — 0,001-0,59 mg/kg. Przy czym obie badane sole spożywcze (SK-K-SP B1 i B2) charakteryzują się stosunkowo niskim udziałem praktycznie wszystkich metali, w tym (co warto podkreślić) Cd i Pb. Maksymalna dopuszczalna zawartość Cd w soli wynosi 0,5 mg/kg, a Pb – 1 mg/kg (General standard for contaminants and toxins in food and feed, revised in 2019; Contaminants Reference Table, 2022). W przebadanych 2 próbkach kłodawskich soli spożywczych udział Cd był poniżej 0,075 mg/kg, a w przypadku Pb — poniżej 0,29 mg/kg, tzn. nie przekraczały granicy wykrywalności obu pierwiastków.

Ponieważ kopalnia w Kłodawie jest producentem soli spożywczych dodatkowo w powyższe zestawienie włączono wyniki badań chemicznych soli himalajskiej (białej) oraz soli morskiej z Francji. Sole himalajskie cieszą się dużą popularnością wśród konsumentów, a sole morskie z Francji, jak wykazały badania (Jaworska i Niedzielski, 2023), wykazują na tle innych soli spożywczych bardzo wysoki udział szeregu jonów.

Na ryc. 6 porównano zawartość makroelementów Ca, Mg i K w kłodawskich solach kamiennych spożywczych (SK-K-SP B1 i B2), kłodawskiej soli kamiennej (SK-K Na2), której próbka nr 2 została pobrana bezpośrednio ze złoża, a także w solach spożywczych himalajskiej (SK-H-SP B) i morskiej z Francji (SM-Fr-SP).

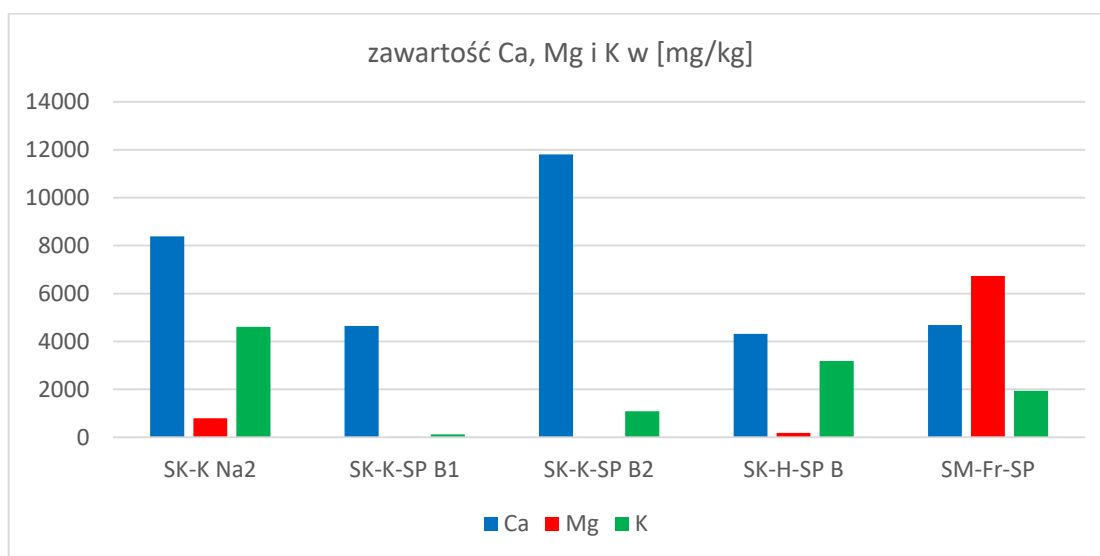
W tym ujęciu udział jonów Ca (8390 mg/kg) i K (4610 mg/kg) próbki nr 2 kłodawskiej soli kamiennej (SK-K Na2) jest wyższy niż w solach morskich z Francji oraz w solach himalajskich (odpowiednio 4320 i 3180 mg/kg). Na tym tle kłodawskie sole spożywcze wykazują bardzo duże zróżnicowanie. Dla przypomnienia, w próbce SK-K-SP B1 udział Ca

the content of individual elements fall within the ranges: Al – 0.8-40.7 mg/kg, Mn – 0.0-6.89 mg/kg, Zn – 0.05-16.2 mg/kg, Fe – below 7.9 to 175 mg/kg, Cr – 0.0-2.31 mg/kg, Ni – 0.06-52.7 mg/kg, Pb – 0.01-0.2 mg/kg, Cu – 0.01-2.54 mg/kg, Cd – 0.001-0.59 mg/kg. Both analyzed table salts (SK-K-SP B1 and B2) are characterized by relatively low levels of practically all metals, including (notably) Cd and Pb. The maximum allowable content of Cd in salt is 0.5 mg/kg, and Pb – 1 mg/kg (General standard for contaminants and toxins in food and feed, revised in 2019; Contaminants Reference Table, 2022). In the examined samples of Kłodawa table salt, the content of Cd was below 0.075 mg/kg, and for Pb – below 0.29 mg/kg, which means that the detectable limit for both elements was not exceeded.

Since the Kłodawa mine is a producer of table salts, the results of chemical analysis of white Himalayan salt and sea salt from France have also been included in the above comparison. Himalayan salts are popular among consumers, and as shown by research (Jaworska and Niedzielski, 2023), sea salts from France exhibit a very high content of several ions compared to other table salts.

In Figure 6, the content of macroelements Ca, Mg, and K in Kłodawa rock salts, both table (SK-K-SP B1 and B2) and the rock salt sample (SK-K Na2) directly taken from the deposit, is compared with Himalayan table salt (SK-H-SP B) and sea salt from France (SM-Fr-SP).

In this comparison, the proportion of Ca ions (8390 mg/kg) and K ions (4610 mg/kg) in the sample No. 2 of Kłodawa rock salt (SK-K Na2) is higher than that in sea salts from France and Himalayan salts (4320 and 3180 mg/kg, respectively). Kłodawa table salts exhibit significant variations in comparison to sea salt from France and Himalayan salt. As



Ryc. 6. Porównanie zawartość makroelementów: Ca, K i Mg w [mg/kg] w solach kłodawskich i wybranych solach spożywczych. Opisy próbek jak w Tab. 2.

Fig. 6. Comparison of the content of macroelements Ca, K, and Mg in [mg/kg] in Kłodawa rock salts and selected samples of table salts. Sample descriptions as in Table 2.

wyniósł 4640 mg/kg, a K — 115 mg/kg, podczas gdy w drugiej próbce (SK-K-SP B2) odpowiednio: Ca — aż 11800 mg/kg, a K — 1090 mg/kg. Natomiast pod względem zawartości jonów Mg — sól morską z Francji ma ich największą zawartość (6740 mg/kg), w dalszej kolejności próbka nr 2 kłodawskiej soli kamiennej (797 mg/kg) i sól himalajska (180 mg/kg), a najniższą w tych porównaniach spożywcze sole kamienne z Kłodawy (20,3 i 10 mg/kg).

6. WNIOSKI

1. Zestawienie w Tabelach 1 i 2 wyników analiz chemicznych soli kłodawskich (kamiennych i spożywczych, w tym danych dostępnych w literaturze) pokazuje jak bardzo zróżnicowana pod względem jakości – udziału poszczególnych jonów jest starsza sól kamienna (Na₂) złoża kłodawskiego.
2. Porównanie w Tabeli 2 wyników badań chemicznych soli kłodawskich i wybranych soli spożywczych wskazuje na potencjał kopalni w Kłodawie jako producenta soli spożywczych o wysokiej jakości oraz konkurencyjności na rynku polskim. Dowodzą tego analizy chemiczne próbek 2 (SK-K Na₂), w których udział jonów Ca i K jest bardzo wysoki, a Pb i Cd — niski.

7. PODSUMOWANIE

Zawartość szeregu pierwiastków w kłodawskich solach kamiennych białych, należących do formacji starszej soli kamiennej (Na₂), jest zmienna, niekiedy w bardzo szerokim zakresie. Szczególnie dotyczy to makroelementów (Ca, Mg, K). W naturalny sposób rzutuje to na wahania składu chemicznego produkowanych soli spożywczych. Mniejsze różnice są widoczne porównując skład chemiczny kłodawskich soli kamiennych spożywczych oraz średni skład chemiczny kłodawskiej soli kamiennej białej (oficjalne dane). Jest oczywistym, że różnice te wynikają ze specyfiki złoża, które wykazuje dużą zmienność, jak również większej liczby pobranych i oznaczonych prób.

Porównano także skład chemiczny kłodawskich soli kamiennych oraz 2 soli spożywczych – soli morskiej z Francji oraz białej soli himalajskiej. Powyższe badania wykazały, że niektóre partie kłodawskiego złoża soli kamiennych (np. te reprezentowane przez próbkę 2) mogą być konkurencyjne pod względem udziału Ca i K dla innych soli spożywczych. Być może celowe byłyby częstsze badania chemiczne, które pozwoliłyby wychwycić te partie złoża soli kamiennej, które wykazują wyjątkowo wysoki udział jonów (szczególnie makroelementów), i zaproponować jako oddzielny (ekskluzywny) produkt soli spożywczej na rynku.

Dodatkowo przeprowadzone badania potwierdziły, że kłodawskie sole spożywcze nie przekraczają norm zawartości Cd i Pb.

a reminder, in the SK-K-SP B1 sample, the content of Ca was 4640 mg/kg, and K was 115 mg/kg, while in the second sample (SK-K-SP B2), the values were significantly higher: Ca — 11800 mg/kg and K — 1090 mg/kg. Regarding the content of Mg ions, sea salt from France has the highest content (6740 mg/kg), followed by sample No. 2 of Kłodawa rock salt (797 mg/kg) and Himalayan salt (180 mg/kg), while the lowest values are found in the Kłodawa table salts (20.3 and 10 mg/kg).

6. CONCLUSIONS

1. The comparison of chemical analysis results for Kłodawa salts (rock salts and table salts, including literature data) presented in Tables 1 and 2 highlights the significant variation in terms of the quality and proportion of individual ions in the older rock salt (Na₂) from the Kłodawa deposit.
2. The comparison in Table 2 of chemical analysis results for Kłodawa salts and selected edible salts points to the potential of the Kłodawa mine as a producer of high-quality table salts, competitive in the Polish market. This is supported by the chemical analyses of sample No. 2 (SK-K Na₂), where the presence of Ca and K ions is notably high, while Pb and Cd are low.

7. SUMMARY

The content of a number of elements in Kłodawa white rock salts, which are an Older Halite (Na₂), is variable, sometimes in a wide range. This is especially true for macroelements (Ca, Mg, and K). Smaller differences are seen when comparing the chemical composition of table Kłodawa rock salt and the average chemical composition of white Kłodawa rock salt (official data). It is obvious that these differences are due to the specific nature of the deposit, which shows a high degree of variability, as well as to the larger number of samples taken and tested. The chemical composition of the Kłodawa rock salts and 2 table salts – sea salt from France and white Himalayan salt.

The tests described above have shown that some parts of the Kłodawa rock salt deposit (e.g., those represented by sample 2) can confidently compete with sea salts marketed as table salts. Perhaps it would be beneficial to conduct more frequent chemical analyses and tests to determine those portions of the rock salt deposit that show an unusually high content of ions, especially macroelements, and offer them on the market as a separate (exclusive) food salt product.

Additionally, the conducted research has confirmed that Kłodawa table salts do not exceed the permissible limits for the content of Cd and Pb.

LITERATURA/REFERENCES

- BURLIGA S., 1997. Ewolucja wysadu solnego Kłodawy. Materiały konferencyjne: Tektonika solna regionu kujawskiego. Uniejów, 23–25.10.1997. Wydawnictwo WIND, Wrocław: 1–14.
- CZAPOWSKI G., TOMASSI-MORAWIEC H., 2018. Twory pogranicza cyklotemów PZ1 i PZ2 cechsztynu w kłodawskim wysadzie solnym (środkowa Polska). *Przegląd Geologiczny*, 66 (5): 303 – 308.
- CZAPOWSKI G., TOMASSI-MORAWIEC H., WACHOWIAK J., 2022. Wybrane pierwiastki śladowe w górnopernskich (cechsztyń) utworach solnych i potasonośnych w Polsce – ocena złożowa. *Przegląd Geologiczny*, 70 (5): 384 – 409.
- GARLICKI A., SZYBIST A., KASPRZYK A., 1991. Badania pierwiastków śladowych w złożach soli i surowców chemicznych. *Przegląd Geologiczny*, 39 (11/12): 520–527.
- JAWORSKA J., NIEDZIELSKI P., 2023. Skład chemiczny soli spożywczych — sole kłodawskie na tle tak zwanych soli morskich. Chemical composition of commercial table salts - rock salt from Kłodawa in comparison with so-called sea salts. W tym numerze *Przeglądu Solnego*
- 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.
- KÖHSLING J., MACIEJARZ Z., POBORSKI J., ŚLIZOWSKI K., ŚMIETAŃSKI Z., URBAŃCZYK, K., WALASZCZYK, J., DUDEK, A., KUKLIŃSKA, A., POBORSKA-MŁYNARSKA, K., ŚLIZOWSKI, J. 1986. Określenie górniczo-geologicznych warunków eksploatacji w Kopalni Soli Kłodawa w aspekcie narastających w czasie zagrożeń górniczych. *Arch. Kopalni Soli Kłodawa*.
- MAZUREK S., BURLIGA S., WIŚNIEWSKI A., STASZCZAK W., MISIEK G., KURDEK D., BARTŁOMIEJCZAK G., 2016. Dodatek nr 2 do Dokumentacji geologicznej złoża soli kamienniej Kłodawa 1. Kłodawa. Narodowe Archiwum Geologiczne Państwowego Instytutu Geologicznego [3420/2017].
- MISIEK G., 1997. Stratygrafia i wykształcenie utworów cechsztynu w wysadzie solnym Kłodawy. Materiały konferencyjne: Tektonika solna regionu kujawskiego, Uniejów, 23–25.10.1997. Wydawnictwo WIND, Wrocław: 20–23.
- WERNER, Z., POBORSKI, J., ORSKA, J., BĄKOWSKI, J. 1960. Złoże solne w Kłodawie w zarysie geologiczno-górnicy. *Prace Instytutu Geologicznego*, 30: 467-512. https://sol-klodawa.com.pl/wp-content/uploads/2020/08/2019_sklad_soli_-biala.pdf
- Contaminants Reference Table, 2022. Codex maximum permitted limit (Codex ML) for Contaminants in Food and Feed. <https://www.unicef.org/supply/media/16436/file/Contaminants-List.pdf>
- General standard for contaminants and toxins in food and feed CXS 193-1995; revised in 2019) https://www.fao.org/fao-who-codex-alimentarius/sh-proxy/en/?lnk=1&url=https%253A%252F%252Fworkspace.fao.org%252Fsites%252Fcodex%252FStandards%252FCXS%2B193-1995%252FCXS_193e.pdf