



Przegląd metod analitycznych stosowanych w charakterystyce chemicznej soli kamiennych i soli potasowo-magnezowych

Review of analytical methods used in the chemical characterization of rock salts and potassium-magnesium salts

Paulina CYRAN^{1,3}, Aleksandra BASIURA^{2,3}, Małgorzata GIEREK^{2,3}

¹ Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Katedra Geologii Złożowej i Górnictwej, al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, e-mail: cyran@agh.edu.pl

² Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Energetyki i Paliw, Katedra Technologii Paliw al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, e-mail: basiura@agh.edu.pl, gierek@agh.edu.pl

³ Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Górnictwa Surowców Chemicznych „CHEMKOP” Sp. z o.o., ul. Józefa Wybickiego 7, 31-261 Kraków, e-mail: paulina.cyran@chemkop.pl, aleksandra.basiura@chemkop.pl, malgorzata.gierek@chemkop.pl

STRESZCZENIE

Charakterystyka chemiczna soli kamiennych oraz soli potasowo-magnezowych stanowi kluczowy element badań geologicznych, technologicznych i przemysłowych. Istotne znaczenie gospodarcze tych minerałów, a jednocześnie duża zmienność składu mineralnego i chemicznego wynikająca zarówno z warunków geologicznych, jak i procesów diagenetycznych powodują, że właściwa charakterystyka analityczna jest niezbędna dla oceny jakości, przydatności technologicznej i zgodności z wymaganiami regulacyjnymi.

W artykule przedstawiono przegląd wybranych technik analitycznych stosowanych do oznaczania głównych i śladowych składników chemicznych soli. Omówiono metody klasyczne, spektroskopowe, chromatograficzne, mikroskopowe, rentgenograficzne i termiczne z uwzględnieniem ich zalet, ograniczeń oraz przykładowych zastosowań. Przedstawiono spis archiwalnych norm badawczych dotyczących soli kamiennych oraz poruszono zagadnienie braku norm dla soli potasowo-magnezowych. Wskazano najważniejsze kryteria doboru metod analitycznych. Przegląd ten potwierdza konieczność stosowania zróżnicowanych metod w celu uzyskania pełnej i wiarygodnej charakterystyki chemicznej soli.

Słowa kluczowe: metody analityczne, analiza chemiczna, sól kamienna, sole potasowo-magnezowe, metody klasyczne, metody instrumentalne

ABSTRACT

The chemical characterization of rock salts and potassium-magnesium salts is a key aspect of geological, technological, and industrial research. The significant economic importance of these minerals, combined with the high variability in their mineralogical and chemical composition due to geological conditions and diagenetic processes, makes proper analytical characterization essential for assessing quality, technological suitability, and regulatory compliance.

This article presents a review of selected analytical techniques used to determine the major and trace chemical components of salts. Classical, spectroscopic, chromatographic, microscopic, X-ray, and thermal methods are discussed, highlighting their advantages, limitations, and typical applications. Archival research standards for rock salts are presented, and the lack of equivalent standards for potassium-magnesium salts is noted. Key criteria for selecting analytical methods are also identified. This review emphasizes the need for diverse analytical approaches to achieve a comprehensive and reliable chemical characterization of salts.

Keywords: analytical methods, chemical analysis, rock salt, potassium-magnesium salts, classical methods, instrumental methods

1. WPROWADZENIE

Sole kamienne oraz sole potasowo-magnezowe tworzą złożony zespół minerałów ewaporatowych o różnicowanym składzie jonowym, właściwościach fizykochemicznych oraz reaktywności chemicznej. Charakterystyka chemiczna tej grupy surowców stanowi kluczowy element w procesie ich identyfikacji, klasyfikacji, a także doboru odpowiednich technik analitycznych stosowanych w ich badaniach. Właściwości fizykochemiczne analizowanych soli, ich rozpuszczalność, obecność domieszek oraz zmienność mineralogiczna determinują sposób przygotowania próbek i wybór metod instrumentalnych, stosowanych do oceny składu jakościowego i ilościowego. Czynniki te wpływają również na wartość użytkową surowców oraz możliwości ich technologicznego przetwarzania. Ze względu na znaczenie gospodarcze oraz strategiczny charakter tych kopaliny, niezbędne jest stosowanie rzetelnych metod pozwalających na ocenę jakości surowca i jego czystości.

Analiza chemiczna soli kamiennych i potasowo-magnezowych jest zagadnieniem złożonym ze względu na obecność licznych faz mineralnych, różną rozpuszczalność chlorków i siarczanów, higroskopijność niektórych minerałów oraz ich podatność na dehydratację. Współcześnie wykorzystuje się szeroki zestaw technik analitycznych obejmujących zarówno tradycyjne metody mokrej analizy chemicznej, jak i nowoczesne techniki instrumentalne oparte na spektroskopii, chromatografii, mikroskopii elektronowej czy dyfrakcji rentgenowskiej. Dynamiczny rozwój metod wielowymiarowych oraz technik o wysokiej czułości i rozdzielczości pozwala na coraz pełniejsze poznanie struktury, składu i właściwości soli, a jednocześnie stawia nowe wymagania dotyczące ich prawidłowego doboru i walidacji.

2. CEL PRZEGLĄDU

Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie systematycznego przeglądu technik analitycznych stosowanych w charakterystyce chemicznej soli kamiennych i soli potasowo-magnezowych, ze szczególnym uwzględnieniem metod klasycznych, spektroskopowych, chromatograficznych i mikroskopowych, rentgenowskich oraz termicznych. Przedstawiono zarówno historyczne regulacje normatywne dotyczące analizy soli kamiennych, jak i współczesne możliwości analityczne stosowane w laboratoriach chemicznych i geochemicznych.

W problematyce analityki chemicznej soli stawia się pytanie w jaki sposób przeprowadzić kompleksową analizę zawartości poszczególnych składników chemicznych soli i uzyskać wiarygodne i powtarzalne wyniki pozwalające na rzetelną ocenę chemiczną złoża i przydatne w potencjalnej eksploatacji złoża do konkretnych celów i zastosowań. Przełoży się to na rozpoznanie chemiczne złoża kopaliny z uwzględnieniem

1. INTRODUCTION

Rock salts and potassium–magnesium salts form a complex group of evaporite minerals with highly variable ionic composition, physicochemical properties, and chemical reactivity. The chemical characterization of these raw materials is a key step in their identification, classification, and the selection of appropriate analytical techniques for their study. The physicochemical properties of the analyzed salts, including their solubility, the presence of impurities, and mineralogical variability, determine sample preparation methods and the choice of instrumental techniques used to assess both qualitative and quantitative composition. These factors also affect the practical value of the raw materials and their potential for technological processing. Given the economic significance and strategic importance of these mineral deposits, it is essential to employ reliable methods to evaluate the quality and purity of the raw materials.

Chemical analysis of rock salts and potassium–magnesium salts is a complex task due to the presence of multiple mineral phases, the varying solubility of chlorides and sulfates, the hygroscopicity of certain minerals, and their susceptibility to dehydration. Currently, a wide range of analytical techniques is used, including both traditional wet chemical methods and modern instrumental techniques based on spectroscopy, chromatography, electron microscopy, and X-ray diffraction. The rapid development of multidimensional methods and high-sensitivity, high-resolution techniques allows for increasingly detailed insight into the structure, composition, and properties of salts, while simultaneously imposing new requirements for proper method selection and validation.

2. OBJECTIVE OF THE REVIEW

The aim of this article is to present a systematic review of analytical techniques used for the chemical characterization of rock salts and potassium–magnesium salts, with particular emphasis on classical, spectroscopic, chromatographic, microscopic, X-ray, and thermal methods. Both historical regulatory standards for rock salt analysis and contemporary analytical capabilities employed in chemical and geochemical laboratories are discussed.

In the field of chemical analytics of salts, a key question is how to perform a comprehensive analysis of the chemical composition of individual salt components and obtain reliable, reproducible results that enable an accurate chemical assessment of a deposit. Such analyses are essential for evaluating the potential exploitation of a deposit for specific purposes and applications. Accurate chemical characterization contributes to understanding the mineralogical variability of the deposit, which is important for geological documentation at higher classification levels and is a critical element in the planning and utilization of these resources.

zróznicowanej mineralizacji na przykład dla celów dokumentacji geologicznej w wyższej kategorii oraz będzie elementem niezbędnym m.in. przy planowaniu eksploatacji i wykorzystania tych zasobów.

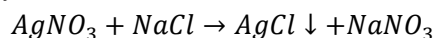
3. CHARAKTERSTYKA CHEMICZNA SOLI

Złoża soli kamiennych i potasowo-magnezowych powstają w wyniku ewaporacji (parowania) wód z płytkich mórz, lagun lub jezior w warunkach klimatu suchego i gorącego. Proces najczęściej zachodzi w zbiornikach wodnych, które zostały pozbawione dopływu wód z oceanu oraz przestały być zasilane przez duże rzeki. Z postępem wysychania wzrasta zasolenie wód w zbiorniku i zaczynają się wytrącać związki mineralne. Minerale wytrącają się z solanek zawsze w tej samej, ściśle określonej kolejności, zależnej od ich rozpuszczalności oraz stężenia substancji chemicznych rozpuszczonych w wodzie tj. węglany wapnia i magnezu (kalcyt, aragonit i dolomit), tworzące skały węglanowe, takie jak wapienie i dolomity, po zagęszczeniu solanki strąca się gips i anhydryt (siarczan wapnia), następnie sól kamienna (halit – chlorek sodu), a na końcu sole potasowo-magnezowe (PIG-PIB, 2020).

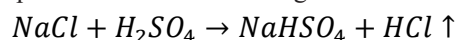
Sól kamienna to prawie czysty halit o wzorze sumarycznym NaCl jest związkiem chemicznym składającym się głównie z dwóch pierwiastków: sodu i chloru. Chlorek sodowy zawiera 39,336% m/m Na⁺ oraz 60,664% m/m Cl⁻. Minerale ten charakteryzuje się doskonałą łupliwością kostkową, ma niską twardość (2–2,5 w skali Mohsa), gęstość 2,1–2,2 g/cm³, jest łatwo rozpuszczalny w wodzie – jedna część soli rozpuszcza się w 2,8 częściach wody. Występująca w przyrodzie sól nie jest zupełnie czysta, ponieważ powstała głównie przez odparowanie wody morskiej zawierającej również inne składniki, przeciętna zawartość NaCl to ok. 98 % m/m. (Ślizowski, Saługa, 1996). Najczęstsze domieszki występujące w soli kamiennej to: KCl, MgCl₂, CaSO₄, CaCO₃, iły, inkluzje.

Chemizm reakcji soli kamiennej:

- reakcje wymiany (podwójnej wymiany) – NaCl reaguje z solami, w których powstaje: osad, gaz lub słaby elektrolit, przykład:



- reakcje z kwasami i zasadami – NaCl jest solą mocnego kwasu i mocnej zasady, czyli nie ulega hydrolizie, a roztwór jest obojętny. Wysokie stężenia H₂SO₄ mogą powodować powstawanie kwasu solnego:



Sole potasowo-magnezowe to skały osadowe pochodzenia chemicznego o budowie chemicznej chlorki i siarczany potasu, magnezu oraz wapnia. Cechuje je tendencja do uwadniania, dlatego tworzą liczne hydraty, które podatne są na częściową lub całkowitą dehydratację podczas ogrzewania lub

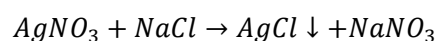
3. CHEMICAL CHARACTERIZATION OF SALTS

Deposits of rock salts and potassium–magnesium salts form through the evaporation of water from shallow seas, lagoons, or lakes under hot and arid climatic conditions. This process typically occurs in water bodies that have been cut off from ocean inflow and are no longer fed by large rivers. As evaporation progresses, the salinity of the water increases, and mineral compounds begin to precipitate. Minerals precipitate from brines in a consistent, well-defined sequence, determined by their solubility and the concentration of dissolved chemical species in the water. Carbonates of calcium and magnesium (calcite, aragonite, and dolomite) form carbonate rocks such as limestone and dolomite. As the brine becomes more concentrated, gypsum and anhydrite (calcium sulfates) precipitate, followed by rock salt (halite – sodium chloride), and finally potassium–magnesium salts (PIG-PIB, 2020).

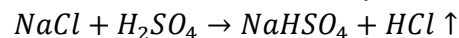
Rock salt consists almost entirely of halite, with the chemical formula NaCl, and is primarily composed of two elements: sodium and chlorine. Sodium chloride contains 39.336% w/w Na⁺ and 60.664% w/w Cl⁻. This mineral exhibits excellent cubic cleavage, low hardness (2–2.5 on the Mohs scale), a density of 2.1–2.2 g/cm³, and high solubility in water, with one part of salt dissolving in 2.8 parts of water. Naturally occurring salt is not completely pure, as it forms primarily from the evaporation of seawater containing additional components; the average NaCl content is approximately 98% w/w (Ślizowski & Saługa, 1996). Common impurities in rock salt include KCl, MgCl₂, CaSO₄, CaCO₃, clay minerals, and inclusions.

Chemical Reactions of Rock Salt

- Double displacement reactions: NaCl reacts with salts to form a precipitate, gas, or weak electrolyte. Example:



- Reactions with acids and bases: NaCl is a salt of a strong acid and a strong base, so it does not undergo hydrolysis, and its solution is neutral. However, high concentrations of H₂SO₄ can lead to the formation of hydrochloric acid:



Potassium–magnesium salts are sedimentary rocks of chemical origin, composed primarily of chlorides and sulfates of potassium, magnesium, and calcium. They are prone to hydration, forming various hydrates that are susceptible to partial or complete dehydration upon heating or exposure to low humidity. The main minerals in potassium–magnesium salts include:

- Chloride type:
 - Sylvite (potassium chloride, KCl; highly soluble)
 - Carnallite (hydrated potassium-magnesium chloride, KCl·MgCl₂·6H₂O; very highly soluble)
- Sulfate type:

obniżenia wilgotności otoczenia. Sole potasowo-magnezowe zbudowane są z następujących minerałów:

- typ chlorkowy:
 - sylwin (chlorek potasu, KCl, łatwo rozpuszczalny),
 - karnalit (uwodniony chlorek potasu i magnezu, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$, bardzo łatwo rozpuszczalny),
- typ siarczanowy:
 - polihalit (uwodniony siarczan potasu, magnezu i wapnia, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$, bardzo trudno rozpuszczalny),
 - langbajnit (podwójny siarczan magnezu i potasu, $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$, trudno rozpuszczalny),
 - kizeryt (uwodniony siarczan magnezu, $MgSO_4 \cdot H_2O$, rozpuszcza się powoli),
 - kainit (uwodniony chlorek potasu i siarczan magnezu, $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, rozpuszczalny).

Wyżej wymieniona rozpuszczalność względna oznacza rozpuszczalność minerału w porównaniu z rozpuszczalnością halitu, który określany jest jako łatwo rozpuszczalny (Kunzman A. i inni, 2002).

Sole potasowo-magnezowe posiadają wiele cech wspólnych z halitem i często razem z nią występują. Mogą występować z podrzędną zawartością: halitu, anhydrytu, dolomitu, gipsu, kalcytu, magnezytu, węglanów, minerałów ilastych i innych. Obecność domieszek może wpływać na wyniki oznaczeń, powodować interferencje w technikach spektrometrycznych i wymagać odpowiednio dobranych procedur rozpuszczania, separacji lub oczyszczania próbek. Charakterystyka tych domieszek stanowi istotny element analiz jakościowych i ilościowych. Największą różnicą pomiędzy minerałami solnymi jest rozpuszczalność względna w wodzie. Siarczany o wiele słabiej rozpuszczają się w wodzie w porównaniu do chlorków. Kolejnym problemem jest zjawisko higroskopijności, które oznacza, że niektóre z minerałów soli potasowo-magnezowych posiadają zdolność do wchłaniania wilgoci z otaczającego go powietrza. Niektóre sole zawierają w swojej strukturze wodę krystalizacyjną, która stanowi istotny składnik soli.

Wybrane właściwości chemiczne soli potasowo-magnezowych:

- dysocjacja na przykładzie karnalitu:

$$KMgCl_3 \cdot 6H_2O \rightarrow K^+ + Mg^{2+} + 3Cl^- + 6H_2O$$
- hydroliza i odczyn roztworu – chlorki potasu i magnezu to roztwory prawie obojętne, $MgCl_2$ może lekko zakwaszać roztwór, gdy zachodzi hydroliza:

$$Mg^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Mg(OH)_2 + 2H^+$$
- reakcje z zasadami – tworzenie osadów wodorotlenków:

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2 \downarrow$$
- rozkład termiczny hydratów: $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ przy ogrzewaniu wydziela wodę i HCl,

- Polyhalite (hydrated potassium, magnesium, and calcium sulfate, $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$; very poorly soluble)
- Langbeinite (double sulfate of magnesium and potassium, $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$; poorly soluble)
- Kieserite (hydrated magnesium sulfate, $MgSO_4 \cdot H_2O$; slowly soluble)
- Kainite (hydrated potassium chloride and magnesium sulfate, $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$; soluble)

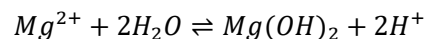
The relative solubility listed above refers to the solubility of each mineral compared to halite, which is classified as highly soluble (Kunzman et al., 2002).

Potassium–magnesium salts share many properties with halite and often occur together with it. They may contain subordinate amounts of halite, anhydrite, dolomite, gypsum, calcite, magnesite, carbonates, clay minerals, and others. The presence of these impurities can affect analytical results, cause interferences in spectrometric techniques, and necessitate carefully selected procedures for dissolution, separation, or purification of samples. Characterizing these impurities is therefore an essential part of both qualitative and quantitative analyses. The most significant difference between various salt minerals is their relative solubility in water: sulfates are much less soluble than chlorides. Another important factor is hygroscopicity, meaning that some potassium–magnesium minerals have the ability to absorb moisture from the surrounding air. Additionally, some salts contain crystallization water within their structure, which constitutes a significant component of the mineral.

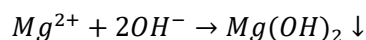
Selected Chemical Properties of Potassium–Magnesium Salts

- Dissociation (example of carnallite):

$$KMgCl_3 \cdot 6H_2O \rightarrow K^+ + Mg^{2+} + 3Cl^- + 6H_2O$$
- Hydrolysis and solution pH: Solutions of potassium and magnesium chlorides are nearly neutral. $MgCl_2$ can slightly acidify the solution when hydrolysis occurs:



- Reactions with bases – formation of hydroxide precipitates:



- Thermal decomposition of hydrates: Heating $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ releases water and HCl. Sulfate salts decompose to form anhydrites at very high temperatures:
- Exchange reactions in deposits: Salt solutions can induce transformation reactions:
 - Carnallite \rightleftharpoons Sylvite + Kieserite
 - Ion exchange of K^+ , Na^+ , and Mg^{2+}
 - Formation of polyhalite from sulfate mixtures

The solubility of Cl^- , Na^+ , K^+ , and Mg^{2+} ions is very high, whereas sulfates exhibit moderate solubility. This significant-

- sole siarczanowe przechodzą w anhydryty siarczanów ($\text{MgSO}_4 \rightarrow \text{MgO} + \text{SO}_3$ przy bardzo wysokiej temp.)
- reakcje wymiany w złożach – pod wpływem roztworów solnych zachodzą reakcje transformacji:
 - karnalit \rightleftharpoons sylwin + kizeryt,
 - wymiana jonowa K^+ , Na^+ , Mg^{2+} ,
 - powstawanie polihalitu z mieszanin siarczanów.

Rozpuszczalność Cl^- , Na^+ , K^+ i Mg^{2+} jest bardzo wysoka, natomiast siarczany cechują się rozpuszczalnością umiarkowaną, co wpływa na ich zachowanie w środowiskach naturalnych oraz podczas przygotowania próbek do analizy.

Z chemicznego punktu widzenia sole potasowo-magnezowe są bardziej reaktywne, ponieważ zmieniają skład poprzez procesy roztworowe, reakcje jonowe i rekrytalizację. Najważniejsze różnice chemiczne pomiędzy solą kamienną, a solami potasowo-magnezowymi zebrano w tabeli 1.

Tabela 1. Różnice chemiczne pomiędzy solą kamienną, a solami potasowo-magnezowymi

Cecha	Sól kamienna	Sole potasowo-magnezowe
Typ minerału	Prosty związek chemiczny, chlorek sodu	Złożone związki chemiczne, często uwodnione, chlorki i siarczany potasu, magnezu, wapnia
Reaktywność	niska	wyższa (Mg^{2+} reaguje z zasadami, łatwa hydroliza MgCl_2)
Higroskopijność	mała	duża (zwłaszcza MgCl_2 , karnalit)
Hydraty	rzadko	bardzo liczne
Rozkład termiczny	stabilny	hydraty rozkładają się łatwo

4. POLSKIE NORMY DOT. SOLI KAMIENNEJ

Pomimo obszernej literatury dotyczącej metodyki badań soli, zauważalny jest brak aktualnych, kompleksowych uregulowań normatywnych. W odniesieniu do soli kamiennych funkcjonowały niegdyś Normy Polskie PN-80/C-84081 Sól (chlorek sodowy), której opracowującym było Zjednoczenie Kopalnictwa Surowców w Krakowie, a autorem Zespół Analityczny Ośrodka Badawczo-Rozwojowego Górnictwa Surowców Chemicznych w Krakowie. Normy te powstały w latach 80-tych XX wieku i nie zostały zastąpione żadnym nowszym dokumentem normalizacyjnym. Niektóre metody z tych norm są skomplikowane lub wiążą się z użyciem niedostępnych lub szkodliwych odczynników np. silnie trujący azotan rtęci(II) stosowany przy oznaczaniu zawartości chlorków, a niejednokrotnie sporządzenie odczynników potrzebnych do wykonania badań jest problematyczne i niebezpieczne.

ly influences their behavior in natural environments and during sample preparation for analysis.

From a chemical perspective, potassium–magnesium salts are more reactive, as their composition can change through solution processes, ion-exchange reactions, and recrystallization. The main chemical differences between rock salt and potassium–magnesium salts are summarized in Table 1.

Table 1. Chemical differences between rock salt and potassium–magnesium salts

Feature	Rock Salt	Potassium–Magnesium Salts
Mineral Type	Simple chemical compound, sodium chloride	Complex chemical compounds, often hydrated; chlorides and sulfates of potassium, magnesium, and calcium
Reactivity	Low	Higher (Mg^{2+} reacts with bases, MgCl_2 easily undergoes hydrolysis)
Hygroscopicity	Low	High (especially MgCl_2 , carnallite)
Hydrates	Rare	Numerous
Thermal decomposition	Stable	Hydrates decompose readily

4. POLISH STANDARDS FOR ROCK SALT

Despite extensive literature on salt analysis methodologies, there is a noticeable lack of current, comprehensive regulatory standards. Historically, Polish standards existed for rock salt, such as PN-80/C-84081 “Salt (Sodium Chloride),” developed by the Union of Raw Materials Mining in Kraków, with the Analytical Team of the Research and Development Center for Chemical Raw Materials Mining in Kraków as the author. These standards were established in the 1980s and have not been replaced by any newer normative documents. Some methods outlined in these standards are complex or involve the use of unavailable or hazardous reagents—for example, highly toxic mercury(II) nitrate used for chloride determination. In many cases, the preparation of reagents required for the analyses is both problematic and dangerous.

Although these standards are now considered archival, some of their methods are still in use, often after updates and modifications. In contrast, no Polish standards have been developed for potassium–magnesium salts with an analytical focus. Currently, there are no research methods or standards covering this group of minerals, despite the existing demand for chemical analyses of their main components in connection with the exploration of such deposits and potential plans for their exploitation. The lack of uniform guidelines presents significant challenges for analytical practice, complicating the

Tabela 2. Wykaz archiwalnych Norm Polskich PN-C-84081 (numeracja oryginalna)

L.p.	Numer normy	Tytuł Normy Polskiej
1.	PN-80/C-84081.00	Sól (Chlorek sodowy) Postanowienia ogólne i zakres normy
2.	PN-80/C-84081.01	Sól (Chlorek sodowy) Podział i oznaczenie
3.	PN-80/C-84081.02	Sól (Chlorek sodowy) Wymagania
4.	PN-80/C-84081.08	Sól (Chlorek sodowy) Pobieranie i przygotowanie próbek do badań
5.	PN-80/C-84081.09	Sól (Chlorek sodowy) Program badań
6.	PN-80/C-84081.10	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie składu ziarnowego
7.	PN-80/C-84081.11	Sól (Chlorek sodowy) Sprawdzanie barwy, wyglądu, smaku i zapachu
8.	PN-80/C-84081.12	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie alkaliczności
9.	PN-80/C-84081.17	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości zanieczyszczeń ferromagnetycznych i mechanicznych
10.	PN-80/C-84081.18	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie gęstości nasypowej
11.	PN-80/C-84081.19	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie pH roztworu wodnego
12.	PN-80/C-84081.20	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości wody
13.	PN-80/C-84081.21	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości substancji nierozpuszczalnych w wodzie i przygotowanie roztworów podstawowych
14.	PN-80/C-84081.22	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości potasu metodą fotometrii płomieniowej
15.	PN-80/C-84081.24	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości wapnia metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej
16.	PN-80/C-84081.25	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości wapnia i magnezu metodą kompleksometryczną
17.	PN-80/C-84081.26	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości magnezu metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej
18.	PN-80/C-84081.27	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości miedzi metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej
19.	PN-80/C-84081.28	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości miedzi metodą jodometryczną
20.	PN-80/C-84081.29	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości kobaltu metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej
21.	PN-80/C-84081.30	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości kobaltu metodą fotokolorymetryczną
22.	PN-80/C-84081.31	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości chlorków metodą merkurymetryczną
23.	PN-80/C-84081.32	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości siarczanów metodą wagową
24.	PN-80/C-84081.33	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości siarczanów metodą turbidymetryczną
25.	PN-80/C-84081.34	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości jodku potasowego metodą jodometryczną
26.	PN-80/C-84081.35	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości jodku potasowego metodą fotokolorymetryczną
27.	PN-80/C-84081.36	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości bromków metodą jodometryczną
28.	PN-80/C-84081.37	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości żelaza metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej
29.	PN-80/C-84081.38	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości żelaza metodą fotokolorymetryczną
30.	PN-80/C-84081.40	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości żelazocyjanku potasowego metodą fotokolorymetryczną
31.	PN-80/C-84081.41	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości żelazocyjanku potasowego metodą addycyjną
32.	PN-80/C-84081.42	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości metali ciężkich metodą kolorymetryczną
33.	PN-80/C-84081.43	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości arsenu metodą fotokolorymetryczną
34.	PN-80/C-84081.44	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości ołowiu metodą kolorymetryczną
35.	PN-80/C-84081.45	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości kadmu metodą spektroskopii absorpcyjnej
36.	PN-80/C-84081.46	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości substancji nierozpuszczalnych w kwasie i przygotowanie wyciągu kwaśnego
37.	PN-80/C-84081.47	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości niklu metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej
38.	PN-80/C-84081.48	Sól (Chlorek sodowy) Oznaczanie zawartości cynku metodą atomowej spektroskopii absorpcyjnej

Table 2. List of archived Polish Standards PN-C-84081 (original numbering)

No.	Standard Number	Title of the Polish Standard
1.	PN-80/C-84081.00	Salt (Sodium Chloride) – General provisions and scope of the standard
2.	PN-80/C-84081.01	Salt (Sodium Chloride) – Classification and identification
3.	PN-80/C-84081.02	Salt (Sodium Chloride) – Requirements
4.	PN-80/C-84081.08	Salt (Sodium Chloride) – Sampling and sample preparation
5.	PN-80/C-84081.09	Salt (Sodium Chloride) – Test program
6.	PN-80/C-84081.10	Salt (Sodium Chloride) – Determination of grain size composition
7.	PN-80/C-84081.11	Salt (Sodium Chloride) – Checking color, appearance, taste, and odor
8.	PN-80/C-84081.12	Salt (Sodium Chloride) – Determination of alkalinity
9.	PN-80/C-84081.17	Salt (Sodium Chloride) – Determination of ferromagnetic and mechanical impurities
10.	PN-80/C-84081.18	Salt (Sodium Chloride) – Determination of bulk density
11.	PN-80/C-84081.19	Salt (Sodium Chloride) – Determination of pH of aqueous solution
12.	PN-80/C-84081.20	Salt (Sodium Chloride) – Determination of water content
13.	PN-80/C-84081.21	Salt (Sodium Chloride) – Determination of insoluble matter and preparation of stock solutions
14.	PN-80/C-84081.22	Salt (Sodium Chloride) – Determination of potassium by flame photometry
15.	PN-80/C-84081.24	Salt (Sodium Chloride) – Determination of calcium by atomic absorption spectroscopy
16.	PN-80/C-84081.25	Salt (Sodium Chloride) – Determination of calcium and magnesium by complexometry
17.	PN-80/C-84081.26	Salt (Sodium Chloride) – Determination of magnesium by atomic absorption spectroscopy
18.	PN-80/C-84081.27	Salt (Sodium Chloride) – Determination of copper by atomic absorption spectroscopy
19.	PN-80/C-84081.28	Salt (Sodium Chloride) – Determination of copper by iodometric method
20.	PN-80/C-84081.29	Salt (Sodium Chloride) – Determination of cobalt by atomic absorption spectroscopy
21.	PN-80/C-84081.30	Salt (Sodium Chloride) – Determination of cobalt by photocolometric method
22.	PN-80/C-84081.31	Salt (Sodium Chloride) – Determination of chlorides by mercurimetric method
23.	PN-80/C-84081.32	Salt (Sodium Chloride) – Determination of sulfates by gravimetric method
24.	PN-80/C-84081.33	Salt (Sodium Chloride) – Determination of sulfates by turbidimetric method
25.	PN-80/C-84081.34	Salt (Sodium Chloride) – Determination of potassium iodide by iodometric method
26.	PN-80/C-84081.35	Salt (Sodium Chloride) – Determination of potassium iodide by photocolometric method
27.	PN-80/C-84081.36	Salt (Sodium Chloride) – Determination of bromides by iodometric method
28.	PN-80/C-84081.37	Salt (Sodium Chloride) – Determination of iron by atomic absorption spectroscopy
29.	PN-80/C-84081.38	Salt (Sodium Chloride) – Determination of iron by photocolometric method
30.	PN-80/C-84081.40	Salt (Sodium Chloride) – Determination of potassium ferrocyanide by photocolometric method
31.	PN-80/C-84081.41	Salt (Sodium Chloride) – Determination of potassium ferrocyanide by additive method
32.	PN-80/C-84081.42	Salt (Sodium Chloride) – Determination of heavy metals by colorimetric method
33.	PN-80/C-84081.43	Salt (Sodium Chloride) – Determination of arsenic by photocolometric method
34.	PN-80/C-84081.44	Salt (Sodium Chloride) – Determination of lead by colorimetric method
35.	PN-80/C-84081.45	Salt (Sodium Chloride) – Determination of cadmium by absorption spectroscopy
36.	PN-80/C-84081.46	Salt (Sodium Chloride) – Determination of insoluble matter in acid and preparation of acid extract
37.	PN-80/C-84081.47	Salt (Sodium Chloride) – Determination of nickel by atomic absorption spectroscopy
38.	PN-80/C-84081.48	Salt (Sodium Chloride) – Determination of zinc by atomic absorption spectroscopy

Choć normy te mają obecnie status archiwalnych, nadal niektóre metody są stosowane, często po aktualizacjach i modyfikacjach. Natomiast dla soli potasowo-magnezowych, nie opracowano Polskich Norm o charakterze analitycznym. Aktualnie nie istnieją żadne metody badawcze lub normy obejmujące tę grupę kopaliny, natomiast istnieje zapotrzebowanie na analizy chemiczne podstawowych składników chemicznych w związku z prowadzeniem rozpoznania tego typu złóż oraz ewentualnymi planami eksploatacji ww. pokładów solnych. Brak jednolitych wytycznych stwarza istotne wyzwania dla praktyki analitycznej, utrudniając porównywanie wy-

comparison of test results, method validation, and the standardization of procedures used in raw material testing laboratories.

Currently, Polish standards exist for table salt:

- PN-C-84081-1:1999 – Polish version, Salt (Sodium Chloride) – Classification and Identification
- PN-C-84081-2:1998 – Polish version, Salt (Sodium Chloride) – Table Salt

The archival Polish standard PN-C-84081 from the 1980s, “Salt (Sodium Chloride),” which applied to salt intended for

ników badań, walidację metod oraz standaryzację procedur stosowanych w laboratoriach badań surowcowych.

Aktualnie istnieją Polskie Normy dot. soli spożywczej:

- PN-C-84081-1:1999 - wersja polska Sól (Chlorek sodu)
-- Podział i oznaczenie
- PN-C-84081-2:1998 - wersja polska Sól (Chlorek sodu)
-- Sól spożywcza

Archiwalna Polska Norma PN-C-84081 z lat 80-tych „Sól (chlorek sodowy)”, dotycząca soli przeznaczonej do celów przemysłowych, spożywczych i paszowych obejmowała 38 arkuszy, które zostały zebrane tabeli 2.

5. METODY KLASYCZNE

W analizie soli kamiennych oraz soli potasowo-magnezowych od wielu lat dominują klasyczne metody analityczne, oparte na podstawowych reakcjach chemicznych, obserwacji zmian fizykochemicznych i technikach wagowo-objętościowych. Mimo rosnącego znaczenia nowoczesnych technik instrumentalnych, metody klasyczne pozostają kluczowe w wielu laboratoriach oraz stanowią podstawę oceny zgodności z archiwalnymi, wycofanymi normami (np. PN-80/C-84081). Ich główne zalety to niski koszt, relatywna prostota wykonania oraz niewielkie wymagania aparaturowe. Wadą natomiast jest ograniczona czułość, mniejsza selektywność, długi czas analizy (szczególnie w grawimetrii) oraz większa podatność na możliwość wystąpienia błędu w porównaniu z metodami instrumentalnymi.

Mimo swoich ograniczeń metody klasyczne dostarczają wiarygodnych wyników i stanowią podstawę walidacji oraz kontroli jakości w zakładach przemysłowych, kopalniach i laboratoriach.

Straty prażenia (LOI)

Oznaczanie strat prażenia jest jedną z podstawowych metod stosowanych w analizie soli potasowo-magnezowych, które jest ściśle związane z temperaturami ich dehydratacji i rozkładu. Oznaczenie polega na ogrzewaniu próbki do wysokiej temperatury (najczęściej 250–600°C, w której dochodzi do usunięcia składników lotnych, głównie wody krystalizacyjnej, dwutlenku węgla (jeśli w próbce znajdują się węglany) oraz substancji organicznych (jeżeli występują w śladowych ilościach). Metoda ta pozwala na oszacowanie stopnia uwodnienia soli oraz ich stabilności termicznej. Wartość LOI w próbkach soli potasowych jest zróżnicowana i ściśle skorelowana ze składem mineralogicznym. Minerale silnie uwodnione, takie jak karnalit czy kainit, charakteryzują się znacząco wyższymi stratami prażenia niż sylwin czy halit, co potwierdzają badania TGA przeprowadzone przez Kühn (Kühn, 2004). Zawartość wody związanej w solach potasowych (np. w kainicie, sylwinicie, karnalicie) ma duże znaczenie technologiczne, wpływając m.in. na higroskopijność, sytkość i podatność na zlepianie czy zbrzylanie podczas składowania.

industrial, food, and feed purposes, included 38 sheets, which are summarized in Table 2.

5. CLASSICAL METHODS

In the analysis of rock salts and potassium-magnesium salts, classical analytical methods have dominated for many years. These methods are based on fundamental chemical reactions, observation of physicochemical changes, and gravimetric and volumetric techniques. Despite the growing importance of modern instrumental techniques, classical methods remain essential in many laboratories and form the basis for assessing compliance with archival or withdrawn standards (e.g., PN-80/C-84081). Their main advantages include low cost, relative simplicity of execution, and minimal equipment requirements. The drawbacks include limited sensitivity, lower selectivity, longer analysis time (especially in gravimetry), and greater susceptibility to error compared to instrumental methods.

Despite these limitations, classical methods provide reliable results and constitute the foundation for validation and quality control in industrial plants, mines, and laboratories.

Loss on ignition (LOI)

Determination of loss on ignition is one of the fundamental methods used in the analysis of potassium-magnesium salts, closely related to their dehydration and decomposition temperatures. The procedure involves heating the sample to high temperatures (typically 250–600°C), at which volatile components—mainly crystallization water, carbon dioxide (if carbonates are present), and organic substances (if present in trace amounts)—are released. This method allows estimation of the degree of hydration of the salts and their thermal stability.

LOI values in potassium salt samples vary and are closely correlated with the mineral composition. Highly hydrated minerals such as carnallite or kainite exhibit significantly higher losses on ignition than sylvinite or halite, as confirmed by TGA studies conducted by Kühn (Kühn, 2004). The content of bound water in potassium salts (e.g., in kainite, sylvinite, carnallite) is of considerable technological importance, affecting properties such as hygroscopicity, flowability, and susceptibility to caking or lump formation during storage.

Water content

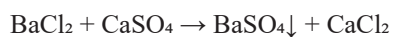
Hygroscopic water refers to water molecules present as moisture in powdered material. Drying of powdered raw material is carried out at 105°C (378 K), for example using a semi-automatic halogen moisture analyzer, in which the mass loss of the sample during drying is automatically converted to the percentage of moisture content in the material. Samples for analysis should be protected from ambient air moisture and stored in tightly sealed bags, as some

Zawartość wody

Woda higroskopijna to cząsteczki wody występujące jako wilgoć w materiale proszkowym. Suszenie surowca w postaci proszku przeprowadza się w temperaturze 105°C (378K) np. przy użyciu wagosuszarki półautomatycznej halogenowej, w której stratę masy próby po suszeniu przelicza się automatycznie na procentową zawartość wilgotności w materiale. Próbkę do badań powinny być chronione przed wilgocią otaczającego powietrza i przechowywane są w szczelnie zamkniętych woreczkach, ponieważ niektóre z nich wykazują silne właściwości higroskopijne, zwłaszcza sole potasowe typu chlorkowego jak karnalit i kainit. Minerale te wykazują silną skłonność do absorpcji wilgoci z otoczenia, co wynika z obecności wody krystalizacyjnej oraz ich termodynamicznej niestabilności w warunkach niskiej wilgotności względnej (Warren, 2016). Sole potasowe typu chlorkowego (np. karnalit) wykazują znacznie większą higroskopijność niż sole potasowe typu siarczanowego (np. polihalit, langbeinit) co wynika z różnic w energii wiązań wodorowych i stabilności strukturalnej (Kühn 2004; Warren, 2016). W przeciwieństwie do soli potasowych, halit nie jest minerałem higroskopijnym i cechuje się minimalną zawartością wilgoci zależnej głównie od czystości krystalicznej. Niewielkie ilości wilgoci obecne w soli kamiennej wynikają zazwyczaj z sorpcji powierzchniowej (Ślizowski i Saługa 1996).

Metody grawimetryczne (wagowe)

Główna idea technik wagowych polega na ilościowym wytrąceniu oznaczanej substancji w postaci związku o stałym, znanym składzie chemicznym, a następnie na jej zważeniu. Metody te są bardzo dokładne, lecz czasochłonne i wymagają wieloetapowego postępowania analitycznego. Przykładem zastosowań w analizie soli jest grawimetryczne oznaczanie siarczanów (SO_4^{2-}), które jest najbardziej klasyczną i powszechnie stosowaną metodą poprzez wytrącanie siarczanów z roztworu jako trudno rozpuszczalnego siarczanu (VI) baru:



Powstały osad filtruje się przez sączki ilościowe, przemywa wrzącą wodą, suszy sączek z osadem, praży w wysokich temperaturach, a następnie waży. Znając masę osadu, oblicza się zawartość jonów siarczanowych w analizowanej próbce soli.

Miareczkowanie objętościowe (titracja)

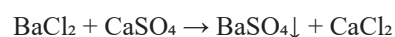
Techniki miareczkowe stanowią trzon klasycznych metod analizy soli. Są szybkie, stosunkowo dokładne i nie wymagają złożonej aparatury.

Miareczkowanie metodą Mohra jest jedną z najstarszych i najbardziej rozpowszechnionych klasycznych metod oznaczania jonów chlorkowych (Cl^-) w roztworach wodnych. W przypadku analiz soli kamiennych, metoda ta miała przez dziesięciolecia status procedury referencyjnej i mimo rozwoju nowoczesnych technik instrumentalnych metoda Mohra nadal służy jako metoda odniesienia przy porównywaniu wy-

exhibit strong hygroscopic properties, especially potassium chloride salts such as carnallite and kainite. These minerals have a pronounced tendency to absorb moisture from the environment due to the presence of crystallization water and their thermodynamic instability under low relative humidity conditions (Warren, 2016). Potassium chloride salts (e.g., carnallite) show much higher hygroscopicity than potassium sulfate salts (e.g., polyhalite, langbeinite), which results from differences in hydrogen bond energy and structural stability (Kühn, 2004; Warren, 2016). In contrast, halite is not a hygroscopic mineral and has minimal moisture content, mainly dependent on crystalline purity. Small amounts of moisture in rock salt typically result from surface sorption (Ślizowski and Saługa, 1996).

Gravimetric methods

The main principle of gravimetric techniques is the quantitative precipitation of the analyte as a compound with a known, fixed chemical composition, followed by weighing. These methods are highly accurate but time-consuming and require multi-step analytical procedures. An example of their application in salt analysis is the gravimetric determination of sulfates (SO_4^{2-}), which is a classical and widely used method. Sulfates are precipitated from solution as the sparingly soluble barium sulfate:



The resulting precipitate is filtered through quantitative filter papers, washed with boiling water, the filter with the precipitate is dried, ignited at high temperatures, and then weighed. Knowing the mass of the precipitate allows calculation of the sulfate ion content in the analyzed salt sample.

Volumetric Titration

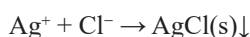
Titration techniques form the core of classical salt analysis methods. They are relatively fast, reasonably accurate, and do not require complex instrumentation.

The Mohr titration is one of the oldest and most widely used classical methods for determining chloride ions (Cl^-) in aqueous solutions. For rock salt analysis, this method held the status of a reference procedure for decades, and despite the development of modern instrumental techniques, the Mohr method still serves as a benchmark when comparing results obtained by IC or ICP-OES and continues to have practical applications in laboratories.

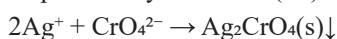
The method is simple in terms of apparatus (digital burette) and relatively rapid, making it suitable for field laboratories. In geochemical salt analysis, it is useful for quickly determining chloride content in leachates or mine waters, where the high precision of plasma instruments is not required.

The Mohr method involves titrating a solution of the sample with a silver nitrate (AgNO_3) solution of known concentration (0.05 or 0.1 M) in the presence of potassium chromate

ników uzyskanych za pomocą IC lub ICP-OES i wciąż znajduje praktyczne zastosowanie w laboratoriach. Metoda ta jest prosta aparaturowo (biureta cyfrowa) i stosunkowo szybka, która może stanowić narzędzie w laboratoriach terenowych. W analizie geochemicznej soli metoda ta jest przydatna, gdy wymagane jest szybkie oznaczenie zawartości chlorków w roztworach z ługowania lub wodach kopalnianych, a wysoka precyzja instrumentów plazmowych nie jest konieczna. Metoda Mohra polega na miareczkowaniu roztworu analizowanej próbki roztworem azotanu srebra (V) AgNO_3 o znanym stężeniu (0,05 lub 0,1 M), w obecności chromianu (VI) potasu (K_2CrO_4) zwykle 5% m/m jako wskaźnika. W pierwszej kolejności zachodzi reakcja strącania trudno rozpuszczalnego chlorku srebra:



Po wyczerpaniu jonów chlorkowych jako pierwszych tworzy się słabo rozpuszczalny chromian (VI) srebra:



Pojawienie się pomarańczowo-czerwonego osadu Ag_2CrO_4 sygnalizuje punkt końcowy titracji. Ograniczeniem metody jest wrażliwość na wysokie stężenia jonów bromkowych i jodkowych, które tworzą z Ag^+ osady bardziej trwałe niż AgCl , prowadząc do zawyżenia wyników.

Zalety metody:

- prostota wykonania, brak potrzeby stosowania zaawansowanej aparatury,
- stosunkowo dobra powtarzalność w zakresie średnich stężeń Cl^- ,
- wyraźny punkt końcowy, łatwy do zaobserwowania wizualnie,
- niskie koszty odczynników,
- metoda przydatna do szybkiej kontroli jakości i porównania z wynikami metod instrumentalnych.

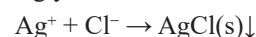
Wady i ograniczenia:

- niższa czułość niż techniki instrumentalne (IC, ICP-OES),
- interferencje bromków i jodków, które mogą współstrącać się z Ag^+ ,
- konieczność zachowania wąskiego zakresu pH,
- metoda nie nadaje się do oznaczeń śladowych, np. w solach farmaceutycznych lub wysokoczyszczonych.

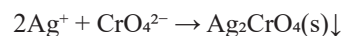
Oznaczanie wapnia i magnezu można z łatwością wykonywać za pomocą miareczkowania kompleksometrycznego (EDTA), która mimo rozwoju metod instrumentalnych nadal jest powszechnie stosowaną metodą ze względu na swoją dokładność i stosunkowo niskie koszty. Metoda polega na tym, że titrant, czyli komplekson III (EDTA) tworzy trwałe kompleksy z jonami metali dwuwartościowych, takich jak Mg^{2+} i Ca^{2+} . W analizie soli stosuje się:

- miareczkowanie Ca^{2+} i Mg^{2+} łącznie (w obecności czerni eriochromowej T),
- selektywne oznaczanie Ca^{2+} przy użyciu kalcesu,
- obliczanie Mg^{2+} z różnicy.

(K_2CrO_4), usually 5% m/m, as an indicator. Initially, the reaction precipitates sparingly soluble silver chloride:



After all chloride ions are consumed, the first indicator of the endpoint is the formation of sparingly soluble silver chromate:



The appearance of the orange-red precipitate Ag_2CrO_4 signals the endpoint of the titration. A limitation of the method is its sensitivity to high concentrations of bromide and iodide ions, which form more stable precipitates with Ag^+ than AgCl , leading to overestimation of results.

Advantages of the method:

- Simple to perform, does not require advanced instrumentation
- Relatively good reproducibility for medium chloride concentrations
- Clear endpoint, easily observed visually
- Low cost of reagents
- Useful for rapid quality control and comparison with results from instrumental methods

Disadvantages and limitations:

- Lower sensitivity compared to instrumental techniques (IC, ICP-OES)
- Interference from bromide and iodide ions, which can co-precipitate with Ag^+
- Requires maintaining a narrow pH range
- Not suitable for trace determinations, e.g., in pharmaceutical or highly purified salts

Determination of calcium and magnesium can be easily performed using complexometric titration with EDTA, which, despite the development of instrumental methods, remains widely used due to its accuracy and relatively low cost. The method is based on the formation of stable complexes between the titrant, EDTA (Ethylenediaminetetraacetic acid, also known as complexon III), and divalent metal ions such as Mg^{2+} and Ca^{2+} .

In salt analysis, the following approaches are applied:

- Titration of Ca^{2+} and Mg^{2+} together in the presence of Eriochrome Black T indicator
- Selective determination of Ca^{2+} using calcein as an indicator
- Calculation of Mg^{2+} by the difference between total and Ca^{2+} concentrations

6. SPECTROSCOPIC TECHNIQUES

Atomic Emission Spectroscopy with Inductively Coupled Plasma (ICP-OES) and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS)

ICP-OES and ICP-MS are currently the primary tools for determining both trace and major elements, enabling multi-

6. TECHNIKI SPEKTROSKOPOWE

Spektroskopia emisyjna atomowa z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-OES) oraz spektrometria masowa z plazmą sprzężoną indukcyjnie ICP-MS

Metody ICP-OES oraz ICP-MS są obecnie podstawowymi narzędziami do oznaczania pierwiastków śladowych i głównych, umożliwiającymi wielopierwiastkową analizę soli, charakteryzującą się wysoką czułością i szybkością oznaczeń.

Zalety spektrometrii atomowej w badaniach soli:

- możliwość analizy wielu pierwiastków jednocześnie,
- niski limit detekcji (ICP-MS do 1 ppt),
- możliwość oznaczenia metali ciężkich (Pb, Cd, As) w solach spożywczych i przemysłowych.

Technika ta opiera się na spontanicznej emisji fotonów z atomów i jonów, które zostały wzbudzone w wyładowaniu RF. Próbki cieczy i gazu mogą być wstrzykiwane bezpośrednio do instrumentu, podczas gdy próbki stałe zwykle wymagają ekstrakcji lub trawienia kwasem, aby anality były obecne w roztworze. Roztwór próbki jest przekształcany w aerosol i kierowany do centralnego kanału plazmy. W swoim rdzeniu plazma utrzymuje temperaturę około 10 000 K, więc aerosol jest szybko odparowywany. Analizowane pierwiastki są uwalniane jako wolne atomy w stanie gazowym. Dalsze dostarczanie energii przez plazmę powoduje przejście atomu w stan wzbudzony. Wzbudzone atomy mogą ulec relaksacji do stanu podstawowego poprzez emisję fotonu. Fotony te mają charakterystyczne energie (długość fali) dla każdego typu atomu, przez co mogą być użyte do zidentyfikowania pierwiastków, z których pochodzą. Całkowita liczba fotonów jest wprost proporcjonalna do stężenia danego pierwiastka w próbce. Metoda ICP w porównaniu z innymi technikami spektroskopowymi takimi jak DCP, LIP, FAAS, GFAAS charakteryzuje się wyższą temperaturą atomizacji, bardziej obojętnym środowiskiem i naturalną zdolnością do jednoczesnego oznaczania do 70 pierwiastków. Dzięki temu ICP jest mniej podatny na zakłócenia matrycy. W przypadkach, gdy objętość próbki nie jest ograniczona, ICP OES zapewnia granicę wykrywalności (LOD) porównywalną z granicami uzyskanymi za pomocą najlepszego konkurenta, GFAAS, dla większości pierwiastków (Mitko K. i in., 2000). Technika ta pozwala na dokładne wykrycie i ilościowe określenie nawet śladowych ilości pierwiastków w próbkach mineralnych, nawet do dziesiątych części $\mu\text{g/L}$. Dzięki specjalistycznej budowie ICP-OES pozwala uchwycić światło emitowane przez pierwiastki śladowe z osiowego widoku plazmy oraz przechwytuje światło emitowane przez pierwiastki występujące w wyższym stężeniu z radialnej obserwacji.

Spektroskopia w podczerwieni (FTIR) i Ramana

FTIR i spektroskopia Ramana umożliwiają identyfikację minerałów oraz wykrycie domieszek organicznych lub innych faz mineralnych poprzez analizę charakterystycznych pasm

element analysis of salts with high sensitivity and rapid measurement capabilities.

Advantages of atomic spectroscopy in salt analysis include:

- The ability to analyze multiple elements simultaneously
- Low detection limits (ICP-MS down to 1 ppt)
- Capability to determine heavy metals (Pb, Cd, As) in both food-grade and industrial salts

This technique is based on the spontaneous emission of photons from atoms and ions that have been excited in an RF discharge. Liquid and gas samples can be injected directly into the instrument, whereas solid samples usually require extraction or acid digestion to bring the analytes into solution. The sample solution is converted into an aerosol and directed into the central channel of the plasma. The plasma core maintains a temperature of approximately 10,000 K, causing the aerosol to evaporate rapidly. The analyte elements are released as free atoms in the gaseous state. Further energy supplied by the plasma excites the atoms to higher energy levels. Excited atoms can relax back to the ground state by emitting photons. These photons have characteristic energies (wavelengths) specific to each type of atom, allowing the elements to be identified. The total number of photons is directly proportional to the concentration of a given element in the sample. Compared to other spectroscopic techniques such as DCP, LIP, FAAS, and GFAAS, ICP offers higher atomization temperatures, a more inert environment, and a natural ability to simultaneously measure up to 70 elements, making it less susceptible to matrix interferences. When sample volume is not limited, ICP-OES provides a limit of detection (LOD) comparable to that of the best alternative, GFAAS, for most elements (Mitko K. et al., 2000). This technique allows for the precise detection and quantification of even trace amounts of elements in mineral samples, down to tenths of $\mu\text{g/L}$. The specialized design of ICP-OES enables axial viewing of light emitted by trace elements and radial observation of light from elements present at higher concentrations.

Infrared (FTIR) and Raman spectroscopy

FTIR and Raman spectroscopy allow the identification of minerals and the detection of organic impurities or other mineral phases through the analysis of characteristic vibrational bands. Infrared and Raman techniques are used to identify functional groups and study crystal structures, and they enable the identification of accompanying minerals (e.g., sulfates, carbonates) based on their characteristic vibrational bands. FTIR allows for:

- detection of crystallization water,
- identification of sulfates, carbonates, and organic impurities.

Raman spectroscopy is particularly valued in microscopic analyses using lasers, allowing for localized analysis of mineral phases.

drgań. Techniki w podczerwieni i Ramana służą do identyfikacji grup funkcyjnych i badania struktury krystalicznej oraz umożliwiają identyfikację minerałów towarzyszących (np. siarczany, węglany) na podstawie charakterystycznych pasm drgań. FTIR pozwala na:

- wykrycie wody krystalizacyjnej,
- identyfikację obecności siarczanów, węglanów i domieszek organicznych.

Spektroskopia Ramana jest szczególnie ceniona w analizach mikroskopowych z wykorzystaniem laserów, umożliwiając lokalną analizę faz mineralnych.

Spektroskopia absorpcji atomowej (AAS)

Metoda AAS pozwala na oznaczanie Na, K, Mg, Ca z wysoką czułością, co czyni ją szczególnie przydatną w badaniach soli kamiennej oraz soli potasowo-magnezowych. Metoda ta umożliwia precyzyjne oznaczanie zarówno głównych kationów, jak i pierwiastków występujących w mniejszych stężeniach, nawet w złożonej matrycy chlorkowej.

Fotometria płomieniowa

Metoda ta należy do technik spektrometrii emisyjnej wykorzystujących niskie energie wzbudzenia, w których rejestruje się natężenie promieniowania emitowanego przez próbkę wzbudzoną w płomieniu palnika gazowego. Umożliwia oznaczanie pierwiastków o niskich potencjałach wzbudzenia (1,4–3,0 V), emitujących promieniowanie w zakresie światła widzialnego. Fotometria płomieniowa służy do określania stężenia pierwiastków alkalicznych tj. potas, sód, wapń, lit, bar w roztworach wodnych. Metoda jest prostą i opłacalną alternatywą dla technik analitycznych spektroskopowych ICP lub AAS.

7. METODY CHROMATOGRAFICZNE

Chromatografia jonowa (IC)

Chromatografia jonowa stanowi narzędzie analizy składu chemicznego, szczególnie w kontekście kontroli jakości surowców, oceny czystości mineralnej, specjacji anionów i kationów oraz wykrywania śladowych składników. Dzięki wysokiej czułości, selektywności i powtarzalności metody chromatograficzne z powodzeniem uzupełniają klasyczne techniki analizy chemicznej, takie jak ICP-OES czy AAS (Jackson, Miller, 2000). Technika ta wyróżnia się wysoką selektywnością, precyzją oraz możliwością równoczesnej analizy wielu jonów. Chromatografia jonowa jest najczęściej stosowaną metodą chromatograficzną w badaniach soli chlorkowych. Pozwala na oznaczanie anionów i kationów w szerokim zakresie stężeń od poziomu procentowego do śladowego (Hautmann, Haddad, 1999). Przykładowe wyniki badań wykazują, że chromatografia jonowa pozwala na wykrycie anionów w halicie na poziomach poniżej $0,1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, co czyni ją

Atomic Absorption Spectroscopy (AAS)

The AAS method allows for the determination of Na, K, Mg, and Ca with high sensitivity, making it particularly useful in the analysis of rock salt and potassium-magnesium salts. This method enables precise determination of both major cations and elements present in lower concentrations, even within a complex chloride matrix.

Flame Photometry

This method belongs to the class of emission spectrometry techniques that use low excitation energies, measuring the intensity of radiation emitted by a sample excited in a gas burner flame. It allows for the determination of elements with low excitation potentials (1.4–3.0 V) that emit radiation in the visible light range. Flame photometry is used to determine the concentration of alkali and alkaline earth elements such as potassium, sodium, calcium, lithium, and barium in aqueous solutions. The method is a simple and cost-effective alternative to spectroscopic analytical techniques such as ICP or AAS.

7. CHROMATOGRAPHIC METHODS

Ion Chromatography (IC)

Ion chromatography is a tool for chemical composition analysis, particularly in the context of raw material quality control, assessment of mineral purity, anion and cation speciation, and detection of trace components. Thanks to its high sensitivity, selectivity, and reproducibility, chromatographic methods successfully complement classical chemical analysis techniques such as ICP-OES or AAS (Jackson, Miller, 2000). This technique is distinguished by high selectivity, precision, and the ability to simultaneously analyze multiple ions. Ion chromatography is the most commonly used chromatographic method in chloride salt studies. It allows for the determination of anions and cations across a wide concentration range, from percentage levels down to trace amounts (Hautmann, Haddad, 1999). Example studies show that ion chromatography can detect anions in halite at levels below $0.1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, making it significantly more precise than classical gravimetric methods (Mason, 2012).

For rock salt, ion chromatography is used for:

- determination of anions: Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- , NO_3^- , I^- ,
- determination of cations: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} ,
- identification of sulfate- and bromide-type impurities,
- detection of other evaporite mineral admixtures.

Salts such as carnallite, sylvinite, kieserite, langbeinite, and polyhalite require particularly precise analytical methods due to their high solubility, the presence of several cations at high concentrations, and the potential coexistence of chlorides, sulfates, and carbonates. For these salts, ion chromatography can be applied to the analysis of the following anions:

- Cl^- (the most important anion in K-Mg chloride-type salts),

znacznie bardziej precyzyjną niż klasyczne metody wagowe (Mason, 2012).

W przypadku soli kamiennej, chromatografię jonową wykorzystuje się do:

- oznaczania anionów: Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- , NO_3^- , I^- ,
- oznaczania kationów: Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} ,
- identyfikacji zanieczyszczeń o charakterze siarczanowym i bromkowym,
- wskazywania domieszek innych minerałów ewaporatowych.

Sole takie jak karnalit, sylwinit, kieseryt, langbeinit, polihalit wymagają szczególnie precyzyjnych metod analitycznych ze względu na dużą rozpuszczalność, obecność kilku kationów w wysokich stężeniach, możliwość współwystępowania chlorków, siarczanów i węglanów. W przypadku tych **soli**, chromatografię jonową można zastosować do analizy następujących anionów:

- Cl^- (najważniejszy anion w solach K-Mg typu chlorkowego),
- SO_4^{2-} (kluczowy składnik w solach siarczanowych),
- NO_3^- , Br^- (zanieczyszczenia naturalne) (Sheppard i in., 2005)

Chromatografia jonowa z kolumnami kationowymi również może być stosowana, zwłaszcza w badaniach:

- oznaczania kationów Mg^{2+} , K^+ , Na^+
- czystości karnalitu (Liu, Zheng, 2014).

8. TECHNIKI MIKROSKOPOWE I RENTGENOWSKIE

Skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM z detekcją energii promieniowania rentgenowskiego EDS)

Mikroskopia SEM-EDS jest niezwykle wartościowym narzędziem do charakteryzacji mikrostruktury i składu mineralnego soli kamiennych oraz soli potasowo-magnezowych, która pozwala na obrazowanie morfologii ziaren soli oraz na analizę składu chemicznego w mikroobszarach. Badane próbki są w niemal naturalnym stanie, bez konieczności rozpuszczania, co zapobiega utracie faz łatwo rozpuszczalnych, takich jak karnalit.

Zastosowania SEM-EDS w analizie soli obejmują:

- obrazowanie mikrostruktury kryształów soli,
- obrazowanie morfologii kryształów, co pozwala ocenić ich genezę (halit sedymentacyjny i rekrytalizowany),
- wykrycie ziaren obcych (np. siarczanów, węglanów, minerałów ilastych),
- analizę mikrochemiczną poszczególnych ziaren, umożliwiającą identyfikację siarczanów, węglanów, minerałów ilastych i zanieczyszczeń stałych,
- badanie inkluzji fluidalnych, kluczowych w rekonstrukcji warunków sedymentacji i diageny,

- SO_4^{2-} (a key component in sulfate salts),
- NO_3^- , Br^- (natural impurities) (Sheppard et al., 2005).

Cation-exchange column ion chromatography can also be applied, particularly for:

- determination of cations Mg^{2+} , K^+ , Na^+ ,
- assessing the purity of carnallite (Liu, Zheng, 2014).

8. MICROSCOPY AND X-RAY TECHNIQUES

Scanning Electron Microscopy (SEM with Energy-Dispersive X-ray Detection, EDS)

SEM-EDS microscopy is an extremely valuable tool for characterizing the microstructure and mineral composition of rock salts and potassium-magnesium salts. It allows for imaging the morphology of salt grains and analyzing the chemical composition in micro-areas. Samples are examined in an almost natural state, without the need for dissolution, which prevents the loss of easily soluble phases such as carnallite.

Applications of SEM-EDS in salt analysis include:

- imaging the microstructure of salt crystals,
- imaging crystal morphology, which allows assessment of their genesis (sedimentary versus recrystallized halite),
- detection of foreign grains (e.g., sulfates, carbonates, clay minerals),
- microchemical analysis of individual grains, enabling the identification of sulfates, carbonates, clay minerals, and solid impurities,
- examination of fluid inclusions, crucial for reconstructing sedimentation and diagenetic conditions,
- monitoring leaching and dissolution processes in technological studies, useful for evaluating salt leaching and recrystallization,
- assessing material homogeneity, important for raw material quality classification.

The high contrast of SEM images allows clear differentiation of halite, sylvite, sulfates, and foreign minerals. EDS analysis, although less precise than ICP, provides immediate point or surface composition data, making it a highly effective method for preliminary and qualitative analyses.

In potassium salt studies, SEM-EDS is used to assess spatial relationships between sylvite and halite, identify primary textures, and analyze metasomatic processes leading to transformations within the salt series.

X-ray diffraction (XRD)

The XRD method enables the identification of crystalline phases in salt samples, such as halite, sylvite, or carnallite, and allows assessment of their purity. In potassium salts, XRD analysis can distinguish between sylvite and carnallite, whose chemical composition may be difficult to define un-

- monitorowanie procesów ługowania i rozpuszczania w badaniach technologicznych, przydatne w ocenie procesów ługowania i rekrystalizacji soli,
- ocenę jednorodności materiału – istotne przy klasyfikacji jakości surowca.

Wysoki kontrast obrazów SEM pozwala na jednoznaczne rozróżnienie halitu, sylwinu, siarczanów i minerałów obcych. Analiza EDS, choć mniej dokładna niż ICP, dostarcza natychmiastowych danych o składzie punktowym lub powierzchniowym, co czyni ją metodą wysoce efektywną w analizach wstępnych i jakościowych.

W badaniach kopalni potasowych SEM-EDS znajduje zastosowanie przy ocenie relacji przestrzennych między sylwinem a halitem, rozpoznaniu tekstur pierwotnych oraz analizie procesów metasomatycznych prowadzących do przeobrażeń w obrębie serii solnych.

Dyfrakcja rentgenowska (XRD)

Metoda XRD umożliwia identyfikację faz krystalicznych w próbkach soli, takich jak halit, sylwin czy karnalit oraz ocenę ich czystości. W przypadku soli potasowych analiza XRD pozwala na rozróżnienie sylwinu i karnalitu, których skład chemiczny może być trudny do jednoznacznego zdefiniowania metodami mokrymi, szczególnie przy obecności wody krystalizacyjnej. XRD jest szczególnie przydatna w przypadkach, gdy metody chemiczne nie pozwalają na łatwe rozróżnienie minerałów o podobnym składzie, ale różnej strukturze krystalicznej (np. sylwin-halit, karnalit-bischofit). Analiza dyfrakcyjna jest również odporna na problemy związane z rozpuszczaniem próbek oraz pozwala na monitorowanie przemian fazowych zachodzących pod wpływem wilgoci i temperatury. Zalety metody XRD: nieinwazyjność, możliwość analizy mieszanin, szybki czas przygotowania próbki.

Badanie XRD jest przydatne w:

- identyfikacji faz mineralnych w próbce,
- oznaczeniu zawartości poszczególnych soli: halitu, sylwinu, karnalitu, kieserytu,
- monitorowaniu przemian fazowych pod wpływem wilgoci i temperatury,
- identyfikacji mineralogicznej: rozróżnienie faz (halit, sylwin, karnalit, kieseryt), cenna metoda ze względu na złożoność mineralogiczną tych surowców.

W kontekście badań geologicznych XRD umożliwia rekonstrukcję historii sedymentacji, diagenety oraz procesów metasomatycznych zachodzących w seriach ewaporatowych.

Fluorescencja rentgenowska (XRF)

XRF to szybka, nieniszcząca analiza pierwiastkowa całości próbki (w tym nierozpuszczalnych faz). Przydatna do oznaczeń makroelementów i częściowo śladowych. W analizach soli potasowo-magnezowych umożliwia szybkie oszacowanie proporcji K, Mg, Cl w rdzeniu, co bywa przydatne w kartowaniu jakościowym rdzenia.

ambiguously using wet chemical methods, especially in the presence of crystallization water. XRD is particularly useful when chemical methods cannot easily differentiate minerals with similar compositions but different crystal structures (e.g., sylvite–halite, carnallite–bischofite). Diffraction analysis is also resistant to issues related to sample dissolution and allows monitoring of phase transformations induced by moisture and temperature. Advantages of the XRD method include its non-invasive nature, the ability to analyze mixtures, and rapid sample preparation.

XRD analysis is useful for:

- identifying mineral phases in a sample,
- determining the content of individual salts: halite, sylvite, carnallite, kieserite,
- monitoring phase transformations under the influence of moisture and temperature,
- mineralogical identification: distinguishing phases (halite, sylvite, carnallite, kieserite), a valuable method due to the mineralogical complexity of these raw materials.

In the context of geological studies, XRD allows reconstruction of the history of sedimentation, diagenesis, and metasomatic processes occurring in evaporite series.

X-ray fluorescence (XRF)

XRF is a rapid, non-destructive method for elemental analysis of an entire sample, including insoluble phases. It is useful for determining macroelements and, to some extent, trace elements. In potassium-magnesium salt analyses, XRF allows for quick estimation of the proportions of K, Mg, and Cl in the core, which is often helpful for qualitative core mapping.

9. SELECTION OF ANALYTICAL METHOD

The chemical properties of salts directly determine the choice of analytical techniques. High concentrations of Na⁺, K⁺, and Cl⁻ require significant sample dilution prior to ICP-OES or ICP-MS analysis, while the presence of hydrated phases justifies the use of thermal methods to assess hydrate stability. A complex mineral composition and the coexistence of chloride and sulfate phases necessitate the application of X-ray diffraction (XRD), SEM-EDS microscopy, FTIR, and Raman spectroscopy for complete phase and structural identification. Ion chromatography enables precise determination of major anions and cations, whereas spectrometric methods are employed for the analysis of heavy metals and trace elements.

Physicochemical properties affecting the choice of analytical techniques:

- sample matrix and preparation, e.g., high content of Na⁺ and Cl⁻ and other cations in K-Mg salts requires appropriate dilutions for ICP methods,

9. DOBÓR METODY ANALITYCZNEJ

Właściwości chemiczne soli bezpośrednio determinują sposób ich badania. Wysoka zawartość jonów Na^+ , K^+ i Cl^- wymaga stosowania dużych rozcieńczeń próbek przed oznaczeniami ICP-OES czy ICP-MS, natomiast obecność faz uwodnionych uzasadnia wykorzystanie metod termicznych do oceny stabilności hydratów. Z kolei złożony skład mineralny i obecność mieszanin faz chlorkowych i siarczanowych powodują, że techniki dyfrakcji rentgenowskiej (XRD), mikroskopia SEM-EDS, spektroskopia FTIR i Raman są niezbędne do pełnej identyfikacji fazowej i strukturalnej. Chromatografia jonowa umożliwia dokładne oznaczanie głównych anionów i kationów, a metody spektrometryczne wykorzystuje się do analizy metali ciężkich i pierwiastków śladowych.

Właściwości fizykochemiczne, które wpływają na dobór technik analitycznych:

- matryca próbki i jej przygotowanie np. duża zawartość Na^+ i Cl^- oraz kationów w solach K-Mg wymaga odpowiednich rozcieńczeń do metod ICP,
- stabilność termiczna i higroskopijność badanych minerałów – hydraty, sole magnezowe (np. karnalit) szybko zmieniają skład pod wpływem temperatury i wilgotności – konieczność TGA/DSC do ich identyfikacji hydratów,
- zmienność mineralogiczna – wskazane XRD, SEM-EDS,
- jonowość > 90% – zastosowanie IC (chromatografii jonowej),
- obecność wtrąceń fluidalnych – mikroskopia optyczna / FTIR.

Przy doborze metody analitycznej do badań soli kamiennych i soli potasowo-magnezowych powinno uwzględniać się nie tylko ich właściwości chemiczne i mineralogiczne, ale również następujące kryteria:

- sposób przygotowania próbki – niektóre techniki wymagają próbki suchej proszkowej, a inne sporządzenia roztworu,
- zakres oznaczanych składników i ich stężeń – metoda musi być dopasowana do zakresu oznaczeń oraz spodziewanego udziału makroskładników lub pierwiastków śladowych, np.:
 - główne pierwiastki występujące w mineralu – metody klasyczne,
 - zawartość metali ciężkich – ICP-OES, ICP-MS,
 - obecność zanieczyszczeń organicznych – FTIR,
 - ilość nierozpuszczalnych pozostałości – analiza wagi.
- wymaganą czułość, precyzję i granicę oznaczalności – dobór techniki zależy od wymagań oznaczeń jakościowych, ilościowych czy bardzo precyzyjnych np.
 - identyfikacja minerałów metodą XRD uzyskuje się wysoką selektywność fazową, ale nie ilościową bez Rietvelda,

- thermal stability and hygroscopicity of the studied minerals – hydrates and magnesium salts (e.g., carnallite) rapidly change composition under the influence of temperature and humidity, requiring TGA/DSC for hydrate identification,
 - mineralogical variability – XRD and SEM-EDS are recommended,
 - ionic content > 90% – application of IC (ion chromatography),
 - presence of fluid inclusions – optical microscopy / FTIR.
- When selecting an analytical method for the study of rock salts and potassium-magnesium salts, one should consider not only their chemical and mineralogical properties but also the following criteria:
- sample preparation – some techniques require a dry powdered sample, while others require preparation of a solution,
 - range of analytes and their concentrations – the method must match the expected content of major or trace elements, e.g.:
 - major elements present in the mineral – classical methods,
 - content of heavy metals – ICP-OES, ICP-MS,
 - presence of organic contaminants – FTIR,
 - amount of insoluble residues – gravimetric analysis,
 - required sensitivity, precision, and detection limit – the choice of technique depends on whether qualitative, semi-quantitative, or highly precise measurements are needed, e.g.:
 - mineral identification by XRD provides high phase selectivity but not quantitative data without Rietveld refinement,
 - precise determination of hydration by TGA offers the highest accuracy for hydrates,
 - trace elements measured by ICP-OES can have LODs in the ppm–ppb range, whereas ICP-MS can reach ppt levels,
 - chemical and spectral interferences – some methods are sensitive to interferences from ions of similar masses or emission lines:
 - in ICP-MS, chloride ions can form polyatomic interferences,
 - in flame AAS, high sodium and potassium content can alter flame temperature and affect results,
 - compliance with standards and norms:
 - for determination of Na, K, and S in fertilizers, PN-EN standards recommend IC or ICP-OES,
 - for food-grade salt quality parameters, standards specify determination of Ca, Mg, sulfates, and insoluble matter,
 - practical aspects such as instrument availability, cost, and analysis time – e.g., using accessible ICP-MS, ICP-OES, or AAS techniques for elemental analysis,

- dokładne oznaczenie uwodnienia metodą TGA, w której uzyskuje się najwyższą precyzję w analizie hydratów,
- śladowe pierwiastki oznaczane metodą ICP-OES, gdzie LOD (*Limit od Detection*) może wynosić rzędu ppm i ppb, a w metodzie ICP-MS może sięgać nawet w ppt.
- interferencje chemiczne i widmowe – niektóre metody są podatne na interferencje wynikające z obecności jonów o podobnych masach lub linii emisyjnych:
 - w ICP-MS jony chlorkowe tworzą interferencje poliatomowe,
 - w AAS (płomieniowym): wysoka zawartość sodu i potasu może zmieniać temperaturę płomienia i zaburzać wyniki.
- zgodność metody z normami i standardami:
 - dla oznaczania sodu, potasu, siarki w nawozach normy PN-EN wskazują metody IC lub ICP-OES,
 - dla parametrów jakości soli spożywczej, normy wskazują na oznaczanie zawartości Ca, Mg, siarczanów oraz substancji nierozpuszczalnych.
- praktyczne aspekty jak dostępność aparatury, koszt i czas analizy, np. stosowanie dostępnych technik ICP-MS, ICP-OES, AAS w analizach pierwiastkowych,
- niszczący lub nieniszczący charakter analizy – w przypadku próbek cennych mineralogicznie, mikroskopowych lub z rdzeni wiertniczych preferuje się techniki nieniszczące:
 - Raman i FTIR – analiza hydratów i faz drobnoziarnistych bez przygotowania próbeki,
 - XRF – analiza w terenie, bez niszczenia np. rdzenia wiertniczego,
 - SEM-EDS – mikroanaliza w punktach nieniszcząca.
- cel badania i oczekiwany typ wyniku – dobór metody zależy od tego, czy celem jest identyfikacja faz, analiza ilościowa, analiza zmian termicznych, określenie pochodzenia geochemicznego czy rutynowej kontroli jakości.

W zależności od zastosowania różne oznaczenia wymagają doboru odpowiednich technik analitycznych, tak aby zapewnić wymaganą czułość, dokładność i selektywność pomiaru. Ostateczny wybór metody jest więc kompromisem między właściwościami próbki, zakresem oznaczanych stężeń a możliwościami i ograniczeniami dostępnych technik.

Zazwyczaj podstawowy zakres oznaczeń dla celów rozpoznania złoża soli kamiennej obejmuje oznaczenie stężeń następujących składników rozpuszczonych w wodzie: Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} , I^- , Na^+ oraz KI . Analiza składników nierozpuszczalnych w wodzie zazwyczaj wymaga mineralizacji próbek, oznaczenie poziomów Ca^{2+} , Mg^{2+} i SO_4^{2-} oraz oznaczenie części ilastych. Wymienione analizy mogą być wykonywane z powodzeniem metodami klasycznymi lub łączonymi. Z kolei sole przeznaczone do spożycia, farmacji i przemysłu chemicznego muszą spełniać odpowiednie wymagania z czym wiąże się dobór stosownych technik.
- destructive vs. non-destructive nature of the analysis – for valuable mineralogical or core samples, non-destructive methods are preferred:
 - Raman and FTIR – analysis of hydrates and fine-grained phases without sample preparation,
 - XRF – in-field analysis without damaging the core,
 - SEM-EDS – non-destructive microanalysis at specific points,
- purpose of the study and expected type of result – method selection depends on whether the goal is phase identification, quantitative analysis, thermal behavior assessment, geochemical origin determination, or routine quality control.

Depending on the application, different analyses require the selection of appropriate analytical techniques to ensure the required sensitivity, accuracy, and selectivity of the measurement. The final choice of method is therefore a compromise between the sample properties, the range of analyte concentrations, and the capabilities and limitations of the available techniques.

Typically, the basic scope of determinations for the purpose of characterizing a rock salt deposit includes the measurement of concentrations of the following water-soluble components: Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , SO_4^{2-} , I^- , Na^+ , and KI . Analysis of water-insoluble components generally requires sample mineralization, including determination of Ca^{2+} , Mg^{2+} , and SO_4^{2-} levels as well as the content of clay fractions. These analyses can be successfully performed using classical or combined methods. In contrast, salts intended for consumption, pharmaceutical use, or the chemical industry must meet specific standards, which necessitates the selection of appropriate analytical techniques.

New directions in advanced research focus on the application of high-resolution techniques such as:

 - laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS), which enables spatially resolved analysis of trace-element distributions and is widely applied in isotope geochemistry and paleoclimatology;
 - three-dimensional Raman microanalysis;
 - X-ray tomography (micro-CT), which allows the acquisition of three-dimensional images of the internal structure of salt bodies and is particularly useful in studies of tectonic deformation, porosity, and fluid inclusions.

Modern approaches that integrate multiple analytical techniques enable a more comprehensive characterization of materials, including investigations of the spatial distribution of impurities and fluid inclusions.

10. SUMMARY

The collected data indicate that the chemical characterization of rock salt and potassium–magnesium salts requires

Nowe kierunki zaawansowanych badań koncentrują się na wykorzystaniu technik wysokorozdzielczych, takich jak:

- spektroskopia masowa z jonizacją laserową (LA-ICP-MS) – umożliwia analizę przestrzenną rozkładu pierwiastków śladowych, znajduje zastosowanie w geochemii izotopowej i paleoklimatologii,
- mikroanaliza Ramanowska 3D,
- tomografia rentgenowska (micro-CT) – pozwala uzyskać trójwymiarowy obraz struktury wewnętrznej brył soli. Jest to szczególnie przydatne w badaniach deformacji tektonicznych, porowatości i inkluzji.

Nowoczesne podejścia integrujące różne techniki pozwalają na pełniejszą charakterystykę materiału, w tym badania przestrzennego rozmieszczenia domieszek oraz inkluzji fluidalnych.

10. PODSUMOWANIE

Zgromadzone dane wskazują, że charakterystyka chemiczna soli kamiennych i potasowo-magnezowych wymaga stosowania szerokiego spektrum metod analitycznych obejmujących zarówno klasyczne techniki analizy chemicznej, jak i metody instrumentalne. Metody klasyczne, choć coraz częściej wypierane przez nowoczesne techniki instrumentalne, nadal znajdują zastosowanie w analizach rutynowych i terenowych. W kontekście badań soli kamiennych oraz soli potasowo-magnezowych pozostają ważnym elementem porównawczym metod oceny jakości. Techniki instrumentalne, takie jak ICP-OES, ICP-MS, znacząco poszerzają możliwości analityczne, umożliwiając przeprowadzanie analiz wielopierwiastkowych o bardzo niskich granicach oznaczalności. Metoda chromatografii jonowej pozwala na precyzyjne oznaczanie anionów i kationów oraz wykrywanie niektórych zanieczyszczeń na poziomach śladowych. Z kolei metody mineralogiczne (XRD, SEM-EDS) pozwalają zrozumieć strukturalny kontekst występowania pierwiastków i są niezbędne przy określaniu form występowania składników w badaniach geologicznych. Metoda XRD stanowi uzupełnienie analizy chemicznej o informacje o formach występowania pierwiastków.

Współczesne badania soli kamiennej oraz soli potasowo-magnezowych wymagają zastosowania szerokiego wachlarza metod analitycznych łączących metody o różnym stopniu czułości, selektywności i odporności na interferencje jonowe. Wybór odpowiedniej techniki zależy od wielu aspektów m.in.: zakresu oznaczanych składników i ich stężeń, wymaganej czułości, precyzji i granicy oznaczalności, rutynowej kontroli jakości, prac laboratoryjnych lub terenowych, badań geochemicznych czy zaawansowanych studiów strukturalnych. Współczesne laboratoria dążą do integracji technik klasycznych, instrumentalnych i mineralogicznych, co pozwala

the application of a broad spectrum of analytical methods, encompassing both classical chemical techniques and modern instrumental approaches. Although classical methods are increasingly being replaced by advanced instrumental techniques, they remain relevant in routine laboratory work and field analyses. In studies of rock salt and potassium–magnesium salts, they continue to serve as important reference and comparative tools in quality assessment.

Instrumental techniques such as ICP-OES and ICP-MS significantly expand analytical capabilities, enabling multi-element determinations with very low detection limits. Ion chromatography allows for precise quantification of anions and cations and for the detection of selected contaminants at trace levels. Mineralogical methods, including XRD and SEM-EDS, provide essential insight into the structural and phase-related context of element occurrence and are indispensable in geological investigations. In particular, XRD complements chemical analyses by supplying information on the mineralogical forms in which elements occur.

Contemporary studies of rock salt and potassium–magnesium salts therefore, require the combined use of analytical methods with varying sensitivity, selectivity, and resistance to ionic interferences. The choice of an appropriate technique depends on numerous factors, including the range and concentration of target components, required sensitivity and precision, detection limits, the purpose of the analysis (routine quality control, laboratory or field studies, geochemical investigations, or advanced structural research), and practical constraints. Modern laboratories increasingly aim to integrate classical, instrumental, and mineralogical techniques to obtain a comprehensive picture of the chemical and mineral composition of the investigated raw materials.

The absence of current analytical standards for potassium–magnesium salts and the archival status of Polish standards for rock salt clearly indicate the need to develop unified and up-to-date analytical guidelines that reflect advances in modern instrumental methods. New analytical methodologies are both desirable and necessary to ensure accurate, reliable, and reproducible geochemical analyses of salts. Such developments are of key importance not only for the extractive industry, but also for assessing the potential of new deposits and ensuring raw material security.

The selected issues of chemical analysis presented in this paper constitute part of ongoing research conducted within two implementation-oriented doctoral projects carried out at the Research and Development Center for Chemical Raw Materials Mining “CHEMKOP” Ltd. in Kraków and at the AGH University of Science and Technology in Kraków (Faculty of Geology, Geophysics and Environmental Protection; Faculty of Energy and Fuels).

uzyskać pełny obraz składu chemicznego i mineralnego analizowanych surowców.

Brak obowiązujących norm dla soli potasowo-magnezowych oraz archiwalny status norm PN dotyczących soli kamiennej wskazują na potrzebę opracowania ujednoczonych standardów analitycznych, które uwzględniałyby rozwój nowoczesnych metod instrumentalnych. Nowe metodyki badawcze są pożądane i konieczne w celu prawidłowego wykonywania i uzyskiwania wiarygodnych wyników i właściwych analiz geochemicznych soli. Rozwiązanie to ma znaczenie zarówno dla przemysłu wydobywczego, jak i dla oceny potencjału nowych złóż oraz dla bezpieczeństwa surowcowego.

Wybrane zagadnienia analizy chemicznej przedstawione w tym artykule są przedmiotem badań w ramach dwóch doktoratów wdrożeniowych realizowanych w Ośrodku Badawczo-Rozwojowym Górnictwa Surowców Chemicznych „CHEMKOP” sp. z o.o. w Krakowie oraz Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie (Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Wydział Energetyki i Paliw).

LITERATURA / REFERENCES

- HAUTMANN, M., & HADDAD, P. R. (1999). Ion chromatography for the analysis of inorganic ions in environmental samples. *Journal of Chromatography A*, 850(1–2), 31–45.
- JACKSON, P. E., & MILLER, R. B. (2000). Ion chromatography in the analysis of inorganic anions. *Journal of Chromatography A*, 881(1–2), 1–20.
- KÜHN, M. (2004). Thermal behaviour of magnesium and potassium salts. *Thermochimica Acta*, 421, 81–88.
- KUNSTMAN, A., POBORSKA-MŁYNARSKA, K., & URBAŃCZYK, K. (2002). Zarys otworowego ługownictwa solnego. Aktualne kierunki rozwoju. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków.
- LIU, X., & ZHENG, Y. (2014). Ion chromatographic determination of magnesium and potassium in potash ores. *Talanta*, 129, 502–507.
- MASON, P. R. D. (2012). Inorganic ion chromatography for geological and environmental samples: developments and applications. *Analytical Methods*, 4, 2213–2230.
- MITKO, K., DANKO, Z., & PAPAJ, Z. (2000). Spektrometria emisyjna z plazmą indukcyjnie sprzężoną w analizie materiałów nieorganicznych. *Prace Instytutu Metalurgii Żelaza*, 1–20.
- Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy (PIG-PIB). (2020). Sole potasowo-magnezowe. Projekt: Działalność informacyjna państwowej służby geologicznej w zakresie udostępniania danych o surowcach mineralnych. https://www.pgi.gov.pl/images/muzeum/kopalnia_wiedzy/surowce/foldery/sole_potasowe.pdf
- SHEPPARD, S. M. F., GOLDSTEIN, S. J., & REYNOLDS, R. L. (2005). Geochemistry of evaporite minerals and brines. W: P. Pe-loggia (red.), *Evaporite Systems* (s. 35–58). Geological Society Special Publication.
- ŚLIZOWSKI, K., & SAŁUGA, P. (1996). Surowce chemiczne: sól kamienna. Polska Akademia Nauk, Centrum Podstawowych Problemów Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią, Kraków.
- WARREN, J. (2016). *Evaporites: A Geological Compendium*. Springer.