

OCENA ZMIENNOŚCI GEOCHEMICZNEJ PIERWIASTKÓW ZIEM RZADKICH W IŁACH SERII POZNAŃSKIEJ W ASPEKCIE ICH LITOTYPÓW

Jacek Retka

Utwory formacji poznańskiej, występujące w środkowej i północnej Polsce, powstałe w rozległym śródlądowym basenie aluwialno-limnicznym, wykazują bardzo duże zróżnicowanie litologiczne zarówno regionalnie, jak i w profilu litostratygraficznym. Ich charakterystyczne szarozielonkawe, niebieskawe, czerwono-rdzawo-plamiste zabarwienie jest wykorzystywane do podziału na trzy litotypy: iły szare, zielone i płomieniste. W utworach formacji poznańskiej obserwuje się cyklicznie powtarzające się przejścia od piasków przez mułki do iłów. W utworach formacji poznańskiej iły stanowią około 60%

Celem pracy było uzyskanie informacji o występowaniu pierwiastków ziem rzadkich w iłach formacji poznańskiej, wykazanie zmienności zawartości pierwiastków ziem rzadkich (La, Ce, Pr, Nd, Eu, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb i Lu) w iłach w różnych częściach rozległego śródlądowego basenu aluwialno-limnicznego oraz omówienie zmienności zawartości REE w iłach w zależności od ich litotypu.

W 129 próbkach iłów pobranych z 18 złóż (Bojanice, Brzostów, Budy Mszczonowskie, Chwalimierz II, Cienia I, Fordon, Gozdnicza, Kunice III, Mirostowice Dolne, Nietążkowo I, Rudak I, Stopka II, Słowiany, Sośnica, Szydłów II, Tadeuszów-Rudzienko i Witaszyce) określono zawartość REE. Oznaczenia wykonano metodą spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS). W opracowaniu wyników wykorzystano również wyniki badań pierwiastków głównych i śladowych zawarte w opracowaniu *”Zróżnicowanie zawartości wybranych pierwiastków śladowych w utworach serii poznańskiej w obrębie zbiornika sedymentacji”* (Bojakowska, Brański 2010).

Uzyskane wyniki wykazały, że zawartości pierwiastków ziem rzadkich w zbadanych iłach serii poznańskiej występują w stosunkowo szerokim zakresie od 58,2 do 1709 mg/kg, średnia ich zawartość wynosiła 176 mg/kg, średnia geometryczna: 150 mg/kg, a mediana: 140 mg/kg. Przeprowadzone badania udokumentowały, że iły serii poznańskiej charakteryzują się zawartościami REE zbliżonymi do ich zawartości występujących w iłach innych złóż surowców ilastych. Stwierdzono niewielkie zróżnicowanie w zawartości pierwiastków ziem rzadkich w wyróżnionych litotypach iłów serii poznańskiej. Iły zielone charakteryzują się nieznacznie wyższymi zawartościami REE w stosunku iłów szarych i płomienistych. Mediana zawartość REE w iłach iły zielonych wynosi 158 mg/kg, w iłach szarych: 142 mg/kg, a w iłach płomienistych: 134 mg/kg. Odnotowano zróżnicowanie w występowaniu REE w iłach z różnych złóż. Najwyższą średnią zawartością wyróżniały się iły ze złoża Sośnica (średnia geometryczna 260 mg/kg), a najniższą ze złoża Chwalimierz (średnia geometryczna 78,5 mg/kg). Stwierdzono, że iły serii poznańskiej wykazują wzbogacenie w pierwiastki ziem rzadkich w porównaniu do chondrytów (od kilkukrotnego do ponad 100-krotnego), ale normalizacja wyników do World Shale Average (WSA) wskazuje, że większość zbadanych próbek iłów charakteryzuje się zawartościami niższymi w porównaniu do średniej wyznaczonej dla łupków Świata i cechuje się zubożeniem w HREE.

Analiza wykresów średnich zawartości REE w iłach zielonych, szarych i płomienistych znormalizowanych w stosunku do średniej zawartości w chondrycie, World Shale Average (WSA), Post Archean Australian Shale (PAAS), North American Shale Composite (NASC), the Upper Continental Crust (UCC) nie wykazała żadnych istotnych różnic między

wyróżnionymi litotypami. Normalizacja średnich zawartości REE w osadach poszczególnych złóż do chondrytów wskazuje na znaczne ich wzbogacenie we wszystkie pierwiastki ziem rzadkich, nieznaczne zubożenie w HREE w stosunku do wzorca UCC oraz znaczne zubożenie REE w porównaniu do WSA. Największym zubożeniem w REE wyróżniają się ily ze złóż Chwalimierz II i Kunice III.

Nie stwierdzono istotnych korelacji między zawartością REE a pierwiastkami śladowymi i głównymi w iłach płomienistych. W przypadku iłów szarych odnotowano występowanie istotnej dodatniej korelacji między zawartością fosforanów a zawartością REE. Zaś ily zielone wyróżniają się obecnością ujemnych korelacji między zawartościami REE i glinu oraz miedzi, rubidu i cyrkonu, a także między stężeniami HREE oraz chromu, ołowiu, uranu, wanadu i magnezu.

Wszystkie litotypy iłów formacji poznańskiej wykazują obecność ujemnej anomalii europej przy normalizacji wyników do chondrytu, a zróżnicowanie dla poszczególnych litotypów w szeregu: ily zielone < ily szare < ily płomieniste. W przypadku normalizacji iłów do łupków północnoamerykańskich oraz do średnich łupków świata zaobserwowano obecność dodatniej anomalii europej. Wskaźnik La_N/Yb_N dla iłów formacji poznańskiej wskazuje na ich wzbogacenie w ciężkie pierwiastki ziem rzadkich. Stwierdzono niewielkie zróżnicowanie (wskaźnik La_N/Yb_N) dla poszczególnych litotypów w szeregu: ily zielone > ily szare > ily płomieniste. Zaobserwowano, że wśród zbadanych litotypów najwyższymi wskaźnikami wietrzenia ICV (*Index of Compositional Variability*) charakteryzują się ily płomieniste, a najniższymi ily szare. Wartość indeksu ICV wykazuje dodatnią korelację z zawartością REE i wskaźnika Eu/Eu^* oraz ujemną korelację ze wskaźnikami La_N/Yb_N i La_N/Sm_N , najsilniejsze dla iłów szarych, a najsłabsze dla iłów zielonych. Wykazano, że ily zielone charakteryzują się niższymi wartościami indeksu CIW (*Chemical Index of Weathering*), a ily płomieniste wyróżniają się ujemną korelacją indeksu CIW z zawartością REE oraz wskaźnikami La_N/Yb_N i La_N/Sm_N .