

## PIERWIASKI ZIEM RZADKICH W WYBRANYCH ZŁOŻACH SUROWCÓW ILASTYCH NIŻU POLSKIEGO (NEOGEN)

### RARE EARTH ELEMENTS IN SELECTED CLAY DEPOSITS OF THE POLISH LOWLAND (NEOGENE)

AGATA DUCZMAL-CZERNIKIEWICZ<sup>1</sup>

**Abstrakt.** Przedstawiono zawartość pierwiastków ziem rzadkich w złożach neogeńskich surowców ilastych na obszarze Niżu Polskiego. Ziemie rzadkie zbadano w surowych iłach o barwie czerwonej, zielonej oraz w kongrecjach węglanowych. Na podstawie współczynników korelacji, stwierdzono silną dodatnią korelację ziem rzadkich do itru, słabą do kobaltu i cyrkonu. Lekkie pierwiastki ziem rzadkich (La–Eu) wykazują słabą pozytywną korelację z  $K_2O$  i  $MgO$ . Zawartość ziem rzadkich jest zgodna ze średnią ich zawartością w osadach ilastych, jednak obserwuje się wzbogacenie w lekkie ziemie rzadkie odmiany czerwonej w stosunku do zielonej oraz znaczne wzbogacenie w ciężkie ziemie rzadkie kongrecji węglanowych, w stosunku do otaczających je iłów. Zmiany zawartości pierwiastków ziem rzadkich są wynikiem uziarnienia osadów, składu mineralnego i chemicznego a także procesów wietrzenia i związanych z nimi zmian warunków fizykochemicznych.

**Słowa kluczowe:** pierwiastki ziem rzadkich, złoża iłów, neogen, Niż Polski.

**Abstract.** The paper presents the content of rare earth elements in the Neogene deposits of clay raw materials in the Polish Lowland. Rare earths have been studied in red and green raw clays, and in carbonate nodules. Based on the correlation coefficients, a strong positive correlation between the rare earths and yttrium, and a weak correlation to cobalt and zirconium were found. Light rare earth elements (La–Eu) show a weak positive correlation to  $K_2O$  and  $MgO$ . The content of rare earths is in line with their average contents in clays and shales, however there is enrichment in a red variety of light rare earths in relation to the green variety, and significant enrichment in heavy rare earths of carbonate nodules in relation to the surrounding claystones. Changes in the content of rare earth elements are the result of sediment grain size, mineralogical and chemical composition, weathering processes and the associated changes of physicochemical conditions.

**Key words:** rare earth elements, clay deposits, Neogene, Polish Lowland.

### WSTĘP I CEL PRACY

Badane osady są przedmiotem zainteresowań przemysłu surowców ceramiki budowlanej od dwóch stuleci (Szyszło, 1967; Ciuk, 1970; Dyjor, 1970; Wiewióra, Wyrwicki, 1974; Wichrowski, 1981), więc ich mineralogia i skład chemiczny znajdują się pod ścisłą kontrolą właścicieli złóż. Skład chemiczny składników głównych i pobocznych oraz właściwości technologiczne są zmienne, zależne od obszaru eksploatacji (Wichrowski, 1981; Kaczyński, Grabowska-Ol-

szewska, 1997) i kontrolowany przez procesy wietrzenia (Piwocki i in., 2004; Duczmal-Czernikiewicz, 2010a). Zarówno pierwotne procesy sedymentacyjne, jak i wietrzenie powierzchniowe, mogą prowadzić do powstania przebarwień pstrych iłów oraz nagromadzenia nowo powstałych utworów mineralnych w postaci węglanów i siarczanów (Wyrwicki, 1974; Wyrwicki, Maliszewska, 1977). Procesy te mogą pogarszać właściwości surowców ilastych, ponieważ związki

<sup>1</sup> Uniwersytet im. Adama Mickiewicza, Instytut Geologii, ul. Maków Polnych 16, 61-606 Poznań; e-mail: duczer@amu.edu.pl

te powodują wzrost kruchości produktów ceramicznych. Procesy koncentracji metali ciężkich w czerwonych odmianach iłów (Duczmal-Czernikiewicz, 2010b) pozwalają na przypuszczenie, że inne składniki śladowe osadu również ulegają koncentracji. W artykule przedstawiono zawartości pierwiastków ziem rzadkich w różnobarwnych odmianach iłów na tle ich składu chemicznego oraz koncentracje pierwiastków ziem rzadkich w utworach węglanowych, towarzyszących powszechnie utworom ilastym.

Pierwiastki ziem rzadkich (ang. *rare earth elements*) należą do składników rozproszonych, sporadycznie tworzą własne minerały. Częstość ich występowania jest wyższa niż wielu metali rzadkich. Ich rozmieszczenie w przyrodzie jest przedmiotem szczegółowych dociekań z uwagi na szerokie

zastosowania w różnych dziedzinach przemysłu. Są one pomocne w badaniach paleogeograficznych, bowiem mogą być wskaźnikiem proveniencji osadów (Norman, de Dekker, 1990; Singh, Rajamani, 2001). Pierwiastki ziem rzadkich, mimo swojej niskiej mobilności, mogą być absorbowane przez tlenki żelaza i koncentrują się w środowisku alkalicznym w większym stopniu niż w kwaśnym (Duzgoren-Aydin, Aydin, 2009) oraz mogą być związane ze składnikami frakcji ciężkich i frakcji ilastych (Nesbitt, 1979; Sawka, Chappel, 1988). Badania podjęte w tej pracy dają również informację dotyczącą wzbogacenia lub zubożenia w pierwiastki ziem rzadkich konkretnych profili złożowych iłów poznańskich.

## PRZEDMIOT BADAŃ I METODYKA

Zbadano koncentracje REE w odkrywkach iłów poznańskich (neogen), a także w złożu iłów triasowych znajdujących się na obszarze Wielkopolski (fig. 1). Niektóre złoża są eksploatowane, niektóre eksploatowane sezonowo bądź zaniechane z uwagi na wyczerpanie się zasobów lub brak zainteresowania ze strony przemysłu. Część próbek ze złóż w Witaszycach, Brzostowie, Krotoszynie i Albertowie pobierano w ramach prac magisterskich (Sroka, 2003; Dudziński, 2005; Kapturowska, 2008) w Instytucie Geologii UAM. W ramach prac magisterskich przeprowadzono również identyfikację minerałów ilastych oraz podstawowe analizy chemiczne składników głównych. Pozostałe próbki zostały pobrane przez autorkę w ramach grantu finansowanego przez Komitet Badań Naukowych.

Przedmiotem badań były skały osadowe, które wśród osób zajmujących się ich eksploatacją, znane są jako „iły pstrze poznańskie”. Są one eksploatowane od ubiegłego stulecia, jako surowce do produkcji cegieł, dachówek i pustaków ceramicznych (Wyrwicki, 1974). Koncentracje pierwiastków ziem rzadkich dotychczas były przedmiotem nielicznych analiz (Duczmal-Czernikiewicz, 2010a). W tej pracy zbadano osady nierozdzielone na frakcje, o barwie czerwonej, osady odbarwione – zielone, oraz wydzielone drobne frakcje ziarnowe ( $\phi < 2,0 \mu\text{m}$  i  $\phi < 0,2 \mu\text{m}$ ). Przedstawiono koncentracje ziem rzadkich w iłach poznańskich, które odznaczają się zmiennym udziałem frakcji piaszczystych oraz zmiennym składem chemicznym, wynikającym ze zmian uziarnienia i zmian składu mineralnego (tab. 1). Zmierzono zawartości ziem rzadkich w konkretnych węglanowych, które powstały wskutek procesów wtórnych przeobrażeń (np. procesów glebowych) lub wczesnej diagenety (Wyrwicki, Maliszewska, 1977). Ponadto zbadano koncentracje pierwiastków ziem rzadkich w złożu iłów triasowych w Albertowie (AI, AII; I – poziom dolny, II – poziom górny), należących do warstw wielichowskich, a także górnej części tej odkrywki złożonej z utworów piaszczystych (A). Pozwoliło to na ustalenie charakterystyki geochemicznej iłów neogennych pod względem REE, w odniesieniu do utworów starszego wieku.

Skład chemiczny zarówno osadów nierozdzielonych na frakcje, jak i wydzielonych drobnych frakcji ziarnowych zbadano przy użyciu metody ICP-MS (Actlab Canada) oraz XRF (Instytut Geologii UAM). Zależności statystyczne pomiędzy składnikami chemicznymi przedstawiono w postaci macierzy, na podstawie obliczonych współczynników korelacji.

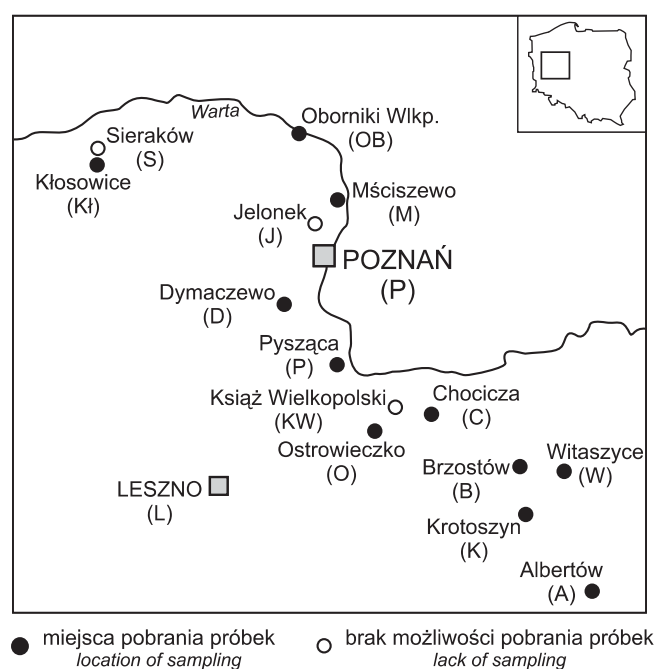


Fig. 1. Lokalizacja złóż

Location of deposits

Tabela 1

**Zróżnicowanie składników głównych w skałach ilastych ze złóż Witaszyce i Brzostów 1 (neogen) oraz złoża Albertów (trias) (metoda ICP-MS)**

Variability of elements in Neogene (W, BI) and Triassic (A) clays (ICP-MS method)

Składnik	Średnia geometryczna	Zakres wartości	
		min.	max.
Złoże Witaszyce (W)			
SiO <sub>2</sub>	58,28	53,71	68,66
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17,71	13,80	19,96
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,87	4,09	9,63
MnO	0,04	0,01	0,10
MgO	1,30	0,83	1,70
CaO	0,74	0,59	1,14
Na <sub>2</sub> O	0,13	0,08	0,40
K <sub>2</sub> O	2,19	1,60	2,81
TiO <sub>2</sub>	0,83	0,71	0,94
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09	0,05	0,14
LoI	10,61	7,40	12,97
Suma	99,57	98,75	100,07
Złoże Brzostów 1 (B1)			
SiO <sub>2</sub>	82,36	72,77	90,82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,05	3,80	11,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,24	0,86	6,16
MnO	0,03	0,01	0,36
MgO	0,43	0,18	0,76
CaO	0,26	0,10	0,53
Na <sub>2</sub> O	0,41	0,27	0,53
K <sub>2</sub> O	1,51	1,19	1,89
TiO <sub>2</sub>	0,40	0,20	0,66
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,03	0,02	0,05
LOI	2,65	0,87	7,10
Suma	99,44	98,55	100,02
Złoże Albertów (A)			
SiO <sub>2</sub>	63,53	42,11	93,08
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,01	2,15	19,82
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,92	0,41	41,46
MnO	0,10	0,01	0,04
MgO	0,97	0,10	0,61
CaO	0,50	0,04	0,30
Na <sub>2</sub> O	0,03	0,01	0,04
K <sub>2</sub> O	1,57	0,21	1,89
TiO <sub>2</sub>	0,90	0,12	1,27
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,05	0,02	0,15
LOI	7,24	1,10	7,56
Suma	99,52	96,34	100,60

## SKŁADNIKI GŁÓWNE

Skład chemiczny wybranych osadów neogeńskich oraz iłów triasowych, przedstawiono w tabelach 1 i 2. Silnie skorelowane dodatnio są ze sobą SiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Zakres wartości SiO<sub>2</sub> zmienia się odpowiednio od 59 (iły) do 85% wag. (pyły i muły), a w triasowych wynosi 65% wag. (iły), natomiast zakres Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zmienia się od 17 do 7% wag. (tab. 1). Wynika

to w głównej mierze ze zmiennego udziału kwarcu w stosunku do minerałów ilastych. Zawartość żelaza całkowitego (w przeliczeniu na Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) wynosi kilka procent i zmienia się od 1% w iłach zielonych do 8% w czerwonych, a zależy od obecności żelaza trójwartościowego (tlenków i wodrotlenków). Potas i magnez występują w ilościach 1–3%,

Tabela 2

**Zmienności składników głównych oraz pierwiastków śladowych i pierwiastków ziem rzadkich w iłach czerwonych (M1, OW6, P2, C3, C7, 0D5), zielonych (M2, OW1, P6, OB6, OB7) oraz w drobnych frakcjach ziarnowych:  $\phi < 0,2 \mu\text{m}$  (1D5) i  $\phi < 0,02 \mu\text{m}$  (2D5), wydzielonych z próbki D5 (metoda XRF)**

Variability of major and minor components, and rare earth concentration in red clays M1, OW6, P2, C3, C7, 0D5 green clays (M2, OW1, P6, OB6, OB7) and fine fractions:  $\phi < 0.2 \mu\text{m}$  (1D5) and  $\phi < 0.02 \mu\text{m}$  (2D5), separated from sample D5 (XRF method)

Próbka		M1	M2	OW1	OW6	P2	P6	C3	C7	OB6	OB7	0D5	1D5	2D5
Składniki główne	SiO <sub>2</sub>	63,71	71,48	65,75	64,24	57,79	72,66	60,53	65,12	76,05	65,09	54,89	54,72	50,84
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,73	0,7	0,68	0,85	0,86	0,72	0,08	0,83	0,68	0,78	0,74	0,68	0,36
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,15	12,48	14,49	15,54	17,62	13,36	17,23	14,46	11,56	15,65	21,17	23,62	24,77
	MnO	6,06	5,86	7,34	5,95	8,4	3,1	7,77	7,12	2,67	4,08	6,78	4,30	5,23
	MgO	0,02	0,01	0,14	0,07	0,05	0,01	0,06	0,2	0,00	0,01	0,03	0,01	0,01
	CaO	1,26	0,84	1,06	1,39	1,76	1,18	1,32	1,14	0,69	1,08	1,71	1,69	1,92
	Na <sub>2</sub> O	0,68	0,46	0,50	0,64	0,62	0,45	0,6	0,54	0,49	1,12	0,52	0,06	0,06
	K <sub>2</sub> O	0,17	0,15	0,28	0,26	0,13	0,34	0,13	0,17	0,47	0,21	0,06	1,40	1,63
	TiO <sub>2</sub>	1,95	1,62	2,08	2,53	3,03	2,13	2,41	2,3	2,01	2,27	2,43	2,56	2,41
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07	0,07	0,07	0,09	0,18	0,04	0,08	0,11	0,04	0,06	0,08	0,06	0,05
	Suma	90,80	93,67	92,39	91,56	90,44	93,99	91,01	91,99	94,66	90,35	88,41	89,10	87,28
Pierwiastki śladowe i pierwiastki ziem rzadkich	Ba	560	261	297	346	348	464	341	325	337	319	253	250	160
	Ce	83	66	92	197	120	54	44	58	33	59	59	26	13
	Co	16	8	30	31	38	8	16	19	5	7	17	19	14
	Cr	157	103	744	936	125	100	162	381	180	154	139	139	175
	Cu	208	160	49	54	104	63	115	32	21	73	45	105	65
	Ga	22	20	18	21	23	19	24	17	15	26	26	35	32
	La	40	15	44	110	51	27	12	19	20	35	24	18	10
	Nb	9	9	11	17	19	9	13	15	10	10	14	6	2
	Ni	71	42	83	98	116	42	58	97	23	26	54	48	58
	Pb	27	24	27	37	24	25	39	25	18	19	24	27	22
	Pr	8	8	6	18	11	5	7	13	7	8	4	11	5
	Rb	132	96	106	133	160	110	144	119	99	140	180	206	205
	Sr	92	62	66	81	76	73	81	70	64	79	82	64	36
	Th	10	16	13	10	9	14	14	10	6	1	9	1	1
	V	143	120	93	118	161	105	144	108	87	122	185	177	182
	Y	30	18	25	78	50	19	21	47	18	21	15	7	3
	Zn	120	73	110	167	146	76	91	95	37	67	132	119	147
Zr	175	240	186	200	138	225	173	200	258	168	107	82	55	
Suma	90,99	93,82	92,58	91,83	90,60	94,15	91,16	92,14	94,79	90,49	88,54	89,23	87,39	



jednak  $K_2O$  słabo koreluje się z lantanem oraz lekkimi ziemiami rzadkimi (La–Eu) (fig. 2).  $MgO$ , skorelowany jest dodatnio z  $Al_2O_3$  (fig. 2) i oba te składniki wykazują korelację z lekkimi ziemiami rzadkimi (La–Nd) oraz słabą dodatnią korelację z glinem. Zakres występowania tytanu zmienia się

od 0,2 do 1,23% wag.  $TiO_2$ , a ponadto wykazuje słabą dodatnią korelację z ciężkimi ziemiami rzadkimi (wraz z Zr, Nb i Y). Wśród składników głównych wyróżnia się sód, który wykazuje słabą ujemną korelację z ciężkimi ziemiami rzadkimi.

## ZAWARTOŚĆ PIERWIASTKÓW ZIEM RZADKICH W SKAŁACH ILASTYCH

Lekkie ziemie rzadkie (La, Ce, Pr, Nd) występują wspólnie i są ze sobą silnie skorelowane. Zawartość lantanu zmienia się od 5 do 80 ppm. Najwyższe wartości zaobserwowano w niektórych ilastych osadach neogeńskich w próbkach ze złoża Pysząca (P) i Witaszyce (W) oraz triasowych w złożu Albertów (A). Niższe wartości niż średnie (30 ppm) zanotowano w utworach piaszczystych triasowych (A). W pozostałych próbkach ilość La jest zbliżona do średniej w osadach ilastych (20–43 ppm) (Wedepohl, 1995). W drobnych frakcjach ziarnowych ilość tego pierwiastka maleje w stosunku do próbki surowej do 10 ppm we frakcji  $0,02 \mu m$  (z wyjątkiem A II, gdzie zawartość rośnie proporcjonalnie do zmniejszania się frakcji).

Ilość ceru waha się w granicach od 5 do 400 ppm. Wysokimi zawartościami Ce charakteryzują się konkretne oraz próbki A II, K I 12, K I 6. Oznaczają się one wysoką zawartością frakcji ilastej i  $Al_2O_3$ , jednak zawartości Fe rozkładają się tutaj dość przypadkowo. Dlatego też suma REE nie wykazuje korelacji do całkowitego żelaza. Zgodnie z regułą Oddona-Harkinsa, częstość ceru jest znacznie wyższa niż lantanu, jednak rozmieszczenie Ce odzwierciedla rozmieszczenie La. Większość skał osadowych ma typowe dla iłów zawartości ceru (50–100 ppm). Obserwuje się spadek ilości Ce wraz z drobnieniem frakcji. Wyjątkiem jest próbka B II 18, gdzie w obu wydzielonych frakcjach (poniżej  $2,0 \mu m$  i poniżej  $0,2 \mu m$ ), występuje silna dodatnia anomalia cerowa, świadcząca o wysokiej koncentracji ceru w najdrobniejszych cząstkach osadu.

Prazeodym występuje w ilości od 5 ppm (próbka P6) do 27 ppm (próbka OW6) (tab. 2), podczas gdy średnia dla osadów ilastych wynosi 12–56 ppm. Frakcje drobne wykazują odmienną koncentrację prazeodymu niż pozostałych ziem rzadkich, ponieważ maksymalne ilości tego składnika stwierdzono we frakcji  $2,0 \mu m$ , a najmniejsze we frakcji  $<0,2 \mu m$ . Prazeodym wykazuje idealną dodatnią korelację z Nd (współczynnik korelacji liniowej = 1), podobnie jak wszystkie lekkie ziemie rzadkie (od La–Sm) mają bardzo

silną korelację wobec siebie, natomiast słabszą wobec ciężkich ziem rzadkich (Eu od Lu). Znormalizowane do chondrytów wszystkie ziemie rzadkie wykazują zbliżony rozkład we wszystkich złożach, z wyraźnie zaznaczoną ujemną anomalią europową (fig. 3).

Występowanie pozostałych lantanowców (Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu) wykazuje podobne prawidłowości, a ich koncentracje bezwzględne są zgodne ze średnimi dla osadów ilastych (tab. 3). Wartości bezwzględne ziem rzadkich w neogeńskich osadach ilastych w złożach Pysząca, Witaszyce i Brzostów (P, W, B) są wyższe niż w triasowych utworach ilastych z Albertowa (AI i A II). Natomiast osady frakcji pyłowej (takie, jak w dolnym poziomie złoża Brzostów – B I) oraz piaszczyste (takie, jak w Albertowie – A) wyróżniają się niską zawartością bezwzględną ziem rzadkich, niezależnie od usytuowania i wieku (tab. 3).

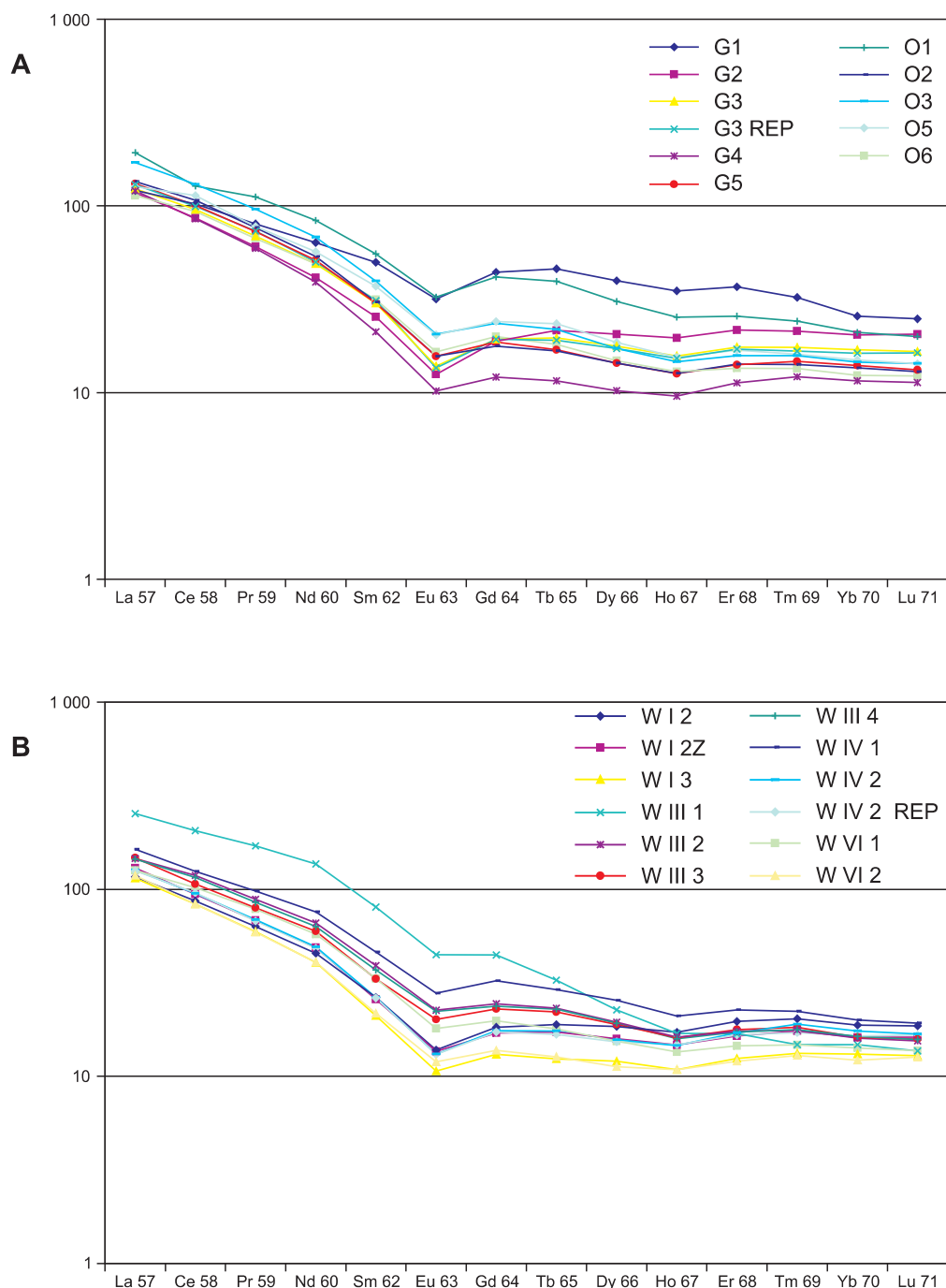
Zawartość itru zmienia się w granicach od 5 do 380 ppm. Wartości niższe niż w utworach neogenu ( $<10$  ppm) zanotowano w piaszczystych osadach triasu (Albertów), największe zaś wartości ( $>300$  ppm) w konkretach węglanowych. Osady z pozostałych złóż zawierają itr w ilościach porównywalnych z wartościami klarkowymi w osadach ilastych. Itr jest silnie skorelowany z ciężkimi pierwiastkami ziem rzadkich, natomiast słabiej z lekkimi (fig. 2). Wykazuje też słabą dodatnią korelację z kobaltem. W drobnych frakcjach ilość itru maleje dwukrotnie w stosunku do próbki surowej.

W iłach neogeńskich koncentracje bezwzględne pierwiastków ziem rzadkich są niższe niż w osadach triasowych (tab. 2, 3). W obrębie iłów neogeńskich obserwuje się zróżnicowanie koncentracji REE w iłach czerwonych w stosunku do zielonych, które odznaczają się mniejszą ilością bezwzględną ziem rzadkich. W drobnych frakcjach ziarnowych ( $\phi < 2,0 \mu m$  i  $\phi < 0,2 \mu m$ ), zarówno iłów zielonych, jak i czerwonych, zawartość ziem rzadkich maleje. Wyjątkiem od tej reguły jest próbka B II, w której stwierdzono anomalię cerową w obu drobnych frakcjach ziarnowych.

## PIERWIASTKI ZIEM RZADKICH W KONKRECJACH WĘGLANOWYCH

Konkrecje kalcytowe i margliste zawierają znaczną domieszkę hematytu i getytu. W konkretach zawartość REE znacznie przewyższa zarówno zawartości w iłach zielonych, jak i czerwonych (fig. 4). Bezwzględne wartości ziem rzadkich są kilkakrotnie wyższe niż w osadach ilastych, przy

czym lekkie ziemie rzadkie (La, Ce, Nd, Sm) są wzbogacone w mniejszym stopniu niż ciężkie (Eu, Tb, Yb, Lu). Koncentracja itru w konkretach również wzrasta (do 380 ppm) zarówno w stosunku do iłów zielonych (średnio 21 ppm), jak i czerwonych (średnia wartość 55 ppm) (tab. 3).



**Fig. 3. Rozmieszczenie pierwiastków ziem rzadkich w złożach Góra i Ostrzeszów (A) oraz Witaszyce (B), wartości normalizowane do chondrytów**

**A.** Próbkę pobrano co 50 cm: ze złoża Góra – od spągu (G1) do stropu (G5); ze złoża Ostrzeszów – od stropu (O1) do spągu (O6). **B.** Próbkę ze złoża Witaszyce, opróbowane profile I–VI: W I – poziom eksploatowany (środkowy), W I 3 – ły zielone poziomu środkowego, W I 2Z – ły czerwone poziomu środkowego, W I 2 – strop poziomu środkowego; W III – poziom dolny, W III 1 – spąg poziomu dolnego, W III 2 – 50 cm do spągu, W III 2 – 100 cm od spągu, W III 4 – strop poziomu dolnego; W IV – profil z poziomu górnego, W IV 1 – ły zielone, W IV 2 – ły czerwone; W VI – kontakt ilowców i piasków, W VI 1 – ły, W VI 2 – piaski drobnoziarniste, REP – analiza powtórzona

Distribution of rare earth elements in the Góra and Ostrzeszów (A) and the Witaszyce (B) deposits, values normalized to chondrite

**A.** Samples were taken every 50 cm: from Góra deposits – from bottom (G1) to top (G5); from Ostrzeszów deposits – from bottom (O1) to top (O6). **B.** Samples from Witaszyce deposit, in profiles signed as I–VI: W I – middle level (exploited), W I 3 – green clays of middle level, W I 2Z – red clays of the middle level, W I 2 – the top of the middle level; W III – lower level, W III 1 – the bottom of the lower level, W III 2 – 50 cm from the bottom, W III 2 – 100 cm from the bottom, W III 4 – the top of the lower level; W IV – profile from the upper level, W IV 1 – green clays, W IV 2 – red clays of upper level; W VI – place of contact of clays and sands; W VI 1 – clays, W VI 2 – fine sands

## Średnie arytmetyczne oraz geometryczne wartości bezwzględnych pierwiastków

The arithmetic and geometric mean of the absolute values

Pierwiastek	Albertów				A I				A II				B I			
	zakres		geom.	arytm.	zakres		geom.	arytm.	zakres		geom.	arytm.	zakres		geom.	arytm.
	min.	max.			min.	max.			min.	max.			min.	max.		
Suma [% wt.]	96,34	100,60	99,21	99,22	98,39	100,30	99,52	99,52	96,36	100,02	99,40	99,40	98,55	100,02	99,44	99,44
Y	16,00	35,00	22,64	23,27	29,58	58,00	37,66	38,25	9,15	86,00	38,72	45,33	9,00	23,00	16,12	17,05
La	11,95	34,15	31,32	22,86	39,74	57,95	45,34	45,72	13,44	115,52	55,17	66,30	16,98	24,33	20,32	20,65
Ce	23,20	65,51	43,51	45,53	83,98	104,05	92,91	93,17	31,71	239,07	11,43	133,85	36,63	52,32	43,78	44,48
Pr	3,20	8,03	4,53	4,75	9,38	12,06	10,26	10,30	3,08	28,18	12,75	15,39	4,44	5,70	5,03	5,07
Nd	13,00	30,02	16,94	17,66	34,53	46,08	38,28	38,51	11,22	108,96	48,60	59,27	17,02	20,98	18,90	19,00
Sm	2,56	5,75	3,33	3,46	7,08	9,48	7,89	7,93	2,33	22,59	10,20	12,46	3,81	4,16	3,98	3,98
Eu	0,54	1,28	0,72	0,75	1,45	2,07	1,68	1,70	0,48	4,69	2,16	2,65	0,70	0,83	0,77	0,77
Gd [ppm]	2,64	5,19	3,31	3,39	6,51	9,47	7,35	7,41	1,91	12,29	9,17	11,43	3,06	3,56	3,30	3,31
Tb	0,55	0,88	0,65	0,66	1,14	1,59	1,26	1,27	0,33	2,70	1,40	1,69	0,54	0,66	0,59	0,60
Dy	3,52	5,26	4,20	4,24	6,02	8,77	6,90	6,95	1,81	13,61	6,87	8,08	2,99	3,81	3,37	3,40
Ho	0,75	1,12	0,90	0,91	1,13	1,75	1,35	1,39	0,35	2,45	1,21	1,40	0,56	0,76	0,65	0,66
Er	2,59	3,67	3,01	3,04	3,40	5,24	4,08	4,12	1,06	6,66	3,48	3,96	1,67	2,34	1,98	2,00
Tm	0,40	0,61	0,49	0,50	0,49	0,78	0,60	0,61	0,16	0,88	0,49	0,55	0,27	0,36	0,31	0,31
Yb	2,66	4,01	3,19	3,23	3,07	0,46	3,65	3,68	0,98	4,93	3,01	3,35	1,68	2,33	1,98	2,01
Lu	0,40	0,60	0,48	0,49	0,44	0,64	0,52	0,53	0,14	0,68	0,43	0,47	0,26	0,35	0,30	0,30

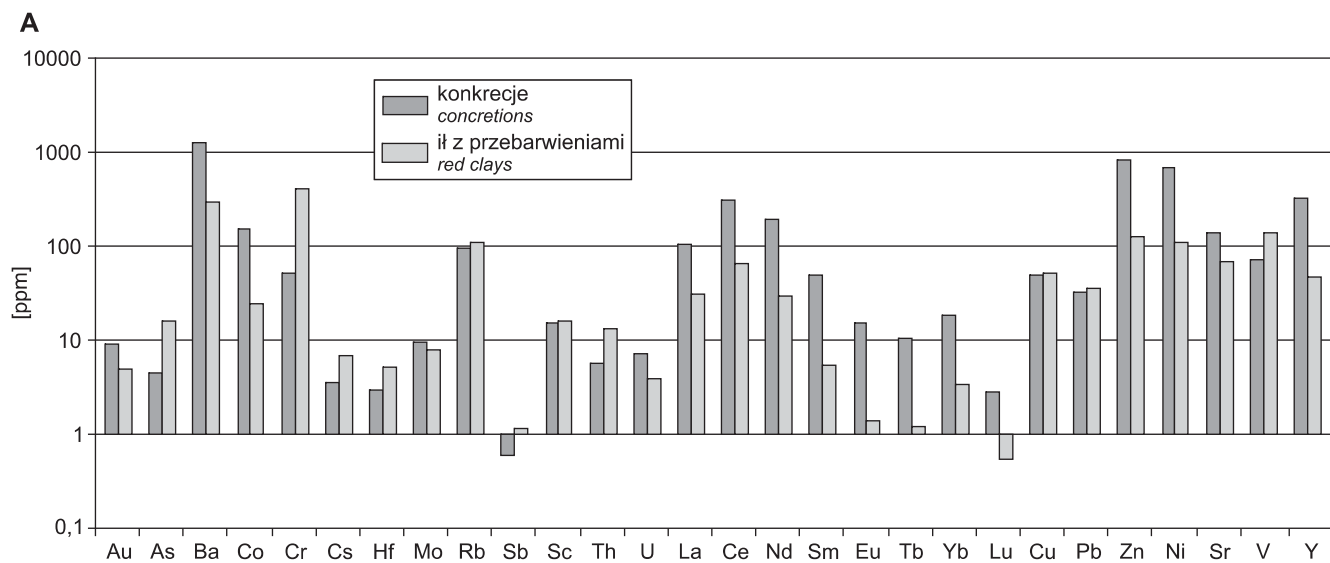


Fig. 4. Rozmieszczenie składników głównych w ilach czerwonych

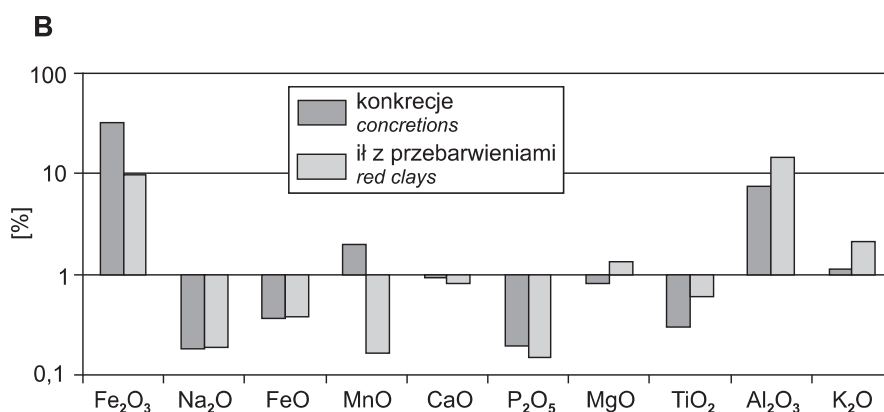
Distribution of trace elements in red clays

Tabela 3

ziem rzadkich (dane pochodzą z tabeli 4, w: Duczmal-Czernikiewicz, 2010a)

of REE (data from Table 4, in: Duczmal-Czernikiewicz, 2010a)

B II				G				K I				P				W			
zakres		geom.	arytm.	zakres		geom.	arytm.	zakres		geom.	arytm.	zakres		geom.	arytm.	zakres		geom.	arytm.
min.	max.			min.	max.			min.	max.										
97,14	100,20	99,39	99,39	97,72	101,00	99,71	99,71	98,48	100,80	99,32	99,32	99,16	100,80	99,94	99,44	98,75	101,07	99,57	99,57
4,01	59,00	25,54	28,54	14,13	59,00	29,04	31,48	5,83	55,00	28,80	32,28	26,00	124,00	46,52	55,92	15,65	32,34	21,29	21,67
9,93	43,46	27,86	29,70	27,59	30,90	28,79	28,81	17,43	57,76	33,56	35,39	35,91	36,45	36,18	36,18	26,89	59,53	33,00	33,88
18,38	90,47	60,37	64,48	51,40	61,71	56,56	56,72	30,75	183,08	72,67	84,19	75,97	87,73	81,63	81,85	50,35	124,36	64,48	66,73
1,72	10,30	5,85	6,44	5,27	7,13	6,05	6,09	2,93	16,79	7,46	8,44	8,70	9,23	8,96	8,97	5,26	15,22	7,10	7,45
5,65	39,74	20,98	23,41	17,68	28,83	21,76	22,09	9,66	67,58	27,59	32,26	33,88	36,11	34,98	35,00	18,38	61,79	26,41	28,12
0,85	8,10	3,79	4,35	3,11	7,34	4,42	4,61	1,47	14,57	5,10	6,43	7,30	8,55	7,90	7,93	3,10	11,82	4,84	5,22
0,17	1,86	0,79	0,91	0,57	1,78	0,86	0,94	0,29	3,31	1,10	1,42	1,71	2,03	1,87	1,87	0,60	2,51	1,02	1,11
0,56	7,32	3,18	3,74	2,38	8,70	4,03	4,45	0,92	11,68	7,03	5,17	6,57	7,61	7,07	7,09	2,57	8,76	4,15	4,43
0,11	1,28	0,58	0,67	0,42	1,67	0,75	0,85	0,17	1,89	0,68	0,86	1,05	1,32	1,18	1,19	0,45	1,19	0,72	0,75
0,72	6,81	3,43	3,95	2,49	9,63	4,48	4,98	1,12	9,57	3,82	4,57	5,62	6,76	6,17	6,19	2,74	6,18	4,18	4,29
0,15	1,31	0,69	0,79	0,53	1,95	0,93	1,03	0,24	1,62	0,74	0,85	1,08	1,25	1,16	1,17	0,60	1,17	0,83	0,85
0,54	3,81	2,18	2,43	1,79	5,85	2,95	3,22	0,82	4,56	2,27	2,52	3,05	3,46	3,25	3,26	1,91	3,59	2,62	2,66
0,09	0,54	0,35	0,38	0,29	0,78	0,45	0,47	0,14	0,68	0,35	0,38	0,46	0,51	0,48	0,48	0,31	0,54	0,41	0,41
0,60	3,36	2,22	2,43	1,88	4,17	2,77	2,88	0,96	4,01	2,22	2,39	2,85	3,27	3,05	3,06	1,98	3,24	2,56	2,59
0,09	0,50	0,33	0,36	0,28	0,60	0,40	0,42	0,14	0,57	0,32	0,34	0,42	0,46	0,44	0,44	0,31	0,47	0,37	0,38



i konkrecjach węglanowych (na podstawie danych z tabeli 1)

and carbonate concretions (data from Table 1)

## DYSKUSJA

Zawartość pierwiastków ziem rzadkich w łałach poznańskich jest zgodna z typowymi ich zawartościami w osadach ilastych (Taylor, McLennan, 1985; Wedepohl, 1995; Cox i in., 1995). Ich względne zawartości oraz normalizowane w stosunku do chondrytów wykresy zawartości poszczególnych składników wykazują bardzo duże podobieństwo do siebie, co wynika z doskonałej dodatniej korelacji i geochemicznego pokrewieństwa. Poza silną korelacją w obrębie grupy, są też (zwłaszcza HREE) silnie skorelowane dodatnio z itrem, słabiej, ale również wyraźnie, ze Sc, Ni i Th. Tak silna korelacja świadczy o tym, że źródłem ziem rzadkich mogą być akcesoryczne minerały ciężkie (Nesbitt i in., 1996; Harlavan, Yigal, 2001).

Znacznie wyższe koncentracje pierwiastków ziem rzadkich w łałach triasowych niż w osadach neogeńskich (tab. 2, 3) są wynikiem odmiennego obszaru alimentacji i rodzaju skał macierzystych, które stanowiły materiał wyjściowy do powstania łał. Charakterystyka geochemiczna i rozmieszczenie REE zależą więc głównie od materiału macierzystego, a w mniejszym stopniu od procesów wietrzenia. Iły neogeńskie mają charakterystykę typową dla osadów pochodzących z wietrzenia skał granitoidowych.

W utworach piaszczystych suma REE jest mniejsza niż w ilastych, jakkolwiek zawartość itru, tytanu i ciężkich ziem rzadkich jest wyższa. Można więc wnioskować, że ciężkie ziemie rzadkie wraz z minerałami Ti oraz Zr i Hf są składnikami minerałów detrytycznych, stanowiących frakcję ciężką, np. monacytu, tytanitu.

W najdrobniejszych frakcjach ilastych bezwzględna wartość REE jest najmniejsza. Koncentracje w osadach nierozdzielonych na frakcje są zawsze wyższe niż w drobnych frakcjach ziarnowych, pozbawionych tlenków Fe. Świadczy to o zdolności do względnej koncentracji REE w tlenkach i wodorotlenkach żelaza, w warunkach utleniających, podobnie jak ma to miejsce w łałach czerwonych w przypadku niektórych metali ciężkich (Duczmal-Czernikiewicz, 2010a).

Zaobserwowano, że konkrecje węglanowe są wzbogacone w HREE (Eu-Lu), natomiast łały z przebarwieniami w LREE (La-Sm). Frakcjonowanie REE w procesach wietrzenia jest znane z profili wietrzeniowych skał felzytowych (Cullers, 1988; Condie i in., 1995; van der Veijden, van der Veijden, 1995) oraz maficznych (Duzgoren-Aydin, Aydin, 2009). Wyniki przeprowadzonych badań łałów czerwonych potwierdzają frakcjonowanie ziem rzadkich w procesach wietrzenia chemicznego, zarówno ciężkich ziem rzadkich (HREE), których wzbogacenie występuje w węglanach, jak i lekkich ziem rzadkich (LREE), których zawartość jest wyższa w łałach czerwonych niż w łałach zielonych. Wietrzenie chemiczne powoduje zatem frakcjonowanie ziem rzadkich i wzbogacenie warstw powierzchniowych badanych skał w lekkie ziemie rzadkie (Harlavan, Yigal, 2001).

Średnie zawartości itru oraz ziem rzadkich (zarówno lekkich, jak i ciężkich), w stosunku do gleb współczesnych oraz osadów równi zalewowych rzek (Salminen, 2005; De Vos, Tarvainen, 2006) są w badanych utworach nieznacznie wyższe.

Wszystkie REE mają tendencję do gromadzenia się w drobnych frakcjach osadu (Cox i in., 1995; Harlavan, Yigal, 2001). W zbadanych próbkach zawartość REE maleje z frakcją (fig. 4), ponieważ zbadane frakcje najdrobniejsze nie zawierają tlenków i wodorotlenków Fe. Ziemie rzadkie w osadach ilastych neogeńskich są głównie związane z tlenkami Fe, a więc z osadami czerwonymi. Są to miejsca zmiany warunków redukcyjnych, w których następuje uruchomienie i migracja ziem rzadkich (Salminen, 2005; Duzgoren-Aydin, Aydin, 2009). Itr natomiast jest związany zwykle z minerałami ciężkimi (np. cyrkonem) (np. Nesbitt, Young 1996; Nesbitt i in., 1996), występuje więc częściej w grubszych niż ilasta frakcjach osadu. Można przypuszczać, że inne ciężkie ziemie rzadkie również są związane z minerałami ciężkimi (Nesbitt, 1979; Norman, De Deckker, 1990), które akcesorycznie występują w osadach, np.: monacytem lub tytanitem. Wskazuje na to również dobra dodatnia korelacja REE z tytanem.

## PODSUMOWANIE

Przeprowadzone badania pozwoliły ustalić, że w analizowanych osadach zawartość pierwiastków ziem rzadkich mieści się w zakresie wartości typowych dla osadów ilastych. Wyznaczają one tło geochemiczne osadów neogeńskich na Niżu Polskim i nie wpływają na jakość surowców ilastych. W stosunku do współczesnych osadów rzecznych i współczesnych gleb, w utworach neogeńskich wartości bezwzględne sumy REE są subtelnie wyższe. Rozkład REE na diagramach normalizowanych do chondrytów, wskazuje na skały kwaśne (granitowe), jako macierzyste dla osadów ilastych neogeńskich.

Jednym z podstawowych czynników kontrolujących bezwzględną koncentrację REE w osadzie jest jego uziarnienie. W osadach piaszczystych, zarówno neogeńskich, jak i triasowych, suma REE jest mniejsza niż w osadach ilastych. Wyjątek od tej reguły stanowi itr oraz skorelowane z nim ciężkie ziemie rzadkie. Najdrobniejsze frakcje osadów, zawierające tlenków i wodorotlenków Fe, są zubożone w REE, co wskazuje na gromadzenie się pierwiastków tej grupy metali wraz z tlenkami i wodorotlenkami żelaza.

Istotną rolę w rozmieszczeniu i dystrybucji REE odgrywa potencjał redukcyjno-oksydacyjny, który wyznaczany jest zmianą warunków fizykochemicznych środowiska (pH i Eh). Zmiany potencjału Eh powodują zmiany koncentracji REE w odmianach barwnych iłów: iły czerwone odznaczają się wyższą koncentracją niż zielone, w wyniku zmiany war-

tościowości związków żelaza, a wraz z nim zmiany wartościowości REE z wyższego na niższy stopień utlenienia. Ponadto wraz z rozwojem konkrecji węglanowych i wzrostem alkaliczności środowiska wzrasta koncentracja pierwiastków ziem rzadkich w utworach węglanowych, w stosunku do otaczających iłów.

## LITERATURA

- CIUK E., 1970 — Schematy litostratygraficzne trzeciorzędu Nizżu Polskiego. *Kwart. Geol.*, **14**, 1: 754–771.
- CONDIE K.C., DENGATE J., CULLERS R.L., 1995 — Behavior of rare earth elements in a paleoweathering profile on granodiorite in the Front Range, Colorado, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**: 279–294.
- COXR., LOWE D.R., CULLERS R.L., 1995 — The influence of sediment recycling and basement composition on evolution of mudrock chemistry in the southwestern United States. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**: 2919–2940.
- CULLERS R., 1988 — Mineralogical and chemical changes of soil and stream sediment formed by intense weathering of the Danburg granite, Georgia, USA. *Lithos*, **21**: 301–314.
- DE VOS W., TARVAINEN T. (red.), 2006 — Geochemical atlas of Europe, Part 2: interpretation of Geochemical Maps, additional Tables, Figures, Maps and Related publications. Geological Survey of Finland, Otamedya Oy, Espoo.
- DUCZMAL-CZERNIKIEWICZ A., 2010a — Geochemistry and mineralogy of Poznań Formation (Polish Lowland), Wyd. Nauk. UAM, Poznań.
- DUCZMAL-CZERNIKIEWICZ A., 2010b — Metale ciężkie w kopalinach ilastych wybranych złóż Wielkopolski. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **439**, 2: 297–301.
- DUCZMAL-CZERNIKIEWICZ A., 2011 — Struktury iłów poznańskich w obserwacjach mikroskopowych jako wskaźniki poligeny osadów. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **444**: 47–54.
- DUDZIŃSKI J., 2005 — Zróżnicowanie trzeciorzędowych utworów ilastych wybranych złóż południowej Wielkopolski (Krotoszyn Brzostów) [pr. magister.]. Arch. UAM, Poznań.
- DUZGOREN-AYDIN N.S., AYDIN A., 2009 — Distribution of rare earth elements and oxyhydroxide phases within a weathered felsic igneous profile in Hong Kong. *J. Asian Earth Sc.*, **34**: 1–9.
- DYJOR S., 1970 — Seria poznańska w Polsce Zachodniej. *Kwart. Geol.*, **14**, 1: 819–835.
- HARLAVAN Y., YIGAL E., 2001 — The release of Pb and REE from granitoids by the dissolution of accessory phases. *Geoch. Cosm. Acta*, **66**: 837–848.
- KACZYŃSKI R., GRABOWSKA-OLSZEWSKA B., 1997 — Soil mechanics of the potentially expansive clays in Poland. *App. Clay Sc.*, **11**: 337–355.
- KAPTUROWSKA P., 2008 — Budowa i geneza smektytów z osadów lądowych (S Polska) i morskich (W Ocean Indyjski) [pr. magister.]. Arch. UAM, Poznań.
- NESBITT H.W., 1979 — Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of granodiorite. *Nature*, **279**: 206–210.
- NESBITT H.W., YOUNG, G.M., 1996 — Petrogenesis of sediments in the absence of chemical weathering: effects on abrasion and sorting on bulk composition and mineralogy. *Sedimentology*, **43**: 341–358.
- NESBITT H.W., YOUNG G.M., McLENNAN, S.M., KEAYS R.R., 1996 — Effects on chemical weathering and sorting on the petrogenesis on siliciclastic sediments, with implications for provenance studies. *J. Geology*, **104**: 525–542.
- NORMAN M.D., De DECKKER P., 1990 — Trace metals in lacustrine and marine sediments: A case study from the Gulf of Carpentaria, northern Australia. *Chem. Geol.*, **82**: 299–318.
- PIWOCKI M., BADURA J., PRZYBYLSKI B., 2004 — Neogen. *W: Budowa geologiczna Polski. Stratygrafia. T. 1, cz. 3a. Kenozoik. Paleogen, neogen* (red. T. Peryt, M. Piwocki): 71–118. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- SALMINEN R. (red.), 2005 — Geochemical atlas of Europe, Part 1: Background information, Methodology and Maps. Geological Survey of Finland, Otamedya Oy, Espoo.
- SAWKA W.N., CHAPPEL B.W., 1988 — Fractionation of uranium, thorium and rare earth elements in a vertically zoned granodiorite; implications for heat production distribution in the Sierra Nevada Batholith, California USA, *Geoch. Cosmoch. Acta*, **52**: 1131–1143.
- SINGH P., RAJAMANI V., 2001 — REE geochemistry of recent clastic sediments from the Kaveri floodplains, southern India. *Implication to source area weathering and sedimentary processes*, **65**, 18: 3093–3018.
- SROKA M., 2003 — Zróżnicowanie trzeciorzędowych utworów ilastych wybranych złóż południowej Wielkopolski (Witaszyce, Pyszca, Chocicza) [pr. magister.]. Arch. UAM, Poznań.
- SZYSZŁO D., 1967 — Własności fizyko-mechaniczne frakcji ilastej iłów poznańskich (plioceńskich) na tle ich litologii. *Biul. Geol.*, **9**: 51–127.
- TAYLOR S.R., McLENNAN S.H., 1995 — The geochemical evolution of the continental crust. *Rev. Geophysics*, **33**: 241–265.
- VAN DER VEIJDEN C.H., VAN DER VEIJDEN R.D., 1995 — Mobility of major, minor and some redox sensitive trace elements and rare earth elements during weathering of four granitoids in central Portugal. *Chem. Geol.*, **125**: 149–167.
- WEDEPOHL K.H., 1995 — The composition of the continental crust. *Geoch. Cosmoch. Acta*, **59**, 7: 1217–1232.
- WICHROWSKI Z., 1981 — Studium mineralogiczno-geochemiczne iłów serii poznańskiej. *Arch. Miner.*, **37**, 2: 93–196.
- WIEWIÓRA A., WYRWICKI R., 1974 — Minerale ilaste poziomu iłów płomienistych. *Kwart. Geol.*, **20**, 3: 615–635.
- WYRWICKI R., 1974 — Osady ilaste serii poznańskiej jako surowce ceramiczne. *Biul. Inst. Geol.*, **280**: 107–205.
- WYRWICKI R., MALISZEWSKA A., 1977 — Utwory węglanowe w osadach ilastych serii poznańskiej (neogen). *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **298**: 269–314.

## SUMMARY

The researches have established that in the studied sediment the contents of rare earth elements occurs generally in the ranges of typical values for clays and shale. They state the geochemical background of Neogene sediments in the Polish Lowland and do not affect the quality of the raw clay. In relation to the modern river sediments and contemporary soils, the absolute values of the individual rare earth are subtly higher (De Vos, Tarvainen, 2006; Salminen, 2005). REE distribution diagrams (normalized to chondrites) indicates the acidic rocks (granite) as the parent for the Neogene claystones and siltstones (Figs. 2A, B).

One of the main factors controlling the absolute values of REE is grain size. In both silty sediments: the Neogene and Triassic sandy sediments, the sum of REE is less than in clayey sediments (Tab. 3). The exception to this rule is the yttrium and heavy rare earths correlated to it (Fig. 3).

An important role in the distribution of REE plays a reduction-oxidation potential (pH and Eh). Their changes cause changes in concentration of REE in variegated rocks: red

claystones are characterized by a higher concentration than green, due to changes in the valence of iron, and with it changes in the rare earths valence from a higher to a lower degree of oxidation. Moreover the growth of carbonate nodules increases alkalinity of the environment, resulting increase the concentration of rare earth elements in concretions, in relation to the their surrounding (Figs. 4A, B).

Carbonate concretions are enriched in HREE (Eu–Lu), whereas red clays – in LREE (La–Sm). Fractionation of REE during the weathering is known in the felsitic rocks (Cullers, 1988; Condie et al., 1995; van der Weijden, van der Weijden, 1995) as well as in the mafic rocks (Duzgoren-Aydin, Aydin, 2009). Results of this study confirm the fractionation during the chemical weathering of red clays. Content of light rare earths (LREE) is higher in red varieties in relation to the green ones, whereas carbonates are the richest in heavy rare earths (HREE). Chemical weathering causes the fractionation of rare earth (Harlavan, Yigal, 2001) and enrich the surface layers of the studied rocks in the light rare earths.