

WSTĘPNA CHARAKTERYSTYKA PIERWIASTKÓW ZIEM RZADKICH I INNYCH PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH W OSADACH DROBNOZIARNISTYCH Z POGRANICZA TRIASU I JURY W DAWNEJ BRUŹDZIE ŚRÓDPOLSKIEJ

PRELIMINARY CHARACTERISTICS OF RARE EARTH ELEMENTS AND OTHER TRACE ELEMENTS IN FINE-GRAINED DEPOSITS FROM THE TRIASSIC-JURASSIC TRANSITION IN THE FORMER MID-POLISH TROUGH

PAWEŁ BRAŃSKI¹

Abstrakt. Skąły drobnoklastyczne z pogranicza triasu i jury (retyk–hetang), nagromadzone w dawnej bruździe śródpolskiej były przedmiotem badań geochemicznych w Państwowym Instytucie Geologicznym – Państwowym Instytucie Badawczym w Warszawie. 94 próbki iłowców i mułowców, pochodzące z sześciu archiwalnych rdzeni wiertniczych, przeanalizowano metodami ICP-MS i XRF, na zawartość pierwiastków ziem rzadkich (REE) i innych pierwiastków śladowych. Wyniki wskazują, że źródłem większości badanych mułowców i iłowców były skały osadowe górnej skorupy kontynentalnej starych obszarów kratonicznych, których protolit miał charakter umiarkowanie felzytowy. Procesy wietrzenia i recyklingu zmodyfikowały, do pewnego stopnia, pierwotny skład chemiczny. Jednak w retyku i wczesnym hetangu, w południowo-wschodnim segmencie bruźdy, niektóre dane geochemiczne sugerują większą dostawę z wulkanicznego protolitu o charakterze maficznym. Ponadto, w kilku próbkach zaobserwowano wyraźne wzbogacenie w pierwiastki ziem rzadkich, w wyniku domieszki minerałów akcesorycznych, będących głównymi nośnikami REE. Tym niemniej, na podstawie obecnie otrzymanych wyników, koncentracje REE (i innych pierwiastków śladowych) w bruździe śródpolskiej są niskie i mają one naukowe znaczenie wskaźnikowe, natomiast nie mają znaczenia surowcowego.

Słowa kluczowe: pierwiastki śladowe i REE, proveniencja, wietrzenie i recykling, drobnodziarniste skały silikoklastyczne, pogranicze trias–jura, bruźda śródpolska.

Abstract. Fine-grained siliciclastic rocks from the Triassic-Jurassic transition (Rhaetian–Hettangian) in the former Mid-Polish Trough were the subject of the geochemical study at the Polish Geological Institute – National Research Institute in Warsaw. Ninety-four samples of claystones and mudstones from six archived drill cores were analysed by ICP-MS and XRF for rare earth elements (REE) and other trace elements. The results indicate that the sources of most of the claystones and mudstones were sedimentary rocks of the upper continental crust of old cratonic areas, where the protolith had a moderately felsic character. Weathering and recycling processes modified the original chemical composition to some extent. However, during Rhaetian and early Hettangian, some geochemical data in the south-eastern segment of the MPT suggest significant input from a mafic volcanic protolith. Moreover, a clear enrichment in rare-earth elements was observed in few samples, caused by admixtures of accessory minerals (being a main carrier of REE). Nevertheless, based on currently obtained data, the Rhaetian–Hettangian concentrations of REE (and other trace elements) in the MPT are low and they are of scientific indicative significance, not of raw material importance.

Key words: trace elements and REE, provenance, weathering and recycling, fine-grained siliciclastic rocks, Triassic–Jurassic transition, Mid-Polish Trough.

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; e-mail: pawel.branski@pgi.gov.pl.

WSTĘP

Pierwiastki ziem rzadkich (REE) są często określane jako pierwiastki strategiczne, a wzrost zapotrzebowania na nie we współczesnej gospodarce jest bardzo duży i nadal rośnie. Poza tym REE oraz niektóre pierwiastki śladowe występujące w skałach silikoklastycznych, mogą mieć istotne znaczenie dla określenia proveniencji osadów. Skład chemiczny dzisiejszych skał osadowych zazwyczaj odzwierciedla skład osadów pierwotnych oraz tektoniczne warunki ich powstawania, a często przybliża także charakter protolitu, czyli pierwotnych, źródłowych skał magmowych i metamorficznych (Taylor, McLennan, 1985; Bhatia, Crook, 1986; Cullers i in., 1988; McLennan, 1989; McLennan i in., 1993, Cullers, 2000). Jednak skład pierwotny mógł zostać w znacznym stopniu zmodyfikowany, zwłaszcza w wyniku oddziaływania procesów wietrzenia chemicznego, recyklingu i sortowania hydraulicznego, przez warunki panujące w środowisku depozycji, a czasem także przez procesy diage-

netyczne i zjawiska hydrotermalne (Nesbitt, 1979; Cullers, 1988; Condie i in., 1995; Cox i in., 1995; Fedo i in., 1997; Nesbitt, Markovics, 1997; Bauluz i in., 2000).

W trakcie początkowych prac w latach 2014–2015 zbadano pierwiastki ziem rzadkich w zaledwie 19 próbkach mułowców i iłowców pochodzących z dawnego epikontynentalnego basenu polskiego i reprezentujących różne jednostki stratygraficzne triasu górnego i jury dolnej (Mikulski i in., 2014; Brański, Mikulski, 2016). Obecnie prezentowana praca zawiera najważniejsze dane na temat pierwiastków ziem rzadkich (REE) i licznych pierwiastków śladowych, które uzyskano z badań wykonanych w latach 2015–2018. Analizowane próbki mułowców i iłowców pochodzą z rdzeni wybranych otworów archiwalnych, przewiercających skały silikoklastyczne szeroko rozumianego pogranicza triasu i jury, które powstawały w bruzdzie śródpolskiej (MPT) epikontynentalnego basenu polskiego (fig. 1). Celem wspomnianych prac jest nie tylko charakterystyka pierwiastków ziem rzadkich w drobnoklastycznych

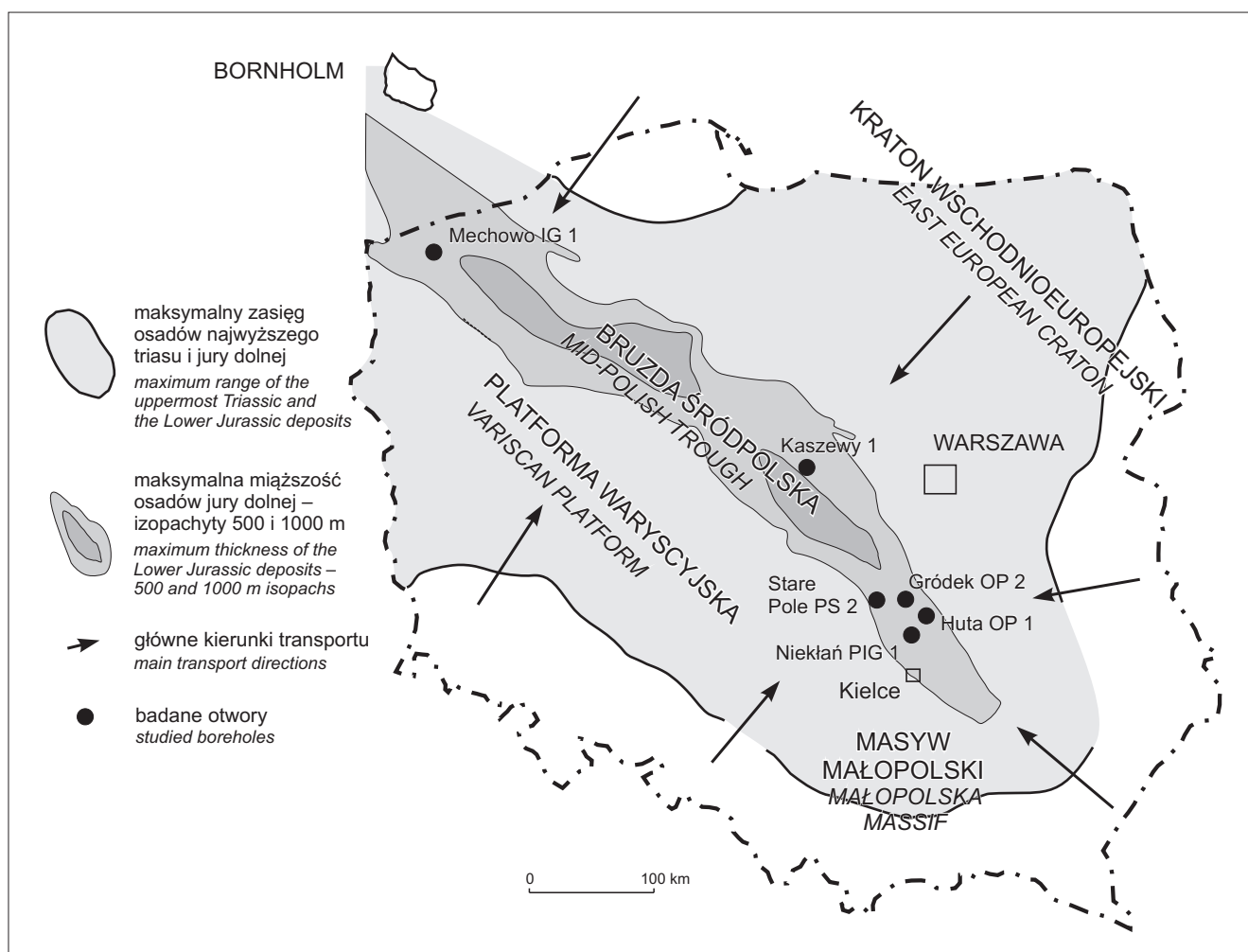


Fig. 1. Ogólna paleogeografia basenu polskiego i lokalizacja zbadanych profili wiertniczych (na podstawie Pieńkowskiego, 2004; Brańskiego, 2014, zmodyfikowane)

General palaeogeography of the Polish Basin and location of the boreholes (modified from Pieńkowski, 2004; Brański, 2014)

skalach osadowych, powstałych w najwyższym triasie (retyku) i w najwcześniejszej jurze (hetangu), ale także próba określenia ich genezy, a zwłaszcza wpływu na skład REE i innych pierwiastków litologii obszarów źródłowych oraz procesów wietrzenia i recyklingu. Wpływ wietrzenia na dystrybucję REE w osadach nie jest do końca wyjaśniony i od lat budzi kontrowersje (m.in. Wronkiewicz, Condie, 1987; Cullers, 1988; Middelburg i in., 1988; Nesbitt, Markovics, 1997; Nyakairu, Koeberl, 2001; Tyler, 2004; Roddaz i in., 2006). Należy podkreślić, że chociaż wspomniane badania naukowe mają charakter głównie podstawowy, a nie złożowy, to ich wyniki stanowią praktycznie jedyne źródło danych o dystrybucji REE i innych pierwiastków śladowych w skałach osadowych mezozoiku na Niżu Polskim. Wyniki tych analiz są publikowane po raz pierwszy, a badania są kontynuowane.

Warto też nadmienić, że w latach 2009–2017 prowadzono liczne badania mineralogiczne i geochemiczne zapisu zmian paleoklimatycznych i paleośrodowiskowych na pograniczu triasu i jury oraz we wczesnej jurze. Wyniki tych badań opublikowano (m.in. Brański, 2009a, b, 2010, 2012, 2014; Hesselbo, Pieńkowski, 2011; Pieńkowski i in., 2012, 2014) lub są w trakcie opracowywania i mogą być pomocne przy interpretacji wyników badań REE i wybranych pierwiastków śladowych. We wcześniejszych pracach znajdują się również szczegółowe profile litologiczno-sedymentologiczne badanych tu otworów (Pieńkowski, 2004; Brański, 2011), także z krzywymi zmienności najważniejszych parametrów mineralogicznych (Brański, 2011, 2014; Pieńkowski i in., 2014)

METODY I ZAKRES BADAŃ

Przeanalizowano zawartość wszystkich pierwiastków ziem rzadkich, a ponadto 30 pierwiastków śladowych (Ag, As, Ba, Be, Bi, Br, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Hf, Li, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, Sb, Se, Sn, Sr, Th, Tl, U, V, Y, Zn, Zr) w 94 próbkach skał drobnoklastycznych, reprezentujących wyłącznie odcinki szeroko rozumianego pogranicza triasu i jury. W sumie dokonano ok. pięciu tysięcy oznaczeń. próbki pobrano z rdzeni 6 wierceń archiwalnych, zlokalizowanych w obrębie dawnej bruzdy śródpolskiej (fig. 1). W otworach występujących w segmencie świętokrzyskim MPT badania objęły utwory: od najwyższego noryku po hetang środkowy w profilu Niekłań PIG 1 (28 próbek z odcinka od 15,5 do 194,5 m), hetangu dolnego i częściowo środkowego w profilu Huta OP 1 (10 próbek z odcinka od 18,5 do 189,5 m) oraz głównie hetangu górnego w profilach Gródek OP 2 (15 próbek z odcinka od 140,5 do 217,5 m) i Stare Pole PS 2 (8 próbek z odcinka od 11,1 do 69,3 m). Ponadto zbadano utwory od najniższego retyku po hetang górny w profilu Kaszewy 1, pochodzącym z segmentu kujawskiego (25 próbek z odcinka od 1651,7 do 1973,2 m) oraz retyku górnego po hetang środkowy w profilu Mechowo IG 1, zlokalizowanym w segmencie pomorskim MPT (8 próbek z odcinka od 1088,0 do 1152,0 m). Mimo niemałej liczby analiz, niniejszą charakte-

rystykę określono jako wstępną, ponieważ opiera się ona tylko na sześciu profilach, z czego cztery reprezentują segment świętokrzyski MPT. Przy tej okazji powtórzono badania próbek Nk/178,4 (najzasobniejszej w REE) oraz Nk/162,3 (wykazującej największy deficyt tych pierwiastków) (Brański, Mikulski, 2016).

Wszystkie omawiane próbki przeanalizowano w Centralnym Laboratorium Chemicznym PIG-PIB na zawartość pełnego spektrum lantanowców oraz Sc, Y i Th, metodą spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP-MS). Natomiast analizy zawartości licznych pierwiastków śladowych prowadzono głównie metodą fluorescencyjnej spektroskopii rentgenowskiej XRF, ale w przypadku niektórych pierwiastków (Li, Be, V, Se, Rb, Sr, Ag, Sb, Cs, Tl, U) stosowano także metodę ICP-MS. Wyszuszone i sproszkowane próbki potraktowano kwasem azotowym w celu rozłożenia substancji organicznej, a następnie rozpuszczono w mieszaninie kwasu fluorowodorowego i chlorowego. Roztworzenie powtórzono 3-krotnie. Następnie po wysuszeniu, residuum rozpuszczono w rozcieńczonym kwasie azotowym, a roztwór przekazano do analizy metodą spektrometrii mas z jonizacją w plazmie indukcyjnie sprzężonej (ICP-MS). Analizy metodą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją długości fali (WDXRF) wykonano przy pomocy spektrometru Phillips PW 2400 zgodnie z akredytacyjną procedurą badań.

KRÓTKA CHARAKTERYSTYKA GEOLOGICZNA BADANYCH FORMACJI

U schyłku triasu i na początku jury, w rozległym epikontynentalnym basenie polskim, zachodziła sedymentacja silikoklastycznych osadów lądowych, a potem marginalno-morskich i sporadycznie pełnomorskich (Pieńkowski, 2004; Pieńkowski, Schudack, 2008). Największą miąższość mają utwory w dawnej osiowej strefie basenu, zwanej bruzdą śródpolską (MPT), która była poddana najsilniejszej subsydencji. Przez większość retyku dominował spokój tektoniczny, ale na pograniczu triasu i jury miała miejsce rejuwenacja MPT. W samym schyłku retyku i na początku hetangu wzrosła subsydencja termiczna, która przedtem zmniejszała się stopniowo od wczesnego triasu (Dadlez i in., 1995). Ponadto, na subsydencję termiczną nałożył się (zwłaszcza w segmencie świętokrzyskim bruzdy) silny puls subsydencji lokalnej o charakterze transtensyjno-ekstensyjnym (Hakenberg, Świdrowska, 1997; Brański, 2011). Młodsze piętra jury dolnej powstawały w warunkach słabszej subsydencji i sedymentacja była już przeważnie kontrolowana przez zmiany poziomu morza (Pieńkowski, 2004; Pieńkowski, Schudack, 2008).

Stratygrafia pogranicza triasu i jury w dawnym, epikontynentalnym basenie polskim jest przedstawiona w tabeli 1. Ponieważ badane formacje mają stosunkowo ubogą dokumentację biostratygraficzną, podział stratygraficzny bazował na korelacji stratygraficzno-sekwencyjnej i chemostratygraficznej (Pieńkowski, 2004; Pieńkowski i in., 2012). Utwory

Tabela 1

**Stratygrafia pogranicza triasu i jury
w epikontynentalnym basenie polskim
(na podstawie Pieńkowskiego, 2004; Pieńkowskiego i in., 2012)**

Stratigraphy of the Triassic–Jurassic transition
in the epicontinental Polish Basin
(after Pieńkowski, 2004; Pieńkowski *et al.*, 2012)

| System | Piętro | Formacja |
|--------|--------|--|
| jura | hetang | przysuska formacja rudonośna (f. skłobska) |
| | | formacja skłobska |
| | | formacja zagajska |
| trias | retyk | warstwy wielichowskie |

drobnoklastyczne, które przeważają w formacji zagajskiej (retyk górny i hetang dolny), występują także w reprezentujących wcześniejszy retyk warstwach wielichowskich oraz w zalegającej wyżej przysuskiej formacji rudonośnej, reprezentującej hetang górny w regionie świętokrzyskim. Występujące tam ilowce i mułowce, przewarstwione heterolitami i przeważnie podrzędny piaskowcami drobnoziarnistymi, są praktycznie pozbawione węgla wapnia (z wyjątkiem niektórych warstw starszego retyku). Pozostałe odcinki profilu najniższej jury w basenie polskim są zdominowane przez piaskowce i piaszczyste heterolity formacji skłobskiej. Osady reprezentujące retyk i najniższy hetang (warstwy wielichowskie i formacja zagajska) powstawały w aluwialno-limnicznych środowiskach kontynentalnych. Pozostała część profilu jury dolnej reprezentuje głównie środowiska brakiczne i marginalno-morskie, przedzielone odcinkami lądowych osadów deltowo-fluwialnych (Pieńkowski, 2004; Brański, 2011). Badane utwory najwyższego triasu i najniższej jury zostały pogrzebane do zróżnicowanej głębokości rzędu 1000–3000 m (Brański, 2011, 2014). Pograżanie zachodziło do późnej kredy, kiedy obszar bruzdy śródpolskiej został wydzwignięty oraz poddany wietrzeniu i wielokrotnej erozji.

Należy odnotować, że utwory najwyższego triasu i najniższej jury powstawały w bardzo dynamicznym okresie historii Ziemi. W ostatnich latach zebrano liczne dowody na ponadregionalne, a nawet globalne zmiany paleośrodowiskowe, które zachodziły w związku z rozwojem wielkiej Prowincji Magmowej Centralnego Atlantyku – CAMP (m.in. McElwain i in., 1999; Pálfi i in., 2001; Hesselbo i in., 2002; Cohen, Coe, 2007; Korte, Hesselbo, 2011). Wzrastająca koncentracja dwutlenku węgla w atmosferze powodowała ogólną destabilizację warunków klimatycznych z epizodami klimatu cieplarnianego o wysokiej temperaturze i obfitych opadach, co skutkowało raptowną intensyfikacją wietrzenia i erozji na obszarach źródłowych. Występowanie wyraźnych zmian klimatycznych w ówczesnym basenie polskim zostało niedawno potwierdzone przez dane mineralogiczne i inne wskaźniki geochemiczne (Brański 2009a, b, 2011, 2014; Pieńkowski i in., 2012, 2014). Zapis takich zdarzeń zidentyfikowano głównie w retyku, gdzie poprzedzały one globalną

katastrofę środowiskową i masowe wymieranie na pograniczu triasu i jury.

WYNIKI BADAŃ

Główne wyniki wykonanych badań pierwiastków ziem rzadkich i innych pierwiastków śladowych, przedstawiono w formie tabelarycznej (tab. 2; zał. 1–4²) i w postaci wykresów (fig. 2–6). Graficzne charakterystyki REE zaprezentowano w postaci krzywych (fig. 5, 6), na wykresach normalizowanych do chondrytu (Taylor, McLennan, 1985), a także w odniesieniu do standartowego łupka ilastego, czyli postarchaicznego łupka australijskiego – PAAS (Taylor, McLennan, 1985), uważanego za typowy osad o proveniencji kratonicznej, pochodzący z pasywnej krawędzi kontynentalnej (McLennan, 1989).

NIEKŁAŃ PIG 1

Patrząc na tabelę 2 i załącznik 1, można odnieść wrażenie, że średnia zawartość lantanowców (Σ REE), zwłaszcza lekkich (Σ LREE), jest wyraźnie wzbogacona względem ich średniej zawartości w łupkach referencyjnych – PAAS, jednak powodem tego jest nietypowo wysoki udział REE w pojedynczej próbce Nk/178,4. Analiza wyników prowadzona z jej pominięciem, wskazuje tylko nieznaczne średnie wzbogacenie w lantanowce względem PAAS, jak również brak większego niż standartowe wzbogacenia w REE lekkie względem ciężkich (fig. 5; zał. 2, 3). Należy podkreślić, że w niektórych próbkach zawartości REE i ich wzajemne relacje bardzo odbiegają od wartości średnich. Reprezentujące retyk próbki Nk/178,4 i w mniejszym stopniu Nk/165,5 są wyraźnie wzbogacone w lantanowce (głównie lekkie), pierwsza z nich aż kilkunastokrotnie, druga – prawie trzykrotnie (zał. 4). W przypadku próbki Nk/178,4 zwraca uwagę ich bardzo silne frakcjonowanie $[(La/Yb)_N - \text{a}z 71,03]$, zwłaszcza w obrębie HREE $[(Gd/Yb)_N - \text{a}z 13,44]$, podczas gdy frakcjonowanie LREE przypomina charakterystykę łupka referencyjnego $[(La/Gd)_N - 5,28]$ (fig. 6; zał. 4). Podobną charakterystykę ma próbka Nk/165,5, z tym, że frakcjonowanie jest tu znacznie słabsze. Z kolei reprezentująca najwyższą zachowaną warstwę retyku próbka Nk/162,3 i pochodząca z hetangu dolnego próbka NC/70,5 są radykalnie (kilkakrotnie) zubożone w REE, zwłaszcza lekkie (zał. 4). W przypadku próbki Nk/162,3 obserwujemy bardzo słabe frakcjonowanie REE ogółem $[(La/Yb)_N - \text{tylko } 1,30]$, a w obrębie HREE frakcjonowanie jest wręcz odwrócone $[(Gd/Yb)_N - \text{zaledwie } 0,62]$ (fig. 6; zał. 4). Analogicznie wygląda to w przypadku próbki NC/70,5 $[(La/Yb)_N - 1,65]$, z tym że frakcjonowanie w obrębie HREE jest odwrócone jeszcze wyraźniej $[(Gd/Yb)_N - 0,37]$.

Analizując pierwiastki śladowe i porównując wyniki z łupkami referencyjnymi, obserwujemy nieznaczne ich średnie wzbogacenie w Sc, a także Nb i nieco wyraźniej-

² Załączniki są zamieszczone w wersji online artykułu (<https://biuletynpig.pl>).

Tabela 2

Zawartość poszczególnych pierwiastków ziem rzadkich i pierwiastków śladowych w profilach badanych wierceń

Rare earth and trace element contents in the boreholes

| | Niekłan PIG 1 | Huta OP 1 | Gródek OP 2 | Stare Pole PS 2 | Kaszewy 1 | Mechowo IG 1 | PAAS ¹ | UCC ² |
|----|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|-------------------|------------------|
| Sc | 8,6–26,7 (18,8) | 16,8–27,5 (22,1) | 13,0–24,4 (17,6) | 11,7–20,9 (15,8) | 11,9–33,8 (17,8) | 6,0–15,3 (11,7) | 16 | 13,6* |
| Y | 7,5–45,8 (28,2) | 21,5–34,2 (27,7) | 22,5–32,0 (26,2) | 20,5–28,7 (25,1) | 8,4–40,7 (20,7) | 17,9–25,9 (21,5) | 27 | 22 |
| La | 4,5–522,4 (60,8) | 30,1–74,9 (47,0) | 38,9–74,4 (51,4) | 34,0–71,7 (48,4) | 6,6–168,1 (46,0) | 30,6–50,1 (39,7) | 38,2 | 30 |
| Ce | 9,5–1426,6 (142,1) | 57,6–163,0 (100,5) | 87,1–137,9 (107,4) | 68,2–131,8 (100,8) | 14,8–328,9 (98,0) | 63,2–105,3 (86,0) | 79,6 | 64 |
| Pr | 1,0–155,5 (15,9) | 6,6–17,8 (11,4) | 9,8–16,8 (12,1) | 8,2–16,0 (11,7) | 1,7–37,2 (10,6) | 7,3–11,6 (9,4) | 8,8 | 7,1 |
| Nd | 3,2–582,4 (59,8) | 24,2–71,5 (43,5) | 37,6–61,1 (45,3) | 31,6–60,9 (45,2) | 6,7–148,1 (39,6) | 28,0–43,5 (35,7) | 33,9 | 26 |
| Sm | 0,66–111,64 (11,55) | 4,48–14,63 (8,24) | 7,06–10,75 (8,34) | 5,93–10,72 (8,34) | 1,46–28,64 (7,39) | 5,33–8,08 (6,59) | 5,55 | 4,5 |
| Eu | 0,16–22,17 (2,36) | 0,98–3,08 (1,70) | 1,36–2,21 (1,65) | 1,24–2,18 (1,66) | 0,32–5,81 (1,42) | 0,91–1,67 (1,31) | 1,08 | 0,88 |
| Gd | 0,85–82,43 (9,41) | 3,81–12,07 (6,55) | 5,44–7,75 (6,48) | 5,11–7,98 (6,50) | 1,61–21,05 (5,68) | 4,49–6,54 (5,24) | 4,66 | 3,8 |
| Tb | 0,19–9,37 (1,25) | 0,60–1,50 (0,93) | 0,77–1,06 (0,91) | 0,69–1,04 (0,89) | 0,25–2,58 (0,79) | 0,65–0,93 (0,76) | 0,77 | 0,64 |
| Dy | 1,67–37,94 (6,57) | 3,89–7,94 (5,47) | 4,52–6,28 (5,31) | 4,06–5,96 (5,09) | 1,75–12,43 (4,49) | 3,51–5,35 (4,29) | 4,68 | 3,5 |
| Ho | 0,42–4,95 (1,19) | 0,86–1,39 (1,10) | 0,91–1,25 (1,04) | 0,78–1,12 (0,99) | 0,40–2,11 (0,87) | 0,70–1,04 (0,84) | 0,99 | 0,80 |
| Er | 1,53–10,03 (3,34) | 2,62–3,92 (3,28) | 2,62–3,70 (3,06) | 2,30–3,14 (2,86) | 1,31–5,67 (2,62) | 2,05–2,94 (2,44) | 2,85 | 2,3 |
| Tm | 0,24–1,01 (0,47) | 0,41–0,54 (0,48) | 0,39–0,52 (0,44) | 0,34–0,46 (0,42) | 0,20–0,78 (0,38) | 0,31–0,43 (0,36) | 0,41 | 0,33 |
| Yb | 1,85–4,97 (3,05) | 2,86–3,48 (3,18) | 2,62–3,55 (2,99) | 2,11–3,13 (2,72) | 1,43–5,26 (2,55) | 1,97–2,71 (2,36) | 2,82 | 2,2 |
| Lu | 0,31–0,65 (0,47) | 0,46–0,56 (0,50) | 0,40–0,54 (0,45) | 0,31–0,47 (0,41) | 0,21–0,75 (0,39) | 0,31–0,44 (0,37) | 0,43 | 0,32 |
| Th | 2,93–23,49 (15,04) | 12,02–20,92 (15,59) | 11,57–24,83 (16,61) | 10,74–21,25 (14,27) | 6,18–31,08 (15,56) | 10,51–15,64 (13,59) | 14,60 | 10,7 |
| As | 3–18 (8) | 5–76 (18) | 4–15 (8) | 4–12 (9) | 5–57 (13) | 7–16 (10) | – | 1,5 |
| Ba | <10–500 (206) | 73–375 (228) | 141–352 (228) | 115–296 (170) | <10–295 (159) | 144–213 (178) | 650 | 550 |
| Br | 2–4 (3) | 2–4 (3) | 3–3 (3) | 3–4 (3) | 3–9 (4) | 4–6 (4) | – | – |
| Co | 3–50 (13) | 6–62 (20) | 4–28 (17) | 4–19 (11) | 8–56 (21) | 7–27 (14) | 23 | 17* |
| Cr | 48–127 (80) | 50–140 (79) | 68–114 (94) | 61–102 (81) | 47–238 (114) | 85–144 (100) | 110 | 83* |
| Cu | 7–70 (23) | 9–32 (20) | <5–22 (14) | <5–18 (13) | 5–158 (34) | <5–24 (19) | 50 | 25 |
| Ga | 8–42 (26) | 18–34 (28) | 12–38 (23) | 13–34 (21) | 14–54 (28) | 7–22 (16) | – | 17 |
| Hf | 4–13 (8) | 6–10 (8) | 7–11 (9) | 7–10 (9) | 5–23 (10) | 9–13 (11) | 5 | 5,8 |
| Mo | <2 | <2–3 (<2) | <2–<2 (<2) | <2 | <2 | <2–3 (<2) | 1 | 1,5 |
| Nb | 16–31 (22) | 22–29 (24) | 24–29 (27) | 17–31 (25) | 17–45 (26) | 11–29 (22) | 19 | 12* |
| Ni | 12–67 (34) | 20–105 (53) | 35–119 (50) | 18–49 (38) | 29–119 (60) | 16–51 (33) | 55 | 44* |
| Pb | 8–42 (21) | 10–47 (24) | 8–30 (15) | 6–26 (16) | 5–600 (52) | 11–43 (20) | 20 | 17* |
| Rb | 3,56–182,85 (105,80) | 29,62–200,63 (137,33) | 78,65–185,72 (124,81) | 85,78–163,88 (109,43) | 8,46–179,02 (103,02) | 57,30–106,55 (83,63) | 160 | 112 |
| Sr | 28,7–213,7 (96,0) | 62,2–168,8 (92,0) | 78,5–187,5 (126,7) | 75,0–194,7 (131,3) | 53,6–334,5 (167,5) | 54,2–81,7 (65,8) | 200 | 350 |
| Bi | <3 | <3 | <3 | <3 | <3 | <3–21 (5) | – | 0,13? |
| U | 2,08–14,23 (4,11) | 3,04–8,38 (4,16) | 3,64–13,09 (5,23) | 3,18–5,73 (4,40) | 1,58–8,45 (4,37) | 2,76–4,60 (3,51) | 3,1 | 2,8 |
| V | 48–184 (135) | 98–193 (147) | 76–210 (134) | 90–143 (117) | 52–226 (140) | 48–121 (92) | 150 | 107* |
| Zn | 19–100 (45) | 22–111 (62) | 31–41 (37) | 25–82 (46) | 23–280 (68) | 30–40 (35) | 85 | 71 |
| Zr | 176–646 (281) | 182–388 (265) | 200–483 (374) | 185–429 (315) | 148–1088 (397) | 301–587 (415) | 210 | 190 |
| Cd | <3–12 (<4) | <3 | <3–4 (3) | <3–7 (3) | <3–6 (3) | <3–4 (3) | – | 0,10? |
| Sn | <2–7 (4) | 2–5 (4) | <2–5 (3) | <2–4 (3) | <2–8 (4) | <2–5 (3) | – | 5,5 |
| Li | 16,8–255,9 (95,5) | 43,4–389,0 (185,1) | 67,0–185,0 (127,6) | 34,8–166,8 (72,3) | 30,6–670,1 (179,8) | 33,7–270,8 (111,1) | – | 20 |
| Be | 0,89–6,11 (3,15) | 2,20–5,89 (3,63) | 2,12–4,79 (3,21) | 1,93–3,62 (2,61) | 1,36–6,12 (3,54) | 1,17–3,02 (2,09) | – | 3,0 |
| Se | <2–5 (<2) | <2–2 (<2) | <2 | <2 | <2 | <2 | – | 50? |
| Ag | 0,15–1,25 (0,49) | 0,41–0,97 (0,52) | 0,29–0,89 (0,52) | 0,26–1,52 (0,58) | 0,24–4,36 (0,92) | 0,07–0,48 (0,35) | – | 0,05? |
| Sb | 0,31–1,32 (0,74) | 0,43–4,63 (1,06) | 0,44–1,98 (0,89) | 0,61–0,90 (0,73) | 0,47–4,20 (1,15) | 0,28–1,22 (0,54) | – | 0,2 |
| Cs | 0,45–16,35 (7,38) | 4,70–13,38 (9,39) | 5,61–15,82 (9,55) | 5,67–13,26 (8,61) | 2,35–22,49 (10,03) | 1,45–8,45 (5,61) | 15 | 4,68* |
| Tl | 0,12–1,18 (0,70) | 0,4–1,37 (0,97) | 0,51–1,16 (0,70) | 0,41–0,77 (0,62) | 0,37–1,20 (0,72) | 0,05–0,72 (0,50) | – | 0,75? |

^{1,2} według Taylor, McLennan, 1985; * zmodyfikowane przez McLennan, 2001 / ^{1,2} after Taylor, McLennan, 1985; * modified by McLennan, 2001
Wartości średnie przedstawiono w nawiasach (pogrubiona czcionka) / The average values are given in parentheses (bold font)

sze w U, Hf i Zr. Średnia zawartość w nich Y, Th i Pb jest porównywalna z ich zawartością w PAAS (fig. 2; tab. 2). Jednak, średni udział większości pierwiastków śladowych z Niekłania jest zubożony w stosunku do łupków standardowych. Odnotowano wyraźne zniżenie zawartości Cr, V, Ni

i Rb, a zwłaszcza (nawet ponad dwukrotne) Co, Cu, Zn, Sr, Ba i Cs (fig. 2; tab. 2). Deficyt tych pierwiastków jest przeważnie wyraźniejszy w przypadku skał reprezentujących najwyższy trias niż najniższą jurę (fig. 2). Jeśli chodzi o inne ważne wskaźniki geochemiczne, obserwujemy nieco niższy

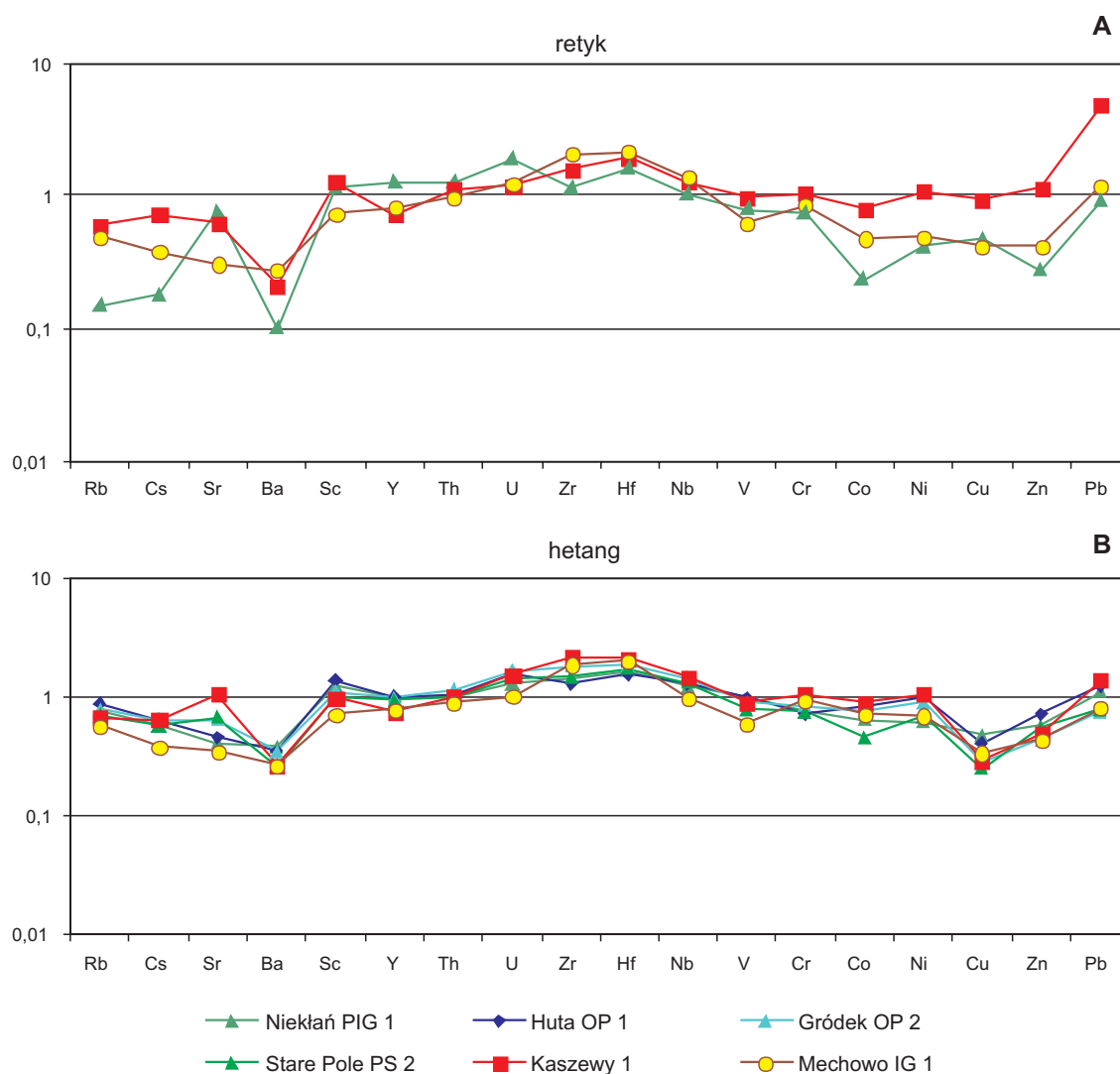


Fig. 2. Średnie koncentracje wybranych pierwiastków śladowych w poszczególnych profilach badanych wierceń (znormalizowane do postarchaicznych łupków australijskich, PAAS – Taylor, McLennan, 1985)

A – retyk; B – hetang

Average contents of selected trace elements in the boreholes
(normalized to post-Archean Australian shale, PAAS – Taylor, McLennan, 1985)

A – Rhaetian; B – Hettangian

niż w PAAS średni stosunek Th/Sc (informujący o relacjach między feldytowymi i maficznymi składnikami protolitu) i zauważalnie wyższy średni stosunek Zr/Sc (przybliżający skalę recyklingu) (fig. 3; zał. 1, 3). Uważany za wskaźnik intensywności wietrzenia chemicznego, średni stosunek Rb/Sr jest znacznie podwyższony względem łupka referencyjnego (zał. 3), a szczególnie wysoki średni stosunek Th/K₂O (niemal 6-krotnie wyższy niż w przypadku PAAS) potwierdza zdecydowaną dominację kaolinitu nad illitem, ustaloną wcześniej badaniami mineralogicznymi (Brański, 2014; Pieńkowski i in., 2014).

HUTA OP 1

Wyniki badań pierwiastków ziem rzadkich są tu podobne do tych z otworu Niekłań PIG 1. Również obserwujemy tylko niewielkie średnie wzbogacenie w lantanowce lekkie (Σ LREE), jak również w REE łącznie (Σ TREE), w stosunku do łupków standardowych oraz nieznacznie wyższe niż w PAAS wzbogacenie w lantanowce lekkie względem ciężkich (tab. 2; zał. 1–3).

W przypadku pierwiastków śladowych, obserwujemy dość wyraźne ich średnie wzbogacenie w Sc, Nb, Hf, U i Zr oraz nieznaczne w Pb (fig. 2; tab. 2). Z kolei średnia zawar-

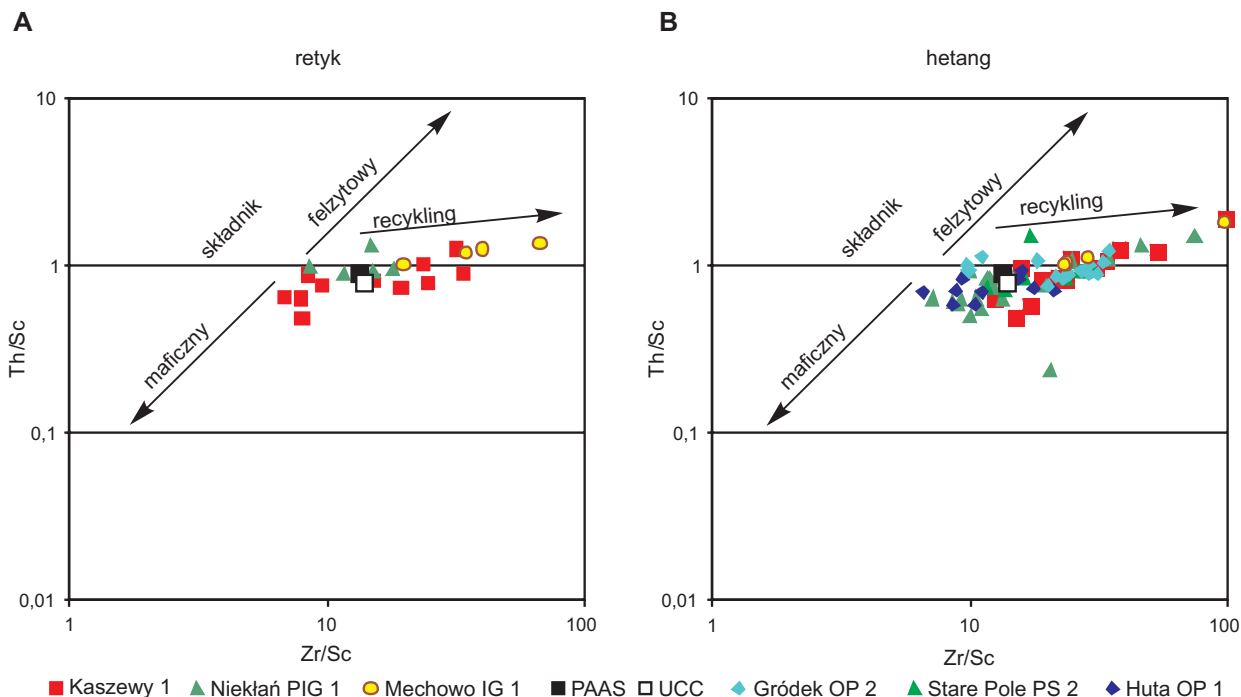


Fig. 3. Wykresy binarne stosunku Th/Sc względem Zr/Sc, pokazujące proveniencję próbek i wpływ recyklingu w poszczególnych profilach badanych wierceń (wykresy według McLennan i in., 1993, zmodyfikowane)

A – retyk; B – hetang

Binary diagrams Th/Sc against Zr/Sc, showing the provenance of the sediments and influence of recycling (diagrams after McLennan *et al.*, 1993, modified)

A – Rhaetian; B – Hettangian

tość Y, Th, Co, Ni i V jest porównywalna z ich zawartością w PAAS. Natomiast widzimy znaczne średnie zubożenie w Cr, Zn, Rb i Cs, a bardzo wyraźne w Cu, Sr i Ba (fig. 2; tab. 2). Średni stosunek Th/Sc jest wyraźnie niższy niż

w łupkach referencyjnych, natomiast stosunek Zr/Sc jest do nich zbliżony (fig. 3; zał. 1, 3). Zarówno stosunek Rb/Sr jak i Th/K₂O są ponad 2-krotnie wyższe niż ich średnie w przyładku PAAS (zał. 3).

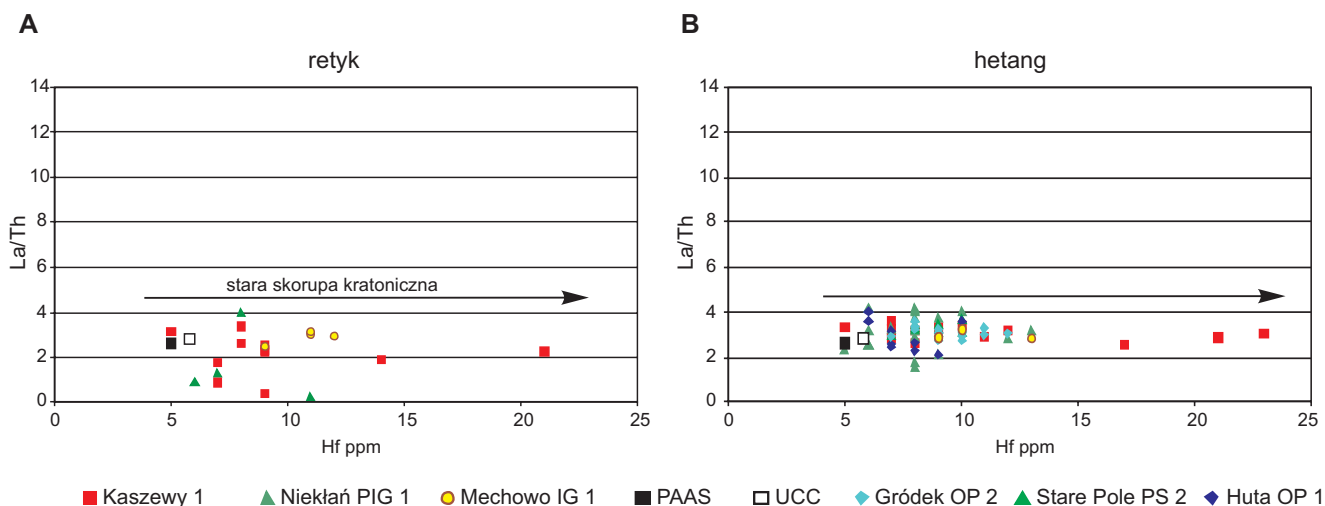


Fig. 4. Wykresy binarne stosunku La/Th względem zawartości Hf, pokazujące wpływ recyklingu starej skorupy kratonicznej w poszczególnych profilach badanych wierceń (wykresy wg Floyd, Leveridge, 1987, zmodyfikowane)

A – retyk; B – hetang

Binary diagrams La/Th against Hf content, showing recycling of the old cratonic crust (diagrams after Floyd, Leveridge, 1987, modified)

A – Rhaetian; B – Hettangian

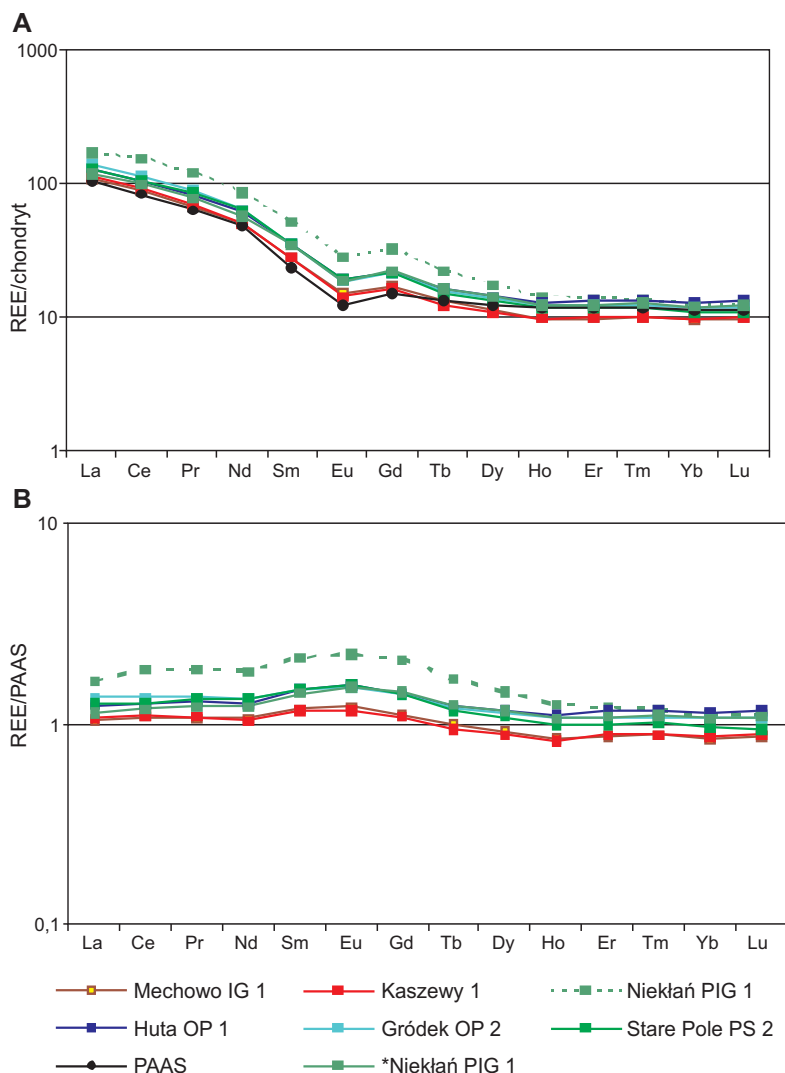


Fig. 5. Średnie charakterystyki graficzne REE w poszczególnych profilach badanych wierceń

A – normalizowane do chondrytu (Taylor, McLennan, 1985); **B** – normalizowane do post-archaicznych łupków australijskich – PAAS (Taylor, McLennan, 1985)

* Niekłań PIG 1 – średnia w profilu otworu Niekłań PIG 1, bez nietypowej próbki Nk/178,4

Average characteristics of REE in the boreholes

A – normalized to chondrite (Taylor, McLennan, 1985); **B** – normalized to post-Archean Australian shale – PAAS (Taylor, McLennan, 1985)

* Niekłań PIG 1 – average in the Niekłań PIG 1 borehole, excluding untypical sample Nk/178,4

GRÓDEK OP 2

W otworze Gródek OP 2 zarówno średnie wartości Σ LREE, jak i Σ TREE są znacząco wyższe niż w łupkach referencyjnych. Są też one nieco wyższe niż w profilach Niekłań i Huta (tab. 2; zał. 1–3). Również przewaga lantanowców lekkich nad ciężkimi jest bardziej wyraźna niż w PAAS.

Obserwujemy tu nieznaczne średnie wzbogacenie (względem PAAS) w Th, wyraźniejsze w Nb, Hf i U, a najwyraźniejsze w Zr (fig. 2; tab. 2). Zawartość Sc, Y i Ni jest porównywalna z łupkami standardowymi, jednak większość pierwiastków metali jest względnie zubożona. Nieznacznie

niższa niż w PAAS jest średnia zawartość Cr, a znacząco niższa – zawartość Co, Pb, V, Cs, Rb i Sr. Zdecydowanie niska jest średnia koncentracja Cu, Zn i Ba (fig. 2; tab. 2). Średni stosunek Th/Sc jest bardzo podobny jak w łupkach standardowych, a stosunek Zr/Sc jest dużo wyższy niż w przypadku PAAS (fig. 3; zał. 1, 3). Zarówno stosunek Rb/Sr, jak i stosunek Th/K₂O są wprawdzie wyższe niż w przypadku łupków referencyjnych, ale różnica ta jest mniejsza niż w próbkach z otworów omówionych powyżej (zał. 3).

STARE POLE PS 2

Zawartości pierwiastków ziem rzadkich i pierwiastków śladowych oraz ich wzajemne relacje są w tym profilu bardzo podobne do tych, które stwierdzono w rdzeniu otworu Gródek OP 2. Zarówno średnie Σ LREE, jak i Σ TREE są znacząco wyższe niż w łupkach standardowych. Są też one nieco wyższe niż w profilach Niekłań PIG 1 i Huta OP 1 (tab. 2; zał. 1–3). Również przewaga lantanowców lekkich nad ciężkimi zaznacza się nieco wyraźniej niż w przypadku PAAS.

W iłowcach i mułowcach z otworu Stare Pole PS 2 również stwierdzono wyraźne wzbogacenie w Hf, U, Nb, a zwłaszcza w Zr, w stosunku do łupków referencyjnych (fig. 2; tab. 2). Średnia zawartość Y jest bardzo podobna jak w PAAS, a Sc i Th niemal identyczna. Badane skały są znacząco zubożone w Cr, V, Ni, Rb, Sr i Cs. Jeszcze niższa jest średnia zawartość Co i Zn, a zwłaszcza Cu i Ba (fig. 2; tab. 2). Średni stosunek Th/Sc jest identyczny jak w łupkach referencyjnych, natomiast stosunek Zr/Sc jest znacznie wyższy (fig. 3; zał. 1, 3). Podobnie jak w Gródku, zarówno średni stosunek Rb/Sr, jak i Th/K₂O nie są zbyt wysokie, chociaż wyższe niż w przypadku łupków standardowych (zał. 3).

KASZEWEY 1

Iłowce i mułowce z Kaszewy 1 przeciętnie wykazują nieznaczne wzbogacenie w Σ LREE i Σ TREE względem łupków referencyjnych oraz niewiele wyższy stosunek między koncentracją lantanowców lekkich i ciężkich (tab. 2, zał. 1–3). Podobnie jak w profilu Niekłań PIG 1, także tutaj w niektórych próbkach zawartości REE i ich wzajemne relacje są wyraźnie odmienne od wartości średnich. Reprezentująca najniższe partie retyku próbka K/1973,2 i pochodząca ze środkowego hetangu próbka K/1764,6 są ewidentnie wzbogacone w lantanowce (głównie lekkie), pierwsza z nich czterokrotnie, druga ponad dwukrotnie (zał. 4). W przypadku pierwszej z nich wyraźnie zwiększone frak-

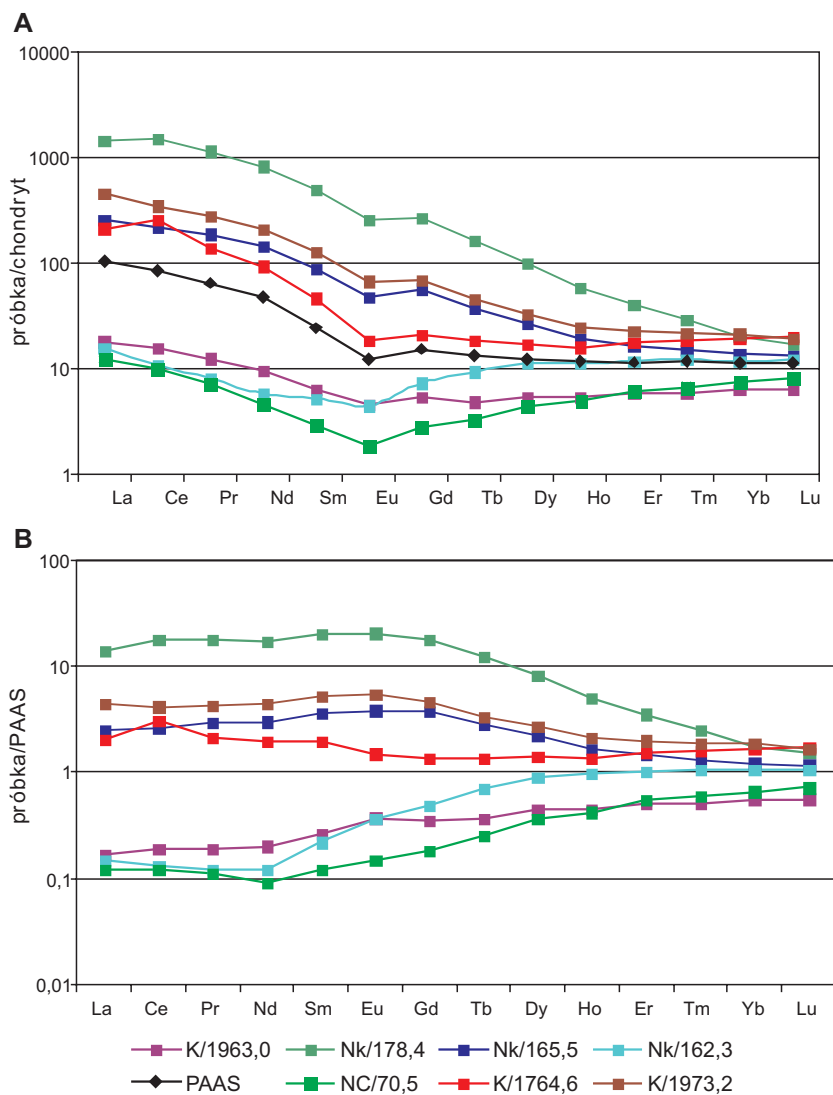


Fig. 6. Charakterystyki nietypowych próbek, silnie wzbogaconych lub wyraźnie zubożonych w pierwiastki ziem rzadkich

A – normalizowane do chondrytu (Taylor, McLennan, 1985); **B** – normalizowane do post-archaicznych łupków australijskich – PAAS (Taylor, McLennan, 1985)

Characteristics of untypical samples strongly enriched or clearly depleted in REE

A – normalized to chondrite (Taylor, McLennan, 1985); **B** – normalized to post-Archean Australian shale – PAAS (Taylor, McLennan, 1985)

cjonowanie $[(La/Yb)_N - 20,93]$ zaznacza się zwłaszcza w obrębie HREE $[(Gd/Yb)_N - 3,24]$, podczas gdy frakcjonowanie LREE jest niemal identyczne jak w łupkach referencyjnych $[(La/Gd)_N - 6,66]$ (fig. 6; zał. 4). W przypadku drugiej próbki frakcjonowanie REE ogółem i frakcjonowanie HREE są zbliżone do charakterystyki PAAS $[(La/Yb)_N - 11,33$ i $(Gd/Yb)_N - 1,09]$, natomiast frakcjonowanie LREE jest prawie dwukrotnie wyższe niż w PAAS $[(La/Gd)_N - 10,17]$, co odpowiada wzbogaceniu głównie w lantanowce najbliższe (fig. 6; zał. 4). Natomiast pochodząca z retyku próbka K/1963,0 jest prawie 5-krotnie zubożona w REE, zwłaszcza lekkie. Obserwujemy tu bardzo słabe frakcjonowanie REE ogółem $[(La/Yb)_N - 2,84]$. W obrębie HREE frakcjonowa-

nie jest odwrócone $[(Gd/Yb)_N - \text{zaledwie } 0,84]$, co oznacza relatywny wzrost kolejnych, znormalizowanych wartości w obrębie HREE (fig. 6; zał. 4).

Jeśli chodzi o pierwiastki śladowe, to stwierdzono tu zdecydowane wzbogacenie względem PAAS średnich zawartości Zr, Hf i Pb, dość wyraźne w Nb i U oraz nieznaczne w Ni (fig. 2; tab. 2). Średnia zawartość Sc, Th, Co, Cr i V jest porównywalna z łupkami standardowymi, a Zn i Sr tylko nieznacznie niższa (fig. 2; tab. 2). Wyraźniejszy jest względny niedobór Cu, Rb, Cs i w szczególności Ba. Oznacza to, że w skałach drobnziarnistych z Kaszew 1 odnotowano podwyższoną zawartość niektórych metali (Ni, Co, Cr, V, Zn, Sr, a zwłaszcza Pb) w porównaniu z innymi badanymi otworami. Warto podkreślić, że za wzrost tych wartości odpowiadają koncentracje tylko w niektórych warstwach retyku, zwłaszcza tych reprezentowanych przez sąsiadujące ze sobą próbki: K/1898,0 i K/1903,2. Z tego powodu (inaczej niż w Niekłaniu PIG 1), deficyt większości z tych pierwiastków jest średnio większy w hetangu niż w retyku (fig. 2). Średni stosunek Th/Sc jest w Kaszewach 1 praktycznie identyczny jak w PAAS, natomiast odnotowano niemal dwukrotnie wyższą średnią wartość współczynnika Zr/Sc (fig. 3; zał. 1, 3). Zwraca też uwagę nieco niższy niż w łupkach referencyjnych średni stosunek Rb/Sr, chociaż wartość współczynnika Th/K₂O jest przeciętnie znacząco wyższa niż w PAAS (zał. 3).

MECHOWO IG 1

Badane próbki skał z Mechowa wykazują znikome średnie wzbogacenie w Σ LREE i Σ TREE względem łupków standardowych, ale zauważalnie wyższy niż w PAAS stosunek lantanowców lekkich do ciężkich (tab. 2; zał. 1–3).

W przypadku innych pierwiastków śladowych, w próbkach z Mechowa IG 1 obserwujemy bardzo wyraźne wzbogacenie względem PAAS średnich zawartości Zr i Hf i nieznaczne w Nb i U (fig. 2; tab. 2). Zawartość Th jest porównywalna do łupków referencyjnych, a średnia koncentracja Pb jest identyczna. Średnia zawartość Sc, Y, Cr i Ni jest relatywnie zubożona względem łupków standardowych, a udział V, Co, Cu, Zn, Cs, Rb, Sr i zwłaszcza Ba zdecydowanie niski (fig. 2; tab. 2). Deficyt pierwiastków w próbkach pochodzących z retyku i hetangu jest podobny (fig. 2). Koncentracja niemal wszystkich ważniejszych pierwiastków śladowych (oprócz Zr i Hf) jest w Mechowie IG 1 jeszcze

niższa, niż w pozostałych badanych profilach. Zwraca natomiast uwagę wyraźnie wyższy niż w PAAS średni stosunek Th/Sc, a przeciętna wartość współczynnika Zr/Sc przekracza dwukrotnie średnie dane z łupków referencyjnych. Uśrednione wartości obu tych współczynników są zresztą najwyższe wśród analogicznych danych we wszystkich badanych otworach (fig. 3; zał. 1, 3). Wartości Rb/Sr i Th/K₂O są umiarkowanie podwyższone względem PAAS (zał. 3).

INTERPRETACJA I Dyskusja Wyników

POCHODZENIE MATERIAŁU OSADOWEGO ORAZ WPLYW WIETRZENIA I RECYKLINGU

Interpretacja ogólna

W zdecydowanej większości badanych próbek łowców i mułowców z pogranicza triasu i jury, koncentracje pierwiastków ziem rzadkich są niezbyt urozmaicone i zbliżone do zawartości REE w łupkach standardowych (PAAS) lub nieco wyższe. Należy mieć jednak na uwadze, że w rzeczywistości materiał osadowy dostarczany do basenu polskiego ulegał zapewne znaczącej homogenizacji podczas procesów sedymentacyjnych (por. McLennan, 1989), a otrzymane wyniki stanowią w dużej mierze ich uśrednienie. Tym niemniej, takie wyniki oraz umiarkowane wzbogacenie w LREE względem HREE, płaski rozkład HREE i wyraźna negatywna anomalia europu (fig. 5) wskazują, że pierwotnym źródłem tych osadów były głównie przerobione i zwietrzałe skały umiarkowanie felzytowe (por. Taylor, McLennan, 1985; McLennan i in., 1993; Cullers, 2000). W przypadku średniej PAAS, łączna zawartość pierwiastków ziem rzadkich oraz ich charakterystyka sugerują protolit granodiorytowy (Taylor, McLennan, 1985; Nesbitt, Markovics, 1997). Również normalizowane do chondrytu stosunki La/Yb i Gd/Yb są przeważnie podobne do znanych z typowych postarchaicznych łupków o proveniencji kratonicznej (zał. 1, 3). Oznacza to, że dominującym źródłem materiału osadowego składanego w lądowym, a następnie brakicznomorskim basenie polskim, była stara górna skorupa kontynentalna. Wniosek ten potwierdzają także inne najważniejsze współczynniki geochemiczne, a zwłaszcza większość wyników Th/Sc oraz Eu/Eu* (zał. 1, 3).

Ponadto, na ogół podwyższone w porównaniu do łupków standardowych zawartości REE oraz relacje między lantanowcami lekkimi i średnimi, jak również wyraźne wzbogacenie względem PAAS w Zr i Hf (tab. 2), a także przeważnie wyższe wartości współczynników Zr/Sc, Rb/Sr i Th/K₂O (zał. 1, 3), sugerują bardziej intensywne wietrzenie chemiczne oraz okresowo silniejszy recykling osadów i sortowanie hydrauliczne, niż ma to miejsce w przypadku obszarów źródłowych dla łupków referencyjnych (m.in. McLennan i in., 1993; Conde i in., 1995; Cox i in., 1995; Nesbitt, Markovics, 1997; Hassan i in., 1999; Bauluz i in., 2000; Lintnerová i in., 2013; Zhang i in., 2014). Powszechne oddziaływanie silnej hydrolizy na obszarach otaczających basen polski stwierdzo-

no już wcześniej na podstawie analizy minerałów ilastych i wybranych pierwiastków głównych (m.in. Brański, 2012, 2014; Pieńkowski i in., 2014). Jednocześnie, koncentracje większości pierwiastków metali są mniejsze niż w przypadku PAAS (fig. 2; tab. 2), co także może potwierdzać wpływ wietrzenia chemicznego i/lub recyklingu (Lee, 2002).

Wyraźne wzbogacenie lub zubożenie niektórych warstw w REE i wybrane pierwiastki śladowe

Jak wspomniano w rozdziale omawiającym wyniki badań, parametry geochemiczne kilku zbadanych warstw zdecydowanie odbiegają od wartości przeciętnych i zbliżonych do łupków referencyjnych (PAAS). Warstwy reprezentowane przez próbki: K/1973,2, K/1764,6, Nk/165,5 i w szczególności Nk/178,4, zawierają znacznie więcej lantanowców niż łupki standardowe (fig. 6; zał. 4). Próbka Nk/178,4, reprezentująca przyspagową ławicę mułowca warstw wielichowskich retyku dolnego w profilu Niekłań FIG 1, jest kilkunastokrotnie wzbogacona w lantanowce (zwłaszcza lekkie), a jej charakterystyka graficzna zdecydowanie odbiega od charakterystyki średnich wartości PAAS. Większość wskaźników geochemicznych (np. Eu/Eu*, Th/Sc) wskazuje na felzytowy charakter jej protolitu. Próbka reprezentuje kaolinitowy mułowiec, stanowiący najprawdopodobniej zapis wczesnego, pierwszego retyckiego epizodu cieplarnianego oraz intensywnego wietrzenia chemicznego na obszarach źródłowych (por. Brański, 2014; Pieńkowski i in., 2014). Intensywną hydrolizę sugerują także niektóre wskaźniki geochemiczne, np. Rb/Sr, Th/K₂O. Jednak aż tak silne wzbogacenie i frakcjonowanie REE trudno tłumaczyć tylko felzytowym charakterem protolitu i procesami wietrzenia chemicznego. Zawartości Zr i Hf oraz współczynnik Zr/Sc są niewiele wyższe niż w PAAS i wskazują na umiarkowany recykling i sortowanie hydrauliczne, a więc nie odegrały one w tym przypadku istotnej roli w koncentracji REE. W przypadku tej warstwy, najprawdopodobniej obserwujemy wpływ zwiększonej domieszki minerałów akcesorycznych, stanowiących nośnik mieszaniny różnych minerałów REE. Wiadomo, że nawet śladowe ilości takich minerałów w próbce mogą powodować drastyczny wzrost zawartości REE (Gromet, Silver, 1983; Cullers i in., 1987; McLennan i in., 1993; Condie i in., 1995; Bauluz i in., 2000). Większa koncentracja minerałów akcesorycznych ma przypuszczalnie związek z procesami paleoglebowymi, zachodzącymi w basenie kontynentalnym, ewentualnie została ona odziedziczona po lokalnym poziomie wietrzeniowym na obszarze źródłowym. Podobną charakterystykę geochemiczną ma próbka Nk/165,5, (reprezentująca warstwę łowca formacji zagajskiej retyku górnego), chociaż wzbogacenie w lantanowce (niespełna 3-krotne) oraz ich frakcjonowanie nie jest tu tak silne jak w przypadku próbki omówionej powyżej. Także w tym przypadku wskaźniki geochemiczne wskazują na jeszcze bardziej felzytowy charakter protolitu osadów, bardzo silne wietrzenie chemiczne na obszarach źródłowych, potwierdzone przez wyniki wcześniejszych badań minerałów ilastych (Brański, 2014; Pieńkowski i in., 2014).

oraz tylko umiarkowany i zbliżony do łupków referencyjnych recykling starszych skał osadowych. Czyli i w tym przypadku, za zwiększoną koncentrację REE (głównie lekkich lantanowców) odpowiadają zapewne (mniejsza) domieszka minerałów akcesorycznych wspomagana przez felzytowy charakter protolitu i intensywne wietrzenie chemiczne.

Z najniższego retyku w otworze Kaszewy 1 pochodzi próbka K/1973,2, reprezentująca warstwę mniej więcej czterokrotnie wzbogaconą w REE, głównie lekkie (fig. 6; zał. 4). W tym przypadku charakterystyka graficzna na odcinku LREE bardziej przypomina średnią charakterystykę PAAS, podobnie jak niektóre wskaźniki ich proveniencji. Dane geochemiczne wskazują także tylko umiarkowane wietrzenie chemiczne i relatywnie słaby recykling osadów starszych, nieznacznie silniejszy niż w przypadku łupków referencyjnych. Należy więc przyjąć, że również w tej warstwie niewielkie domieszki minerałów akcesorycznych odpowiadają za wzrost zawartości REE. Z kolei w próbce K/1764,6, reprezentującej formację skłobską hetangu środkowego, odnotowano dość wyraźne wzbogacenie w lekkie lantanowce, ale jej charakterystyka graficzna bardzo przypomina PAAS (fig. 6; zał. 4). Wskaźniki geochemiczne (Th/Sc, Eu/Eu* i inne) sugerują, że warstwa reprezentowana przez próbkę została utworzona z przerabiania starszych skał osadowych o zdecydowanie felzytowym charakterze, podlegających dość silnemu wietrzeniu na obszarach źródłowych. Zawartość niektórych pierwiastków (Zr, Hf), a w szczególności stosunek Zr/Sc, wskazują na bardzo intensywny recykling osadów starszych, prawdopodobnie w wyniku wzmożonej erozji i redepozycji podczas postępującej transgresji zbiornika morskiego (Pieńkowski, 2004) i zmian zachodzących w cyklu hydrologicznym na obszarach źródłowych. Właśnie procesy recyklingu, w powiązaniu z typowo felzytowym charakterem protolitu skał wyjściowych, można w tym przypadku uznać za podstawowy czynnik wzbogacenia w REE.

W badanych skałach drobnoklastycznych najwyższego triasu i najniższej jury spotyka się także warstwy bardzo wyraźnie zubożone w REE zarówno w stosunku do średnich zawartości w badanych formacjach, jak i w łupkach referencyjnych. Najbardziej drastyczne obniżenie koncentracji lantanowców (nawet pięcio- i siedmiokrotne) stwierdzono w próbkach Nk/162,3 i NC/70,5, pobranych z rdzenia otworu z profilu Niekłań PIG 1, a także w próbce K/1963,0, pochodzącej z profilu Kaszewy 1 (fig. 6; zał. 4). Próbki z Niekłania PIG 1 pochodzą zarówno z górnej, jak i dolnej części formacji zagajskiej, a więc reprezentują odpowiednio retyk górny i hetang dolny, natomiast próbka z Kaszew 1 pochodzi z warstw wielichowskich, czyli niższej części retyku. Za podstawową przyczynę tego zjawiska, należy uznać lokalnie odmienny charakter protolitu starszych skał osadowych na obszarach źródłowych, które w wyniku erozji i resedymtacji były znoszone do basenu. Charakterystyki graficzne pierwiastków ziem rzadkich w tych próbkach i współczynniki obrazujące ich frakcjonowanie pokazują bardzo małą koncentrację REE ogółem i relatywne zubożenie w pierwiastki lekkie względem ciężkich. Ilustrują one szczególnie ostry deficyt w obrębie pierwiastków lekkich, mniejszy w obrę-

bie średnich, a najmniejszy w obrębie ciężkich. Wyjątkowo wyraźnie uwidacznia się to w przypadku próbki Nk/162,3, gdzie współczynnik $(La/Yb)_N$ jest mniejszy niż 1, a koncentracja LREE jest bardzo niska, podczas gdy koncentracja HREE jest zbliżona do PAAS (zał. 4). Te cechy oraz stosunek Th/Sc i inne ważne wskaźniki geochemiczne (np. La/Sc, La/Th), sugerują bardziej maficzny protolit iłowców reprezentowanych przez te próbki, być może z domieszkami detrytusu wulkanogenicznego (por. Cullers i in., 1987, 1988; Cullers, 1988, 1994, 2000; McLennan i in., 1993). Warto podkreślić, że we wcześniejszych badaniach stwierdzono ekstremalne wietrzenie chemiczne podczas powstawania kaolinitowego iłowca reprezentującego próbkę Nk/162,3 i jego związek z katastrofalnym zdarzeniem cieplarnianym u schyłku triasu (por. Brański, 2014; Pieńkowski i in., 2014 i spis literatury w tych publikacjach). W tym przypadku, cechy odmiennej proveniencji REE zostały najprawdopodobniej spotęgowane przez procesy ekstremalnie silnego wietrzenia, związanego z epizodami klimatu tropikalnego wilgotnego, które mogą powodować mobilność nawet tak odpornych pierwiastków jak REE (por. m.in. Nesbitt, 1979; Nesbitt i in., 1990; Nesbitt, Markovics, 1997; Braun i in., 1998; Roddaz i in., 2006; Sheldon, Tabor, 2009), a nawet ich wymywanie, zwłaszcza w przypadku zakwaszenia paleogleb (Tyler, 2004). Mimo maficznego w znacznym stopniu protolitu, ujemna anomalia europowa (Eu/Eu* – 0,68) wciąż się wyraźnie zaznacza, ponieważ intensywna hydroliza doprowadziła do całkowitego przeobrażenia mało odpornych plagioklazów (por. Condie i in., 1995). Natomiast umiarkowany udział takich pierwiastków jak Zr i Hf oraz relatywnie niższe wartości współczynnika Zr/Sc (zał. 4), sugerują brak istotnego wpływu recyklingu na zawartość REE i innych pierwiastków śladowych. Podsumowując, charakterystyka warstw o wyraźnie obniżonej zawartości REE jest przede wszystkim wynikiem ich proveniencji, czyli lokalnie bardziej maficznego protolitu starszych skał osadowych, stanowiących ich utwory źródłowe. W przypadku iltu rezydualnego, reprezentowanego przez próbkę Nk/162,3, jest ona najprawdopodobniej wypadkową wpływu protolitu zawierającego wulkanogeniczne komponenty oraz oddziaływania skrajnie intensywnego wietrzenia chemicznego.

Ponadto, jak już wspomniano, w profilu Kaszewy 1, na kilkumetrowym odcinku w retyku górnym, gdzie zidentyfikowano sejsmit, stwierdzono zdecydowane wzbogacenie w ołów, a także niektóre inne metale (próbki K/1898,0 i K/1903,2). Jest to skutek niewielkiej mineralizacji galeną i zapewne innymi minerałami, w wyniku migracji roztworów w następstwie wstrząsów sejsmicznych u schyłku triasu, prowadzących do odtworzenia MPT w morfologii basenu polskiego.

RÓŻNICE REGIONALNE

W analizowanych próbkach skał można zaobserwować pewne różnice regionalne i w mniejszym stopniu stratygraficzne. Przyjmuje się, że umiarkowane różnice w koncentracji REE w skałach drobnziarnistych, mogą być spowodowane

wane nie tylko zmianami proveniencji, rozumianymi jako odmienności petrologiczne protolitów przerabianych skał na obszarach alimentacyjnych, ale także zmianami intensywności wietrzenia i różnicami mineralogicznymi erodowanych poziomów wietrzeniowych, recyklingiem i wpływem sortowania hydraulicznego w czasie transportu i depozycji, procesami paleoglebowymi w kontynentalnych środowiskach sedymentacji itp. (por. m.in. McLennan i in., 1993; Condie i in., 1995; Cox i in., 1995; Nesbitt, Markovics, 1997; Bau-luz i in., 2000).

W protolicie aluwialno-limnicznych iłowców i mułowców najwyższego triasu i najniższej jury (hetang dolny i częściowo środkowy), zdeponowanych w świętokrzyskim segmencie MPT (otwory Niekłań PIG 1 i częściowo Huta OP 1), było najprawdopodobniej więcej składników maficznych. Przemawiają za tym podwyższona na ogół zawartość skandiu, a zwłaszcza znacząco niższe wartości stosunku Th/Sc oraz mniejsza przewaga lantanowców lekkich nad ciężkimi niż to ma miejsce w innych badanych profilach (zał. 1, 3). Utwory te pochodzą z przerabiania i redepozycji starszych skał, głównie osadowych, dostarczanych przeważnie z kierunków południowych, zwłaszcza z obszaru tzw. Łądu Przedkarpackiego, rozwiniętego na Masywie Małopolskim (fig. 1). Relatywnie wysoka średnia wartość stosunku Rb/Sr (zał. 3) może sugerować intensywne wietrzenie chemiczne na obszarach źródłowych, a przeważnie wysokie wartości współczynnika Th/K₂O – wyraźną przewagę kaolinitu nad illitem, co stwierdzono już wcześniej na podstawie badań mineralogicznych (m.in. Brański, 2014; Pieńkowski i in., 2014). Mniejsze niż w innych profilach koncentracje Zr i Hf (fig. 2, 4; tab. 2) oraz wyraźnie niższe wartości współczynnika Zr/Sc (fig. 3; zał. 1, 3) mogą świadczyć o słabszym wpływie recyklingu starszych osadów na skład chemiczny.

Z kolei w materiale wyjściowym brakicznomorskich (lagunowo-deltowych) silikoklastycznych skał drobnoziarnistych również zdeponowanych w świętokrzyskim segmencie MPT, ale nieco młodszych, bo odpowiadających głównie hetangowi górnemu (otwory Gródek OP 2 i Stare Pole PS 2), wartości wskaźników geochemicznych (Th/Sc, Eu/Eu* i innych) sugerują typowe skały górnej skorupy kontynentalnej typu granodiorytowego, czyli niemal identyczne, jak w przypadku PAAS (zał. 1, 3). Badane skały pochodzą tu również z redeponowanych starszych skał osadowych, ale dostarczanych już głównie z kierunku północno-wschodniego, a więc z obszarów na kratonie wschodnioeuropejskim (fig. 1). Zaznaczył się tu silniejszy wpływ recyklingu niż w przypadku nieco starszych utworów z Niekłania i Huty, o czym świadczą podwyższone koncentracje Zr i Hf (fig. 2, 4; tab. 2) i stosunkowo wysokie wartości współczynnika Zr/Sc (fig. 3, zał. 1, 3), a także wyższa niż w łupkach referencyjnych średnia zawartość REE, zwłaszcza lekkich (zał. 1, 3). Niższe niż w Niekłaniu PIG 1 i Hucie OP 1 średnie wartości Rb/Sc wskazują na bardziej umiarkowane wietrzenie chemiczne na obszarach źródłowych, ale średnie stosunki Th/K₂O sugerują wciąż znaczny udział kaolinitu w badanych skałach (zał. 3).

W łądowych, a następnie przybrzeżno-morskich i przejściowo pełnomorskich iłowcach i mułowcach z profilu Ka-

szewy 1, które były osadzane w centralnej części basenu polskiego, w kujawskim segmencie MPT, skład pierwiastków śladowych (tab. 2; zał. 2), a zwłaszcza uśrednione najważniejsze wskaźniki geochemiczne (zał. 1, 3), są również niemal identyczne jak w łupkach referencyjnych, a także profilach Gródek OP 2 i Stare Pole PS 2, mimo że w Kaszewach 1 występuje praktycznie cały profil retyku i hetangu. Jednak ich źródłem był tu od początku materiał dostarczany z kierunku północno-wschodniego i pochodzący z przerabiania starszych skał osadowych na obszarach kratonu wschodnioeuropejskiego (fig. 1). Osady te były poddane jeszcze silniejszemu recyklingowi (fig. 3, 4), o czym świadczą wysoka średnia koncentracja Zr i Hf (tab. 2) oraz średnia wartość stosunku Zr/Sc prawie dwukrotnie wyższa niż w PAAS (zał. 1, 3). Koncentracja Sr, podwyższona okresowo w wyniku wstrząsu tektonicznego i migracji roztworów (podobnie jak niektórych innych metali), zaniża średni stosunek Rb/Sr, co powoduje jego nieprzydatność w roli wskaźnika reżimu wietrzenia chemicznego, ale średnia wartość stosunku Th/K₂O, ponad dwukrotnie wyższa niż w PAAS, potwierdza znaczny udział kaolinitu w składzie minerałów ilastych (zał. 3).

W próbkach skał drobnoklastycznych z otworu Mechowo IG 1, nagromadzonych w pomorskim segmencie MPT, reprezentujących najpierw łądowe utwory retyku, a potem głównie brakicznomorskie osady hetangu dolnego i środkowego, zaznaczył się natomiast prawdopodobnie większy udział składników felzytowych w protolicie przerabianych osadów niż w innych badanych profilach. Przemawia za tym wyższa niż w PAAS przewaga zawartości lantanowców lekkich nad ciężkimi, a zwłaszcza średnie wartości najważniejszego współczynnika Th/Sc, znacznie przekraczające wartości z łupków referencyjnych (zał. 1, 3). Materiał osadowy był tu dostarczany z położonych bardziej na północ obszarów kratonu wschodnioeuropejskiego, w tym prawdopodobnie tarczy bałtyckiej (fig. 1). Najwyższe koncentracje Zr i Hf (tab. 2) oraz wartości współczynnika Zr/Sc (średnio dwukrotnie wyższe niż w PAAS) (zał. 1, 3), wskazują szczególnie istotny wpływ recyklingu starszych osadów na skład chemiczny (fig. 3, 4), natomiast stosunki Rb/Sr i Th/K₂O sugerują głównie umiarkowanie silne wietrzenie chemiczne na obszarach źródłowych (zał. 3).

WNIOSKI

1. Otrzymane wyniki są przeważnie zbliżone do uśrednionych danych pochodzących z postarchaicznych łupków australijskich (PAAS), czyli dominującym źródłem badanych iłowców i mułowców były starsze skały osadowe górnej skorupy kontynentalnej starych obszarów kratonicznych, których protolit miał charakter umiarkowanie felzytowy, zbliżony do granodiorytu. Materiał osadowy był dostarczany głównie z kierunków północno-wschodnich i pochodził z przerabiania osadów zalegających na kratonie wschodnioeuropejskim. Na ogół trochę wyższe niż w przypadku PAAS koncentracje lantanowców (zwłaszcza LREE) i zarazem nieco niższe koncentracje

- większości innych pierwiastków odzwierciedlają przede wszystkim większą dojrzałość badanych skał drobnoklastycznych, w wyniku silnego wietrzenia chemicznego i/lub intensywnego recyklingu osadów z terenów źródłowych.
2. Parametry geochemiczne niektórych spośród zbadanych próbek wyraźnie odbiegają od wartości przeciętnych. Kilka zbadanych warstw zawiera zdecydowanie więcej lantanowców, za co odpowiadają w pierwszym rzędzie domieszki minerałów akcesorycznych, stanowiących nośniki różnych minerałów REE. W niektórych przypadkach taka koncentracja pierwiastków ziem rzadkich (i zarazem deficyt większości innych pierwiastków) była wzmocniana przez bardziej felzytowy charakter lokalnego protolitu, intensywniejszą hydrolizę zachodzącą w warunkach ciepłego i wilgotnego klimatu lub silny recykling skał wyjściowych. Z drugiej strony, odnotowano także warstwy wyraźnie zubożone w lantanowce (zwłaszcza LREE), o charakterystyce sugerującej znaczny udział protolitu wulkanicznego o charakterze maficznym. Sporadycznie, radykalne zubożenie w lantanowce mogło być wzmocnione przez epizody ekstremalnej hydrolizy, wywołanej katastrofalnym efektem cieplarnianym u schyłku triasu i wymywaniem nawet tak odpornych składników jak REE z niektórych warstw ilów rezydualnych.
 3. Zaobserwowano pewne zróżnicowanie danych geochemicznych w skali regionalnej, chociaż materiał osadowy dostarczany do basenu polskiego ulegał zapewne znacznej homogenizacji podczas procesów sedymentacyjnych. Główna różnica uwidacznia się w ilowcach i mułowcach retyku i wczesnego hetangu, występujących w segmencie świętokrzyskim MPT, gdzie w materiale osadowym dostarczonym głównie z obszarów źródłowych na Masywie Małopolskim, zapisał się większy udział komponentów maficznych. W późniejszym hetangu dominowała już dostawa z kratonu wschodnioeuropejskiego i charakterystyka geochemiczna młodszych osadów jest podobna do tych, które występują w pozostałych segmentach MPT.
 4. Zawartości lantanowców w badanych skałach drobnoklastycznych są zbyt niskie, aby rokować perspektywy surowcowe. Nawet w tych warstwach, w których przekraczają one wielokrotnie wartości średnie, zbliżone do łupka referencyjnego (PAAS), ich zawartość stanowi zaledwie 0,04–0,07% skały. Tym niemniej, wydaje się uzasadnione zbadanie w wyższej rozdzielczości retyckiego interwału profilu wiercenia Niekłań PIG 1, w którym występuje próbka Nk/178,4 z wyjątkowo podwyższoną zawartością REE (ok. 0,23% skały). Koncentracja innych pierwiastków śladowych jest zazwyczaj nawet niższa niż w łupkach referencyjnych (z wyjątkiem Zr i Hf). Tylko w retyku górnym otworu Kaszewy 1 stwierdzono kilkumetrowy odcinek profilu relatywnie wzbogacony w pierwiastki niektórych metali (Pb, Zn, Co, Ni, Cr, V, Zr, Sr), w następstwie posedymentacyjnej migracji roztworów, wywołanej wstrząsem tektonicznym. Jednak jest to mineralizacja zbyt słaba, aby stanowić przedmiot

ewentualnego zainteresowania gospodarczego (koncentracja wspomnianych pierwiastków wynosi tam 0,01–0,08%). Poszukiwania stref wzbogaconych w REE i inne pierwiastki śladowe o ewentualnym znaczeniu gospodarczym w skałach osadowych mezozoiku na Nizinie Polskiej należy raczej skoncentrować na osadach posedymentacyjnie przeobrażonych chemicznie i biochemicznie, zwłaszcza wzbogaconych w minerały fosforanowe.

Podziękowania. Autor dziękuje mgr inż. Dorocie Karmasz i mgr Wandzie Narkiewicz za wykonanie analiz laboratoryjnych i Wojciechowi Markowskiemu za pomoc w opracowaniu graficznym artykułu. Osobne podziękowania należą się recenzentom: prof. dr. hab. Grzegorzowi Pieńkowskiemu i dr Aleksandrze Kozłowskiej oraz redaktorowi naukowemu numeru Biuletynu – dr. hab. Stanisławowi Mikulskiemu, za cenne uwagi merytoryczne i redakcyjne.

Niniejsze badania wykonano w ramach tematu nr 61.3608.1501.00.0 (kierownik – dr Paweł Brański), finansowanego ze środków przeznaczonych na działalność statutową Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego.

LITERATURA

- BAULUZ B., MAYAYO M.J., FERNANDEZ-NIETO C., GONZALEZ LOPEZ J.M., 2000 – Geochemistry of Precambrian and Paleozoic siliclastic rocks from the Iberian range (NE Spain): implications for source area weathering, sorting, provenance, and tectonic setting. *Chem. Geol.*, **168**: 135–150.
- BHATIA M.R., CROOK K.A.W., 1986 – Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. *Contrib. Mineralog. Petrol.*, **92**: 181–193.
- BRAŃSKI P., 2009a – Influence of palaeoclimate conditions and greenhouse effect on the Hettangian clay mineral assemblages (Holy Cross Mts. area, Polish Basin). *Geol. Quart.*, **53**: 363–368.
- BRAŃSKI P., 2009b – Epizody intensywnego wietrzenia chemicznego zapisane w profilach hetangu z obrzeżenia Gór Świętokrzyskich (wyniki nowych badań). *Geologia (kwartalnik AGH)*, **35**, 3/1: 21–30.
- BRAŃSKI P., 2010 – Kaolinite peaks in early Toarcian profiles from the Polish Basin – an inferred record of global warming. *Geol. Quart.*, **54**: 15–24.
- BRAŃSKI P., 2011 – Formacja zagajska i przysuska formacja rudonośna jury dolnej w regionie świętokrzyskim: paleotektoniczno-paleogeograficzne uwarunkowania genezy surowców ceramicznych [pr. doktor.] (niepubl.). Narod. Arch. Geol. PIG-PIB, Warszawa.
- BRAŃSKI P., 2012 – The mineralogical record of the Early Toarcian stepwise climate changes and other environmental variation (Ciechocinek Formation, Polish Basin). *Volumina Jurassica*, **10**: 1–24.
- BRAŃSKI P., 2014 – Climatic disaster at the Triassic–Jurassic boundary – a clay minerals and major elements record from the Polish Basin. *Geol. Quart.*, **58**, 2: 291–310.
- BRAŃSKI P., MIKULSKI S.Z., 2016 – Rare earth elements distribution in fine-grained deposits from the uppermost Triassic and Lower Jurassic of the Polish Basin: provenance and weathering in the source area. *Geol. Quart.*, **60**, 2: 441–450.

- BRAUN J.J., VIERS J., DUPRE B., POLVE M., NDAM J., MULLER J.J., 1998 – Solid/liquid REE fractionation in the lateritic system of Goyoum, East Cameroon: the implication for the present dynamics of the soil covers of the humid tropical regions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 2: 273–279.
- COHEN A.S., COE A.L., 2007 – The impact of the Central Atlantic Magmatic Province on climate and on the Sr- and Os-isotope evolution of sea water. *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.*, **244**: 374–390.
- 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.
- COX R., 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.L., 1988 – Mineralogical and chemical changes of soil and stream sediments formed by intense weathering of the Danberg granite, Georgia, USA. *Chem. Geol.*, **113**: 327–343.
- CULLERS R.L., 1994 – The controls on the major and trace element variation of shales, siltstones, and sandstones of Pennsylvanian–Permian age from uplifted continental blocks in Colorado to platform sediment in Kansas, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**: 4955–4972.
- CULLERS R.L., 2000 – The geochemistry of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian–Permian age, Colorado, USA: implications for provenance and metamorphic studies. *Lithos*, **51**: 181–203.
- CULLERS R.L., BARRET T., CARLSON R., ROBINSON B., 1987 – Rare earth element and mineralogical changes in Holocene soil and stream sediment: a case study in the Wet Mountains, Colorado, USA. *Chem. Geol.*, **63**: 275–295.
- CULLERS R.L., BASU A., SUTTNER L.J., 1988 – Geochemical signature of provenance in sand-size material in soils and stream sediments near the Tobacco Root batholith, Montana, USA. *Chem. Geol.*, **70**: 335–348.
- DADLEZ R., NARKIEWICZ M., STEPHENSON R.A., VISSER M.T.M., VEN WEES J.-D., 1995 – Tectonic evolution of the Mid-Polish Trough: modeling implications and significance for central European geology. *Tectonophysics*, **252**: 179–195.
- FEDO C.M., YOUNG G.M., NESBITT H.W., 1997 – Paleoclimatic control on the composition of the Paleoproterozoic Serpentine Formation, Huronian Supergroup, Canada: a greenhouse to icehouse transition. *Precambrian Res.*, **86**: 201–223.
- FLOYD P.A., LEVERIDGE B.E., 1987 – Tectonic environment of the Devonian Gramscatho basin, south Cornwall: framework mode and geochemical evidence from turbiditic sandstones. *J. Geol. Soc.*, **144**: 531–542.
- GROMET L.P., SILVER L.T., 1983 – Rare earth element distributions among minerals in a granodiorite and their petrogenetic implications. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**: 925–939.
- HAKENBERG M., ŚWIDROWSKA J., 1997 – Propagation of the south-eastern segment of the Polish Trough connected with bounding fault zones (from the Permian to the Late Jurassic). *Comptes Renduz Acad. Sc. Paris*, **324**: 793–803.
- HASSAN S., ISHIGA H., ROSER B.P., DOZEN K., NAKA T., 1999 – Geochemistry of Permian–Triassic shales in the Salt Range, Pakistan: implications for provenance and tectonism at the Gondwana margin. *Chem. Geol.*, **158**: 293–314.
- HESELBO S.P., PIENKOWSKI G., 2011 – Stepwise atmospheric carbon isotope excursion during the Early Jurassic oceanic anoxic event. *Earth Planet. Sc. Lett.*, **301**: 365–372.
- HESELBO S.P., ROBINSON S.A., SURLYK F., PIASECKI S., 2002 – Terrestrial and marine extinction at the Triassic–Jurassic boundary synchronized with major carbon-cycle perturbation: a link to initiation of massive volcanism? *Geology*, **30**: 251–254.
- KORTE C., HESELBO S.P., 2011 – Shallow marine carbon and oxygen isotope and elemental records indicate icehouse-greenhouse cycles during the Early Jurassic. *Paleoceanography*, **26**, PA4219, doi:10.1029/2011PA002160.
- LEE Y.I., 2002 – Provenance derived from the geochemistry of late Paleozoic–early Mesozoic mudrocks of the Pyeongan Supergroup, Korea. *Sedim. Geol.*, **149**: 219–235.
- LINTNEROVÁ O., MICHALIK J., UHLIK P., SOTAK J., WEISSOVA Z., 2013 – Latest Triassic climate humidification and kaolinite formation (Western Carpathians, Tatric Unit of the Tatra Mts.). *Geol. Quart.*, **57**, 4: 701–728.
- McELWAIN J.C., BEERLING D.J., WOODWARD F.I., 1999 – Fossil plants and global warming at the Triassic–Jurassic boundary. *Science*, **285**: 1386–1390.
- McLENNAN S.M., 1989 – Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes. *Rev. Miner. Geochem.*, **21**: 169–200.
- McLENNAN S.M., 2001 – Relationship between the trace elements composition of sedimentary rocks and upper continental crust. *Geochem., Geophys., Geosyst.*, **2**, Paper number 2000GC000109.
- McLENNAN S.M., HEMMING S., McDANIEL D.K., HANSON G.N., 1993 – Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics. *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.*, **284**: 21–40.
- MIDDELBURG J.J., Van der WEIJDEN C.H., WOITTEZ J.R.W., 1988 – Chemical processes affecting the mobility of major, minor and trace elements during weathering of granitic rocks. *Chem. Geol.*, **68**: 253–273.
- MIKULSKI S.Z., OSZCZEPALSKI S., BRAŃSKI P., KOZDRÓJ W., MARKOWIAK M., KRAMARSKA R., CHMIELEWSKI A., SADŁOWSKA K., DAMRAT M., 2014 – Weryfikacja stanu wiedzy o mineralizacji metali ziem rzadkich (REE) wraz z pilotażową oceną ich perspektyw złożowych w Polsce z wyłączeniem obszaru kratonu wschodnioeuropejskiego, Nr 1463/2016. *Narod. Arch. Geol. PIG-PIB*, Warszawa.
- NESBITT H.W., 1979 – Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, **279**: 206–210.
- NESBITT H.W., MARKOVICS G., 1997 – Weathering of granodiorite crust, long-term storage of elements in weathering profiles, and petrogenesis of siliciclastic sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**: 1653–1670.
- NESBITT H.W., MacRAE N.D., KRONBERG B.I., 1990 – Amazon deep sea fan muds: light REE enriched products of extreme chemical weathering. *Earth Planet. Sc. Lett.*, **100**: 118–123.
- NYAKAIRU G.W.A., KOEBERL C., 2001 – Mineralogical and chemical composition and distribution of rare earth elements in clay-rich sediments from central Uganda. *Geochem. J.*, **35**: 13–28.
- PÁLFY J., DEMÉNY A., HAAS J., HETÉNYI M., ORCHARD M.J., VETT I., 2001 – Carbon isotope anomaly and other geochemical changes at the Triassic–Jurassic boundary from a marine section in Hungary. *Geology*, **29**: 1047–1050.
- PIENKOWSKI G., 2004 – The epicontinental Lower Jurassic of Poland. *Pol. Geol. Inst. Spec. Pap.*, **12**: 1–154.
- PIENKOWSKI G., SCHUDACK M.E., 2008 – Jurassic. In: *The Geology of Central Europe. Volume 2: Mesozoic and Ceno-*

- zoic (ed. T. McCann): 823–922. Geological Society, London.
- PIEŃKOWSKI G., NIEDŹWIEDZKI G., WAKSMUNDZKA M., 2012 – Sedimentological, palynological, and geochemical studies of the terrestrial Triassic–Jurassic boundary in north-western Poland. *Geol. Mag.*, **149**: 308–332.
- PIEŃKOWSKI G., NIEDŹWIEDZKI G., BRAŃSKI P., 2014 – CAMP-related rapid climatic reversals caused the end-Triassic biota crisis – evidences from continental strata in Poland. *In: Volcanism, Impacts, and Mass Extinctions: Causes and Effects* (eds. G. Keller, A. Kerr). *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.*, **505**: 263–286.
- RODDAZ M., VIERS J., BRUSSET S., BABY P., BOUCAYRAND C., HÉRAIL G., 2006 – Controls on weathering and provenance in the Amazonian foreland basin: Insights from major and trace element geochemistry of Neogene Amazonian sediments. *Chem. Geol.*, **226**: 31–65.
- SHELDON N.D., TABOR J.N., 2009 – Quantitative paleoenvironmental and paleoclimatic reconstruction using paleosols. *Earth-Sci. Rev.*, **95**: 1–52.
- TAYLOR S.R., McLENNAN S.M., 1985 – *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, Oxford.
- TYLER G., 2004 – Rare earth elements in soil and plant systems – a review. *Plant and Soil*, **267**: 191–206.
- WRONKIEWICZ D.J., CONDIE K.C., 1987 – Geochemistry of Archean shales from the Witwatersrand Supergroup, South Africa: Source-area weathering and provenance. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**: 2401–2416.
- ZHANG Y., PE-PIPER G., PIPER D.J.W., 2014 – Sediment geochemistry as a provenance indicator: Unravelling the cryptic signatures of polycyclic sources, climate change, tectonism and volcanism. *Sedimentology*, **61**, 2: 383–410.

SUMMARY

REE and other selected trace elements were examined in 94 mudstone and claystone samples collected from drill cores of six historical boreholes drilled in the former Mid-Polish Trough and representing different stratigraphic units of the Rhaetian and Hettangian. The calcium-free, fine-grained rocks are interbedded with heterolithic deposits and subordinate fine-grained sandstones. About 5,000 measurements of element concentrations were performed in the Chemical Laboratory of the Polish Geological Institute-National Research Institute using mass spectrometry (ICP-MS) and XRF spectrometry.

During the latest Triassic and early Jurassic, sedimentation of siliciclastic, continental, marginal-marine and sporadically marine deposits occurred in a large Polish epicontinental sedimentary basin (Pieńkowski, 2004; Pieńkowski, Schudack, 2008). The maximum subsidence, resulting in the maximum thickness of these deposits, took place in the axial zone of this basin, called the Mid-Polish Trough (MPT). The Rhaetian – lowermost Hettangian sediments (Wielichowo Beds and Zagaje Formation) were deposited in continental, alluvial-lacustrine environments. The remaining Hettangian strata represent brackish-marine/ marine-margin deposits with deltaic/fluvial intervals (Pieńkowski, 2004; Brański, 2011). Next, the Rhaetian–Hettangian deposits were buried to depths of approximately 1000–3000 m (Brański, 2011, 2014). It should be noted that claystones and mudstones of the Triassic–Jurassic transition were formed in a very dynamic period of Earth's history. In recent years, abundant evidence of the large-scale, rapid global environmental change has been collected. The most severe changes, related to large magmatic provinces and marked carbon cycle perturbations, took place at the Triassic–Jurassic boundary (Central Atlantic Magmatic Province – CAMP) (e.g., McElwain *et al.*, 1999; Pálffy *et al.*, 2001; Hesselbo *et al.*, 2002; Cohen, Coe, 2007; Korte, Hesselbo, 2011). **Rising atmospheric carbon dioxide concentrations caused a greenhouse climate and resulting abundant rainfall, rising temperatures and intensification of weathering and erosion in the source areas. Occurrence of climatic shifts in the Polish basin has**

also been supported by patterns of mineralogical and geochemical data (cf. Brański, 2009a, b, 2011, 2014; Pieńkowski *et al.*, 2012, 2014).

Results of analyses of rare earths and some other trace elements are mostly close to the average data from the reference mudrocks, post-Archaic Australian shale (PAAS). Their common characteristics, namely: moderately high total REEs (similar to the average in PAAS), moderate enrichment of LREEs in relation to HREEs, a flat HREE distribution and a clear negative europium anomaly, indicate that the original source of these sediments comprised sedimentary rocks of the upper continental crust of old cratonic areas, where the protolith had mainly a felsic character of granodiorite type. This conclusion is also supported by the most important geochemical factors (Th/Sc, La/Sc, Eu/Eu*). Indeed, most of the supply to the MPT was from the north-east, from areas in the East European Craton. Somewhat higher than PAAS, the concentrations of lanthanides (especially LREE) and the impoverishment in other trace elements (with the exception of Zr and Hf) reflect a higher degree of maturity of these rocks due to the important role of recycling and/or chemical weathering. The widespread control of generally strong hydrolysis in areas surrounding the Polish sedimentary basin had already been recognized based on clay mineral composition and major element contents (e.g., Brański, 2011, 2014; Pieńkowski *et al.*, 2014). However, some regional differences in geochemistry of the fine-grained siliciclastic rocks were observed. The most important geochemical data from the Rhaetian and lowermost Hettangian claystones and mudstones, which were deposited in the Holy Cross Mts. segment of MPT, suggest a more mafic protolith, for example, the presence of volcanic detritus (Cullers *et al.*, 1987, 1988; Cullers, 1988, 1994, 2000; McLennan *et al.*, 1993). Unlike most of the sections studied, sedimentary material supply to the vicinity of the Niekłań PIG 1 and Huta OP 1 boreholes was dominantly from the south at those times (Pieńkowski, 2004), and the source areas were most likely located in the Fore-Carpathian Land (Małopolska Massif). Significant REE enrichment was local and quite

episodic. Relatively high content of REE was found only in very few layers, most likely rich in accessory minerals, which were carriers of a variety of REEs. **The highest concentrations of REE were found in the lower Rhaetian sample Nk/178,4. Enhanced sorting during recycling and moderately intense chemical weathering could have also contributed to REE enrichment.** On the other hand, some Rhaetian–Hettangian strata contain layers with elevated contents of scandium, but strikingly depleted in lanthanides (LREE) with graphic characteristics suggesting a more significant share of a mafic-volcanic protolith. These properties may be episodi-

cally strengthened by extreme hydrolysis linked to catastrophic greenhouse events at the end of the Triassic (especially a residual Rhaetian layer represented by sample Nk/162,3). During such episodes, even the resistant components may be leached.

The value of ΣREE in four samples that show the highest concentrations was approximately 0.04–0.23%. This indicates clearly that the Rhaetian–Hettangian concentrations of REE in the MPT are low and, despite their local enrichment in relation to the surrounding rocks, they are of scientific indicative significance, rather than of raw material importance.