



## PILOTAŻOWE BADANIA PIERWIĄSKÓW ZIEM RZADKICH W STREFIE KONTAKTU BLOKU MAŁOPOLSKIEGO Z BLOKIEM GÓRNOŚLĄSKIM

### PILOT STUDIES OF RARE EARTHS IN THE CONTACT ZONE OF THE MAŁOPOLSKA BLOCK WITH THE UPPER SILESIA BLOCK

STANISŁAW Z. MIKULSKI<sup>1</sup>, MAREK MARKOWIAK<sup>2</sup>, KATARZYNA SADŁOWSKA<sup>1</sup>,  
ANDRZEJ CHMIELEWSKI<sup>1</sup>, GRZEGORZ ZIELIŃSKI<sup>1</sup>

**Abstrakt.** W artykule przedstawiono wyniki pilotażowych badań prospekcyjnych przeprowadzonych za pomocą przenośnego spektrometru XRF Delta 50 Premium firmy Olympus na rdzeniach wiertniczych ze strefy kontaktu bloku małopolskiego z blokiem górnośląskim. Wykonano kilkaset pomiarów koncentracji La, Ce i innych pierwiastków śladowych w wytypowanych archiwalnych otworach ze stref perspektywicznych dla wystąpień mineralizacji Mo–Cu–W. Maksymalne pomierzone spektrometrem terenowym zawartości dla La i Ce stwierdzono w otworze Ko-4 (interwał głęb. 450–550 m), wyniosły one odpowiednio ok. 400 i ok. 600 ppm. W innych otworach wiertniczych (Pz-36, RK-2 i Cianowice-2) w interwałach głębokości (ok. 400–1300 m) pomierzone maksymalne zawartości dla La i Ce były ok. dwukrotnie niższe niż w otworze Ko-4. W przeprowadzonych pracach analitycznych stwierdzono lokalnie współzależność w występowaniu LREE z Ba, Sr, Y, czy Th. Najciekawsze pod tym względem próbki zbadano metodą ICP-MS oraz przy użyciu mikrosondy elektronowej CAMECA SX-100. Suma REE (ICP-MS) dla czterech najbardziej wzbogaconych w te pierwiastki próbek wyniosła od ok. 0,02 do ok. 0,1%. Sumy REE dla zbadanych próbek znormalizowane do zawartości w górnej skorupie kontynentalnej są niskie (zakres 1–10). Najwyższe koncentracje REE w próbkach brekcji hydrotermalnej z otworu Ko-4 (głęb. ok. 500 m) osiągają dla Ce (305,1 ppm), Nd (266,9 ppm), La (258 ppm) oraz Sm (31,3 ppm). Pozostałe REE mają niskie koncentracje. Jest to wyraźnie widoczne na znormalizowanych wykresach logarytmicznych koncentracji REE w stosunku do zawartości w chondrycie oraz w stosunku do ich zawartości w górnej skorupie kontynentalnej. Charakterystyczny jest brak ujemnej anomalii Eu na przedstawionych w artykule wykresach. W badaniach w mikroobszarze, poza niezidentyfikowanymi minerałami z grupy bezwodnych fosforanów wzbogaconych w REE (głównie Ce, La, Nd) oraz monacyt, zidentyfikowano najprawdopodobniej calcioancylit-(Ce), synchysyt-(Ce) oraz bastnäsyt i cyrkon. Forma oraz skład przejawów mineralizacji REE wskazują wyraźnie na hydrotermalny charakter. REE uległy w procesie hydrotermalnym redepozycji i koncentracji w strefach brekcji i spekań tektonicznych oraz w skałach zmienionych metasomatycznie. Przedstawione w artykule koncentracje REE mają jedynie charakter wskaźnikowy i są znacznie niższe niż najciekawsze, występujące w innych jednostkach geologicznych w Polsce, analizowane w ramach wykonanego projektu badawczego i opisane w osobnych artykułach.

**Słowa kluczowe:** pierwiastki ziem rzadkich, magmatyzm waryscyjski, blok małopolski, blok górnośląski.

**Abstract.** The paper presents the results of a pilot prospecting study on archived drill cores from boreholes in the contact zone of the Małopolska Block with the Upper Silesia Block, with a use of a Portable XRF spectrometer Delta 50 Premium (Olympus). A few hundred measurements of concentrations of La, Ce and other trace elements were made in selected boreholes from the prospective zones for the occurrence of Mo–Cu–W ore mineralization. The maximum content for La (400 ppm) and Ce (600 ppm) measured by the Portable spectrometer has been found in the Ko-4 borehole (depth interval 450–550 m). In the depth interval of ca. 400–1300 in the other boreholes (Pz-36, RK-2 and Cianowice-2), the maximum La and Ce contents were approximately twice lower than in the Ko-4. The study also shows an interdependence of the occurrence of LREE with Sr, Y or Th. The most interesting samples were additionally analyzed by ICP-MS and

<sup>1</sup> Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4; 00-975 Warszawa;  
e-mail: stanislaw.mikulski@pgi.gov.pl, katarzyna.sadlowska@pgi.gov.pl, andrzej.chmielewski@pgi.gov.pl, grzegorz.zielinski@pgi.gov.pl.

<sup>2</sup> Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Oddział Górnośląski, ul. Królowej Jadwigi 1, 41-200 Sosnowiec;  
e-mail: marek.markowiak@pgi.gov.pl.

electron microprobe (CAMECA SX-100). The sum of REE (ICP-MS) in four samples that reveal the highest contents of these elements varied from ca. 0.02 to 0.1%. Total REE contents for samples normalized to the upper continental crust are low (1–10). The highest REE concentrations in samples of hydrothermal breccia were found in the Ko-4 borehole (depth ca. 500 m). They reach for the Ce (305.1 ppm), Nd (266.9 ppm), La (258 ppm) and Sm (31.3 ppm). Other REE occur at low concentrations. This is clearly visible on the standard logarithmic charts of REE concentration in relation to their content in chondrite and in the upper part of the continental crust. Characteristic is the lack of negative Eu anomaly on both charts. In the microprobe study, calcioancylite-(Ce), synchysite-(Ce) as well as bastnäsite and zircon were also detected in addition to the unidentified minerals from the anhydrous phosphate group enriched with REE (mainly Ce, La, and Nd) and monazite. The form and composition of the REE mineralization indicate clearly that it is of hydrothermal nature. During hydrothermal processes, REE underwent redeposition and concentrated within breccia and tectonic zones in the metasomatic changed rocks. The data on REE concentrations, presented in this paper, are only of indicative significance. The REE contents are much lower than the most interesting results obtained within the framework of research projects carried out in other geological units in Poland and published in separate papers.

**Key words:** rare earth elements, Variscan magmatism, Małopolska Block, Upper Silesia Block.

## WSTĘP

Kluczowe znaczenie we współczesnej produkcji przemysłowej ma wykorzystanie pierwiastków rzadko tworzących nagromadzenia o charakterze złożowym, ale o dużym znaczeniu dla gospodarki krajów Unii Europejskiej (UE). Wiele z tych pierwiastków, jak również niektóre minerały, uznano za krytyczne dla rozwoju gospodarczego krajów UE (Nb, Ta, REE oraz Sb, Be, Co, Ga, Ge, In, Mg, PGE, W, fluoryt, grafit i baryt) lub deficytowe (np. Al, Cr, Zn, Mn, Mo, Ni, Re, Te, V, Fe, Se, Ag, Hf, Cd) (np. Moss i in., 2011). Z tych względów surowce te są przedmiotem licznych analiz rynkowych, jak również prac prospekcyjnych (np. Radwanek-Bąk, 2011; Smakowski, 2011; Galos i in., 2012). Wśród metali ziem rzadkich (REE) największe znaczenie w stosowanych obecnie technologiach mają (np. Paulo, 1999; Chakhmouradian, Wall, 2012):

- lantan – drugi REE co do częstości występowania, jest stosowany w pojazdach o napędzie hybrydowym;
- europ – znalazł pierwotnie zastosowanie w produkcji czerwonego fosforu do ekranów, telewizorów (CRT), a obecnie jest używany do produkcji energooszczędnego oświetlenia LED;
- erb – jest stosowany do barwienia szkieł (np. w okularach przeciwsłonecznych), ale także do konstrukcji laserów (np. w medycynie);
- neodym – jest stosowany do wytwarzania silnego pola magnetycznego.

Obecnie na świecie jest prowadzonych ponad 400 projektów rozpoznawczo-dokumentacyjnych mineralizacji REE. Jednak pomimo wielu rozpoznanych wystąpień z mineralizacją REE, ich ekstrakcja z minerałów użytecznych jest skomplikowana i stanowi wyzwanie dla opracowania odpowiedniej technologii odzysku (Skrzypek, Przybyłowicz, 2011; Paulo, Krzak, 2015). Przewiduje się, że zaledwie kilka z prowadzonych projektów zakończy się pełnym sukcesem, tj. uruchomieniem eksploatacji złóż rud REE. W Polsce perspektywy wystąpień REE, pomimo udokumentowania ich zasobów w dwóch złożach w Sudetach (Kanasiewicz, 1987), są oceniane przez niektórych badaczy krytycznie (np. Paulo, 1993). Jednak postęp w metodach badawczych oraz nowo-

czesna terenowa aparatura pomiarowa umożliwiającą przeprowadzenie tanich i szybkich prac rekonesansowych, które ułatwiają szybką identyfikację stref wzbogaconych w REE (Mikulski i in., 2014).

Do grupy metali ziem rzadkich w układzie okresowym jest zaliczanych 17 pierwiastków, spośród których 15 należy do lantanowców (lantan, cer, praeodym, neodym, promet, samar, europ, gadolin, terb, dysproz, holm, erb, tul, iterb i lutet), a dwa do skandowców (skand i itr). Pierwiastki te współwystępują w licznych minerałach. Lantanowce mają zbliżone właściwości chemiczne (Chakhmouradian, Wall, 2012). W obrębie REE są wydzielane dwie główne grupy pierwiastków: lekkie – LREE (Sc, La–Eu) i ciężkie – HREE (Y, Gd–Lu).

Minerały zawierające REE występują w postaci pierwotnych i wtórnych nagromadzeń w kilku typach genetycznych złóż, reprezentujących różne środowiska geologiczne. Najważniejsze pod względem surowcowym są wystąpienia REE związane z magmowymi kompleksami skał alkalicznych oraz karbonatytami, np. złoża Mountain Pass w USA czy Mount Weld w Australii Zachodniej (np. Mariano, Mariano, 2012). Zawierają one prawie wyłącznie LREE. Głównymi minerałami rudnymi w tych złożach są bastnäsyty, allanity, monacyt, apatyt i pirochlor. Rozpoznane w latach 70. i 80. XX w. w północno-wschodniej Polsce tego typu mineralizacje REE, związane z intruzjami alkalicznymi, nie występują w ilościach złożowych (np. Krzemińska, Krzemiński, 2012 z literaturą; Pańczyk i in., ten tom). Największym złożem REE na świecie jest złożo Bayan Obo w Mongolii Wewnętrznej. Geneza złoża jest nadal przedmiotem dyskusji. Rudę tworzą dwa główne minerały, nośniki REE – bastnäsyty i monacyt (Kynicky i in., 2012). Istotne znaczenie mają również złoża okrucowe, a wśród nich głównie piaski morskie. Z kolei w złożach żył hydrotermalnych występuje głównie wzbogacenie w HREE (Gd–Lu) i towarzyszące im Y i Sc.

Światowe wydobycie REE kształtuje się w ostatnich latach na poziomie ok. 140 tys. t. Rynek metali ziem rzadkich obecnie jest kontrolowany przez Chiny, które mają największe światowe zasoby (>20%; ok. 55 mln t) oraz

dostarczają ponad 90% zapotrzebowania na surowce ziem rzadkich (Hatch, 2012).

W artykule przedstawiono rezultaty prac wykonanych w Państwowym Instytucie Geologicznym – Państwowym Instytucie Badawczym w ramach tematu badawczego nr 61.6705.1301.00.0 sfinansowanego ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, przeznaczonych na działalność statutową PIG-PIB (Mikulski i in., 2014). Celem realizacji tematu było podsumowanie obecnego stanu wiedzy na temat występowania pierwiastków ziem rzadkich w Polsce oraz dokonanie pilotażowej oceny perspektyw ich złożowych nagromadzeń w różnych jednostkach litologicznych w Polsce, z wyłączeniem obszaru kratonu wschodnioeuropejskiego. We wcześniejszych opracowaniach z rejonu kontaktu bloku małopolskiego z blokiem górnośląskim stwierdzono podwyższone koncentracje Ce ( $\geq 200$ –684 ppm) zaledwie w kilkunastu próbkach (na ok. 4 tys. zbadanych), a podwyższone zawartości La ( $>100$  ppm), podobnie jak

i Y, jedynie w trzech próbkach (Oszczepalski i in., 2008). Wśród 24 analizowanych pierwiastków suma Ce+La+Y wykazała najsilniejszą korelację ze Sr (0,53). Próbkę pochodziły z otworów, w których nawiercono strefy zmineralizowane z rejonów: Zawiercia, Doliny Będkowskiej, Pilicy, Mysłowa oraz Żarek–Kotowic. Wśród badanych pierwiastków ziem rzadkich (La, Ce) i Y, każdy z nich koncentruje się w innym obszarze – Ce głównie w rejonie Zawiercia (RK-2), Y wyraźnie w rejonie Myszkowa (Pz-15), a La poza wyznaczonymi rejonami (89-Ż), (Oszczepalski i in., 2008). Stwierdzono również, że lokalnie w strefie przeobrażeń termiczno-metasomatycznych skał, np. w rejonie Żarek–Kotowic, wzrost zawartości REE jest skorelowany z obecnością w skałach cyrkonu, związanego z metasomatozą potasową (Markowiak, 2015).

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań REE tylko z rejonu kontaktu bloku małopolskiego z blokiem górnośląskim.

## METODY I ZAKRES PRAC

W okresie 2013–2014 w archiwum rdzeni Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego (PIG-PIB) w Kielnikach przeprowadzono pilotażowe badania na materiale rdzeniowym, pochodzącym z archiwalnych wierceń ze strefy kontaktu bloku małopolskiego z blokiem górnośląskim. Badania analityczne wykonano za pomocą przenośnego spektrometru XRF na przeciętej i/lub płaskiej powierzchni rdzeni oraz na kilku wybranych próbkach z wykorzystaniem metody ICP-MS w laboratorium chemicznym PIG-PIB. W rozpatrywanym obszarze wytypowano kilka otworów wiertniczych, w których występują intruzje skał magmowych wraz z rozwiniętymi hydrotermalnymi procesami metasomatycznymi. Procesy magmowe i pomagmowe były najprawdopodobniej źródłem oraz przyczyną redystrybucji pierwiastków ziem rzadkich. W badaniach pilotażowych zastosowano spektrometr Delta 50 Premium firmy Olympus. Pomiary wykonywano głównie w trybie soil (gleba). Spektrometr do oznaczeń YREE był wyposażony w lampę o napięciu prądu 50 kV i natężeniu prądu 200  $\mu$ A (patrz również Pańczyk i in., ten tom).

Następnie w laboratorium chemicznym PIG-PIB na kilku wybranych próbkach wykonano prace metodyczne oraz oznaczenie REE, Sc, Y i Th metodą spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie wzbudzoną (ICP-MS). Od Skarbu Państwa zakupiono fragmenty rdzeni z następujących otworów: Pz-36 (interwał głęb. 440,0–440,1 m), Cianowice-2 (interwał głęb. 572,60–572,65 m) oraz Ko-4 (interwał głęb. 498,30–498,35 m). Pomiary wykonał mgr inż. J. Retka. Próbkę po rozpuszczeniu w kwasie HNO<sub>3</sub> zostały dwudziestokrotnie rozcieńczone roztworem 1% HNO<sub>3</sub>. Całkowite przeprowadzenie do roztworu pierwiastków zawartych w zmielonej próbce wykonano z zastosowaniem kwasu fluorowodorowego i chlorowego (VII – stopień utlenienia). Wysuszoną i zmieloną próbkę potraktowano wstępnie kwasem azoto-

wym (V), żeby rozłożyć materię organiczną, po czym roztworzono w mieszaninie kwasu fluorowodorowego i chlorowego (VII). W celu polepszenia rozpuszczania procedurę roztwarzania powtórzono trzy razy. W ostatnim etapie, po odparowaniu prawie do sucha, pozostałość rozpuszczono w rozcieńczonym kwasie azotowym (V). Otrzymany roztwór przekazano do analizy metodą ICP-MS. Całą procedurę rozkładu wykonano w parownicach teflonowych na płycie grzejnej, nastawionej na temperaturę 150  $\pm$ 10°C. Niektóre parametry pomiarowe metody ICP-MS wynosiły: częstotliwość generatora – 40 MHz, rozdzielczość – 0,7  $\pm$ 0,1, moc plazmy – 1300 W, detektor – dualny, czas trwania analizy – 127 s, liczba powtórzeń – 4.

Tabela 1

**Nazwy otworów, w których sprofilowano rdzeń i przeprowadzono pilotażowe pomiary spektrometrem Delta 50 Premium (lokalizacja otworów – fig. 1)**

The name of boreholes in which the cores were subject of pilot study by used of Delta 50 Premium spectrometer (location see Fig. 1)

Nazwa otworu	Interwał profilowania
DB-4	25–300
KH-3	900–1400
Pz-36	250–700
Cianowice-2	270–600
Ko-4	400–580
RK-2	900–1450
RK-6	640–750

W laboratorium PIG-PIB, metodą XRF z wykorzystaniem spektrometru PW 2400 Philips (WD-XRF sekwencyjny), oznaczono również składniki główne (w próbkach stapianych; masa próbki – 1 g) oraz pierwiastki śladowe (w próbkach prasowanych; masa próbki – 6 g) zgodnie z odpowiednimi procedurami badawczymi. Niektóre parametry techniczne spektrometru: lampa rentgenowska -Rh moc 3 kW, kryształy – LiF 200, Ge 111, PE 002, PX-1, LiF 220. Wykorzystano oprogramowanie X40. Oznaczenia wykonała mgr I. Iwasińska-Budzyk.

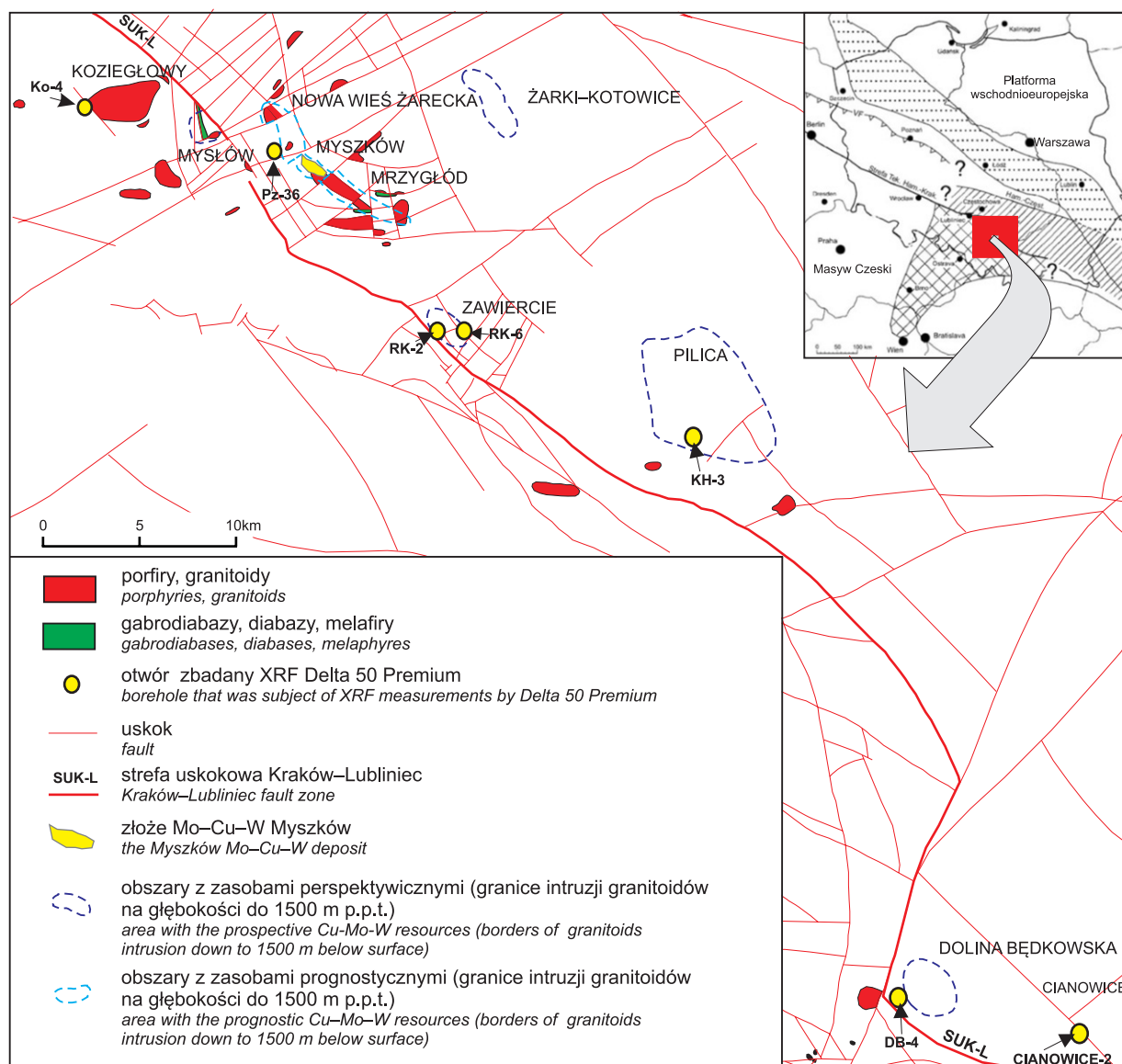
Szczegółowe badania mikroskopowe wykonał S.Z. Mikulski przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego NIKON ECLIPSE LV100 POL (produkcja japońska). Na ich pod-

stawie wytypowano do dalszych prac preparaty do identyfikacji minerałów nośników REE, z wykorzystaniem mikroskopy CAMECA SX-100 produkcji Ametek–Cameca (Francja), powiązanej z mikroskopem elektronowym. Analizy wykonał dr G. Zieliński. Parametry techniczne były następujące: napięcie – 15 kV, prąd wiązki – 10 nA, wiązka skupiona. Czasy akwizycji w pozycji piksu wynosiły 20 s, w pozycji tła – 10 s. Napylenie węglem. Analizowane były następujące linie spektralne: Ce–L $\alpha$ , La–L, Pr–L $\beta$ , Nd–L $\beta$ , Sm–L $\beta$ , Gd–L $\beta$  oraz Dy–L $\alpha$ . Linie dobrano w celu uniknięcia interferencji. Analizowano na kryształach typu LLIF; standardy – szkła syntetyczne domieszkowane REE firmy P&H.

## ZARYS BUDOWY GEOLOGICZNEJ OBSZARU BADAŃ

Głównym elementem strukturalnym obszaru badań jest strefa uskokowa Kraków–Lubliniec, stanowiąca część transkontynentalnej strefy tektonicznej Hamburg–Kraków (Żaba, 1999). Wieloetapowość rozwoju tektonicznego tej strefy miała wpływ na sedymentację zarówno osadów prekambryjskich, jak i paleozoicznych na obu blokach, a także na ich ewolucję strukturalną (np. Buła, 2002; Buła, Żaba, 2005). Ze strefą tą wiąże się intensywny rozwój magmatyzmu w krawędziowych częściach sąsiadujących ze sobą bloków oraz lokalnie intensywna mineralizacja kruszcowa (fig. 1). Intruzje granitoidowe i związane z nimi żyły subwulkaniczne zostały dotychczas nawiercone w ok. 260 otworach zlokalizowanych w tej strefie. Granitoidy budujące intruzje są reprezentowane przede wszystkim przez granodioryty Mrzygłodu, Pilicy i Doliny Będkowskiej, o ciągłych przejściach granitoidów holokrystalicznych do granitoidów o teksturach porfirowatych. Wokół tych intruzji rozwinął się związany z nimi system dajek porfirowych (Nowa Wieś Żarecka–Myszków–Mrzygłód, Zawiercie, Dolina Będkowska, Mysłów). Żyły alkalicznych skał magmowych, takich jak diabazy czy lamprofiry, występują w rejonie Mysłowa, Żarek–Kotowic, Myszkowa, Mrzygłodu i Doliny Będkowskiej (Bukowy, Cebulak, 1964; Ekiert, 1971; Harańczyk, 1979; Markiewicz, 1998; Żaba, 1999). Datowania skał magmowych wskazują na wielofazowy rozwój magmatyzmu waryscyjskiego od ok. 303 do ok. 292 Ma (Żelaźniewicz i in., 2008; Nawrocki i in., 2010). W rejonie Myszkowa, na niewielkim obszarze o powierzchni ok. 0,5 km<sup>2</sup>, udokumentowano złożę rud molibdenowo-wolframowo-miedziowych, na głębokości od ok. 200 do 1250 m (Piekarski i in., 1993; Siata, 2007). Złożę to reprezentuje sztokwerkowy typ mineralizacji Mo–Cu–W, związanej z granitoidami, porfirami i utworami osłony, o charakterystycznej strefowości występowania mineralizacji impregna-

cyjno-żyłkowej, typowej dla złóż porfirowych (Piekarski, 1994, 1995; Podemski, 2001; Lasoń, 2003; Karwowski i in., 2005; Markowiak i in., 2009; Oszczepalski i in., 2010; Mikulski i in., 2012). Głównymi minerałami kruszczowymi są: chalkopiryt, piryt, molibdenit i scheelit. Ponadto znaczenie mogą mieć występujące w rudach siarczkowych domieszki takich metali jak: Bi, Te, Ag (np. Harańczyk, 1978; Podemski, 2001; Lasoń, 2003; Koszowska, 2005; Mikulski i in., 2009, ten tom) oraz Au (Mikulski i in., 2008; Mikulski, Markowiak, 2011). Datowania metodą Re-Os wykazały rozwój procesów mineralizujących związanych z precypitacją paragenes molibdenitu w czasie od 296,3 ± 1,4 do 301 ± 2 mln lat (Stein i in., 2005; Mikulski, Stein, 2012). Skały magmowe, jak i skały osłony, uległy strefowym procesom przeobrażeń hydrotermalnych (sylyfikacja, feldspatyzaacja, serycytyzacja, karbonatyzacja, argilityzacja, chlorytyzacja, epidotyzaacja, osiarczkowanie i in.) (np. Harańczyk, 1983; Markowiak i in., 1994; Ślósarz, 1994; Podemski, 2001; Lasoń, 2003; Karwowski i in., 2005; Oszczepalski i in., 2008; Markowiak, 2015). Przemiany skał ilasto-mułowcowo-piaszczystych doprowadziły we wszystkich rejonach do powstania czarnych hornfelsów biotytowych i łupków plamistych (Harańczyk, 1978; Muszyński, 1991; Truszel i in., 2006). Zasięg termiczno-metasomatycznego oddziaływania intruzji granitoidowej dochodzi do ok. 1800 m od jej granic (Markowiak, 2015 z literaturą). Informacje o występowaniu pierwiastków REE w obszarze kontaktu bloku małopolskiego z blokiem górnośląskim były najczęściej ograniczane do podania zawartości La i Ce, pierwiastków oznaczanych metodą XRF (np. Podemski, 2001; Lasoń, 2003). Zdecydowanie rzadziej wykonywano oznaczenia wszystkich pierwiastków REE za pomocą metody ICP (Oszczepalski i in., 2008; Pańczyk i in., 2012; Markowiak, 2012, 2014).



**Fig. 1.** Lokalizacja otworów (Ko-4, Pz-36, RK-2, RK-6, KH-3, DB-4, Cianowice-2) wybranych do pilotażowej analizy zawartości REE spektrometrem Delta 50 Premium na tle schematu tektonicznego obszaru badań (wg Buły, 2002) oraz obszarów perspektywnych Mo–Cu–W (Mikulski i in., 2012) w strefie kontaktu bloku małopolskiego z blokiem górnośląskim

Location of the boreholes (Ko-4, Pz-36, RK-2, RK-6, KH-3, DB-4, Cianowice-2) selected for pilot study of REE content by used of the Delta 50 Premium spectrometer on the schematic tectonic background of the study area (after Buły, 2002) and prospective areas for Mo–Cu–W deposit (Mikulski *et al.*, 2012) in the contact zone of the Małopolska Block with the Upper Silesia Block

## WYNIKI PRZEPROWADZONYCH BADAŃ ANALITYCZNYCH

### OTWÓR WIERTNICZY Ko-4

Odwiert ten jest zlokalizowany w rejonie Koziegłowy (fig. 1). W profilu wiercenia od głębokości 333,8 do 653,0 m rozpoznano osady piaszczysto-ilasto-mułowcowe, a w spągowej części otworu również dolomity i wapień karbonu.

Osady te są rozcięte licznymi intruzjami różowych i żółtych, silnie metasomatycznie zmienionych porfirów (ryolitoidów), o miąższości pozornej dochodzącej do 25 m. W interwale głęb. 491,5–501,0 m stwierdzono obecność żyły lamprofirowej (minetta). Lamprofir jest intensywnie okruszczony magnetytem, spotyka się również hematyt, ilmenit

i rutyl (Pańczyk i in., 2012). Lokalnie w profilu otworu zaznaczają się procesy pirytyzacji, szczególnie intensywne w lamprofirze, w którym pirit często zastępuje rozproszony magnetyt. W skałach magmowych spotyka się również śladowe okruszcowanie chalkopirytem i sporadycznie bornitem (w kryształach chalkopirytu).

Pomiar spektrometrem Delta 50 Premium przeprowadzono w interwale głęb. od 450 do 550 m. Interwał ten wybrano na podstawie danych z wcześniejszych prac, podczas których oznaczono za pomocą ICP-AES w pojedynczych próbkach sumę REE na poziomie ok. 100 ppm oraz koncentracje La, Ce i Nd maksymalnie do ok. 50 ppm (m.in. Oszczepalski i in., 2008). W zbadanym spektrometrem interwale wiercenia Ko-4 stwierdzono podwyższoną koncentrację Ce, La, Ba, Zr, Sr, Rb oraz nieznacznie Th. W interwale tym zakres zmienności oznaczonych koncentracji La waha się od 34 do 399 ppm, a Ce – od 43 do 609 ppm (fig. 2). Podobnie stosunkowo duże zakresy zmienności wykazują takie pierwiastki jak: Zr (67–424 ppm), Ba (105–3190), Sr (70–3210 ppm), w mniejszym zakresie Rb (12,8–137 ppm), Y (5,6–30,7 ppm) oraz Th (6,0–27,9 ppm). Na profilu pionowym (fig. 2) wyraźnie jest widoczne podwyższenie koncentracji La, Ce i Zr, głównie w interwale głęb. od ok. 490 do ok. 500 m. W interwale tym występuje dajka lamprofiru, która jest lokalnie silnie zbrekczowana i spojona węglanami (fig. 3A–C). W strefie tej stwierdzono silny rozwój procesów hydrotermalnych. Na głębokości ok. 500 m, gdzie oznaczono spektrometrem maksymalne koncentracje La (399 ppm) i Ce (609 ppm), stwierdzono również podwyższone koncentracje Mn (0,14%), Sr (0,26%), Ti (0,32%), V (0,31%) oraz Cr (0,13%). W pobranych do analizy geochemicznej metodą ICP-MS oraz XRF dwóch próbkach, z głęb. 498,3 i 498,6 m, potwierdziły się podwyższone zawartości La i Ce w strefie dajki lamprofirowej. Oznaczenia za pomocą metody XRF wykazały wyższe koncentracje La (173 i 364 ppm) i Ce (304 i 692 ppm) niż z wykorzystaniem metody ICP-MS (La – 129,9 i 258,0 ppm; Ce – 157,6 i 305,1 ppm) (tab. 2). Koncentracje Y zmierzone obydwoma metodami wykazały zbliżone wartości – ok. 30 ppm. Prace te potwierdziły wcześniejsze doniesienia o podwyższonej zawartościach REE w otworze Ko-4 (Oszczepalski i in., 2008). Za pomocą XRF na głęb. ok. 568,0; 598,0 i 598,8 m stwierdzono La (80–240 ppm) i Ce (255–480 ppm). Aktualnie wykonane analizy ICP-MS wykazały również podwyższone zawartości Nd (121,5 ppm i 266,9 ppm), Pr (31,9 ppm oraz 69,5 ppm), Sm (18,68 ppm i 31,35 ppm) oraz Eu (4,3 ppm i 6,3 ppm). Suma REE dla tych próbek wynosi odpowiednio 965,05 ppm oraz 488,43 ppm. Badania XRF wykazały m.in. obecność SiO<sub>2</sub> ok. 53%, CaO ok. 5%, MgO >3%, K<sub>2</sub>O ok. 5%, TiO<sub>2</sub> >1,1% oraz P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> >0,5%, jak również wysokie koncentracje Ba (maks. 0,33%) oraz Sr (0,2%) (tab. 2). W przeprowadzonych badaniach z użyciem mikroskopy elektronowej poza cyrkonem nie zidentyfikowano innych minerałów zawierających La i Ce. Apatyty nie wykazały domieszek REE oraz nie stwierdzono epidotów (fig. 4A, 5A).

W innych próbkach z rejonu Koziegłów natrafiono na kilka skupień minerałów ziem rzadkich. Minerale z grupy

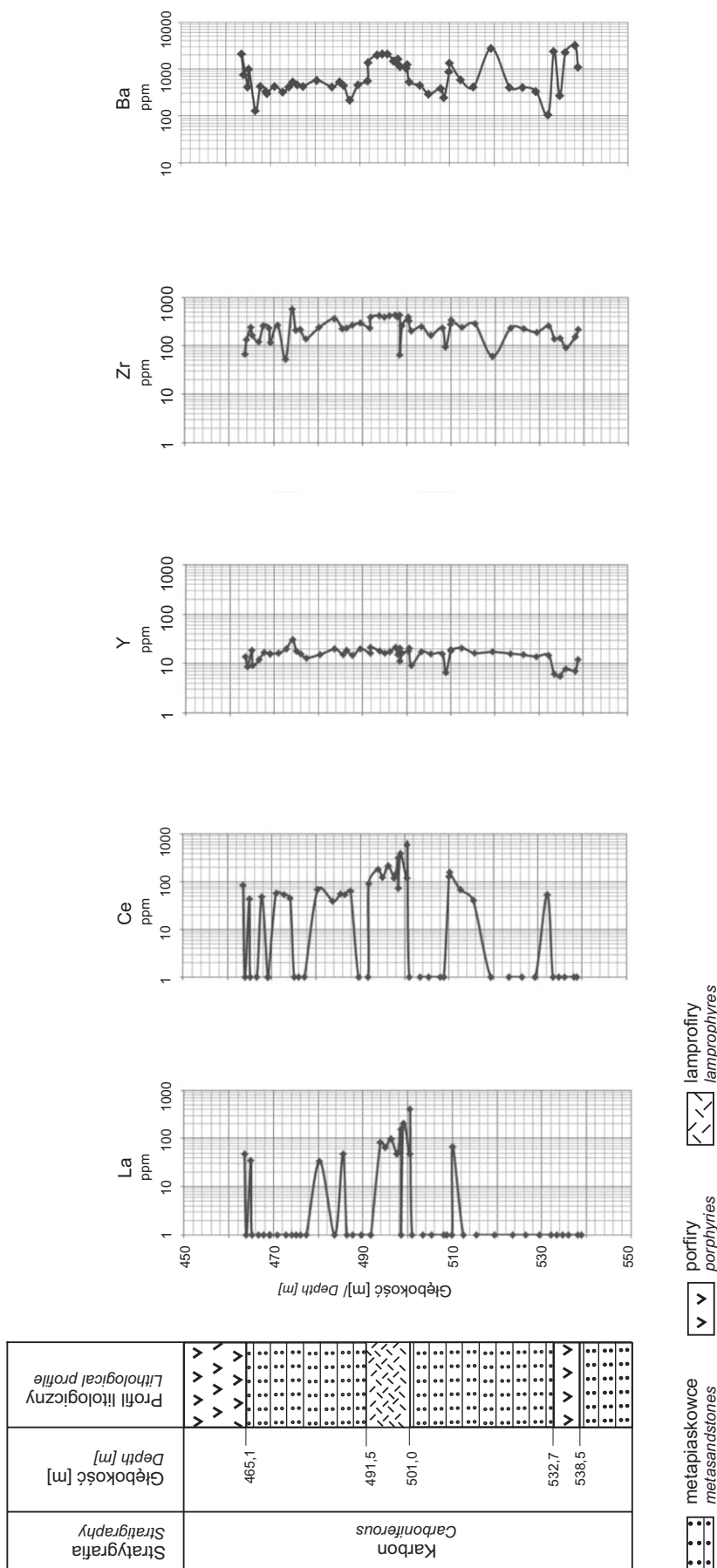
fluorowęglanów stwierdzono w porfirach w otworze Ko-8, na głębokości 374,5 m, oraz w otworze 3-WB, na głębokości 358,0 m (tab. 3). Minerale te należą do grupy bastnäsytu. Ich skład najbardziej jest zbliżony do minerału synchysytu-(Ce) o wzorze chemicznym Ca(Ce,La)[F(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]. W obu przypadkach suma metali ziem rzadkich jest bardzo zbliżona (w formie tlenkowej od ok. 41 do 42%) (tab. 3). Minerale te tworzą skupienia wielkości maksymalnie ok. 0,1 mm, zwykle są poprzerastane tlenkami tytanu.

Natomiast w próbce z głębokości 617,2 m z otworu Ko-2 w pseudomorfozie wypełnionej głównie ankerytem, prawdopodobnie po piroksenie, w centrum i na granicy pseudomorfozy występuje koncentracja monacytu (CePO<sub>4</sub>).

### OTWÓR WIERTNICZY Pz-36

Odwiert ten jest zlokalizowany w rejonie Myszkowa (fig. 1). W profilu wiercenia o głębokości 1202,0 m występują prekambryjskie, zmetamorfizowane, klastyczne skały osadowe pocięte dajkami waryscyjskich skał magmowych. Pierwotnie były to osady ilasto-mułowcowe, piaszczyste i sporadycznie zlepieńcowe. Uległy one złożonym, kontaktowo-metasomatycznym procesom przeobrażeniowym. Wyraźnie zaznaczają się tu procesy metasomatozy skaleniowej, karbonatyzacji, serycytyzacji i chlorytyzacji. Szczególnie intensywne zmiany tego typu przebiegały na kontakcie ze skałami magmowymi. Zmetamorfizowane skały osadowe są rozcięte w całym profilu wiercenia 12 dajkami porfirów, zwykle o niewielkiej miąższości, maksymalna miąższość pozorna dochodzi do 46,7 m (interwał głęb. 691,3–738,0 m). Skały magmowe stanowią ok. 13% miąższości całego profilu. Można wśród nich wyróżnić dacytoidy, trachitoidy i lamprofiry. W profilu wiercenia stwierdzono w wielu interwałach głębokości, w obrębie spękanych osadów klastycznych ediakaru, żyłkowo-impregncyjną mineralizację siarczkową, reprezentowaną głównie przez drobnokrystaliczny pirit w asocjacji z rzadszym chalkopirytem lub sfalerytem (fig. 4B–E). Mineralizacja siarczkowa na ogół jest niezbyt obfita, jednak lokalnie, w strefie wystąpień porfirów, może przybierać nieco intensywniejszy charakter. Podobnie jak i w innych miejscach, reprezentowana jest głównie przez drobnokrystaliczne lub agregatowe skupienia siarczków metali lub spineli Fe i/lub Ti (głównie magnetyt i rutyl) (fig. 4C). W strefie porfirów są widoczne również zmiany skał otaczających, które przechodzą w łupki plamiste i zawierają liczniejsze żyłki kwarcowe, węglanowe, czy chlorytowe, oraz liczne pseudomorfozy wtórnych minerałów Ti po biotycie.

Pomiar spektrometrem Delta 50 Premium przeprowadzono pilotażowo w interwale głęb. od ok. 430 do ok. 685 m, przy czym szczegółowiej zbadano głębokość od ok. 430 do ok. 525 m, w której występują głównie metapiaskowce i metalowce ediakaru (fig. 6). Interwał ten został wybrany na podstawie danych z wcześniejszych prac, w których stwierdzono metodą XRF w próbce metapiaskowca (głęb. ok. 440 m) koncentracje La i Ce do ok. 90 ppm (Oszczepalski i in., 2008). W zbadanym spektrometrem interwale



**Fig. 2. Fragment profilu otworu wiertniczego Ko-4 wraz z pionowym rozkładem zawartości La, Ce, Y, Zr i Ba na podstawie pomiarów spektrometrem Delta 50 Premium**

The fragment of the Ko-4 borehole profile along with vertical distribution of the contents of La, Ce, Y, Zr and Ba on the basis of measurements with the Delta 50 Premium spectrometer

Tabela 2

## Wyniki oznaczeń pierwiastków ziem rzadkich oraz innych pierwiastków i ich tlenków na podstawie badań metodą ICP-MS oraz XRF

Results of analyses of rare earths and other elements and oxides based on the ICP-MS and XRF methods

ICP-MS																				
Symbol próbki	Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	ΣREE	Th		
[mg/kg]																				
5/14/21; Ko-4/ 498,3 m	16,4*	28,5	258,0	305,1	69,5	266,9	31,35	6,33	14,03	1,37	6,56	1,04	2,71	0,28	1,64	0,24	965,05	5,19		
5/14/22; Ko-4/ 498,6 m	15,9*	27,3	129,9	157,6	31,9	121,5	18,68	4,28	11,54	1,28	6,14	1,01	2,51	0,28	1,58	0,23	488,43	7,59		
5/14/31; Pz-36/ 440,0-440,1 m	91,3*	53,2	99,4	177,4	24,3	96,7	20,31	5,83	18,02	2,48	12,58	2,09	4,94	0,55	3,35	0,46	468,41	2,49		
5/14/32; Cianowice-2/ 572,60-572,65 m	113,3**	32,8	37,9	55,3	10,5	43,7	9,19	2,05	8,03	1,12	6,80	1,27	3,47	0,43	2,74	0,41	182,91	3,61		
XRF																				
Symbol próbki	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	(SO <sub>3</sub> )	(Cl)	(F)	(LOI)	Suma					
[%]																				
5/14/21; Ko-4/ 498,3 m	53,79	1,178	11,87	6,41	0,073	3,08	4,67	0,35	4,69	0,694	3,11	0,025	0,07	9,03	99,04					
5/14/22; Ko-4/ 498,6 m	53,10	1,111	11,70	6,47	0,084	3,44	5,11	0,33	4,94	0,523	3,36	0,028	0,12	9,28	99,60					
5/14/31; Pz-36/ 440,0-440,1 m	41,87	0,378	10,88	14,38	0,398	4,02	13,12	0,19	2,03	0,050	1,21	0,025	<0,01	11,45	100,00					
5/14/32; Cianowice-2/ 572,60-572,65 m	51,29	0,724	19,57	7,76	0,417	2,37	4,35	2,05	2,59	0,233	0,06	0,027	<0,01	8,51	99,95					
XRF																				
Symbol próbki	As	Ba	Ce	Co	Cr	Cu	Ga	Hf	La	Nb	Ni	Pb	Rb	Sr	Th	U	V	Y	Zn	Zr
[ppm]																				
5/14/21; Ko-4/ 498,3 m	14	3331	692	25	167	41	20	7	364	16	68	16	114	2148	16	<2	210	30	44	527
5/14/22; Ko-4/ 498,6 m	13	1414	304	24	130	45	17	7	173	14	58	21	117	762	20	3	191	30	39	375
5/14/31; Pz-36	11	154	179	33	26	11	14	4	98	10	16	4	97	138	5	<2	85	48	116	110
5/14/32; Cianowice-2	5	329	93	27	75	20	20	<3	34	16	40	6	104	88	10	2	121	36	102	142

\* Wynik szacunkowy

\*\* Estimated result



Tabela 3

## Skład chemiczny minerałów nośników ziem rzadkich (% wag.) na podstawie analiz w mikroobszarze

The composition of minerals with REE contents (wt. %) on the basis of microprobe analyses

Otwór	Głęb.	CaO	CO <sub>2</sub>	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	F	FeO	Suma
Ko-8	374,5	16,69	29,15	21,08	10,48	9,98	x	—	7,16	1,19	95,73
3-WB	358,0	18,02	30,34	18,13	8,99	8,76	3,91	1,94	4,87	1,83	96,79

— Zawartości poniżej poziomu wykrywalności, również w przypadku Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; x – nie analizowano; CO<sub>2</sub> – doliczono— Contents below detection limits; also in the case of Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; x – not analyzed; CO<sub>2</sub> – calculated

wiercenia Pz-36 zmierzono podwyższoną koncentrację Ce, La, Ba, Zr, Th oraz lokalnie Ti (maks. 1,7%; głęb. 604,4 m). Zakres zmienności zmierzonych koncentracji La waha się od 32 do 124 ppm, a Ce – od 45 do 207 ppm. W przypadku Zr zakres zmienności mieści się w przedziale od 1,8 do 389 ppm, Y – od 3,4 do 158,4 ppm, Ba – od 52 do 827 ppm oraz Th – od 5,8 do 35,9 ppm. Na profilu pionowym (fig. 6) jest widoczne podwyższenie koncentracji Ce i Zr w interwale głęb. od ok. 450 do ok. 460 m. W interwale tym występują metapiaskowce ediakaru, poprzecinane lokalnie zbrekcjonowanymi żyłkami kwarcowo-węglanowymi, zawierającymi polimetaliczne okruszcowanie (fig. 3D; 4C). Podczas analizy pionowego profilu koncentracji Ce można zauważyć pojedyncze podwyższenia koncentracji w zakresie od 80 do 120 ppm. W pobranej do laboratoryjnej analizy geochemicznej próbce, z interwału głęb. 440,0–440,1 m, potwierdziły się podwyższone zawartości La i Ce wskazane spektrometrem. Oznaczenia za pomocą metod XRF oraz ICP-MS wykazały zbliżone koncentracje La (98,0 i 99,4 ppm) oraz Ce (179,0 i 177,4 ppm) (tab. 2). Warto zwrócić uwagę również na dużą zgodność uzyskanych wyników analiz laboratoryjnych z danymi uzyskanymi w trakcie pomiarów spektrometrem Delta 50 Premium (La – 96 ppm, Ce – 190 ppm). Koncentracje Y zmierzone obydwoma metodami wykazały zawartości ok. 50 ppm. Analizy na ICP-MS ujawniły również podwyższone zawartości Nd (96,7 ppm) oraz niewielkie wzbogacenie w HREE. Suma REE w zbadanej próbce wyniosła ok. 468,4 ppm. Badania XRF wykazały m.in. obecność SiO<sub>2</sub> ok. 42%, CaO ok. 13%, MgO ok. 4%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ok. 14,4%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ok. 11% oraz K<sub>2</sub>O ok. 2% (tab. 2). W wyniku przeprowadzonych badań mikroskopowych zarówno w świetle odbitym, jak również przy użyciu mikroskopy elektronowej, stwierdzono minerały z grupy fosforanów, Sr i REE. Z wykorzystaniem mikroskopy elektronowej zbadano próbkę z wiercenia Pz-36, z głębokości 440,1 m. Jest to próbka ze słabym okruszcowaniem siarczkami, pobrana ze zbrekcjonowanej żyły kwarcowej tnącej metapiaskowiec. Występuje tu charakterystyczny brunatny hematyt oraz węglany i fosforany zawierające, oprócz Ce i La, również Nd i inne REE, a także Sr. W tabeli 3 podano w przeliczeniu na tlenki zawartości poszczególnych pierwiastków ziem rzadkich w fosforanie Sr i REE. Najwyższe zawartości REE w mineralach wykazuje Ce (w przeliczeniu na postać tlenkową – ok. 30% wag.), następnie La (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ok. 8,6% wag.) oraz Nd (Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – ok. 8% wag.). Zwraca uwagę również Sr, który

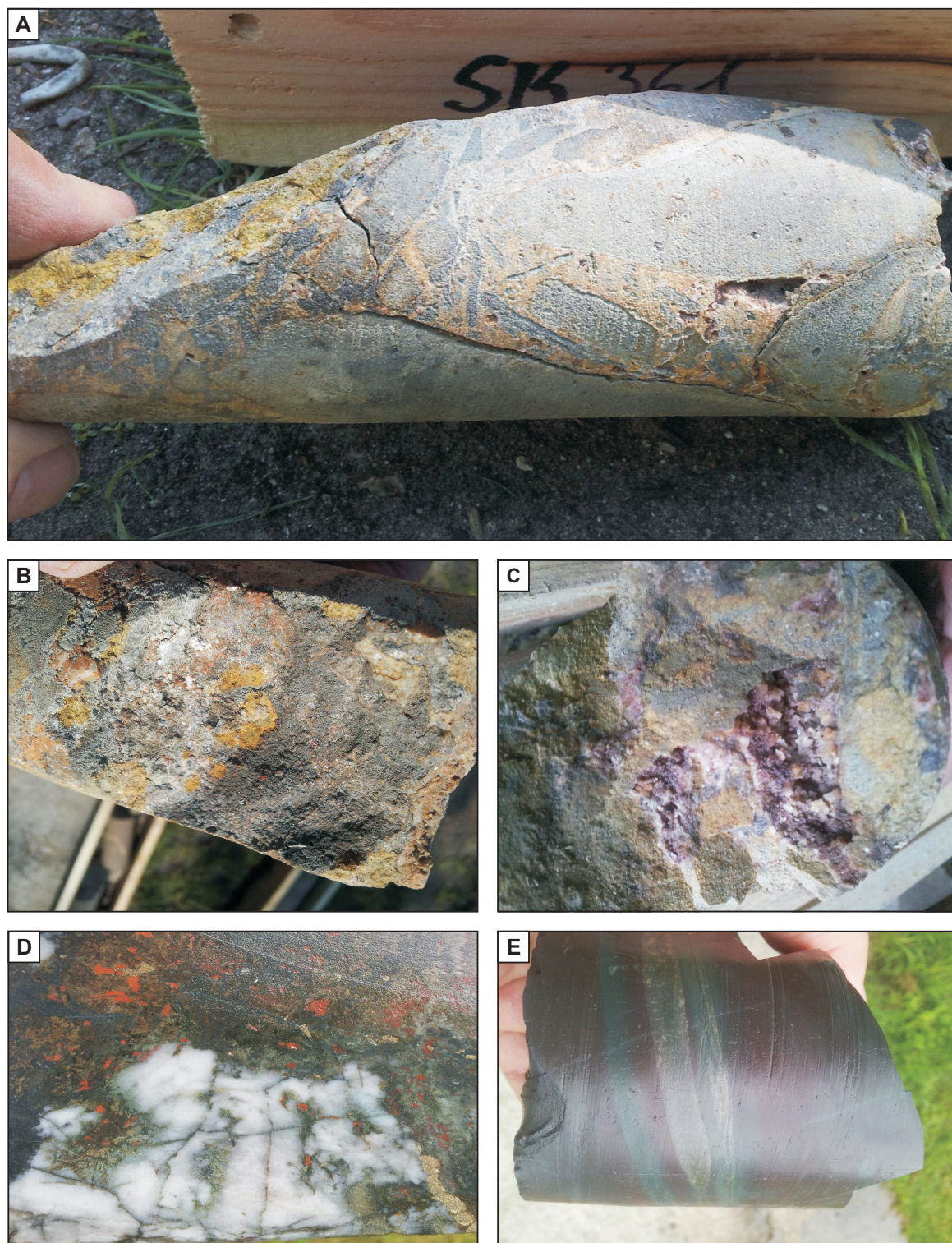
osiąga ok. 4,2% wag. (w przeliczeniu na SrO). Koncentracje pozostałych pierwiastków podano w tabeli 4. Najprawdopodobniej są to mikroprzerosty monacytu i celestynu (SrSO<sub>4</sub>), czyste fazy były zbyt małe do niezależnej analizy z zastosowaniem mikroskopy.

## OTWÓR WIERTNICZY RK-2

Odwier ten jest zlokalizowany w rejonie Zawiercia (fig. 1). W profilu wiercenia o głębokości 1466,0 m występują klastyczne utwory prekambryjskie (1195,8–1466,0 m), na nich (kontakt tektoniczny) leżą utwory węglanowe ordowiku (1115,5–1205,2 m), następnie klastyczne osady syluru (175,6–1115,5 m) oraz dewonu dolnego (89,3–155,0 m) z intruzją skał magmowych na kontakcie.

Najstarszymi skałami nawierconymi otworem RK-2 są klastyczne utwory ediakaru. Są to najczęściej skały drobno- i średnioklastyczne, ilasto-mułowcowe. Cechy litologiczno-sedymentologiczne tych osadów wskazują na ich fliszowy charakter (Jachowicz i in., 2002). W wyniku termiczno-metasomatycznego oddziaływania intruzji skał magmowych utwory ediakaru zostały przeobrażone w metasedymenty. Skały omawianego kompleksu są rozcięte licznymi żyłkami o polimineralem składzie. Kompleks utworów ordowiku jest reprezentowany przez marmury i skarny. Z kolei utwory wieku sylurskiego to głównie zmetamorfizowane ilowce i mułowce. Ponad osadami syluru występują osady dewonu dolnego, wykształcone w postaci drobno- i średnioziarnistych, gruboławicowych kwarcytów, z nielicznymi, cienkimi wkładkami zlepieńca złożonego ze słabo obtoczonych, drobnych okruszków piaskowców i kwarcytów (spoiwo krzemionkowo-ilaste) i z przewarstwieniami mułowców i ilowców.

W górnej części profilu, w interwale głęb. 155,0–714,2 m, a więc wyłącznie w profilu utworów sylurskich, skały są pocięte intruzjami waryscyjskich skał magmowych. Skały magmowe są reprezentowane przez granodioryty i dacyty. Podstawowe znaczenie ma intruzja złożona, występująca w interwale głęb. 270,6–619,0 m (348,4 m miąższości pozornej). Skały magmowe uległy lokalnie procesom intensywnej serycytyzacji, w mniejszym zakresie feldspatytacji i argilityzacji. Okruszcowanie występuje w formie mniej lub bardziej intensywnej mineralizacji o charakterze impregnacyjno-żyłkowym. W zbadanym spektrometrem interwale wiercenia, w obrębie sylurskiej serii ilasto-mułowcowej



**Fig. 3. Fragmenty rdzeni wiertniczych wybrane do dalszych badań na zawartość REE metodą ICP-MS**

**A.** Brekcja tektoniczna spojona kwarcem i węglanami; otwór Ko-4, głęb. ok. 498,5 m. **B.** Naskorupienia wtórnych minerałów Fe i Mn oraz chlorytu wzdłuż powierzchni spękań; otwór Ko-4, głęb. 498,3 m. **C.** Drobne kryształy barytu, kalcytu i fluorytu wypełniają druzę w spękanej lamprofirze; otwór Ko-4, głęb. 498,6 m. **D.** Spękana żyła kwarcowo-węglanowa z mineralizacją siarczkową; otwór Pz-36, głęb. 440,0–440,1 m. **E.** Barwne laminy w zmienionym meta-mułowcu z podwyższoną zawartością REE; otwór Cianowice-2, głęb. 572,60–572,65 m

Fragments of the cores from boreholes selected for further study of REE by ICP-MS methods

**A.** Tectonic breccia cemented by quartz and carbonates; Ko-4 borehole, depth ca. 498.5 m. **B.** Crust-like forms of secondary Fe-, and Mn-minerals with chlorites along the fractures surface; Ko-4 borehole, depth 498.3 m. **C.** Fine-grained crystals of barite, calcite and fluorite infill empty space in fractured lamprophyre; Ko-4 borehole, depth 498.6 m. **D.** Fractured quartz-carbonate vein with sulfide mineralization; Pz-36 borehole, depth 440.0–440.1 m. **E.** Colored laminae in altered mudstone with enriched REE contents; Cianowice-2 borehole, depth 572.60–572.65 m

Tabela 4

**Skład mineralów nośników ziem rzadkich (% wag.) na podstawie analiz w mikroobszarze.  
Próbka z głębokości 440,1 m, otwór Pz-36**

The composition of minerals with REE contents (wt. %) on the basis of microprobe analyses.  
Sample from depth 440.1 m, Pz-36 borehole

Pierwiastek/ związek chem.	04-3/1	04-4/1	04-4/2	05-1/1	05-1/2	06-1/1	06-1/2
	[% wag.]						
F	0,265	0,299	0,294	0,324	0,316	0,306	0,306
Cl	0,005	0,014	0,022	0,018	0,034	0,013	0,026
K <sub>2</sub> O	0,020	0,102	0,077	0,608	0,631	0,02	0,197
MgO	0,032	0,557	0,021	0,384	0,394	0,176	0,443
CaO	5,663	7,285	8,31	5,297	4,452	6,349	5,587
FeO	2,012	1,107	0,673	1,096	1,138	1,739	2,149
SrO	8,297	5,163	3,761	2,698	2,725	8,998	3,098
BaO	0,010	0,088	0,069	0	0	0,041	0
PbO	0,050	0	0	0	0,043	0,114	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,120	0,13	0,126	1,823	1,872	0,142	1,563
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,581	0,228	0,539	0,445	0,517	0,386	0,498
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,631	10,827	11,253	10,895	11,164	12,442	10,803
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26,168	25,614	29,559	25,76	25,342	25,133	27,975
Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,845	2,233	2,814	2,660	2,351	2,490	2,404
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,738	10,043	11,095	9,685	10,641	10,235	10,027
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,533	1,454	1,762	1,539	1,757	1,398	1,678
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,043	0,863	1,184	1,056	0,948	0,920	0,951
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,164	0,077	0,207	0,246	0,179	0,231	0,056
SiO <sub>2</sub>	0,288	0,428	0,994	5,046	5,441	0,224	2,470
ThO <sub>2</sub>	0,025	0,053	0,176	0,519	0,200	0,155	0,394
UO <sub>2</sub>	0,022	0,031	0	0,018	0,061	0,001	0,015
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	19,751	23,86	20,39	23,459	24,663	19,866	24,026
As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	0,005	0	0,169	0	0,013	0
SO <sub>3</sub>	8,108	7,925	4,600	4,545	3,971	8,643	4,979
Suma	100,371	98,385	97,925	98,29	98,841	100,034	99,643

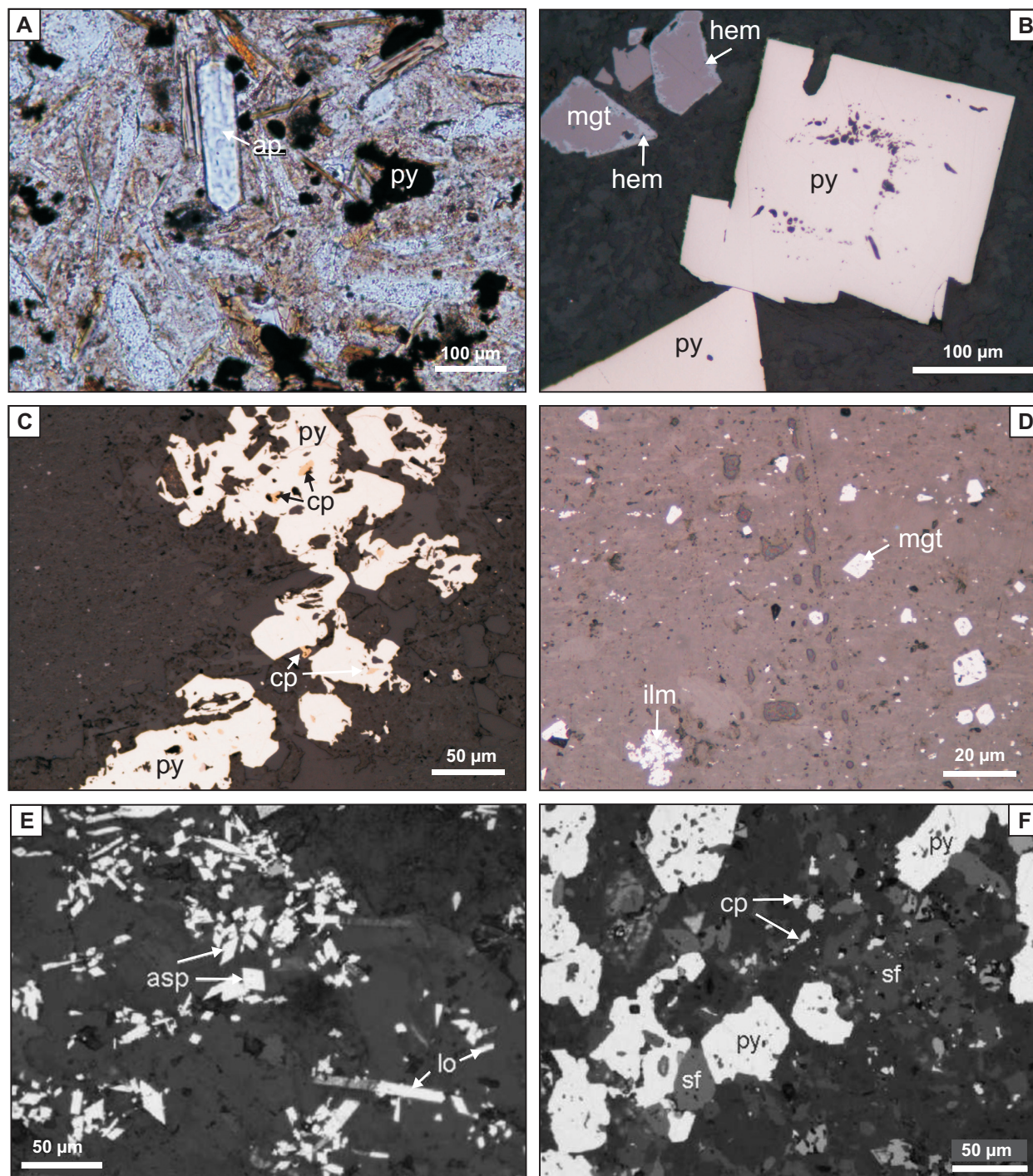
04-3/1 – Nr fotografii–miejsce/nr analizy

04-3/1 – Photo–place/analysis

(fig. 7), obecne jest smużysto-impregnacyjne słabe okruszczenie drobnoziarnistym pirytem (<20 µm średnicy) wraz z pojedynczymi ziarnami pirotynu i sfalerytu. W strefach wystąpień brekcji tektonicznych, wraz z żyłami węglanów pojawia się bardzo liczna impregnacja arsenopirytowa (10–30 µm średnicy) z löllingitem i sfalerytem zawierającym inkluzje chalkopirytu. W strefie wystąpień ordowickich marmurów (głęb. 1115–1195 m) (fig. 7) pojawiają się drobnoziarniste piryty oraz arsenopiryty (10–20 µm średnicy). W profilu otworu, poniżej wystąpień marmurów, jest widoczna ok. 100-metrowej miąższości strefa oskarniania, w której pojawiają się: epidot, skalenie, kwarc, granaty, pirokseny, liczne węglany oraz agregaty ksenomorficznego

pirytu (od 20 µm do 3,0 mm średnicy), lokalnie zastępowanego przez markasyt.

W otworze RK-2 zbadano za pomocą spektrometru Delta Premium 50 interwał rdzenia od ok. 900 do 1450 m. Zmierzone podwyższone koncentracje Ce, La, Ba, Zr i Th (fig. 7). Jednak szczególnie interesująca pod kątem anomalnych zawartości okazała się strefa brekcji, gdzie w interwale głęb. ok. 1200–1206 m pomierzono lokalnie punktowe, wysokie zawartości Ti (maks. 1,6%), Mn (maks. 0,7%), Co (maks. 0,35%), As (maks. 1,5%), Zn (0,3%), Cu (0,2%) oraz Au, Hg i Bi. W interwale tym występuje również anomalia Th (maks. 134 ppm). Wyniki te potwierdzają wcześniejsze badania, w których w pojedynczej próbce brekcji ilastej

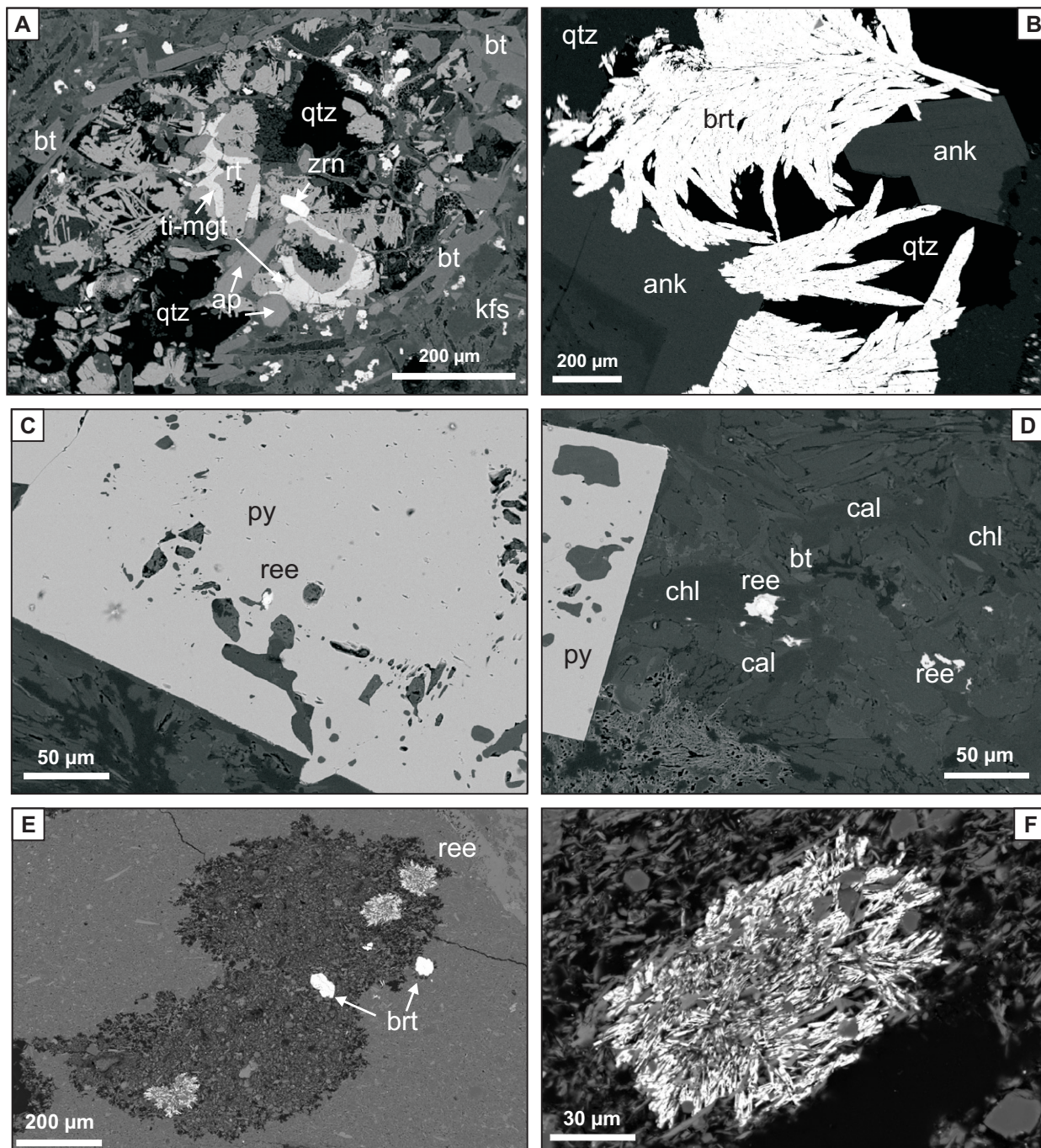


**Fig. 4. Mineralizacja kruszcowa w wybranych interwałach głębokościowych będących przedmiotem badań pod kątem zawartości REE**

**A.** Kryształ apatyty (ap) w masie węglanowo-siarczkowej (czarne; py – piryt); otwór Ko-4, głęb. 498,3 m. **B.** Automorficzny kryształ pirytu (py) wraz z magnetytem (mgt) zastępowanym przez hematyt (hem); otwór Pz-36, głęb. 440,2 m. **C.** Żyłki i agregaty chalkopiryty (cp) i pirytu szkieletowego (py) z drobnymi wrostkami pirotytynu i chalkopiryty oraz minerałów bizmutu; otwór Pz-36, głęb. 450,0 m. **D.** Impregnacja drobnopirytowym magnetytem (mgt) oraz ilmenitem (ilm) wraz z pojedynczymi skupieniami chalkopiryty; otwór Pz-36, głęb. 650,5 m. **E.** Intensywna impregnacja drobnopirytowym arsenopirytem (asp) i löllingitem (lo); otwór RK-2, głęb. 1200,0 m. **F.** Żyłkowo-impregnacyjna, średniokrystaliczna mineralizacja pirytowa (py), ze sfalerytem (sf) oraz chalkopirytem (cp); otwór RK-2, głęb. 1344,0 m; foto. A – światło przechodzące; foto. B–F – światło odbite

The ore mineralization in the selected depth intervals of the boreholes being subject of rare earths study

**A.** Apatite (ap) crystal in matrix of carbonate-sulphides (black; py – pyrite); Ko-4 borehole, depth 498.3 m. **B.** Automorphic crystal of pyrite (py) with magnetite (mgt) replaced by hematite (hem); Pz-36 borehole, depth 440.2 m. **C.** Veinlets and aggregates of chalcopyrite (cp) and skeletal pyrite (py) with fine inserts of pyrrhotite, chalcopyrite and bismuth minerals; Pz-36 borehole, depth 450.0 m. **D.** Impregnation of fine-grained magnetite (mgt) and ilmenite (ilm) with single grains of chalcopyrite; Pz-36 borehole, depth 650.5 m. **E.** Intensive impregnation of fine-grained arsenopyrite (asp) with löllingite (lo); Rk-2 borehole, depth 1200.0 m. **F.** Veinlet-impregnation type of mineralization with medium-grained pyrite (py), sphalerite (sf) and chalcopyrite (cp); Rk-2 borehole, depth 1344.0; photo. A – transmitted light; photos B–F – reflected light

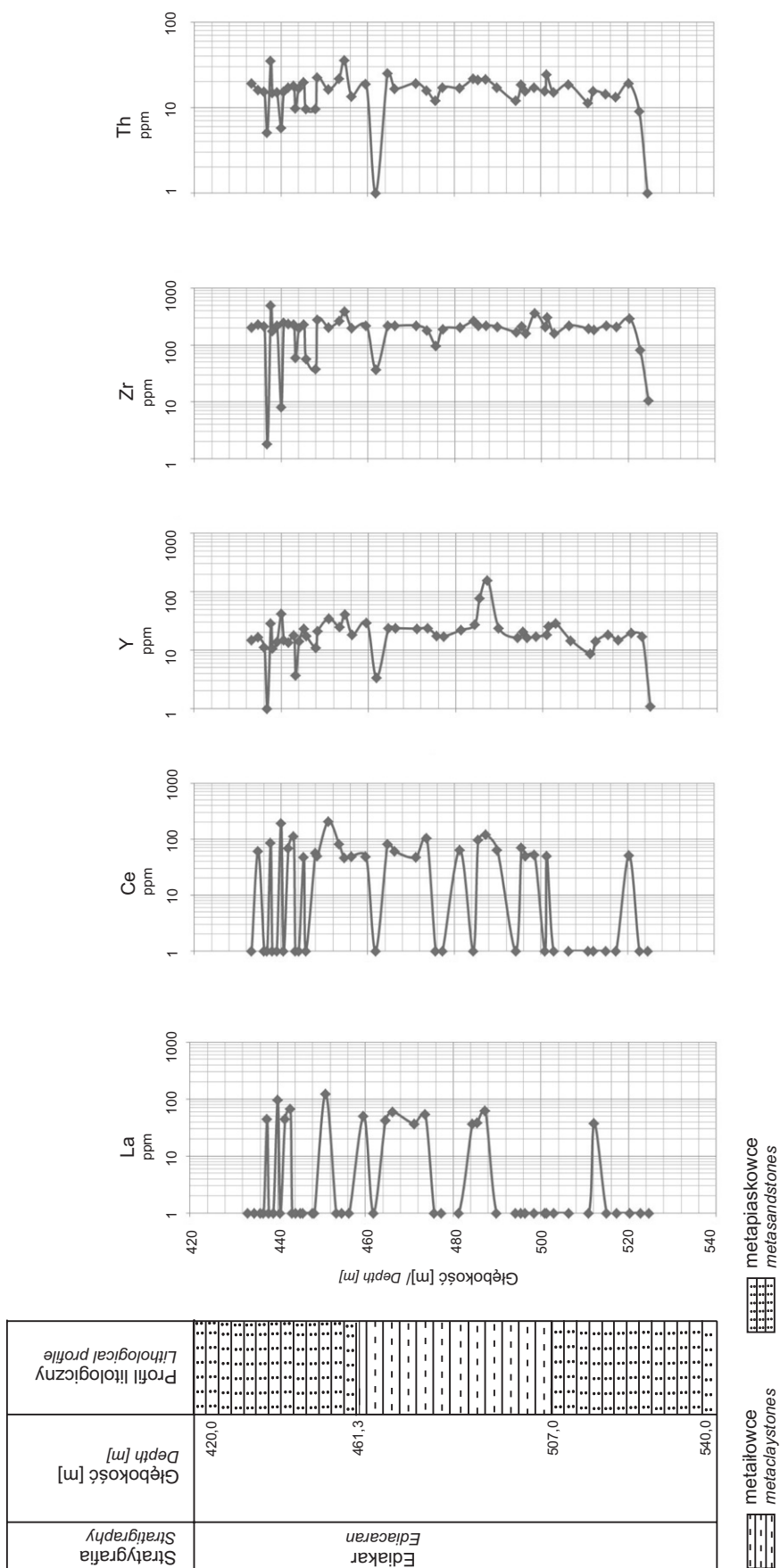


**Fig. 5. Fotografie w mikroobszarze (BSE) minerałów kruszcowych oraz pierwiastków ziem rzadkich z wybranych interwałów głębokościowych rdzeni wiertniczych wzbogaconych w REE**

**A.** Asocjacja tytanomagnetytu (Ti-mgt), rutylu (rt), cyrkonu (zrn) i apatytu (ap) z kwarcem (qtz), biotytem (bt) i skaleniem potasowym (kfs) w strefie brekcji hydrotermalnej; otwór Ko-4, głęb. 498,4 m. **B.** Kryształy barytu (brt) w ankerycie (ank) i kwarcu (qtz); otwór Pz-36, głęb. 440,2 m. **C–D.** Piryt (py) wraz z bezwodnym fosforanem wzbogaconym w REE (ree) w masie chlorytowo (chl)-kalcytowej (cal) z biotytem (bt); otwór Pz-36, głęb. 440,2 m. **E.** Skupienia minerałów ziem rzadkich (ree) wraz z pojedynczymi kryształami barytu (brt) oraz substancją organiczną (czarna); otwór Cianowice-2, głęb. 481,0 m, mikroskop skaningowy z przystawką analityczną EDS. **F.** Skupienia agregatu minerałów ziem rzadkich (bastnäsyty) wraz z substancją organiczną (czarna); otwór Cianowice-2, głęb. 502,5 m

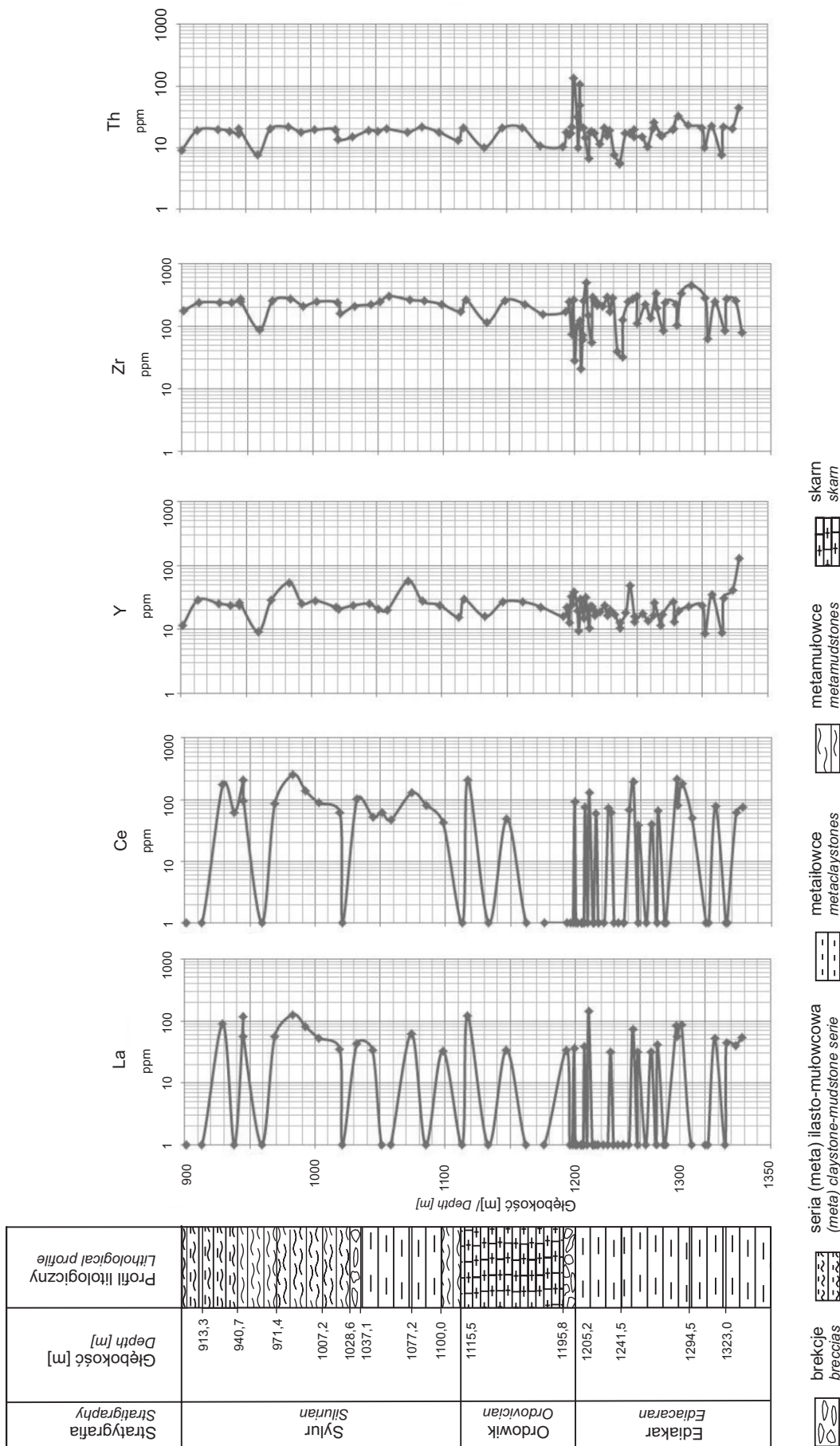
Back scattered electron image (BSE) of ore minerals and the rare earths from selected depth intervals of core boreholes enriched in REE

**A.** Association of titanomagnetite (Ti-mgt), rutile (rt), zircon (zrn) and apatite (ap) with quartz (qtz), biotite (bt) and potassium feldspar (kfs) in the zone of hydrothermal breccia. Ko-4 borehole, 498.4 m. **B.** Barite crystals (brt) in ankerite (ank) and quartz (qtz). Pz-36 borehole, depth 440.2 m. **C–D.** Pyrite (py) with anhydrous phosphate enriched in REE (ree) in the chlorite (chl)-calcite (cal) matrix with biotite (bt). Pz-36 borehole, depth 440.2 m. **E.** Rare-earth minerals (ree) along with the single crystals of barite (brt) and a organic mass (black). Cianowice-2 borehole, depth 481.0 m, scanning microscope with analytical attachment EDS. **F.** Aggregates of rare earths minerals (bastnäsite) with organic matter (black). Cianowice-2 borehole, depth 502.5 m



**Fig. 6. Fragment profile of borehole Pz-36 with vertical distribution of La, Ce, Y, Zr and Th on the basis of measurements with the Delta 50 Premium spectrometer**

The fragment of the Pz-36 borehole profile along with vertical distribution of the contents of La, Ce, Y, Zr and Th on the basis of measurements with the Delta 50 Premium spectrometer



**Fig. 7. Fragment profilu otworu wiertniczego Rk-2 wraz z pionowym rozkładem zawartości La, Ce, Y, Zr i Th na podstawie pomiarów spektrometrem Delta 50 Premium**

The fragment of the Rk-2 borehole profile along with vertical distribution of the contents of La, Ce, Y, Zr and Th on the basis of measurements with the Delta 50 Premium spectrometer

z głęb. 1200,0 m (Oszczepalski i in., 2008) stwierdzono metodą XRF anomalne koncentracje As (1,1 %), Pb (0,4%), Zn (0,2%) oraz La (684 ppm).

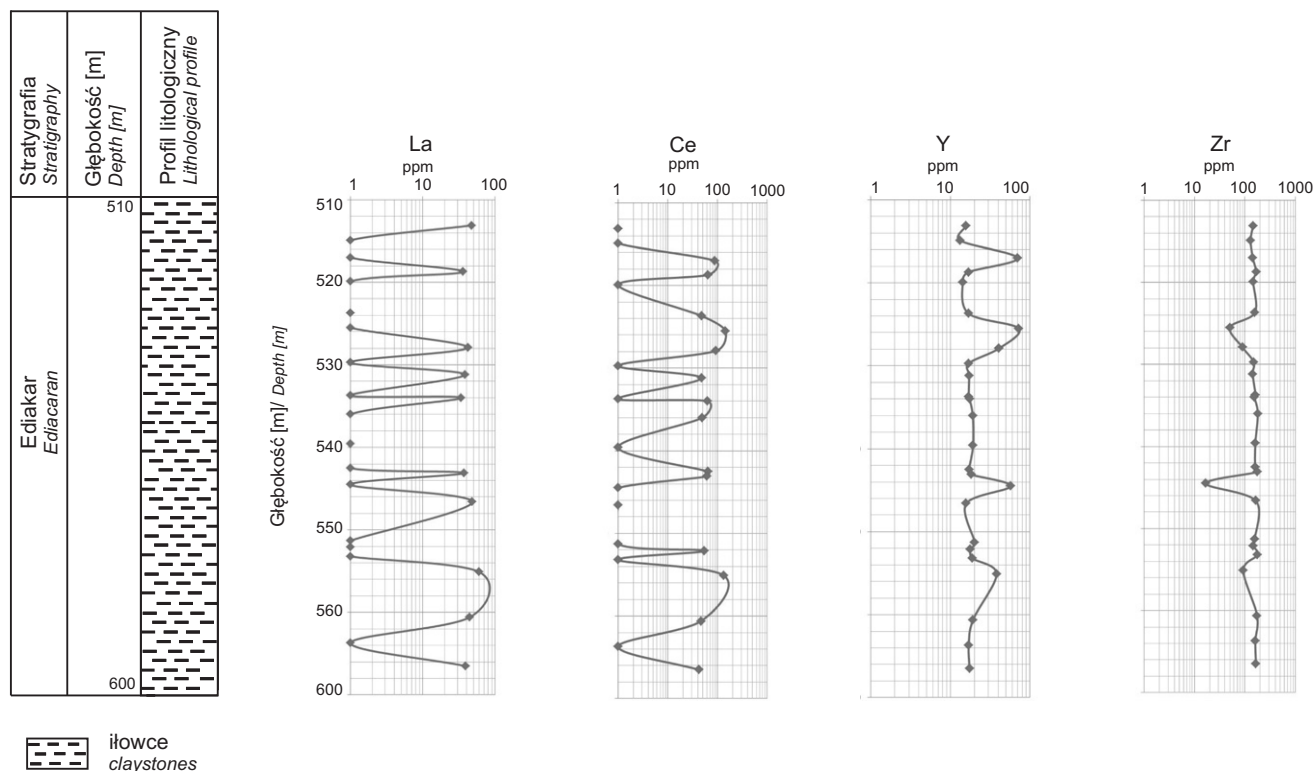
Na zamieszczonych wykresach dystrybucji pierwiastków (fig. 7) jest widoczny silny rozrzut zmierzonych zawartości. Zakres ten waha się dla: La od 32 do 144 ppm, Ce od 38 do 257 ppm, Zr od 27 do 444 ppm, Y od 9,2 do 127,7 ppm, Ba od 19 do 3864 ppm oraz Th od 5,4 do 134 ppm. Najwyższe zmierzone zawartości dla La (w zakresie 118–144 ppm) i Ce (101–257 ppm) występują w lekko zmienionych utworach klastycznych ediakaru i syluru.

### OTWÓR WIERTNICZY CIANOWICE-2

Otwór Cianowice-2 o głębokości 600,0 m odwiercono w miejscowości Grębnyce, kilkanaście kilometrów na północny-zachód od Krakowa. Bezpośrednio pod utworami jury, na głęb. 265,3–600,0 m, nawiercono drobnoklastyczne osady ediakaru (iłowce z drobnymi laminami mułowców, sporadycznie piaskowca), ogólnie o barwie czerwono-brązowej. Jedynie lokalnie, pod wpływem roztworów hydrotermalnych, skała zmienia barwę na szarozieloną. Okruszczenie związane głównie ze strefami przeobrażeń jest bardzo ubogie. Zespół mineralny jest jednak dość bogaty i reprezentowany przez następujące minerały: chalkopiryt, piryt, bornit, minerały szeregu galena-clausthalit, minerały szeregu tennantyt-tetraedryt, kowelin, chalkozyn, wittichenit,

markasyt, sfaleryt, anglezyt oraz minerały ziem rzadkich (Markowiak, 2014). Stwierdzono m.in. calcioancylit-(Ce) o ogólnym wzorze chemicznym  $(Ca,Sr)(Ce,La,Nd)_3[(OH)_3|(CO_3)_4] \cdot H_2O$ . W skałach ilastych otworu Cianowice-2 ujawniono również obecność fazy mineralnej, która prawdopodobnie może być identyfikowana jako bastnäsyt – fluorowęglan ceru  $Ce[F|CO_3]$  wraz z innymi fazami, być może typu allanitu (Markowiak, 2014). Minerale ten występuje dość często w postaci pojedynczych kryształów o średnicy kilku mikrometrów, niekiedy jednak tworzy większe mikroskupienia (maks. do 60  $\mu m$  średnicy). Poza cerem, brak jest domieszek innych pierwiastków ziem rzadkich i pierwiastków promieniotwórczych, tylko w jednym przypadku ujawniono śladowe ilości gadolinu.

W otworze Cianowice-2 przedmiotem badań spektrometrem Delta 50 Premium był rdzeń z interwału głęb. od ok. 400 do ok. 600 m. Pomiar wykazały, że w kilku interwałach głębokościowych, na odcinku od 520 do 600 m, występuje niewielkie podwyższenie koncentracji Ce i La. Zakres zmienności zmierzonych koncentracji La waha się w niewielkim przedziale – od 34 do 60 ppm, a Ce – od 42 do 144 ppm. W przypadku Zr zakres zmienności mieści się w przedziale od 16,8 do 178,8 ppm, Y – od 13,2 do 72,3 ppm, Ba – od 62 do 447 ppm oraz Th – od 7,8 do 21,2 ppm. Na profilu pionowym (fig. 8) są widoczne niewielkie, punktowe podwyższenia koncentracji La i Ce, przy słabo zmiennych zawartościach Zr (poziom od ok. 120 do 160 ppm).



**Fig. 8. Fragment profilu otworu wiertniczego Cianowice-2 wraz z pionowym rozkładem zawartości La, Ce, Y i Zr na podstawie pomiarów spektrometrem Delta 50 Premium**

The fragment of the Cianowice-2 borehole profile along with vertical distribution of the contents of La, Ce, Y and Zr on the basis of measurements with the Delta 50 Premium spectrometer



Tabela 5

**Zakresy zawartości La, Ce i innych wybranych pierwiastków  
na podstawie pomiarów spektrometrem Delta 50 Premium w wytypowanych otworach wiertniczych**

The content ranges of La, Ce and other selected elements  
on the basis of measurements with the Delta 50 Premium spectrometer in the selected boreholes

Otwór	La	Ce	Ba	Y	Sr	Zr	Th
	[ppm]						
Pz-36	32–124	45–207	52–827	3,4–158,4	29,4–18407	1,8–389	5,8–35,9
Ko-4	34–399	43–609	105–3190	5,6–30,7	70,0–3210	67–424	6,0–27,9
RK-2	32–144	38–257	19–3964	9,2–127,7	11,3–464	27–444	5,4–134
Cianowice-2	34–60	42–144	62–447	13,2–72,3	48,1–161,8	16,8–178,8	7,8–21,2

Pomiary te potwierdziły wcześniejsze rezultaty badań analitycznych wykonanych za pomocą metod XRF, w których wykazano (6 próbek z interwału głęb. od ok. 280 do ok. 590 m; Markowiak, 2012) lekko podwyższone zawartości Ce (38–110 ppm) i La (18–35 ppm) oraz sumy REE (oznaczone metodą ICP-AES) na poziomie od ok. 43 do 94 ppm.

W niniejszym opracowaniu stwierdzono w jednej próbce, pobranej z głęb. 572,6 m, znacznie wyższą zawartość sumy REE (182,9 ppm), oznaczoną za pomocą ICP-MS. Podwyższone koncentracje wykazują LREE (La – ok. 38 ppm, Ce – ok. 55 ppm oraz Nd – ok. 43 ppm) (tab. 2).

## PODSUMOWANIE

Na podstawie pilotażowych badań prospekcyjnych przeprowadzonych za pomocą przenośnego spektrometru XRF Delta 50 Premium firmy Olympus wykonano kilkaset pomiarów koncentracji REE w wytypowanych, archiwalnych otworach ze strefy kontaktu bloku małopolskiego z blokiem górnośląskim, w kilku perspektywicznych dla wystąpień mineralizacji Mo–Cu–W rejonach (fig. 1). W strefach zmian hydrotermalnych, w pobliżu waryscyjskich intruzji granitoidowych i porfirowych skały uległy zmianom metasomatycznym, polegającym również na niewielkim wzbogaceniu w pierwiastki ziem rzadkich. Maksymalne pomierzone spektrometrem terenowym zawartości dla La (399 ppm) i Ce (609 ppm) stwierdzono w otworze Ko-4. Badania eksperymentalne, jak również obserwacje z innych złóż REE, wykazują, że LREE w trakcie procesów hydrotermalnych mają zdolność do migracji w postaci fluorkowych lub chlorokowych związków kompleksowych (np. Haas i in., 1995; Migdisov i in., 2009). Stwierdzono jednocześnie, że w zależności od składu, warunków pH i Eh oraz temperatury REE wykazują różnorodną korelację z innymi pierwiastkami, takimi jak np.: Y, Ba, Sr, P, Zr, Th i in. W przeprowadzonych przez autorów pracach z wykorzystaniem spektrometru terenowego również zauważono lokalnie współzależność w występowaniu LREE z Ba, Sr, Y czy Th. Pewne korelacje są widoczne na zamieszczonych wykresach pionowej zmienności pierwiastków w profilach otworów (fig. 2, 6–8). W tabeli 5 zamieszczono zakresy zawartości dla kilku wybranych pierwiastków, oznaczone za pomocą przenośnego urządzenia XRF w zbadanych profilach otworów wiertniczych.

Najciekawsze próbki pod względem zawartości REE zbadano w laboratorium chemicznym PIG-PIB metodą

ICP-MS, XRF oraz wykonano badania jakościowe w celu identyfikacji nośników REE z zastosowaniem mikrosondy elektronowej CAMECA SX-100. W wyniku tych prac stwierdzono obecność podwyższonych koncentracji REE w trzech otworach wiertniczych (tab. 2). Suma REE dla czterech najbardziej wzbogaconych w te pierwiastki próbek wyniosła od ok. 0,02 do ok. 0,1%. Wskazuje to jednoznacznie, że koncentracje REE w tych zmienionych strefach są niskie i pomimo ich wzbogacenia w stosunku do skał otaczających mają jedynie znaczenie wskaźnikowe, a nie surowcowe. Najwyższe koncentracje wśród REE, w dwóch próbkach z otworu Ko-4 z interwału głęb. ok. 498,3–498,6 m, osiągają Ce (305,1 ppm), Ne (266,9 ppm), La (258 ppm) oraz Sm (31,3 ppm). Pozostałe pierwiastki REE mają zdecydowanie niskie koncentracje. Jest to wyraźnie widoczne na figurach 9 i 10, przedstawiających znormalizowane wykresy logarytmiczne koncentracji REE w stosunku do zawartości w chondrycie (wg McDonougha, Suna, 1995) oraz w stosunku do zawartości w górnej skorupie kontynentalnej (wg Wedepohla, 1995). Próbki z otworu Ko-4 wykazują najwyższe wzbogacenie w LREE. Jednak i tak w próbkach, które wykazują najwyższą sumę REE, stosunek koncentracji REE znormalizowanych do zawartości w górnej skorupie kontynentalnej jest poniżej 10. W pozostałych obszarach wykresów stosunki te są w zakresie od 1 do 5 dla LREE. Wykresy te charakteryzuje łagodny spadek w kierunku HREE. Charakterystyczny jest również brak wyraźnej ujemnej anomalii Eu na obydwu wykresach (fig. 9,10).

W przypadku wykresów zawartości REE w stosunku do chondrytu zwraca uwagę fakt, że w zasadzie tylko dla jednej próbki z profilu otworu Ko-4 (głęb. 498,3 m) stosunek

zawartości w zakresie od 500 do 1000 dotyczy tylko LREE (głównie La) (fig. 9). W pozostałych próbkach z tego obszaru te stosunki zawartości są poniżej 400 dla LREE, a dla pozostałych MREE i HREE są znacznie poniżej 100. Jeżeli porównamy te wyniki z innymi rezultatami, uzyskanymi w ramach wykonanego projektu (Mikulski i in., 2014) i danymi odnośnie do koncentracji REE w niektórych rejonach w Polsce (np. Mikulski i in., 2016), to uzyskane wyniki odnośnie koncentracji REE w strefie kontaktu bloku małopolskiego z blokiem górnośląskim są zdecydowanie niższe. Wskazują jednak na znaczne podwyższenie koncentracji REE w porównaniu z koncentracjami stwierdzonymi w utworach klastycznych np. miedziowej formacji cechsztyńskiej (Sawłowicz, 2013; Oszczepalski i in., 2016), czy w większości złóż surowców ilastych Nizy Polskiego oraz w utworach ilastych z pogranicza triasu i jury (Duczmal-Czernikiewicz, 2012; Brański, Mikulski, 2016). Kształt wykresów zawartości REE w stosunku do chondrytu, w których przy niewielkim ich nachyleniu następuje łagodny spadek od LREE w kierunku HREE, jest porównywalny z wykresami eksperymentalnymi w zakresie stabilności REE w niskotemperaturowych roztworach hydrotermalnych (kompleksy fluorkowe i chlorkowe), w zakresie temperatur ok. 250°C (Williams-Jones i in., 2012).

O hydrotermalnej genezie rozpoznanych anomalii REE z obszaru kontaktu bloku małopolskiego z blokiem górnośląskim świadczą również wyniki badań przeprowadzonych

przy użyciu mikros sondy elektronicznej, które pozwoliły na identyfikację jakościową i ilościową minerałów zawierających REE. W otworze Pz-36 zidentyfikowano bezwodne fosforany wzbogacone w pierwiastki REE (prawdopodobnie jest to minerał z grupy belowitu-(Ce) o ogólnym wzorze chemicznym  $(Sr, La, Ce, Ca)_5(PO_4)_3(F,OH)$ ). W otworze Cianowice-2 ujawniono w jednej z próbek iłowca edia-karskiego przejawy metasomatozy węglowej w postaci drobnych (<1 mm) skupień substancji węglistej, w których z kolei obserwuje się agregaty minerału ziem rzadkich – calcioancylitu-(Ce). Stwierdzona mineralizacja ma wyraźnie charakter niskotemperaturowy, hydrotermalny. Termin metasomatoza węglowa oznacza proces wytrącania substancji węglistej w postaci grafitu lub węglowodorów w skałach klastycznych (Zharikov i in., 1998). Do procesów tego typu dochodzi w strefach głębokich rozłamów lub w strefach fałdowań. Dla metasomatozy węglowej charakterystyczne jest wzbogacenie w metale szlachetne lub ziemie rzadkie. Potwierdza to również obserwacje autorów, z których wynika, że na etapie późnego rozwoju procesów hydrotermalnych powstały minerały ziem rzadkich, gdyż koncentrują się one szczególnie w skałach przeobrażonych. Poza fosforanami wzbogaconymi w Sr i pierwiastki ziem rzadkich (głównie Ce, La, Nd), zidentyfikowano również calcioancylit-(Ce), synchysyt-(Ce), monacyt oraz bastnäsyt, a także lokalnie cyrkon. Interesujące jest to, że część składników tworzy w tych skałach miejscowe wzbogacenia, np. kalcyt koncentruje się

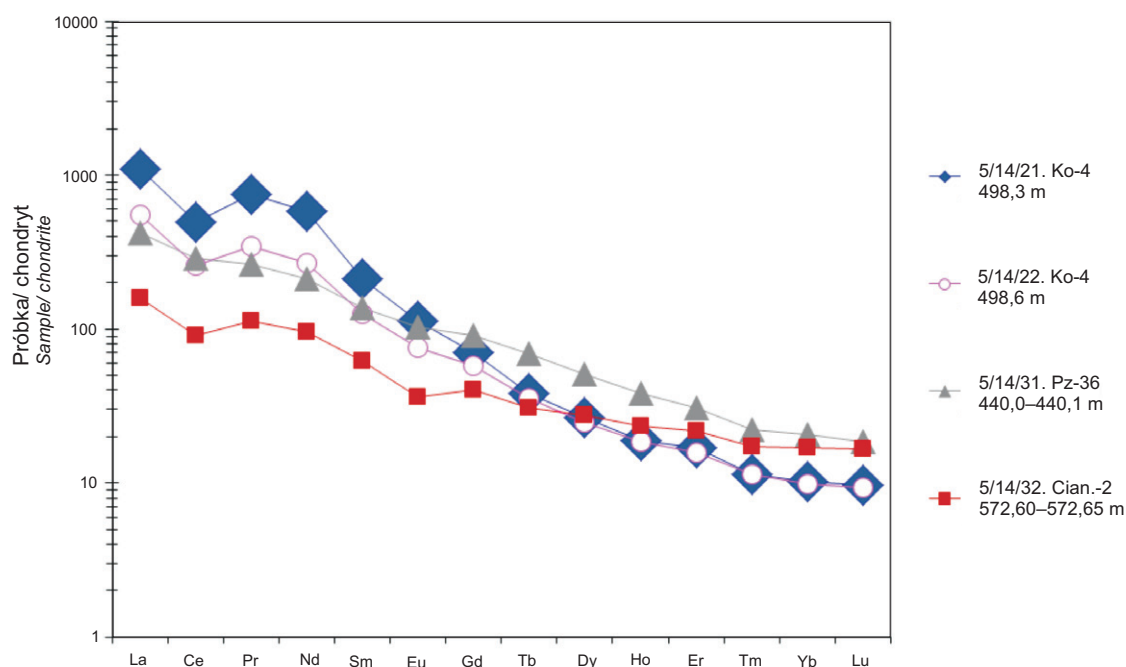
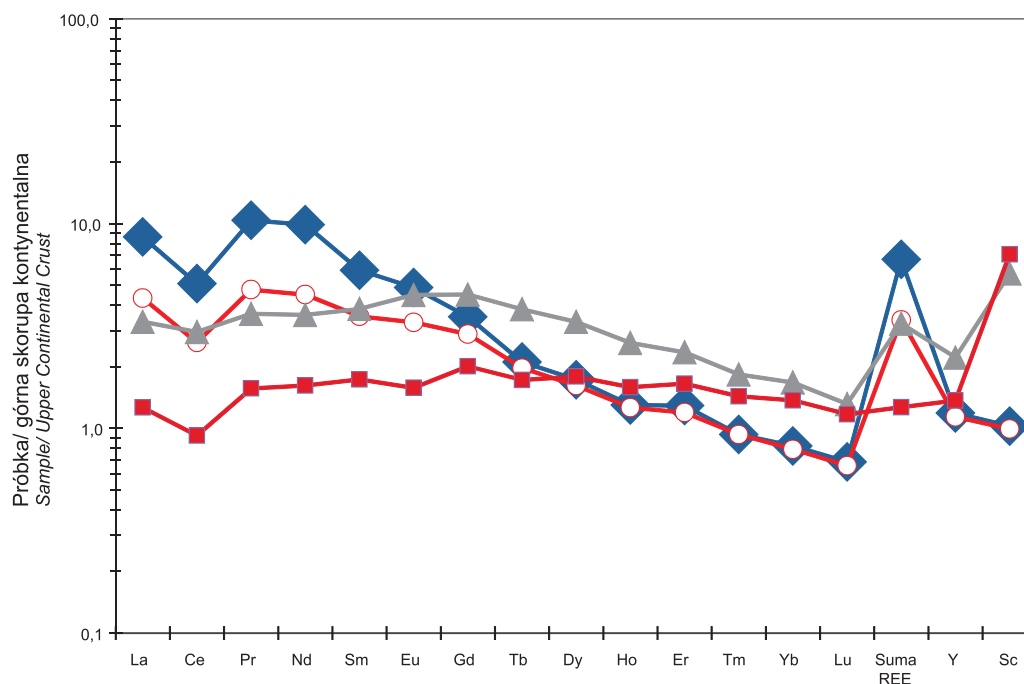


Fig. 9. Znormalizowany wykres logarytmiczny koncentracji REE w próbkach z otworu Ko-4, Pz-36 i Cianowice-2 w stosunku do zawartości w chondrycie (wg McDonough, Suna, 1995)

The characteristics of the rare earths in the samples from the Ko-4, Pz-36 and Cianowice-2 boreholes normalized to chondrite (after McDonough, Sun, 1995)



**Fig. 10. Znormalizowany wykres logarytmiczny koncentracji REE w zbadanych metodą ICP-MS próbkach w stosunku do zawartości w górnej skorupie kontynentalnej (wg Wedepohla, 1995)**

Characteristic plot of the rare earth elements normalized to the upper crust (after Wedepohl, 1995) in the samples analyzed by the ICP-MS method

w laminach mułowcowych, a  $P_2O_5$  w koncentracjach z zawartością apatytu, wynoszącą w zależności od typu koncentracji od kilku do kilkunastu procent. Podobnie jest z pierwiastkami ziem rzadkich grupy cerowej. Koncentrują się one w proce-

sie hydrotermalnym, prawdopodobnie w takich minerałach jak calcioancylit-(Ce) i bastnäsyty, głównie w skałach słabo zmienionych (plamistych). Tak więc wymienione składniki uległy jedynie redepozycji.

## WNIOSKI

1. Wskazane są dalsze prace prospekcyjne i badawcze na wybranych obszarach wykazujących podwyższone koncentracje REE. Do standardowych zadań Państwowej Służby Geologicznej (PSG) powinno należeć wykonywanie przenośnym spektrometrem XRF pilotażowych pomiarów przy realizacji projektów surowcowych, co pozwoliłoby na identyfikację REE w różnych formacjach skalnych. Przykładem mogą być wyniki uzyskane podczas realizacji opracowania dla innych obszarów w Polsce.

2. Niezbędnym dla pilotażowych prac terenowych jest zastosowanie nowoczesnego modelu spektrometru terenowego (np. model Delta Premium 50), który umożliwia szybki i tani pomiar koncentracji niektórych pierwiastków REE bezpośrednio w terenie. Ułatwia to selekcję próbek do dalszych kosztownych prac analitycznych za pomocą standardowej, nowoczesnej metody ICP-MS.

3. Konieczne jest komplementarne prowadzenie badań geochemicznych i mineralogicznych, w celu końcowej identyfikacji głównych minerałów zawierających REE za pomocą nowoczesnych metod, przy użyciu mikrosondy elektronowej (np. CAMECA SX-100). Przeprowadzone

komplementarne badania nie przyniosły dotychczas odkrycia bogatych koncentracji pierwiastków ziem rzadkich w strefie kontaktu bloku małopolskiego z blokiem górnośląskim, jednak pozwoliły zidentyfikować minerały z grupy fosforanów oraz węglanów, zawierające domieszki REE. Wskazują one wyraźnie na redystrybucję REE w strefach migracji roztworów hydrotermalnych.

4. Przedmiotem dalszych pilotażowych prac pod kątem możliwości wystąpień REE, powinny być strefy zmian tektoniczno-metasomatycznych (brekcje) w bezpośrednim sąsiedztwie waryscyjskich intruzji granitoidowych, pociętych przez dajki alkalicznych skał magmowych.

5. Dotychczas uzyskane wyniki prac nad dystrybucją REE w strefie kontaktu bloku małopolskiego z blokiem górnośląskim mają charakter wskaźnikowy.

**Podziękowania.** Autorzy dziękują dr hab. J. Pieczonco oraz anonimowemu recenzentowi za wnikliwe recenzje, które wzbogaciły pierwotną wersję manuskryptu.

*Badania wykonano w ramach dotacji statutowej MNiSW (temat nr 61.6705.1301.00.0. dla S.Z. Mikulskiego).*

## LITERATURA

- 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 (preliminary results). *Geol. Quart.*, **60**, 2: 441–450. DOI: <http://dx.doi.org/10.7306/gq.1288>.
- BUKOWY S., CEBULAK S., 1964 — Nowe dane o magmatyzmie antyklinorium śląsko-krakowskiego. *Biul. Inst. Geol.*, **184**: 41–94.
- BUŁA Z. (red.), 2002 — Atlas geologiczny paleozoiku bez permu w strefie kontaktu bloków górnośląskiego i małopolskiego. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- BUŁA Z., ŻABA J., 2005 — Pozycja tektoniczna Górnośląskiego Zagłębia Węglowego na tle prekambryjskiego i dolnopaleozoicznego podłoża. *Przew. 76 Zjazdu PTG*: 14–42.
- CHAKHMOURADIAN A. R., WALL F., 2012 — Rare Earth Elements: Minerals, Mines, Magnets (and More). *Elements*, **8**, 5: 333–340.
- DUCZMAL-CZERNIKIEWICZ, A., 2012 — Pierwiastki ziem rzadkich w wybranych złożach surowców ilastych Niziny Polskiej (neogen). *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **448**: 419–430.
- EKIERT F., 1971 — Budowa geologiczna podpermskiego podłoża północno-wschodniego obrzeżenia GZW. *Pr. Inst. Geol.* **66**: 5–77.
- GALOS K., NIEĆ M., RADWANEK-BAK B., SMAKOWSKI T., SZAMAŁEK K., 2012 — Bezpieczeństwo surowcowe Polski w Unii Europejskiej i na Świecie. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **452**: 43–52.
- HAAS J.R., SHOCK E.L., SASSANI D.C., 1995 — Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molar thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **59**: 4329–4350.
- HARAŃCZYK C., 1978 — Krakowska paleozoiczna prowincja tellurkowa. *Prz. Geol.*, **6**: 337–343.
- HARAŃCZYK C., 1979 — Metallogenic evolution of the Silesia-Cracow region. *Pr. Inst. Geol.*, **95**: 109–132.
- HARAŃCZYK C., 1983 — Paragenety mineralne w złożach krakowidów i ich pokrywy. *Rocz. PTGeol.*, **53**, 1–4: 91–126.
- HATCH G.P. 2012 — Dynamics in the global market for rare earths. *Elements*, **8**, 5: 341–346.
- JACHOWICZ M., ŻELAŻNIEWICZ A., BUŁA Z., BOBIŃSKI W., HABRYN R., MARKOWIAK M., ŻABA J., 2002 — Geneza i pozycja stratygraficzna podkambryjskich i podordowickich anchimetamorficzných skał w południowej Polsce – przedpole orogenu neoproterozoicznego? *Narod. Arch. Geol. PIG-PIB, Oddział Górnośląski*.
- KANASIEWICZ J., 1987 — Pierwiastki ziem rzadkich. Dolny Śląsk. W: Budowa geologiczna Polski. Złoża surowców mineralnych. T. VI (red. R. Osika): 369–371. Wydaw. Geol., Warszawa.
- KARWOWSKI Ł., LASOŃ K., MARKIEWICZ J., TRUSZEL M., 2005 — Geochemiczno-petrologiczne przesłanki Mo–W–Cu mineralizacji typu złóż porfirowych rejonu krakowsko-lublinieckiego. *Przew. 76 Zjazdu PTG*: 75–79.
- KOSZOWSKA A., 2005 — Mineralizacja Te w skarnie z Zawiercia. *Prz. Geol.*, **53**, 3: 257–258.
- KRZEMIŃSKA E., KRZEMIŃSKI L., 2012 — Alkaliczna intruzja syenitowa Mławy a perspektywy występowania pierwiastków ziem rzadkich. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **448**: 401–408.
- KYNICKY J., SMITH M.P., Xu, C., 2012 — Diversity of Rare Earth Deposits: The Key Example of China. *Elements*, **8**, 5: 361–367.
- LASOŃ K., 2003 — Geochemia molibdenowo-wolframowego złoża porfirowego Myszków. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **405**: 87–108.
- MARIANO A.N., MARIANO A., 2012 — Rare earth mining and exploration in North America. *Elements*, **8**, 5: 369–376.
- MARKIEWICZ J., 1998 — Petrografia strefy apikalnej granitoidów mrzygłodzkich. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **382**: 5–29.
- MARKOWIAK M., 2012 — Przejawy mineralizacji kruszcowej w utworach ediakaru nawierconych otworem Cianowice-2. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **448**, 2: 345–358.
- MARKOWIAK M., 2014 — Przejawy mineralizacji kruszcowej w skałach nawierconych otworami Trojanowice 2 i Cianowice 2. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **459**: 83–92.
- MARKOWIAK M., 2015 — Charakterystyka mineralizacji kruszcowej na tle przeobrażeń termiczno-metasomatycznych skał w rejonie Żarek–Kotowic. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, **203**: 1–74.
- MARKOWIAK M., OSZCZEPALSKI S., MIKULSKI S.Z., 2009 — Porfirowa mineralizacja Mo–Cu–W w prekambryjsko-paleozoicznych utworach strefy kontaktu bloków górnośląskiego i małopolskiego. *Prz. Geol.*, **57**, 4: 308.
- MARKOWIAK M., PIEKARSKI K., ŚLÓSZARZ J., HABRYN R., MARKIEWICZ J., TRUSZEL M., LASOŃ K., JURA D., BADERA J., 1994 — Wyniki badań geologicznych i złożowych paleozoicznego podłoża w obszarze Myszków–Mrzygłód. *Przew. 65 Zjazdu PTG, Pr. Nauk. UŚl.*, **1431**: 173–217.
- McDONOUGH W.F., SUN S.S., 1995 — Composition of the Earth. *Chem. Geol.*, **120**: 223–253.
- MIGDISOV A.A. WILLIAMS-JONES A.E., WAGNER T., 2009 — An experimental study of the solubility and speciation of rare earth elements (III) in fluoride- and chloride-bearing aqueous solutions at temperatures up to 300 °C. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **73**: 7087–7109.
- MIKULSKI S.Z., MARKOWIAK M., 2011 — Gold occurrence in the contact of the Małopolska and Upper Silesia blocks southern Poland. *Gold in Poland. AM Monograph*, **2**: 307–317.
- MIKULSKI S.Z., STEIN H.J., 2012 — Wiek molibdenitów w Polsce w świetle badań izotopowych Re–Os. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **452**: 199–216.
- MIKULSKI S.Z., KRAMARSKA R., ZIELIŃSKI G., 2016 — Rare earth elements pilot studies of the Baltic marine sands enriched in heavy minerals (złożone do *Gosp. Sur. Miner. – Miner. Resources Management*, **32**).
- MIKULSKI S.Z., MARKOWIAK M., OSZCZEPALSKI S., 2008 — Złoto w żyłach kwarcowo-siarczkowych z wiercenia DB-4 (rejon Doliny Będkowskiej, południowa Polska). *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **429**: 99–112.
- MIKULSKI S.Z., MARKOWIAK M., ZIELIŃSKI G., GIRO L., 2015 — Nowe dane o mineralizacji tellurowo-bizmutowej z rejonu Myszkowa i Mysłowa, strefa kontaktu bloku małopolskiego z blokiem górnośląskim. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **465**: 99–122.
- MIKULSKI S.Z., OSZCZEPALSKI S., MARKOWIAK M., 2012 — Występowanie i zasoby perspektywiczne rud molibdenu i wolframu w Polsce. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **448**, 2: 297–314.
- MIKULSKI S.Z., MARKOWIAK M., OSZCZEPALSKI S., STARNAWSKA E., GIRO L., 2009 — Nowe dane o mine-

- ralizacji tellurkowej z obszaru kontaktu bloków górnośląskiego i małopolskiego. *Prz. Geol.*, **57**, 4: 310.
- 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 metalami ziem rzadkich (REE) wraz z pilotażową oceną ich perspektyw złożowych w Polsce z wyłączeniem obszaru kratonu wschodnioeuropejskiego. *Narod. Arch. Geol. PIG-PIB*, Warszawa.
- MOSS R.L., TZIMAS E., KARA H., WILLIS P., KOOROSHY J., 2011 — Critical Metals in Strategic Energy Technologies Appendices, Assessing Rare Metals as supply-chain bottlenecks in Low-Carbon Energy Technologies. *JRC (Joint research Center) European Commission*.
- MUSZYŃSKI M., 1991 — Żyły mineralne w skałach poddewońskiego podłoża monokliny śląsko-krakowskiej. *Zesz. Nauk. AGH, Geologia*, **52**: 1–129.
- NAWROCKI J., KRZEMIŃSKI L., PAŃCZYK M., 2010 — <sup>40</sup>Ar–<sup>39</sup>Ar ages of selected rocks and minerals from the Kraków-Lubliniec Fault Zone, and their relation to the Paleozoic structural evolution of the Małopolska and Brunovistulian terranes (S Poland). *Geol. Quart.*, **54**, 3: 289–300.
- OSZCZEPALSKI S., CHMIELEWSKI A., MIKULSKI S.Z., 2016 — Rare earth elements in the Kupferschiefer series of SW Poland. *Geol. Quart.*, **60**, 4.
- OSZCZEPALSKI S., MARKOWIAK M., MIKULSKI S.Z., LASOŃ K., BUŁA Z., HABRYN R., 2010 — Porfirowa mineralizacja Mo–Cu–W w prekambryjsko-paleozoicznych utworach – analiza prognostyczna strefy kontaktu bloków górnośląskiego i małopolskiego. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **429**: 339–354.
- OSZCZEPALSKI S., MARKOWIAK M., BUŁA Z., LASOŃ K., MIKULSKI S., HABRYN R., TRUSZEL M., SIKORA R., WOŹNIAK P., MUCHA J., WASILEWSKA M., KARWOWSKI Ł., MARKIEWICZ J., WOJCIECHOWSKI A., URBAŃSKI P., SATERNUS A., CUDAK J., BRAŃSKI P., 2008 — Prognoza złożowa podłoża paleozoiczno-prekambryjskiego NE obrzeżenia GZW. *Narod. Arch. Geol.*, Warszawa.
- PAULO A., 1993 — Dlaczego nie należy poszukiwać złóż rud niobu i pierwiastków ziem rzadkich w Polsce? *Pol. Tow. Mineral., Pr. Spec.*, **3**: 55–77.
- PAULO A., 1999 — Pierwiastki ziem rzadkich pod koniec XX wieku. *Prz. Geol.*, **47**, 1: 34–41.
- PAULO A., KRZAK M., 2015 — Pierwiastki ziem rzadkich. Metały rzadkie. Wydaw. AGH, Kraków.
- PAŃCZYK M., BAZARNIK J., GIRO L., 2015 — Możliwości identyfikacji pierwiastków ziem rzadkich za pomocą podręcznego spektrometru XRF w rdzeniach wiertniczych z syenitowego masywu Ełku (otwór Ełk IG 3, NE Polska). *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **465**: 123–130.
- PAŃCZYK M., MARKOWIAK M., ZIELIŃSKI G., GIRO L., 2012 — Mineralizacja kruszcowa w obrębie zmetasomatyzowanej intruzji magmowej w rejonie Koziegłów (blok górnośląski). *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **448**, 2: 359–370.
- PIEKARSKI K., 1994 — Pozycja strukturalna i budowa złoża rud molibdenowo-wolframowo-miedziowych Myszków. *Przew. 65 Zjazdu PTG, Pr. Nauk. UŚl.*, **1431**: 58–68.
- PIEKARSKI K., 1995 — Geologic setting and ore mineralization characteristics of the Myszków area (Poland). *Geol. Quart.*, **39**, 1: 31–42.
- PIEKARSKI K., GAJOWIEC B., HABRYN R., KARWASIEC-KA M., KURBIEL H., ŁUSZCZKIEWICZ A., MARKIEWICZ J., MARKOWIAK M., SIEMIŃSKI A., STĘPNIEWSKI M., TRUSZEL M., 1993 — Dokumentacja geologiczna złoża rud molibdenowo-wolframowo-miedziowych Myszków w kategorii C<sub>2</sub>. *Narod. Arch. Geol. PIG-PIB, Oddział Górnośląski*.
- PODEMSKI M. (red.), 2001 — Palaeozoic porphyry molybdenum-tungsten deposit in the Myszków area, southern Poland. *Pol. Geol. Inst. Sp. Papers*, **6**: 1–87.
- RADWANEK-BAK B., 2011 — Zasoby kopalni Polski w aspekcie oceny surowców krytycznych Unii Europejskiej. *Gosp. Sur. Miner. – Miner. Resources Management*, **27**, 1: 5–19.
- SAWŁOWICZ, Z., 2013 — REE and their relevance to the development of the Kupferschiefer copper deposit in Poland. *Ore Geol. Rev.*, **55**: 176–186.
- SIATA E., (red.) 2007 — Dokumentacja geologiczna złoża rud molibdenowo-wolframowo-miedziowych w Myszkowie w kategorii C<sub>2</sub>. *Narod. Arch. Geol. PIG-PIB*, Warszawa.
- SKRZYPEK, S.J., PRZYBYŁOWICZ, K., (red.) 2011 — Inżynieria metali i ich stopów. Wydaw. AGH, Kraków.
- SMAKOWSKI T., 2011 — Surowce mineralne – krytyczne czy deficytowe dla gospodarki UE i Polski. *Zesz. Nauk. IGSMiE PAN*, **81**: 59–68.
- STEIN H.J., MARKOWIAK M., MIKULSKI S.Z., 2005 — Metamorphic to magmatic transition captured at the Myszków Mo-W deposit, southern Poland. *Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge* (red. J. Mao, F.P. Bierlein): 833–836. Springer.
- ŚLÓSZARZ J., 1994 — Charakterystyka mineralogiczna okruszcowania Cu-Mo-W. *Przew. 65 Zjazdu PTG, Pr. Nauk. UŚl.*, **1431**: 196–202.
- TRUSZEL M., KARWOWSKI Ł., LASOŃ K., MARKIEWICZ J., ŻABA J., 2006 — Magmatyzm i metamorfizm strefy tektonicznej Kraków-Lubliniec jako przesłanki występowania złóż polimetalicznych. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **418**: 55–103.
- WEDEPOHL K.H., 1995 — The composition of the continental crust. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, **59**: 1217–1239.
- WILLIAMS-JONES A.E., MIGDISOV A.A., SAMSON I.M., 2012 — Hydrothermal mobilization of the rare earth elements – a tale of “Ceria” and “Yttria”. *Elements*, **8**, 5: 355–360.
- ZHARIKOV V.A., RUSINOV V.L., MARAKUSHEV A.A. i in., 1998 — Metasomatism and metasomatic rocks. *Nauchnyi Mir, Moscow* [in Russian].
- ŻABA J., 1999 — Ewolucja strukturalna utworów dolnopaleozoicznych w strefie granicznej bloków górnośląskiego i małopolskiego. *Pr. Państw. Inst. Geol.* **166**: 1–162.
- ŻELAŻNIEWICZ A., PAŃCZYK M., NAWROCKI J., FANNING M., 2008 — A Carboniferous / Permian, calc-alkaline, I-type granodiorite from the Małopolska Block, Southern Poland: implications from geochemical and U-Pb zircon age data. *Geol. Quart.*, **52**, 4: 301–308.

## SUMMARY

A few hundred measurements of concentrations of La, Ce and other trace elements were made in selected boreholes from the contact zone of the Małopolska Block with the Upper Silesia Block within a test pilot prospecting study using a Portable XRF spectrometer Delta 50 Premium (Olympus). Drill core investigations were carried out in previously explored prospective areas for Mo–Cu–W ore mineralization (Fig. 1). Enrichment in rare earth elements has been observed in zones of altered rocks, related to Variscan granitoid intrusions. The maximum contents of La (399 ppm) and Ce (609 ppm) occur in the Ko-4 borehole (depth interval 450–550 m). In the depth interval of ca. 400–1300 m in the other boreholes (Pz-36, RK-2 and Cianowice-2), the maximum La and Ce contents were approximately twice lower than in the Ko-4. Local dependence between the presence of LREE and Ba, Sr, Y or Th is also observed. Some correlations are seen on the charts of vertical variation of elements in the borehole profiles (Figs. 2, 6–8).

The most interesting samples were additionally analyzed by ICP-MS and electron microprobe (CAMECA SX-100). The analysis shows the presence of an elevated concentration of REE in three boreholes (Tab. 2). The value of  $\sum$ REE in four samples that show the highest concentrations was approximately 0.02–0.10%. This indicates clearly that the concentrations of REE in the altered zones are low and, despite their enrichment in relation to the surrounding rocks, they are only of indicative significance, rather than of raw material importance. The highest concentrations of REE were found in samples from hydrothermal breccia (ICP-MS) in the Ko-4 borehole (depth ca. 500 m). They reach for the Ce (305.1 ppm), Ne (266.9 ppm), La (258.0 ppm) and Sm (31.3 ppm). Other REE occur at low concentrations. This is clearly visible on the standard logarithmic charts of REE concentration in relation to their content in chondrite (Fig. 9) and in the upper part of the continental crust (Fig. 10). Total REE contents for samples normalized to the upper continental crust are low (1–10). Samples from the Ko-4 borehole show the maximum enrichment in LREE. However, the ratios of the standardized contents to the contents in the upper continental crust in samples that demonstrate the highest  $\sum$ REE concentration are below 10. In the rest of the charts, these relations are lower in the range 1–5 for LREE. These charts are characterized by a mild decrease in HREE direction. Characteristic is the lack of negative Eu anomaly on both charts (Figs. 9, 10). On the charts of the REE content in relation to chondrite, an interesting fact is that only one sample from the Ko-4 borehole (498.3 m) has the concentra-

tion ratio in the range of 500 to 1000 (mainly La; Fig. 9). In the other samples these ratios are below 400 for LREE, and for the rest of the MREE and HREE – much below 100. If we compare these results with some other results obtained within the framework of the project (Mikulski *et al.*, 2014), they are definitely lower. But they show considerable enrichment if we compare them with the REE concentrations found in clastic sediments of the Zechstein copper formation or with clays and raw material deposits in Triassic and Jurassic formations in Poland. The shape of the REE content charts in relation to chondrite, with a mild drop from LREE towards HREE, is comparable to the experimental charts of the REE (chloride and fluoride complexes) stability in hydrothermal solutions (ca. 250°C).

In the Pz-36 borehole, anhydrous phosphates enriched in REE elements were identified (probably a mineral from the belovite-(Ce) group, with the general formula  $(\text{Sr, La, Ce, Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{F, OH})$ ). The Cianowice-2 borehole provided an Ediacaran clay sample with the manifestation of carbon metasomatism in the form of minor agglomerates (<1 mm) of unspecified organic matter, in which aggregates of a rare earth mineral – calcioancylite-(Ce) – were found. For the carbon metasomatism the characteristic feature is enrichment in precious metals or rare earths. Such processes occur in zones of deep fractures or intense folding. It was confirmed also by our observations that rare earth minerals were formed during the late stage of hydrothermal processes. In the microprobe study, calcioancylite-(Ce), synchysite-(Ce) as well as bastnäsite and zircon were also detected in addition to the unidentified minerals from the anhydrous phosphate group enriched with REE (mainly Ce, La, and Nd) and monazite. The form and composition of the REE mineralization indicate clearly that it is of low-temperature hydrothermal nature. During hydrothermal processes, REEs underwent redeposition and were concentrated again and enriched within breccias and tectonic zones as well as along laminas in clastic rocks. For example, calcite is concentrated in mudstone laminas, while  $\text{P}_2\text{O}_5$  in apatite-containing concretions, depending on the type of concretion, in the amount of several to a few tens per cent. A similar process was found also for rare earths from the cerium group. They concentrate during hydrothermal processes mostly as calcioancylite-(Ce) and bastnäsite in poorly modified, mottled rocks. So, the above-listed rare earths were redeposited and enriched only in country rocks. The data about the concentrations of rare earths presented in this article are only of indicative significance.