

Wstępne wyniki badań zawartości pierwiastków ziem rzadkich w solach kamiennych złoża bocheńskiego

Tomasz Toboła*

Preliminary results of rare earth elements contents study in rock salts of the Bochnia deposit. Prz. Geol., 50: 762–766.

S u m m a r y. Within the Badenian evaporites occurring in the Polish part of the Carpathian Foredeep, five cyclothems with salt layers have been discerned. The Bochnia salt deposit, situated about 30 km east of Cracow, contains salt-bearing deposits of only three cyclothems. Halite strata occur only in three cyclothems I+II (especially in the Lower Salt-Clayes gradually passing into the Southern Salts and the Upper Slat-Clayes), III (Clayey Anhydritic Shales with Crystal Salts Member and the Middle Salts), and IV (chlorides constitute a set of the Northern Salts). The V cyclothem is incomplete and developed as sulphate facies. The chloride sediments from the Bochnia salt deposit were analysed for their REE content; the elements studied include: Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu and Sc. They exhibit variable concentrations depending mostly on the amount of terrigenous material. The correlation between the REE contents and the amount of particles insoluble in water may indicate presence of at least some of these elements in halite. The rare earth elements studied all display a marked correlation with the amount of such elements as K, Mg and to minor extend Ca, Sr and Br. Thus their concentrations might have been controlled by the conditions of evaporite sedimentation.

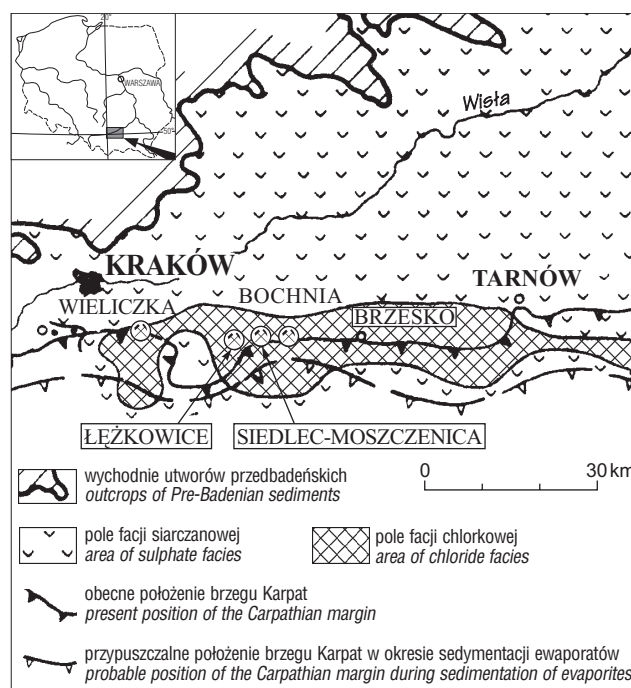
Key words: Carpathian Foredeep, Miocene, geology of deposits, geochemistry, evaporites, rock salt, REE

Występowanie pierwiastków śladowych w ewaporatach związane jest z ich obecnością w wodzie morskiej zarówno w formie jonowej, jak i związanych z zawiesiną koloidalną lub większymi cząsteczkami. Zawartość pierwiastków ziem rzadkich (REE) w wodzie morskiej jest niewielka i mieści się w granicach od kilku do kilkudziesięciu ppb (Charewicz, 1990; Stowe, 1983). Z tego względu w utworach ewaporatowych mogą występować również w niewielkich ilościach.

W dotychczasowych badaniach geochemicznych formacji solonośnych pierwiastki ziem rzadkich były pomijane. Wynikało to przede wszystkim z trudności metodycznych ich oznaczania. Rozwój metod badawczych pozwala obecnie na znacznie dokładniejsze ich oznaczenie, co z kolei umożliwia poznanie ich współwystępowania w minerałach ewaporatowych i substancjach mineralnych im towarzyszących, a także poznanie charakterystycznych cech ich rozmieszczenia w profilach serii solnych.

Zarys budowy geologicznej złoża bocheńskiego

W południowej części zapadliska przedkarpackiego badeńskie utwory ewaporatowe występują w dwóch położeniach, tj. autochtonicznym — nie zaburzonym lub słabo zaburzonym i allochtonicznym — sfałdowanym w wyniku ruchów nasuwczych Karpat. W obu jednostkach ewaporaty wykształcone są w facji chlorkowej, przy czym w jednostce autochtonicznej w kierunku północnym stopniowo przechodzą w fację siarczanową (Garlicki, 1979). W jednostce allochtonicznej sfałdowanie pokładów soli kamiennej o pierwotnie niewielkiej miąższości doprowadziło do złożowego nagromadzenia soli i wypiętrzenia ku powierzchni. W rejonie Bochni badeńskie utwory ewaporatowe tworzą ciągły pas o długości około 12 km, rozprzeszczynający się równoleżnikowo wzdłuż brzegu Karpat (ryc. 1).



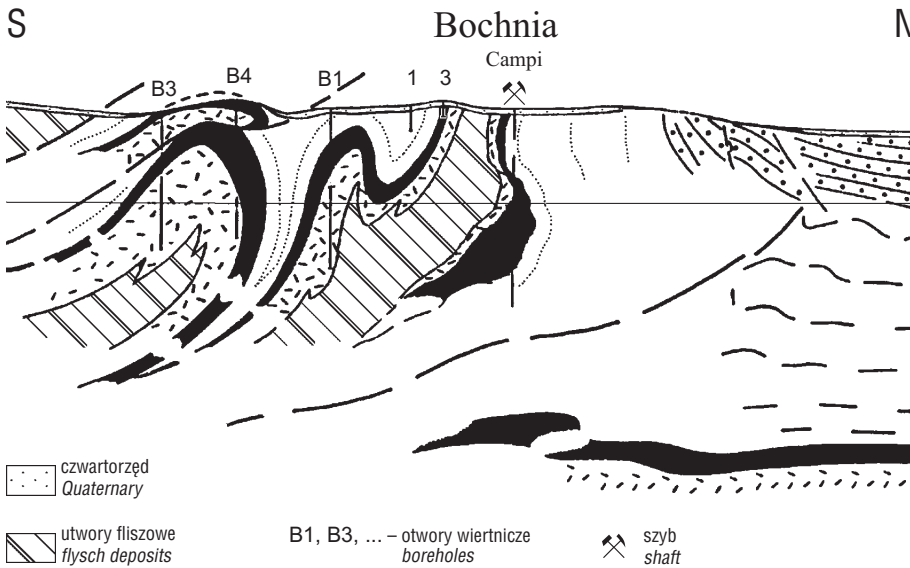
Ryc. 1. Zasięg i strefy facjalne badeńskich ewaporatów w zapadlisku przedkarpackim (wg Garlickiego, 1979)

Fig. 1. Distribution and facies zones of the Badenian evaporites in the Carpathian Foredeep (after Garlicki, 1979)

W przekroju S–N przez okolice Bochni (ryc. 2) seria solna występuje w dwóch fałdach o jądrach zbudowanych z fliszu karpackiego (Poborski, 1952). W antyklinie południowej, zwanej antykliną Uzborni, ewaporaty wykształcone są jedynie w facji siarczanowej. Sole kamienne pojawiają się natomiast w fałdzie północnym, tj. bocheńskim.

Za złożo soli kamiennych uznawane jest północne skrzydło antykliny bocheńskiej, gdzie — głównie w wyniku tektonicznego wzbogacenia — ewaporaty wykazują największą miąższość. W górnej części, do głębokości około 200 m, jest ono wąskie i ustawione niemal pionowo. Poniżej złożo stopniowo rozszerza się i zapada pod kątem 30–40° na południe, osiągając największą szerokość na głębokości 300–400 m (ryc. 2).

*Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; e-mail: tob@geolog.geol.agh.edu.pl



Ryc. 2. Przekrój przez okolice Bochni (wg Garlickiego, 1968)

Fig. 2. Geological cross section through Bochnia vicinity (after Garlicki, 1968)

BADEN
BADENIAN

- czwartorzęd
Quaternary
- utwory fliszowe
flysch deposits
- B1, B3, ... – otwory wiertnicze
boreholes
- szyb
shaft
- utwory spągowe serii solnej
bottom deposits of the salt series
- seria solna
salt series
- jednostka autochtoniczna
autochthonous unit
- jednostka allochtoniczna
allochthonous unit
- warstwy chodenickie
Chodenice Beds
- warstwy grabowieckie
Grabowic Beds
- utwory stropowe serii solnej
top deposits of the salt series

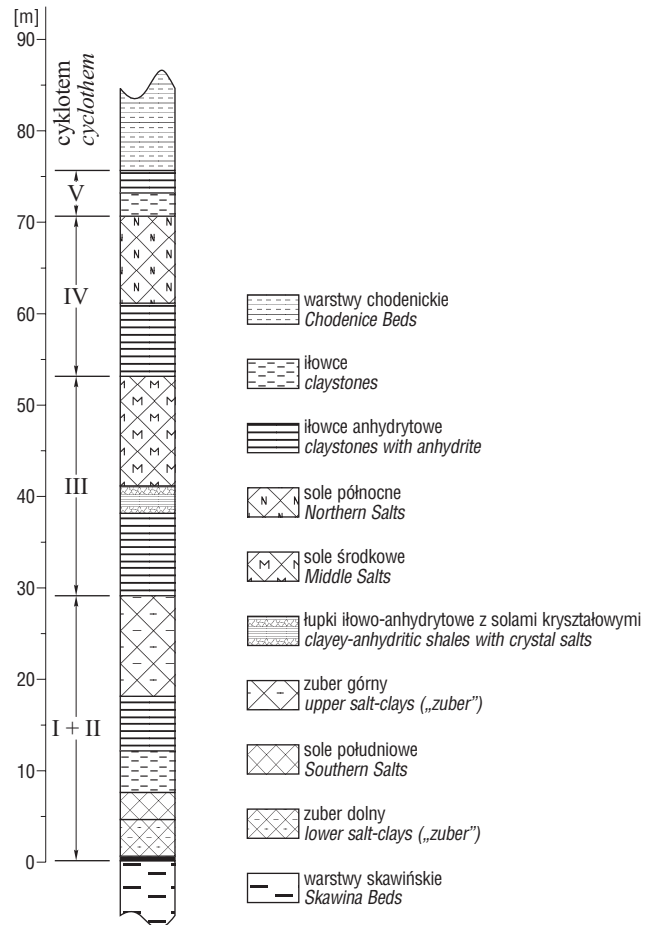
W planie poziomym złożę rozciąga się w kierunku W–E, osiągając szerokość około 200 m i długość około 3,5 km. W kierunku wschodnim wyklinowuje się, natomiast ku zachodowi przechodzi w złożę Siedlec-Moszczenica.

Tektonika wewnętrzna złoża jest bardzo skomplikowana, warstwy solne są silnie sfałdowane i ściśnięte, tworzą one system fałdów wąskopromiennych o osiach ułożonych generalnie równoległe do rozciągłości złoża. Często obserwowane są również wyciśnięcia warstw solnych lub ich rozerwania. W ich wyniku poszczególne kompleksy solne, pierwotnie rozdzielone przerostami płonny, mogą bezpośrednio kontaktować ze sobą. Stąd też pierwotna miąższość utworów solnych jest zmieniona, co w znacznym stopniu utrudniało ustalenie profilu litostratygraficznego złoża.

W obrębie profilu litostratygraficznego złoża wydzielono pięć cyklotemów solnych (ryc. 3), z których trzy zawierają ewaporaty wyższego rzędu, tzn. wykształcone w facji chlorkowej (Garlicki, 1979; Poborski, 1952). Są to: zuber dolny, przechodzący w sposób ciągły w sole południowe, zuber górny, sole środkowe oraz sole północne. Dwa najniższe cyklotemy, obejmujące zuber dolny, sole południowe i zuber górny, w celu ułatwienia korelacji z obszarami sąsiednimi, zostały połączone w jedno wydzielenie (Garlicki, 1979). Ostatni, piąty cyklotem jest niepełny i wykształcony w facji siarczanowej.

Metodyka badań

Z kompleksów solnych złoża bocheńskiego łącznie pobrano 45 próbek. Opróbowanie to przeprowadzono w miarę możliwości w równych odstępach, uwzględniając przy tym zmienność petrologiczną soli kamiennych. Trwająca od kilku lat likwidacja wyrobisk górniczych



Ryc. 3. Profil litologiczny złoża soli kamiennej Bochnia (wg Poborskiego, 1952, zmodyfikowany przez autora)

Fig. 3. Lithostratigraphic column of the Bochnia salt deposit (after Poborski, 1952, modified by the author)

powoduje brak chodników z pełnym profilem stratygraficznym serii solnej. Dlatego też opróbowanie przeprowadzono w trzech wyrobiskach, tj. w poprzeczni *Tesch* i komorze *Stajnia* na poziomie V *Podmoście* oraz w chodniku obejściowym szybiku *Tesch* na poziomie C1 *August*. Pozwoliło to na odtworzenie pełnego profilu złoża. Pobrane próbki opracowano petrologicznie, a następnie oznaczono zawartość części nierozpuszczalnych w wodzie oraz jony: Cl^- metodą argentometryczną i SO_4^{2-} metodą wagową. Spośród ziem rzadkich oznaczono następujące pierwiastki: Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu oraz Sc. Oznaczenie to wykonano metodami INAA i ICP.

Ponadto analizie chemicznej poddano prezentowane we wcześniejszych publikacjach Br, K, Mg, Ca i Sr (Toboła, 2000a, b, 2001).

Rozmieszczenie REE w profilu litostratygraficznym złoża i prawidłowości ich występowania

Oznaczone pierwiastki ziem rzadkich w utworach chlorkowych złoża bocheńskiego koncentrują się w bardzo zróżnicowanych przedziałach i pojawiają się z różną czę-

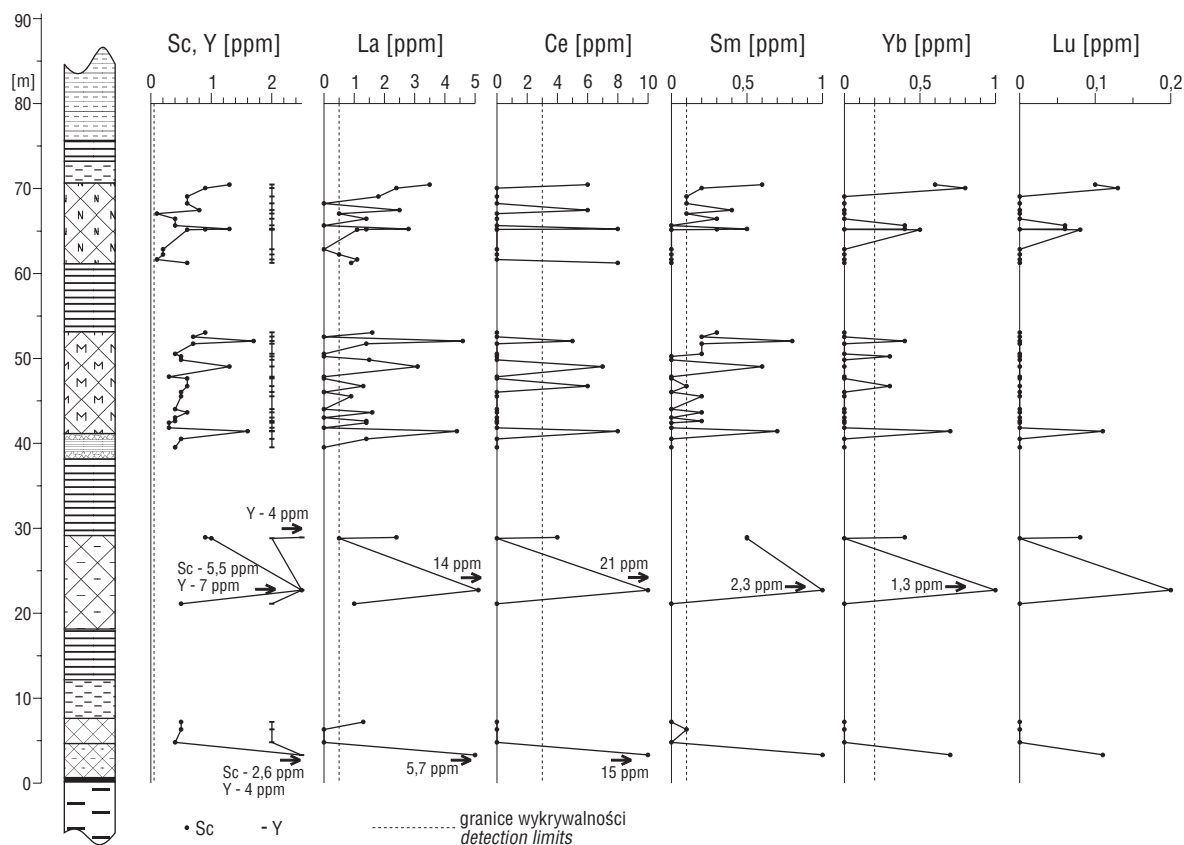
stością, w dużym stopniu uzależnioną od dolnych granic ich oznaczalności (tab. 1). We wszystkich próbkach napotkany został skand i itr. Pierwiastki te różnią się pod względem zakresu zmienności koncentracji. Itr charakteryzuje się małą zmiennością i w większości próbek występuje na granicy oznaczalności, tj. 2 ppm (ryc. 4). Jedynie w trzech próbkach pobranych z zubrów wykazuje wyższe koncentracje, dochodzące do 7 ppm. Skand, przeciwnie, odznacza się stosunkowo wysoką zmiennością koncentracji, w poszczególnych próbkach wahającą się od 0,1 do 5,5 ppm, przy czym w zdecydowanej większości próbek nie przekracza 1 ppm (ryc. 4).

W większości próbek stwierdzono występowanie lantanu i samaru. Lantan — w próbkach, w których został stwierdzony powyżej granicy oznaczalności — w porównaniu ze skandem wykazuje na ogół co najmniej dwukrotnie wyższą koncentrację. W pozostałych próbkach, tj. tych, w których zawartość lantanu była mniejsza od granicy oznaczalności, skand również występował w niewielkiej ilości, w granicach 0,2–0,6 ppm. Samar wykazuje koncentracje znacznie niższe od lantanu, wahające się od 0,1 do 2,3 ppm. W większości próbek jego zawartość nie przekraczała 0,3 ppm.

Tab. 1. Granice wykrywalności i zakresy występowania oznaczonych pierwiastków ziem rzadkich

Tab. 1. Ranges of detection and occurrence of some REE

	Y [ppm]	Sc [ppm]	La [ppm]	Ce [ppm]	Nd [ppm]	Sm [ppm]	Eu [ppm]	Tb [ppm]	Yb [ppm]	Lu [ppm]
Granica oznaczalności	2	0,1	0,5	3	5	0,1	0,2	0,5	0,2	0,05
Zakres występowania	2–7	0,1–5,5	< 0,5–14,0	< 4–21	< 5–9	< 0,1–2,3	< 0,2–0,4	< 0,5	< 0,2–1,3	< 0,05–0,2



Ryc. 4. Rozmieszczenie wybranych pierwiastków ziem rzadkich w profilu złoża bocheńskiego
Fig. 4. Distribution of REE in profile of the Bochnia salt deposit

Po przeanalizowaniu 45 próbek cer stwierdzono powyższą granicę oznaczalności jedynie w 12 próbkach. Na tak niewielką liczbę próbek ze stwierdzonym cerem w porównaniu z liczbą próbek z lantanem i samarem miała wpływ wysoka dolna granica oznaczalności, wynosząca 3 ppm (tab. 1), podczas gdy granica oznaczalności lantanu i samaru wynosiła odpowiednio 0,5 ppm i 0,1 ppm. We wszystkich tych próbkach nagromadzenie ceru znacznie przewyższało koncentracje lantanu, osiągając maksymalną wartość 21 ppm dla zębry górnej.

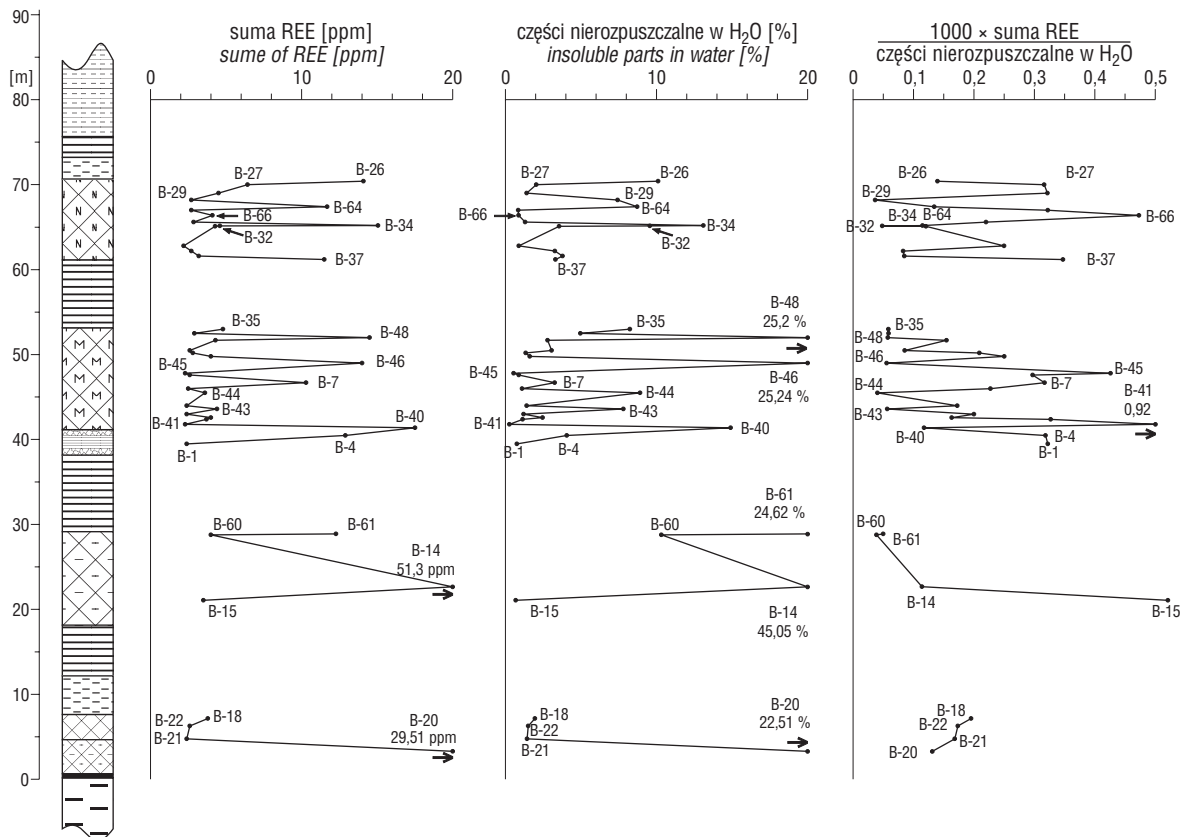
Podobnie jak cer, także iterb i lutet napotkano jedynie w kilku próbkach, tj. odpowiednio 11 i 9 próbkach, pomimo niskich dolnych granic oznaczalności w porównaniu z cerem (tab. 1). Iterb pod względem zawartości i zmienności koncentracji wykazuje duże podobieństwo do samaru. Lutet natomiast występuje w niższym przedziale zmienności (tab. 1).

Z pozostałych oznaczonych pierwiastków ziem rzadkich europ występował jedynie w jednej próbce, pobranej z zębry dolnej. Również w jednej próbce, pobranej z górnej warstwy soli krystalicznych kompleksu łupków iłowo-anhydrytowych, napotkano neodym. W przypadku tego pierwiastka jego brak w pozostałych próbkach należy wiązać z wysoką granicą oznaczalności (tab. 1). W żadnej z próbek nie napotkano terbu pomimo niewielkiej granicy oznaczalności.

W profilu litostratygraficznym złoża największe zróżnicowanie koncentracji oznaczonych pierwiastków odnotowano w jego dolnej części, obejmującej utwory zębry dolnej wraz z solami południowymi i zębry górnej (ryc. 4, 5). Zróżnicowanie to związane jest przede wszystkim

z wykształceniem litologicznym utworów, tj. obecnością domieszek materiału terygenicznego. Największą zawartość pierwiastków stwierdzono w próbkach reprezentujących typowo wykształcone utwory zębrowe o dużej zawartości części nierozpuszczalnych w wodzie (pr. B-20 i B-14). Sole południowe, odznaczające się znacznie niższą domieszką materiału terygenicznego (pr. B-18, B-21 i B-22) zawierają jedynie Sc i Y oraz w jednej próbce La (pr. B-18) i również w jednej Sm (pr. B-22) (ryc. 4). Podobnie w utworach zębry górnej próbki reprezentujące osady o niewielkim udziale materiału terygenicznego, tj. gniazdo soli krystalicznej (pr. B-15) oraz duże kryształy halitu spójone niewielką ilością substancji ilastej (pr. B-60), mają koncentracje zbliżone do czystych odmian soli południowych. Jedynie w przypadku próbki B-60 obserwuje się podwyższoną koncentrację skandiu i stosunkowo wysoką samaru (ryc. 4). Z utworów zębry górnej opróbowano także bryłę soli kremowoszarych. Sole te charakteryzują się stosunkowo dużymi koncentracjami analizowanych pierwiastków ziem rzadkich (ryc. 4). Na uwagę zasługuje przy tym fakt, że duża zawartość w tych solach części nierozpuszczalnych w wodzie (ryc. 5) nie jest wynikiem obecności dużej ilości substancji ilastej, jak w innych próbkach, ale wywołana jest obecnością minerałów węglanowych, na co wskazują badania geochemiczne (Toboła, 2001).

W górnej części profilu, tj. w solach krystalicznych z kompleksu łupków iłowo-anhydrytowych, w kompleksie soli środkowych i północnych, zmienność koncentracji omawianych pierwiastków jest nieco niższa (ryc. 4). Ich rozkład w tej części profilu dla większości pierwiastków nie wykazuje wyraźnych tendencji nagromadzenia (ryc. 4).



Ryc. 5. Rozmieszczenie sumy REE, części nierozpuszczalnych w wodzie oraz stosunku sumy REE do części nierozpuszczalnych w wodzie

Fig. 5. Distribution of sum of REE, parts insoluble in water and contents sum of REE versus parts insoluble in water in profile of salt deposit Bochnia

Jedynie w przypadku skandu widoczny jest nieznaczny wzrost koncentracji ku górze profili soli środkowych i północnych. Również samar w górnych częściach obu kompleksów wykazuje tendencję wzrostową. Koncentracja lantanu zaś wzrasta bardzo intensywnie wyłącznie w najwyższej części profilu soli północnych (ryc. 4).

Sumaryczna zawartość oznaczonych pierwiastków ziem rzadkich (ryc. 5) dla większości próbek waha się od 2,2 do około 5 ppm. Na tym tle wyróżnia się 9 próbek, z których jedna została pobrana z górnej warstwy soli kryształowych (pr. B-4), cztery z kompleksu soli środkowych (pr. B-40, B-7, B-46 i B-48) i również cztery z kompleksu soli północnych (pr. B-37, B-34, B-64 i B-26). Dla tych próbek sumaryczna zawartość oznaczonych pierwiastków ziem rzadkich zmienia się od 10,3 ppm dla próbki B-7 do 17,51 ppm dla próbki B-40 (ryc. 5). Charakterystyczną cechą tych próbek, za wyjątkiem dwóch, tj. B-4 i B-7, jest także duża zawartość części nierozpuszczalnych w wodzie (ryc. 5). W przypadku próbki B-4 wysoka sumaryczna zawartość REE jest wynikiem napotkania neodymu o stężeniu 9 ppm, podczas gdy pierwiastek ten, jak powyżej wspomniano, nie występował w innych próbkach powyżej granicy oznaczalności.

W analizowanym materiale zaobserwowano również odwrotne trendy koncentracji omawianych pierwiastków w stosunku do zawartości części nierozpuszczalnych w wodzie. Pomimo stosunkowo dużego udziału materiału terygenicznego w takich próbkach, jak: B-43, B-44, B-35, B-32 i B-29, sumaryczna zawartość REE jest niewielka i nie odbiega od otrzymanej dla soli czystych.

Zależność zawartości pierwiastków ziem rzadkich od obecności części nierozpuszczalnych w wodzie została przedstawiona na rysunku 5. Jej rozkład w profilu litostratygraficznym złoża (ryc. 5), liczony analogicznie do współczynnika bromochlorowego (m.in. Tobała, 2000a; Walaszko, 1956) ze wzoru $1000 \times \text{REE}/\text{część nierozpuszczalna w wodzie}$, wykazuje na ogół znaczne wahania. Jedynie w dolnej części profilu, obejmującej zuber dolny i sole południowe, obserwuje się niewielkie wahania i wyraźną tendencję wzrostową zawartości pierwiastków ziem rzadkich od zuberu dolnego ku stropowi soli południowych (ryc. 5).

W kompleksach solnych wyższej części profilu złoża, tj. w utworach zuberu górnego, w solach kryształowych z kompleksu łupków iłowo-anhydrytowych oraz w solach środkowych i północnych, w porównaniu z rozkładem sumarycznej zawartości pierwiastków ziem rzadkich, obserwuje się odwrotne proporcje stosunku koncentracji REE do części nierozpuszczalnych w wodzie. Dla osadów charakteryzujących się dużą zawartością materiału terygenicznego i jednocześnie dużą koncentracją REE, stosunek ten jest najniższy (pr. B-14, B-60, B-61, B-43, B-44, B-46, B-48, B-35, B-32, B-34, B-64, B-29 i B-26). Próbkę reprezentujące sole czyste wyraźnie wykazują bardzo wysoki stosunek — są zatem względnie wzbogacone w REE (m.in. pr. B-15, B-1, B-4, B-41, B-7, B-45, B-37, B-66 i B-27). Zjawisko to można tłumaczyć tym, że główna masa pierwiastków ziem rzadkich związana jest z materiałem terygenicznym, przede wszystkim z minerałami ilastymi. Z tego względu największe ich koncentracje występują w utworach w dużym stopniu zanieczyszczonych materiałem terygenicznym. Znaczna ich część jest prawdopodobnie związana bezpośrednio z minerałami ewaporatowymi, tj. halitem, dając wysoką wartość stosunku sumy

REE do części nierozpuszczalnych w wodzie. Dotyczy to szczególnie skał solnych o bardzo wysokiej czystości.

Uwagi końcowe

Prezentowane wyniki analiz chemicznych wskazują, że pierwiastki ziem rzadkich występują w badeńskich utworach ewaporatowych w zróżnicowanych zakresach zmienności. Najczęściej pojawiającymi się pierwiastkami są Sc, Y, La i Sm. Rzadziej napotkano Ce, Yb i Lu, natomiast Nd i Eu występują sporadycznie. Ich koncentracje uzależnione są głównie od obecności materiału terygenicznego, którego wzrost zawartości wyraźnie koreluje się z podwyższonymi stężeniami oznaczonych pierwiastków. Analiza stosunku ich koncentracji do obecności części nierozpuszczalnych w wodzie wykazuje, że pewna ich część może być także związana z halitem.

W profilach poszczególnych kompleksów solnych pierwiastki te nie wykazują na ogół wyraźnych tendencji do koncentracji. Jedynie w solach środkowych i północnych zawartość skandu wzrasta ku górze ich profili. Tendencje wzrostowe w górnych częściach profili tych utworów można zaobserwować także dla samaru i lantanu.

Analizowane pierwiastki ziem rzadkich wyraźnie korelują się z występowaniem potasu i magnezu (Tobała, 2000b), a w mniejszym stopniu z występowaniem wapnia, strontu i bromu (Tobała, 2000a, 2001). W próbkach, w których obserwowane były podwyższone stężenia potasu i magnezu, pierwiastki ziem rzadkich występują również w wyraźnie wyższych koncentracjach. Zatem ich stężenia mogą być uzależnione od warunków sedymentacji ewaporatowej. Warunki te były kontrolowane przede wszystkim przez stosunkowo intensywne i nierównomierne w czasie dopływy słodkich wód lądowych, znoszących znaczną ilość materiału terygenicznego i części koloidalnych. Dostawa tego materiału, zapewne względnie wzbogaconego w pierwiastki ziem rzadkich w stosunku do solanek, wyraziła się zaistnieniem w profilu poszczególnych kompleksów solnych wyraźnie podwyższonych koncentracji. Dalszy wpływ na rozmieszczenie REE mogły wywierać procesy wymiany jonowej pomiędzy dostarczonym materiałem a solanką. Powodowały one częściowe wymywanie pierwiastków, które następnie wchodziły w strukturę krystaliczną halitu.

Badania powyższe przeprowadzono w ramach prac własnych finansowanych przez KBN — umowa nr 10.10.140.788.

Literatura

- CHAREWICZ W. (red.) 1990 — Pierwiastki ziem rzadkich. Surowce, technologia, zastosowanie. Wyd. Naukowo-Techniczne, Warszawa.
- GARLICKI A. 1968 — Autochtoniczna seria solna w miocenie Podkarpacia między Skawiną a Tarnowem. [W:] Z bad. geol. w Karpatach, T. 12, Biul. IG, 215: 5–78.
- GARLICKI A. 1979 — Sedymentacja soli miocennych w Polsce. Prace Geologiczne PAN, 119: 67.
- POBORSKI J. 1952 — Złoże solne Bochni na tle geologicznym okolicy. Biul. Inst. Geol., 78, 160.
- STOWE K. 1983 — Ocean science. Ed. John Wiley & Sons, Inc. Second Edition.
- TOBOLA T. 2000a — Badania koncentracji bromu w solach kamiennych złoża bocheńskiego. Prz. Geol., 48: 688–693.
- TOBOLA T. 2000b — Badania koncentracji potasu i magnezu w solach kamiennych złoża Bochni. Prz. Geol., 48: 1163–1168.
- TOBOLA T. 2001 — Występowanie strontu w badeńskich solach kamiennych na przykładzie złoża bocheńskiego. Kwart. AGH Geologia, 27: 363–381.
- WALASZKO M.G. 1956 — Geochimja broma w processach galogeneza i ispol'zowanie soder anija broma w kačestwie genetičeskogo i poiskowego kriterija. Geochimija, 6: 33–48.