



Dolnokredowe fosforyty z NE obrzeżenia Gór Świętokrzyskich jako potencjalne źródło REE – badania wstępne

Karol Zglinicki¹, Krzysztof Szamałek¹, Sylwester Salwa², Irena Górska¹



K. Zglinicki



K. Szamałek



S. Salwa



I. Górska

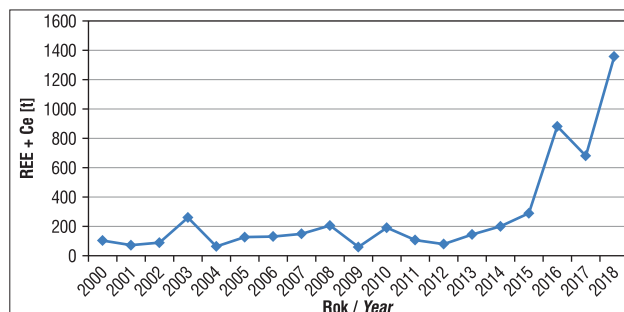
Lower Cretaceous phosphorites from the NE margin of the Holy Cross Mountains as a potential source of REE – preliminary study. *Prz. Geol.*, 68: 566–576; doi: 10.7306/2020.21

Abstract. The PGI-NRI conducts geological research on the documentation of occurrence of REE deposits in Poland. The deposit potential may be related to the formation of Lower Cretaceous phosphorites from the NE margin of the Holy Cross Mountains. Two phosphorite deposits were exploited in this region in the past: Chatupki (1936–1959) and Annopol (1952–1970).

From the Chatupki old mine dump, 34 samples of fine-grained sand were collected. The pseudonodules were extracted from this sand. The sand from the dump is composed of quartz, francolite (carbonate-rich fluorapatite) $Ca_5(PO_4CO_3)_3F$, illite and a small amount of feldspar, calcite and heavy minerals. The heavy fraction is composed of zircon, monazite and rutile. Sand has a low content of REE ranging from 47.56 to 185.26 ppm. The phosphorite pseudonodules underwent a detailed mineralogical and chemical analysis. They are composed of francolite, quartz, illite, glauconite, feldspar and minor heavy minerals: zircon and monazite. For the first time, the whole spectrum of REE was analysed in pseudonodules. The Σ REE content in the nodules ranges from 177.37 to 354.18 ppm. This level of REE indicates a serious need for further exploration and research of phosphorite pseudonodules within the whole Lower Cretaceous phosphorite series and moreover, also in the Eocene phosphorite formation in the Lublin region.

Keywords: rare earth elements, phosphorite, francolite (CAF), pseudonodules, Holy Cross Mountains

W Polsce, mimo występowania wielu miejsc z potwierdzoną obecnością minerałów nośników pierwiastków ziem rzadkich (REE), brak jest dotychczas udokumentowanych złóż REE o ekonomicznym znaczeniu (Paulo, 1993, 1999; Wołkowicz i in., 2017, 2020). Dynamiczny rozwój zaawansowanych technologii wykorzystujących REE powoduje rosnące zapotrzebowanie na dostawy tego surowca. W latach 1994–2019 światowa produkcja górnicza REO (Rare Earth Oxides) wzrosła o 325%, tj. odpowiednio z 64,5 tys. do 210 tys. t (USGS, 2020). Wspólnota Europejska uznaje REE za surowce krytyczne dla unijnej gospodarki (European Commission, 2017). Wynika to z faktu, że potrzeby unijnej gospodarki na REE są w całości zaspokajane importem spoza UE – 40% REE pochodzi z Chin (95% światowej produkcji), 35% z USA oraz 25% z Rosji. Polska importuje REE (w różnej postaci, głównie związków chemicznych metali ziem rzadkich oraz związków ceru) w zmiennej, lecz stale rosnącej ilości (ryc. 1). Wiele krajów UE poszukuje nowych alternatywnych źródeł metali o znaczeniu strategicznym, w tym REE (Szamałek i in., 2013; Goodenough i in., 2016; Zglinicki i in., 2020). Wzrost gospodarczy w Polsce i Europie wymaga zapewnienia stabilności dostaw REE, co tworzy warunki do ponownego rekonesansu geologicznego zasobów mineralnych kraju (Mikulski i in., 2018, 2019; Oszczepalski i in., 2018). Od kilku już lat Państwowy Instytut Geologiczny – Państwo-



Ryc. 1. Wielkość importu REE + cer do Polski w latach 2000–2018 (SGiOBM Polski, MIDAS)

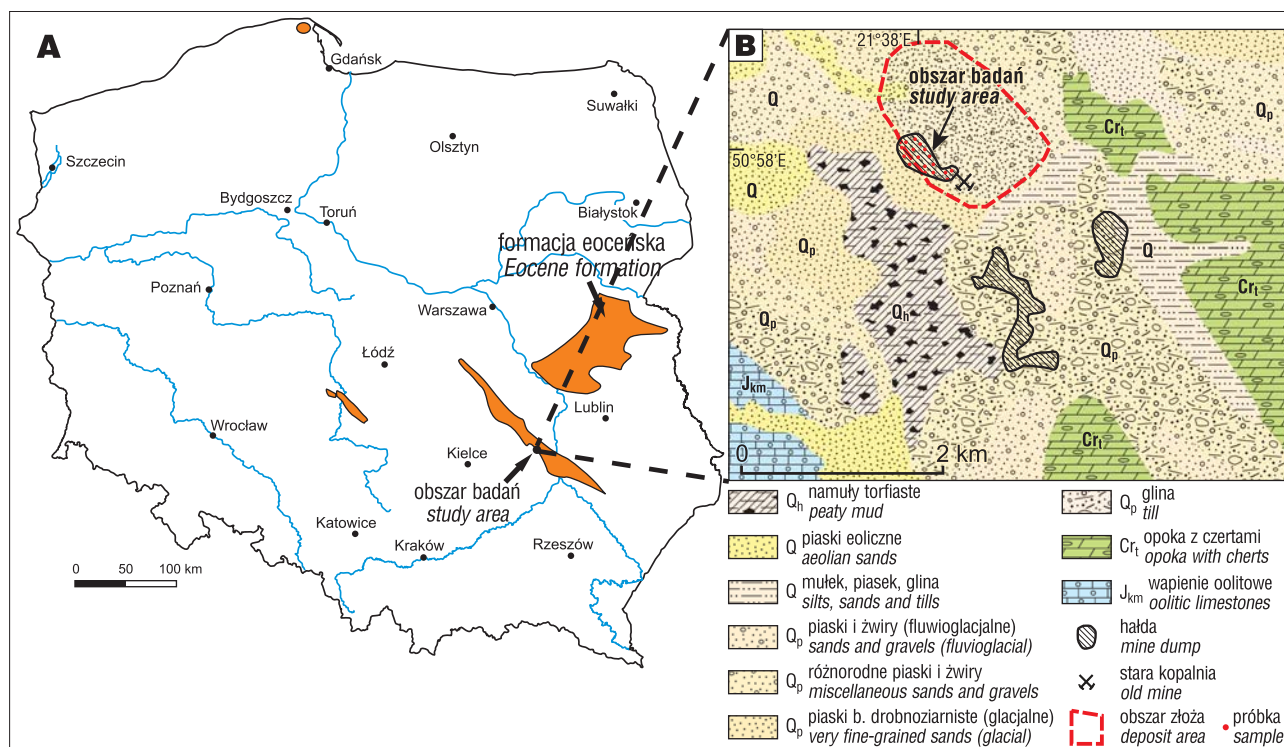
Fig. 1. REE + Ce import to Poland in the years 2000–2018 (SGiOBM Polski, MIDAS)

wy Instytut Badawczy (PIG-PIB) prowadzi badania zmierzające do udokumentowania złóż REE. Dotychczas objęto nimi cechsztyńskie łupki miedzionośne (Oszczepalski i in., 2016; Mikulski i in., 2020), strefę kontaktu bloku górnośląskiego i małopolskiego (Mikulski i in., 2015), bałtyckie piaski plażowe (Mikulski i in., 2016) oraz kongrekcje Fe-Mn z polskiej strefy Bałtyku (Szamałek i in., 2018).

Badania światowych nagromadzeń fosforytów (pierwotnych oraz wtórnych) wskazują na ich wysoki potencjał złożowy REE (Emsbo i in., 2015). Pierwiastki ziem rzad-

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; karol.zglinicki@pgi.gov.pl; krzysztof.szamałek@pgi.gov.pl; irena.gorska@pgi.gov.pl

² Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Oddział Świętokrzyski, ul. Zgoda 21, 25-953 Kielce; sylwester.salwa@pgi.gov.pl



Ryc. 2. Obszary perspektywiczne występowania fosforytów w Polsce (Gąsiewicz, 2020)

Fig. 2. Areas of potential occurrence of phosphorites in Poland (Gąsiewicz, 2020)

kich obecne w fosforytach mogą być ważnym źródłem zaspokojenia gospodarki światowej w REE (Christmann, 2014; Emsbo i in., 2015). W Polsce fosforyty nie były dotąd tak szczegółowo badane w zakresie zawartości REE. Istnieje wiele przesłanek geologicznych wskazujących na możliwość udokumentowania REE w fosforytach, jako składników towarzyszących kopalinie głównej. Obecnie w zakresie badań statutowych PIG-PIB, zadania pt. *Ocena potencjału złożowego REE hałd antropogenicznych*, oraz tematu *Ocena występowania REE i pierwiastków śladowych w Polsce* prowadzonego w ramach Polityki Surowcowej Państwa są realizowane w instytucie badania REE w utworach fosforytonośnych mezozoicznego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich (Zglinicki, Szamałek w realizacji; Mikulski w realizacji). Badania będą obejmowały archiwalne oraz pozyskane w wyniku prac terenowych próbki pochodzące z wielu miejsc występowania fosforytów (Anopol, Chałupki, Gościeradów, Hża, Chwałowice, Burzenin, Radom – ryc. 2). Prezentowany artykuł stanowi pierwszą, wstępną część badań.

ZŁOŻA FOSFORYTÓW W POLSCE

W Polsce w latach 1953–1958 udokumentowano 11 złóż fosforytów w utworach dolnokredowych: Anopol (eksploatowane w latach 1952–1970), Gościeradów, Burzenin, Hża–Chwałowice, Hża–Krzyżanowice, Hża–Łączny, Hża–Walentów, Radom–Dąbrówka Warszawska, Radom–Krogulcza, Radom–Wolanów, Chałupki (złożo to było eksploatowane od lat 30. XX w., bez formalnej dokumentacji geologicznej – *vide* Gientka, 2006). Eksploatacja złoża fosforytów Chałupki została zaniechana w 1959 r. (Bilans, 1960) ze względu na brak opłacalności eksploatacji wynikającej z: 1) wysokich kosztów odwodnienia górotworu, 2) trudności w przeróbce mechanicznej konkracji oraz 3)

niskiej zawartości P₂O₅ w konkracjach (12–22%; Bilans, 1960).

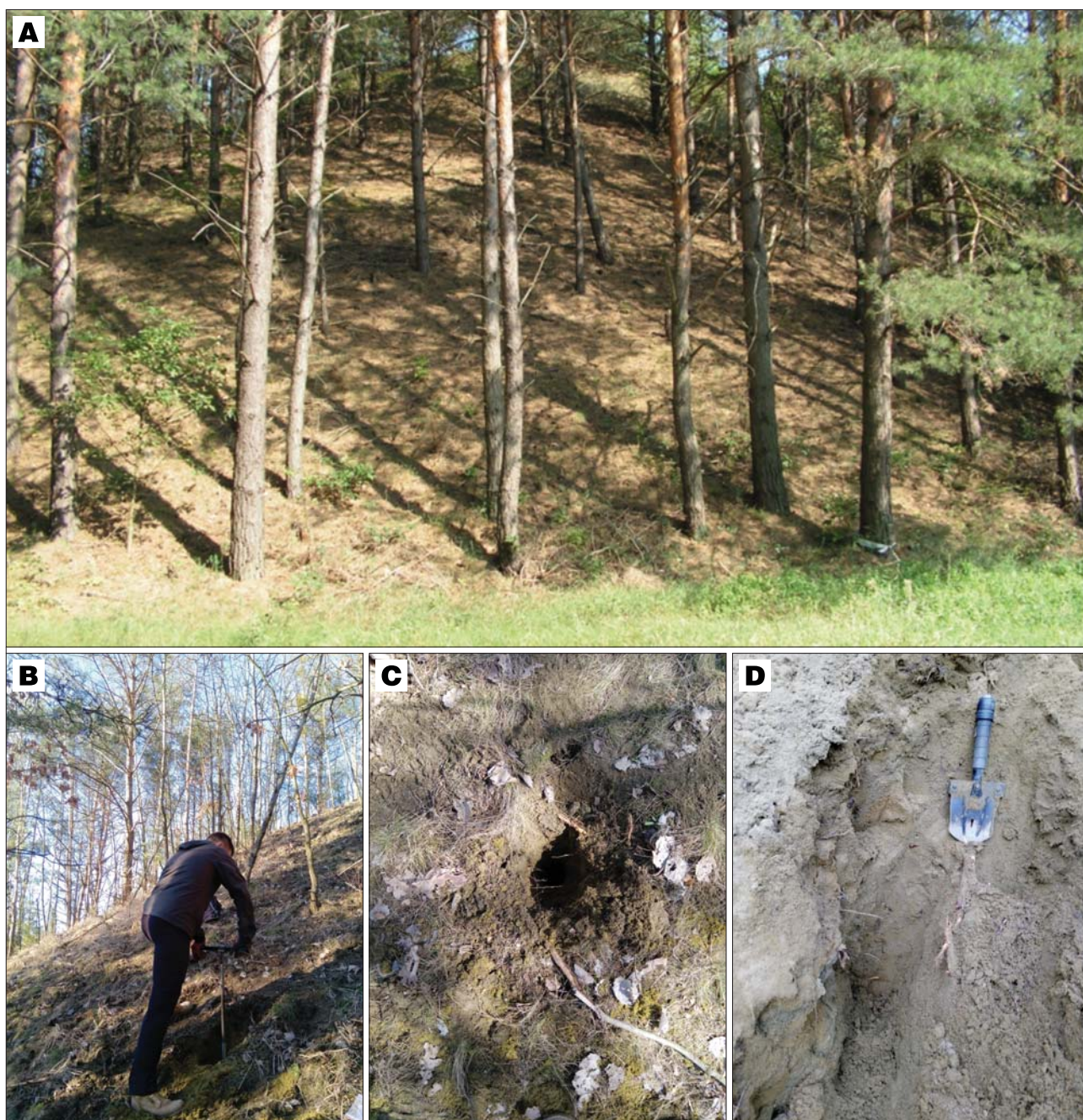
Szczegółowego rozpoznania serii fosforytowej w okolicy Chałupki i Annapola dokonali Samsonowicz (1937), Bolewski (1937, 1946), Pożaryski (1947), Kühl (1954) oraz Uberna (1967). Do dzisiaj nie udokumentowano nowych złóż fosforytów, natomiast określono rejony występowania złóż perspektywicznych (ryc. 2), m.in. w szeroko rozprzestrzenionej formacji eoceńskiej w środkowo-wschodniej Polsce (Uberna, 1971, 1981, 1984).

Prezentowane wyniki badań i ocenę warstwy złożowej dolnokredowej formacji fosforytonośnej przeprowadzono na próbkach pobranych z hałdy powstałej z eksploatacji złoża Chałupki. Głównym celem prowadzonych prac było ustalenie składu mineralnego i chemicznego pseudokonkracji, ze szczególnym uwzględnieniem koncentracji pierwiastków ziem rzadkich.

W Polsce dotychczas nie opracowano kryteriów bilansowości dla złóż pierwiastków ziem rzadkich. Dla wyznaczenia obszarów perspektywicznych oraz prognostycznych REE w publikacji przyjęto kryteria zastosowane w *Bilansie perspektywicznych zasobów kopalni Polski* (Wołkowicz i in., 2020). Kryteria te dla złóż pierwotnych określają głębokość występowania do 200 m i minimalną zawartość REO jako sumy REO – 0,2%, a dla złóż okruczowych zawartość ΣREO nie powinna być mniejsza niż 0,05% (500 ppm) (Wołkowicz i in., 2020). Dotychczas w Polsce potencjał surowcowy REE potwierdzono w hałdach fosfogipsu (Police, Wiślinka oraz Wizów) powstałych po przeróbce importowanych apatytów oraz fosforytów. Zawartość REE na tych składowiskach określono na poziomie 0,3–1,0% (Podbiera-Matysik i in., 2012).

METODYKA BADAŃ

Współcześnie w okolicy wsi Chałupki istnieją trzy hałdy powstałe w wyniku eksploatacji i przerobu utworów



Ryc. 3. Stara hałda kopalni Chałupki. **A** – widok ogólny zalesionej hałdy odpadów, **B** – pobór próbek sondą ręczną w hałdzie, **C** – otwór po wykonaniu sondowania, **D** – pobór próbki bruzdowej w hałdzie
Fig. 3. The old dump from the Chałupki mine. **A** – the view of afforested dump, **B** – sampling site, **C** – drilling hole with a probe, **D** – scrap sampling from the dump

dolnokredowych. Badaniami objęto hałdę znajdującą się na N od wsi Chałupki (ryc. 3A), jej powierzchnia wynosi ok. 0,86 ha. Maksymalna objętość zgromadzonego materiału to ok. 120 tys. m³, tj. ok. 60 tys. t. Punkt lokalizacyjny hałdy: 50°58'52.21"N 21°38'10.60"E.

Wykonano 17 płytkich wierceń sondą ręczną do głębokości 3 m p.p.t. (ryc. 3B, C). Łącznie pobrano 35 próbek – w każdym sondowaniu próbkę z głębokości 2 i 3 m p.p.t. Ponadto pobrano jedną próbkę bruzdową (ryc. 3D). Masa próbek wynosiła ok. 200 g. Pomniejszono je metodą kwartowania i uśredniono, a następnie przesiano przez zestaw sit o średnicy oczka 2,0–0,063 mm. Do analizy zawartości REE w fosforytach użyto pozostałe na sicie (o średnicy oczka 2,0 mm) fragmenty skał rozróżnialne makroskopowo jako intraklasty fosforytowe.

Zgodnie z propozycją Kühn'a i Pizona (1987) w artykule przyjęto określenie pseudokongregacje fosforanowe dla występujących w piaskach fosforytów. Badana substancja fosforanowa nie ma bowiem typowej dla kongregacji budowy wewnętrznej oraz charakteru diagenetycznego (Kühn, Pizon, 1987).

Wykonano badania składu mineralnego piasków oraz wyseparowanych z nich pseudokongregacji. Analizy składu mineralnego pseudokongregacji fosforytowych prowadzono z użyciem mikroskopu skaningowego FE-SIGMA VP na Wydziale Geologii Uniwersytetu Warszawskiego (WG UW), przy napięciu przyspieszającym 25kV w wysokiej próżni. Badania składu mineralnego wykonano za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) na dyfraktometrze Bruker AXS D8 Advance Davinci w zakresie kątowym 5-1000 2θ

z użyciem lampy Cu i filtra Ni. Do identyfikacji faz krystalicznych wykorzystano oprogramowanie EVA z dostępem do bazy wzorców ICDD PDF-2 i PDF-4+ 2015. Analizę ilościową przeprowadzono metodą Rietvelde (Bish, Howard, 1988). Badania zrealizowano w Instytucie Ceramiki i Materiałów Budowlanych w Warszawie.

Skład chemiczny próbek piasku (ziarna w przedziale wymiaru 2,0–0,063 mm) oraz pseudokongrecji fosforytowych >2,0 mm analizowano w certyfikowanym laboratorium Bureau Veritas (Kanada). W celu uzyskania miarodajności wyników analizy chemicznej badaniom poddano wszystkie pseudokongrecje fosforytów zawarte w każdej próbce. Do określenia składu chemicznego (piasków i pseudokongrecji fosforytowych) użyto programu analitycznego LF202 (www.acmelab.com). Próbkę stapiano z litoboranem sodu ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7/\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$), a następnie roztopiono w mieszaninie agresywnych kwasów. Zawartość tlenków oraz pierwiastków REE oznaczano metodą ICP-MS oraz ICP-ES, natomiast TOT/S oraz TOT/C – analizatorem organicznym LECO w laboratorium BV. Pierwiastki ziem rzadkich normalizowano względem PAAS (*Post Archean Australian Shale* – wg McLennana, 1989). PAAS reprezentuje wiarygodny standard do analizy koncentracji REE w środowisku morskim. Do określenia anomalii Ce dla warunków paleo-redox użyto znormalizowanych stężeń REE względem (PAAS) wg Wrighta i in. (1987):

$$\text{Ce}_{\text{anomalii}} : \log \left[3 \cdot \left(\frac{\text{Ce}_{\text{próbka}}}{\text{Ce}_{\text{tupek}}} \right) / 2 \cdot \left(\frac{\text{La}_{\text{próbka}}}{\text{La}_{\text{tupek}}} \right) + \left(\frac{\text{Nd}_{\text{próbka}}}{\text{Nd}_{\text{tupek}}} \right) \right]$$

Anomalię Eu wyliczono zgodnie z równaniem McLennana (1989):

$$\text{Eu}_{\text{anomalii}} = \text{Eu}_N / (\text{Sm}_N \cdot \text{Gd}_N)^{0,5}$$

Anomalie Ce/Ce* vs. Pr/Pr* obliczono wg wzorów (Bau, Dulski, 1996):

$$\text{Ce/Ce}^* = \left(\frac{\text{Ce}_{\text{próbka}}}{\text{Ce}_{\text{tupek}}} \right) / \left[0,5 \cdot \left(\frac{\text{La}_{\text{próbka}}}{\text{La}_{\text{tupek}}} \right) + 0,5 \cdot \left(\frac{\text{Pr}_{\text{próbka}}}{\text{Pr}_{\text{tupek}}} \right) \right]$$

$$\text{Pr/Pr}^* = \left(\frac{\text{Pr}_{\text{próbka}}}{\text{Pr}_{\text{tupek}}} \right) / \left[0,5 \cdot \left(\frac{\text{Ce}_{\text{próbka}}}{\text{Ce}_{\text{tupek}}} \right) + 0,5 \cdot \left(\frac{\text{Nd}_{\text{próbka}}}{\text{Nd}_{\text{tupek}}} \right) \right]$$

Wartość Y/Y* wyliczono względem wzoru (Fazio i in., 2007):

$$\text{Y/Y}^* = 2\text{Y}_N / (\text{Dy}_N + \text{Ho}_N)$$

WYNIKI BADAŃ

Piaski kwarcowe

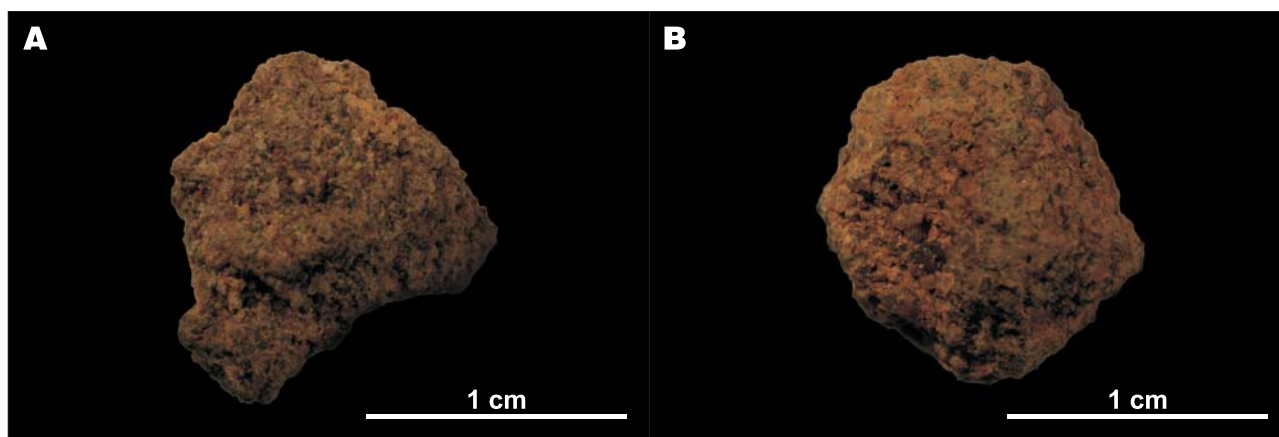
Materiał do badań pobrany z hałdy dawnej kopalni fosforytów w Chałupkach jest piaskiem średnioziarnistym o średnim stopniu wysortowania, barwy szaro-żółtej i zawiera pseudokongrecje fosforytowe. Współczynnik skośności piasków wskazuje na symetryczną miarę rozkładu oraz leptokurtyczną miarę spłaszczenia (tab. 1).

Rozmiar wydzielonych z piasku pseudokongrecji jest zmienny i wynosi od kilku mm do 3,5 cm. Są to pseudokongrecje, które ze względu na zbyt mały rozmiar przeszły do odpadu w procesie wstępnej przeróbki, te o większym rozmiarze znalazły się w odpadzie w wyniku niezbyt starannej przeróbki kopaliny. Wykazują one zróżnicowane kształty, zwykle są jednokierunkowo wydłużone (ryc. 4A). Formy kuliste i elipsoidalne są rzadkie (ryc. 4B). Fosforyty są na ogół dobrze obtoczone, zazwyczaj mają ciemnoszarą, rzadziej jasnoszarą barwę. Obecne są także intraklasty fosforytów o powierzchni nierównej, guzowatej.

Fracja piaskowa osadu składa się z kwarcu [SiO_2] (72,00–98,74% wag.), skaleni potasowych (głównie albitu) [$\text{Na}(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_8)$] 0,13–1,60% wag., oraz sporadycznie minerałów ciężkich. Frakcję ilastą oraz pylastą tworzy frankolit [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3\text{F}$] (0,42–3,80% wag.), illit

Tab. 1. Analiza granulometryczna osadów fosforytonośnych (w %). Opis statystyczny Folk i Ward (1957) metoda logarytmiczna
Table 1. The granulometric analyses of phosphorite sediments (in wt%). Logarithmic method (Φ) Folk and Ward (1957) graphical measures

| Próbka Sample | <2,0 mm | 1,0 mm | 0,5 mm | 0,25 mm | 0,125 mm | 0,063 mm | Pozostałość Sieve residue | Średnia średnica Mean grain size | Wysortowanie Sorting | Skośność Skewness | Kurtzoza Kurtosis |
|------------------|---------|--------|--------|---------|----------|----------|---------------------------------|---|-------------------------|----------------------|----------------------|
| ChA 1.2 | 5,41 | 1,39 | 6,56 | 59,01 | 23,99 | 2,80 | 0,84 | 1,72 | 0,95 | -0,06 | 1,74 |
| ChA 1.3 | 5,46 | 1,50 | 6,67 | 57,69 | 24,01 | 3,83 | 0,84 | 1,74 | 0,97 | -0,05 | 1,67 |
| ChA 3.2 | 7,77 | 1,93 | 8,09 | 54,48 | 22,50 | 3,82 | 1,41 | 1,63 | 0,99 | -0,07 | 1,53 |
| ChA 3.3 | 3,18 | 1,52 | 7,85 | 59,75 | 23,63 | 3,01 | 1,06 | 1,73 | 0,80 | 0,06 | 1,32 |
| ChA 7.2 | 2,94 | 1,03 | 7,25 | 62,40 | 21,14 | 3,65 | 1,58 | 1,75 | 0,83 | 0,11 | 1,36 |
| ChA 8.3 | 4,30 | 1,60 | 7,74 | 61,36 | 21,48 | 2,66 | 0,86 | 1,68 | 0,87 | -0,02 | 1,76 |
| ChA 9.2 | 2,04 | 1,65 | 13,14 | 62,48 | 17,25 | 2,49 | 0,95 | 1,58 | 0,76 | 0,05 | 1,44 |
| ChA 9.3 | 1,73 | 1,64 | 12,03 | 63,88 | 17,63 | 2,32 | 0,77 | 1,61 | 0,73 | 0,07 | 1,44 |
| ChA 10.2 | 3,33 | 1,86 | 12,01 | 62,35 | 16,93 | 2,35 | 1,17 | 1,56 | 0,80 | 0,00 | 1,54 |
| ChA 10.3 | 2,05 | 1,63 | 8,62 | 62,22 | 20,98 | 3,50 | 1,00 | 1,71 | 0,78 | 0,09 | 1,41 |
| ChA 12.2 | 11,07 | 1,78 | 7,80 | 56,60 | 18,40 | 3,19 | 1,16 | 1,43 | 1,01 | -0,14 | 1,59 |
| ChA 12.3 | 3,12 | 1,88 | 11,61 | 63,30 | 15,99 | 3,08 | 1,02 | 1,58 | 0,77 | 0,04 | 1,53 |
| ChA 14.2 | 5,75 | 2,51 | 9,13 | 57,41 | 19,64 | 3,94 | 1,62 | 1,63 | 1,01 | -0,05 | 1,87 |
| ChA 16.1 | 1,54 | 1,57 | 13,18 | 64,17 | 16,42 | 2,45 | 0,69 | 1,57 | 0,73 | 0,06 | 1,44 |
| ChA 17.1 | 0,16 | 0,08 | 3,40 | 73,90 | 19,26 | 1,75 | 0,48 | 1,69 | 0,56 | 0,27 | 1,13 |
| ChA 17.2 | 1,75 | 1,49 | 7,30 | 60,88 | 22,56 | 4,48 | 1,54 | 1,77 | 0,82 | 0,15 | 1,33 |



Ryc. 4. A – pseudokongregacja nieregularna; B – pseudokongregacja sferyczna. Mikroskop stereoskopowy, powiększenie $\times 0,8$
 Fig. 4. A – irregular pseudonodule; B – spherical pseudonodule. Stereo microscope, magnification $\times 0,8$

Tab. 2. Skład mineralny piasków. Identyfikacji faz dokonano poprzez porównanie dyfraktogramów ze wzorcami znajdującymi się w bazie ICDD PDF-2 i PDF-4+ 2015. Analizę ilościową przeprowadzono metodą Rietvelde

Table 2. The mineral composition of the sands. Identification of the phases was performed by comparing X-ray diffraction patterns with the standard ones in the databases ICDD PDF-2 and PDF-4+ 2015. In the quantitative analysis, the Rietveld method was applied

| Mineral <i>Mineral</i> | Próbka <i>Sample</i> | | | | | | | | | |
|--------------------------------------|-------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | ChA1.3 | ChA3.3 | ChA5.3 | ChA7.3 | ChA9.3 | ChA10.3 | ChA12.2 | ChA12.3 | ChA14.2 | ChA17.1 |
| | % wag. / wt% | | | | | | | | | |
| Kwarc <i>Quartz</i> | 96,70 \pm 0,20 | 98,74 \pm 0,18 | 72,00 \pm 0,80 | 95,20 \pm 0,40 | 88,40 \pm 0,60 | 91,10 \pm 0,60 | 91,30 \pm 0,60 | 89,40 \pm 0,70 | 88,70 \pm 0,50 | 92,70 \pm 0,60 |
| Frankolit <i>Francolite (CAF)</i> | 1,70 \pm 0,11 | 0,42 \pm 0,80 | 3,80 \pm 0,14 | 2,10 \pm 0,23 | 3,33 \pm 0,14 | 2,99 \pm 0,14 | 3,03 \pm 0,13 | 1,05 \pm 0,10 | 1,75 \pm 0,10 | 0,62 \pm 0,12 |
| Illit <i>Illite</i> | – | – | 15,90 \pm 0,80 | 0,90 \pm 0,20 | 8,00 \pm 0,60 | 5,7 \pm 0,60 | 5,10 \pm 0,60 | 8,90 \pm 0,70 | 9,00 \pm 0,50 | 6,10 \pm 0,60 |
| Skalenie <i>Feldspar group</i> | 1,60 \pm 0,20 | 0,83 \pm 0,16 | 0,60 \pm 0,20 | 1,20 \pm 0,80 | 0,22 \pm 0,11 | 0,13 \pm 0,15 | 0,60 \pm 0,19 | 0,63 \pm 0,18 | 0,52 \pm 0,16 | 0,60 \pm 0,20 |
| Kalcyt <i>Calcite</i> | – | – | 7,72 \pm 0,17 | 0,60 \pm 0,10 | – | – | – | – | – | – |

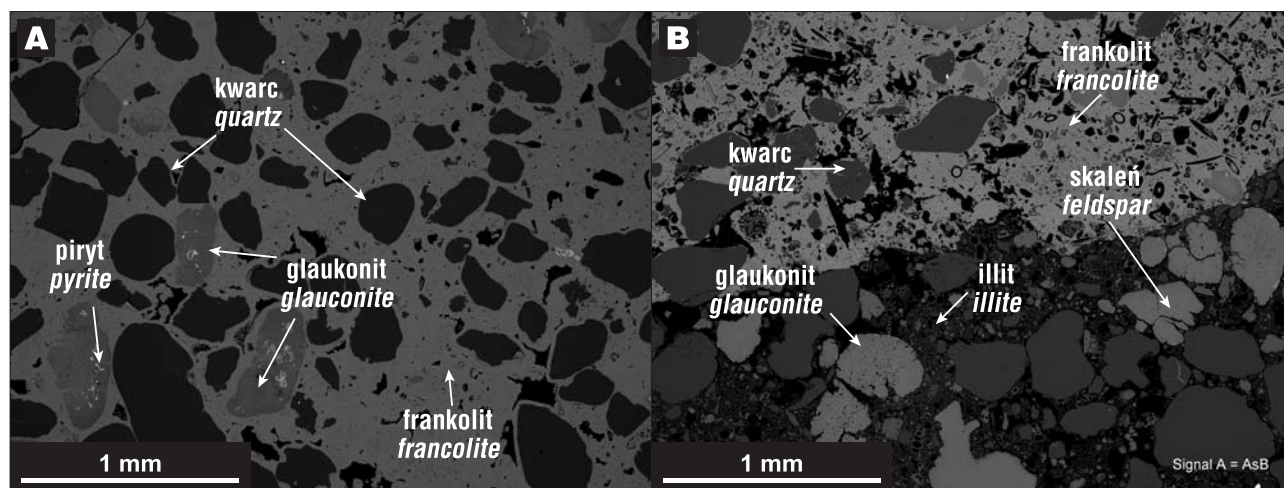
[K_{0,65}Al_{2,0}(Al_{0,65}Si_{3,35}O₁₀)(OH)₂] (0,90–15,90% wag.) oraz podrzędnie kalcyt [CaCO₃] 0,60–7,72% wag. (tab. 2).

Frakcja ciężka jest reprezentowana przez pojedyncze ziarna cyrkonu [ZrSiO₄], monacytu [Ce(PO₄)], rutyłu [TiO₂] o rozmiarze od kilku μ m do 0,3 mm. Ziarna kwarcu można podzielić na dwie grupy: 1) dobrze i bardzo dobrze obtoczone, oraz 2) ziarna słabo obtoczone i kanciaste. Mają one rozmiar od 2,0 mm do 0,1 mm. Skalenie ulegały procesom wietrzenia, a efektem ich transformacji jest powstanie minerałów ilastych, głównie kaolinitu [Al₂(Si₂O₅)(OH)₄]. Wielkość ziaren skalenia nie przekracza 0,5 mm. Skład chemiczny piasków to średnio: 1,21% wag. P₂O₅ oraz 87,68% wag. SiO₂. Pozostałe składniki to głównie Fe₂O₃ (1,71–6,02% wag.) i śladowo inne poniżej 0,1% wag. (Na₂O, K₂O, TiO₂, MnO₂, Cr₂O₃). W analizowanym materiale nie stwierdzono obecności materii organicznej (fragmentów roślinnych). Brak substancji organicznej wpływa na niskie wartości TOT/C (średnio 0,25% wag.) i TOT/S (średnio 0,03% wag.). Metale szkodliwe dla środowiska (Mo, Cu, Pb, As, Cd, Bi, Sc) są obecne w niewielkich ilościach (ppm). Występują także pierwiastki promieniotwórcze: U (3,20–12,60 ppm) oraz Th (1,50–5,00 ppm). Suma REE w piaszczystym materiale okruschowym waha się w zakresie od 69,28 do 185,26 ppm (dla $n = 35$).

Pseudokongregacje fosforytowe

Pseudokongregacje fosforytowe są silnie piaszczyste (ryc. 5A, B). Szkielet ziarnowy tworzy kwarc, glaukonit, skałen potasowy oraz podrzędnie cyrkon, monacyt i rutil. Ziarna minerałów nie stykają się, a przestrzeń między nimi wypełnia spoiwo fosforanowe (frankolit) oraz matrix (ryc. 5A). Matrix tworzy kwarc, glaukonit, chloryt, kalcyt oraz minerały ciężkie. Dodatkowo w pseudokongregacjach pojawia się spoiwo (ryc. 5B) piaszczysto-ilaste (kwarcowo-illitowe). Granica między spoiwami jest ostra. Struktura wewnętrzna pseudokongregacji nie wykazuje budowy koncentrycznej. Ziarna matrix rozmieszczone są chaotycznie. W spoiwie znajdują się liczne sfosforytowane skamieniałości.

Skład chemiczny pseudokongregacji jest zmienny w szerokim zakresie (tab. 3), gdy chodzi o zawartość SiO₂ (14,75–44,55% wag.) oraz CaO (27,85–44,69% wag.). Natomiast zawartość fosforu i żelaza jest bardziej stabilna i wynosi: P₂O₅ (16,29–25,74% wag.) oraz Fe₂O₃ (1,71–2,60% wag.). Nagromadzenie innych głównych tlenków (Al₂O₃, MgO, MnO, TiO₂, K₂O, Cr₂O₃) we wszystkich próbkach jest mniejsze niż <1,0% wag. Stosunek CaO/P₂O₅ mieści się w zakresie 1,70–1,74. Wysoka wartość tego wskaźnika



Ryc. 5. A – pseudokonkrekcja fosforytowa ze spoiwem fosforanowym (frankolit); B – pseudokonkrekcja ze spoiwem fosforanowym oraz kwarcowo-illitowym. Obraz SEM-BSE

Fig. 5. A – phosphate pseudonodule with francolite cement; B – pseudonodule with CAF and quartz-illite cement. SEM-BSE image

Tab. 3. Skład chemiczny pseudokonkrekcji. Analiza ICP-ES/MS

Table 3. Chemical composition of pseudonodules. ICP-ES/MS analysis

| | Próbka / Sample | | | | | | | | | |
|--------------------------------|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | FOSF 2 | FOSF 5 | FOSF 6 | FOSF 7 | FOSF 9 | FOSF 10 | FOSF 12 | FOSF 13 | FOSF 14 | FOSF 16 |
| Tlenek Oxide | % wag. wt% | | | | | | | | | |
| SiO ₂ | 21,93 | 20,94 | 33,17 | 29,56 | 18,51 | 21,28 | 23,59 | 17,06 | 14,75 | 44,55 |
| Al ₂ O ₃ | 0,97 | 0,86 | 0,86 | 0,94 | 1,05 | 1,03 | 0,99 | 1,01 | 1,04 | 0,82 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,60 | 1,88 | 1,71 | 1,85 | 2,32 | 1,99 | 1,85 | 2,36 | 1,87 | 1,86 |
| MgO | 0,55 | 0,52 | 0,47 | 0,54 | 0,62 | 0,61 | 0,59 | 0,61 | 0,63 | 0,46 |
| CaO | 39,95 | 41,02 | 34,52 | 36,18 | 41,88 | 40,84 | 39,44 | 42,95 | 44,69 | 27,85 |
| Na ₂ O | 0,83 | 0,87 | 0,71 | 0,75 | 0,88 | 0,83 | 0,83 | 0,88 | 0,93 | 0,58 |
| K ₂ O | 0,66 | 0,49 | 0,53 | 0,60 | 0,64 | 0,64 | 0,60 | 0,62 | 0,60 | 0,58 |
| TiO ₂ | 0,08 | 0,08 | 0,07 | 0,07 | 0,08 | 0,08 | 0,07 | 0,08 | 0,08 | 0,07 |
| P ₂ O ₅ | 23,35 | 24,19 | 20,33 | 21,18 | 24,51 | 23,44 | 23,01 | 24,89 | 25,74 | 16,29 |
| MnO | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,01 |
| Cr ₂ O ₃ | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0,01 |
| LOI | 8,80 | 8,80 | 7,40 | 8,10 | 9,20 | 9,00 | 8,70 | 9,20 | 9,30 | 6,70 |
| Suma Total | 99,71 | 99,70 | 99,76 | 99,75 | 99,71 | 99,74 | 99,74 | 99,72 | 99,70 | 99,80 |
| Pierwiastek Element | ppm | | | | | | | | | |
| Mo | 0,60 | 0,60 | 0,40 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,40 | 0,50 | 0,40 | 0,30 |
| Cu | 9,40 | 7,80 | 5,90 | 6,60 | 7,90 | 7,70 | 6,90 | 8,60 | 6,60 | 6,50 |
| Pb | 32,70 | 29,30 | 23,00 | 19,30 | 26,10 | 15,00 | 16,70 | 20,00 | 16,20 | 19,70 |
| Zn | 31,00 | 31,00 | 30,00 | 29,00 | 27,00 | 22,00 | 23,00 | 22,00 | 18,00 | 33,00 |
| Ni | 19,70 | 15,70 | 11,40 | 12,60 | 14,60 | 12,50 | 13,00 | 14,40 | 12,30 | 9,80 |
| As | 12,20 | 8,70 | 6,10 | 6,10 | 9,60 | 4,70 | 5,90 | 7,40 | 5,10 | 4,10 |
| Cd | <0,10 | 0,30 | 0,40 | 0,40 | 0,20 | 0,30 | 0,30 | 0,20 | 0,10 | 0,50 |
| Sb | 1,10 | 1,10 | 0,70 | 0,50 | 0,80 | 0,40 | 0,50 | 0,60 | 0,40 | 0,50 |
| Bi | 0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 | <0,10 |
| Hg | 0,04 | 0,02 | 0,02 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,03 | 0,02 | 0,03 |
| Co | 3,70 | 3,60 | 3,40 | 4,20 | 4,80 | 3,50 | 4,10 | 3,90 | 3,40 | 2,60 |
| Sc | 5,00 | 4,00 | 3,00 | 3,00 | 4,00 | 4,00 | 4,00 | 4,00 | 4,00 | 3,00 |
| Ba | 68,00 | 70,00 | 72,00 | 62,00 | 66,00 | 69,00 | 61,00 | 67,00 | 67,00 | 56,00 |
| Hf | 2,70 | 2,80 | 2,00 | 2,50 | 2,70 | 2,90 | 2,40 | 2,90 | 3,30 | 1,70 |
| Nb | 1,80 | 1,90 | 1,80 | 1,60 | 1,80 | 1,70 | 1,40 | 1,80 | 1,70 | 1,50 |
| Rb | 25,40 | 19,80 | 20,50 | 24,30 | 26,40 | 25,90 | 23,80 | 25,80 | 24,30 | 22,20 |
| Sr | 1400,20 | 1600,10 | 1293,80 | 1384,40 | 1608,70 | 1561,00 | 1499,10 | 1630,50 | 1726,10 | 1089,90 |

Tab. 3. Skład chemiczny pseudokonkrecji. Analiza ICP-ES/MS (cd.)
Table 3. Chemical composition of pseudonodules. ICP-ES/MS analysis (cont.)

| Pierwiastek Element | Próbka / Sample | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | FOSF 2 | FOSF 5 | FOSF 6 | FOSF 7 | FOSF 9 | FOSF 10 | FOSF 12 | FOSF 13 | FOSF 14 | FOSF 16 |
| | ppm | | | | | | | | | |
| W | <0,50 | 0,50 | <0,50 | 0,60 | <0,50 | 0,70 | <0,50 | 0,60 | 0,70 | <0,50 |
| V | 117,00 | 99,00 | 88,00 | 70,00 | 110,00 | 45,00 | 58,00 | 76,00 | 46,00 | 86,00 |
| Th | 2,60 | 2,60 | 2,10 | 2,10 | 2,40 | 2,60 | 2,60 | 2,60 | 2,90 | 1,50 |
| U | 217,5 | 104,70 | 94,00 | 70,80 | 110,90 | 57,90 | 61,80 | 92,00 | 63,70 | 54,20 |
| Zr | 103,10 | 107,80 | 84,20 | 101,60 | 99,70 | 113,60 | 106,40 | 116,00 | 131,80 | 65,80 |
| Y | 41,70 | 37,60 | 33,30 | 33,20 | 37,40 | 37,00 | 37,10 | 39,20 | 42,20 | 25,10 |
| La | 64,90 | 60,90 | 50,50 | 43,50 | 46,20 | 42,90 | 43,40 | 48,00 | 48,90 | 32,00 |
| Ce | 145,40 | 129,40 | 105,80 | 85,90 | 97,30 | 78,40 | 82,90 | 91,20 | 89,60 | 68,70 |
| Pr | 13,64 | 12,46 | 10,23 | 8,71 | 9,55 | 8,52 | 8,60 | 9,45 | 9,75 | 6,52 |
| Nd | 51,00 | 46,80 | 38,10 | 33,20 | 36,50 | 33,90 | 35,20 | 36,00 | 37,20 | 25,10 |
| Sm | 9,50 | 8,53 | 6,97 | 6,26 | 7,00 | 6,22 | 6,64 | 6,92 | 7,01 | 4,76 |
| Eu | 2,03 | 1,90 | 1,53 | 1,49 | 1,59 | 1,44 | 1,49 | 1,60 | 1,60 | 1,02 |
| Gd | 8,90 | 7,94 | 6,75 | 6,46 | 6,88 | 6,74 | 6,77 | 7,04 | 7,48 | 4,82 |
| Tb | 1,19 | 1,09 | 0,92 | 0,85 | 0,97 | 0,89 | 0,96 | 0,98 | 1,04 | 0,64 |
| Dy | 6,75 | 5,91 | 5,27 | 4,85 | 5,49 | 5,15 | 5,29 | 5,57 | 5,82 | 3,61 |
| Ho | 1,33 | 1,17 | 0,99 | 1,00 | 1,08 | 1,03 | 1,08 | 1,14 | 1,21 | 0,74 |
| Er | 3,60 | 3,24 | 2,73 | 2,68 | 3,26 | 3,02 | 3,19 | 3,30 | 3,60 | 1,99 |
| Tm | 0,48 | 0,43 | 0,37 | 0,36 | 0,42 | 0,42 | 0,44 | 0,44 | 0,49 | 0,29 |
| Yb | 3,27 | 2,82 | 2,44 | 2,45 | 2,84 | 2,62 | 2,72 | 2,91 | 3,11 | 1,81 |
| Lu | 0,49 | 0,39 | 0,37 | 0,39 | 0,43 | 0,42 | 0,46 | 0,44 | 0,48 | 0,27 |
| ΣREE | 354,18 | 320,58 | 266,27 | 231,30 | 256,91 | 228,67 | 236,24 | 254,19 | 259,49 | 177,37 |
| ΣLREE | 286,47 | 259,99 | 213,13 | 179,06 | 198,14 | 171,38 | 178,23 | 193,17 | 194,06 | 138,10 |
| ΣHREE | 67,71 | 60,59 | 53,14 | 52,24 | 58,77 | 57,29 | 58,01 | 61,02 | 65,43 | 39,27 |
| TOT/C | 1,93 | 1,96 | 1,65 | 1,74 | 1,98 | 1,97 | 1,86 | 2,02 | 2,16 | 1,35 |
| TOT/S | 0,51 | 0,54 | 0,43 | 0,46 | 0,54 | 0,51 | 0,48 | 0,55 | 0,57 | 0,36 |
| CaO/P ₂ O ₆ | 1,71 | 1,70 | 1,70 | 1,71 | 1,71 | 1,74 | 1,71 | 1,70 | 1,74 | 1,71 |
| Ce/Ce* | 1,13 | 1,08 | 1,07 | 1,02 | 1,07 | 0,94 | 0,99 | 0,98 | 0,94 | 1,10 |
| Pr/Pr* | 0,93 | 0,94 | 0,94 | 0,96 | 0,94 | 0,97 | 0,94 | 0,97 | 0,99 | 0,92 |
| Y/Y* | 1,11 | 1,14 | 1,16 | 1,20 | 1,22 | 1,28 | 1,24 | 1,24 | 1,27 | 1,22 |
| Y/Ho | 31,35 | 32,14 | 33,64 | 33,20 | 34,63 | 35,92 | 34,35 | 34,39 | 34,88 | 33,92 |
| Ce _{anomal} | 2,01 | 1,78 | 1,33 | 1,05 | 1,19 | 1,02 | 1,04 | 1,20 | 1,25 | 0,68 |
| Eu _{anomal} | 0,22 | 0,23 | 0,22 | 0,23 | 0,23 | 0,22 | 0,22 | 0,23 | 0,22 | 0,21 |
| (La/Sm) _N | 0,99 | 1,04 | 1,05 | 1,01 | 0,96 | 1,00 | 0,95 | 1,01 | 1,01 | 0,98 |
| (La/Nd) _N | 1,13 | 1,15 | 1,18 | 1,16 | 1,12 | 1,12 | 1,09 | 1,18 | 1,17 | 1,13 |
| (La/Yb) _N | 1,47 | 1,59 | 1,53 | 1,31 | 1,20 | 1,21 | 1,18 | 1,22 | 1,16 | 1,31 |
| (Sm/Yb) _N | 1,48 | 1,54 | 1,45 | 1,30 | 1,25 | 1,21 | 1,24 | 1,21 | 1,15 | 1,34 |

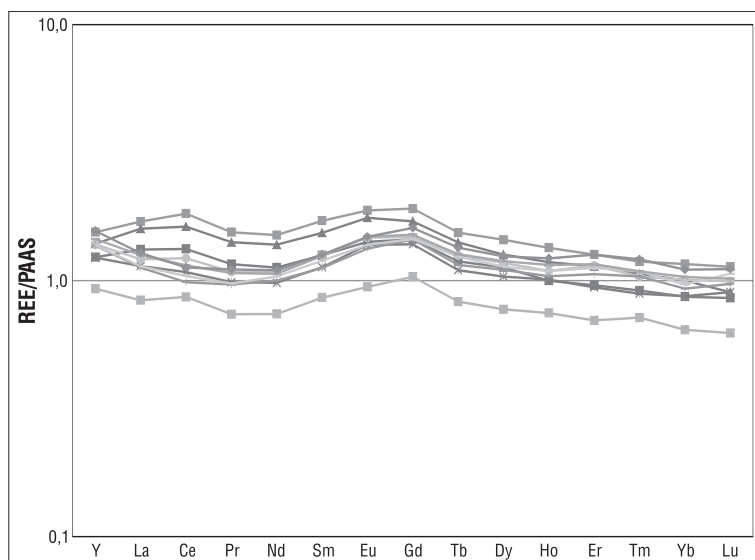
może świadczyć o podstawianiu P₂O₅ przez CO₃ (Awadalla, 2010). Metale Mo, Cu, Pb, Zn, As, Cd występują w bardzo małych zawartościach. Wysoka wartość Sr ($r = 0,97$) wskazuje na podstawianie Sr w strukturze frankolitu (Jarvis i in., 1994). Strata prażenia jest wysoka i wynosi od 6,7 do 9,3% wag. Wartość TOT/C oraz TOT/S są stałe, odpowiednio (średnia dla $n = 12$) 1,86 i 0,50% wag. W próbkach fosforytów następuje silne wzbogacenie w U (54,2–217,5 ppm). Analiza ICP-MS ujawnia 3-krotny wzrost koncentracji REE w pseudokonkrecjach w stosunku do piasków kwarcowo-fosforytowych. Suma zawartości REE w fosforytach wynosi 177,37–354,18 ppm, w tym LREE (138,10–286,47 ppm) i HREE (39,27–67,71 ppm). W pseudokonkrecjach widoczne jest wzbogacenie w MREE (Sm-Gd). Diagram normalizacji względem PAAS (ryc. 6) ujawnia pozytywną anomalię Eu oraz Gd. Brak jest widocznej ano-

mali Ce (–0,03–0,05). Współczynniki normalizacji wynoszą dla La/Sm_N (0,95–1,05) oraz Sm/Yb_N (1,15–1,54).

DYSKUSJA

Warunki depozycji serii fosforytowej

Procesy powstania fosforytów morskich są złożone, a ich wytrącanie jest związane z globalnymi zmianami paleoceanograficznymi oraz fluktuacjami cyklu węgla (Föllmi, 1996; Delaney, 1998; Paytan, McLaughlin, 2007; Auer i in., 2016, 2017). Depozycja serii fosforytonośnej na NE obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich była związana z transgresją morza albskiego (Uberna, 1967; Marcinowski, Radwański, 1983; Kühn, Pizon, 1987). Badania prowadzone przez Kühn'a i Pizona (1987) w regionie Chałupek i Annopola wskazują, że wytrącanie się substancji fosforanowej



Ryc. 6. Normalizacja REE w pseudokonkrecjach fosforytowych względem PAAS (McLennan, 1989)

Fig. 6. PAAS-normalized REE in phosphate pseudonodules to PAAS (McLennan, 1989)

zachodziło *in situ* na dnie zbiornika lub w nieskonsolidowanym osadzie, tuż pod jego powierzchnią w warunkach beztlenowych. Wytrącanie bezpostaciowego fosforanu wapnia następowało przy pH w granicach 7 do 7,8 w warunkach wzrastającej temperatury wody. Proces ten zachodził poniżej działania pływów oraz falowania (Kühn, Pizon, 1987).

Wraz z formowaniem się fosforytów następowało sukcesywne tworzenie się glaukonitu. Coleman (1985) sugeruje, że powstanie glaukonitu z fosforanami odbywa się w warunkach obniżającego się pH. Ziarna glaukonitu cechuje różnorodność form z licznymi pęknięciami i wtrąceniami pirytu. Wypełnienie szczelin przez piryt może świadczyć o migracji roztworów w nieskonsolidowanym osadzie. W glaukonicie są również obecne framboidy pirytowe. Proces pirytyzacji glaukonitu wskazuje na redukcyjne warunki środowiska podczas sedimentacji i diagenetyzacji osadów. Piryt występujący w glaukonicie ulega rozkładowi. Stopniowa transformacja glaukonitu obecnego w fosforanowych pseudokonkrecjach jest najprawdopodobniej efektem zmieniającego się charakteru środowiska.

Do określenia warunków redoks panujących w basenie sedymentacyjnym jest wykorzystywana anomalia ceru (Elderfield, Greaves, 1982; Wright i in., 1987; German i in., 1990) oraz parametr $(La/Sm)_N$ (Morad, Felitsyn, 2001). Wartość tego parametru dla wszystkich próbek wynosi powyżej 0,3. Wartość anomalii ceru obliczono, wykorzystując diagram Ce/Ce^* vs. Pr/Pr^* (ryc. 7A). Dla porównania wykorzystano wyniki badań konkrecji fosforytowych z Chałupek oraz pochodzących z tego samego basenu sedymentacyjnego fosforytów z Radomia. W przeciwieństwie do próbek z Chałupek wartość anomalii ceru dla próbek z Radomia wzrasta w kierunku pola IIb (realna negatywna anomalia Ce). Charakterystykę warunków depozycji określono, posilując się stosunkiem $Ce_{anomaly}$ vs. Nd (ppm) (Wright i in., 1987). Z diagramu wynika, że sedimentacja materiału zachodziła szybko w warunkach anoksycznych (ryc. 7B). Podobna prędkość osadzania jest notowana w próbkach z Radomia. W tym przypadku sedimentacja przebiegała w warunkach tlenowych. W badanym materia-

le nie nastąpiło znaczące wzbogacenie w REE. Najprawdopodobniej szybkość sedimentacji osadu mogła mieć istotny wpływ na koncentrację REE w badanych próbkach.

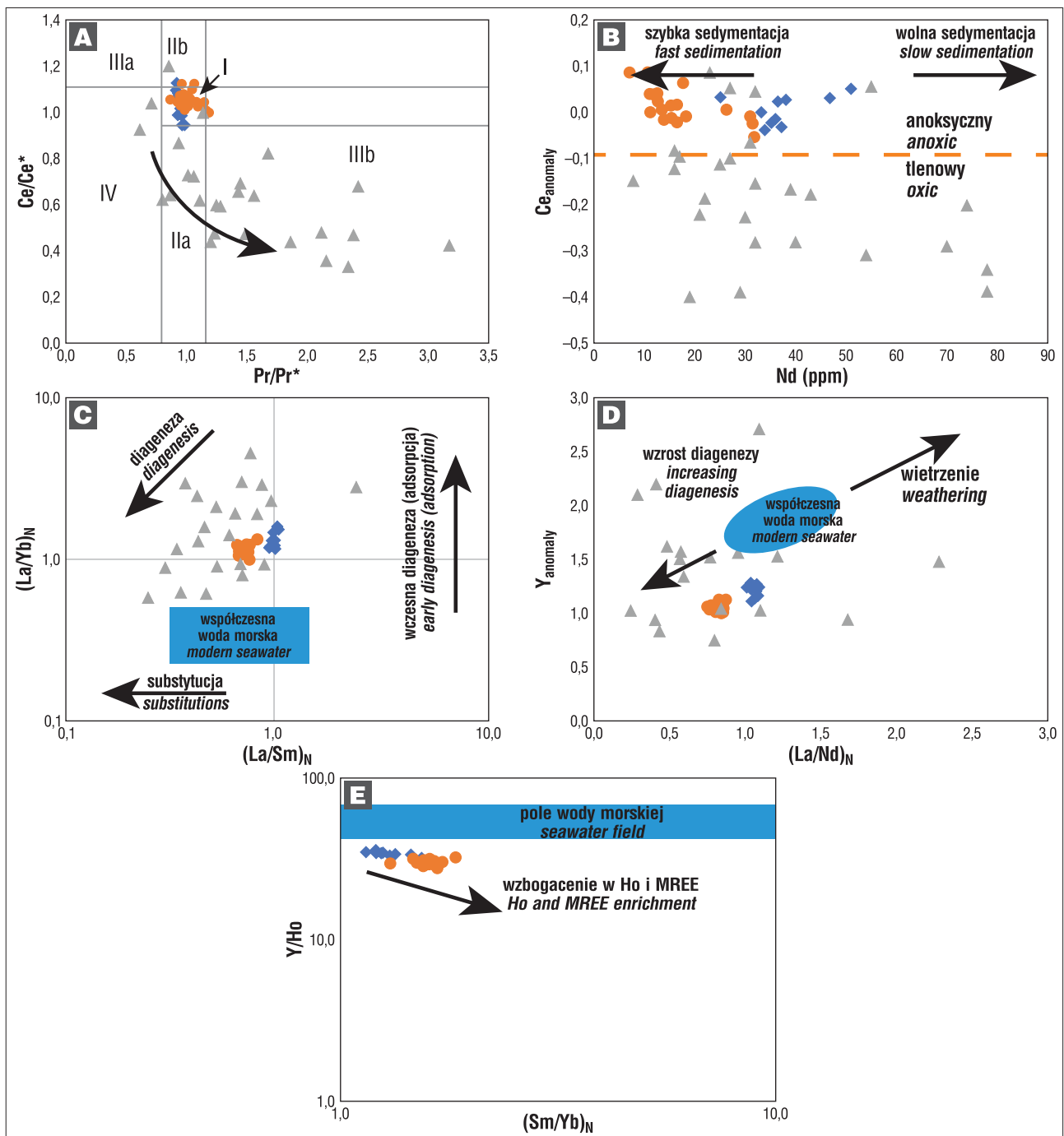
Źródło REE w fosforytach

Przyczyny koncentracji REE w fosforytach są przedmiotem szerokiej dyskusji. Wielu badaczy sugeruje, że morskie fosforyty przyjmują wzorce geochemiczne REE wody morskiej lub wody porowej, z której się wytrąciły (Wright i in., 1987; Piper i in., 1988; Reynard i in., 1999; Shields, Stille, 2001). Z drugiej strony zmiany zawartości REE są przypisywane zachodzącym procesom geologicznym, m.in.: równowadze diagenetycznej z wodami porowymi, głębokości oraz czasu pogrążenia osadu, przemian post-depozycyjnych, procesów wietrzenia (Shields, Stille, 2001; Shields, Webb, 2004). Współczesne badania osadów i wód porowych wskazują, że REE w warunkach tlenowych do podtlenowych mogą pochodzić z remineralizacji POC (cząsteczki związków organicznych, ang. *particulate organic compounds*) (Haley i in., 2004). W wyniku remineralizacji POC może nastąpić wzbogacenie osadów w HREE. Z kolei rozpuszczanie tlenowodorotlenków Fe oraz tlenków Ce w środowisku subanoksycznym do anoksycznego może się przyczynić do miejscowego zwiększenia stężenia MREE oraz Ce w słupie wody (German i in., 1990; Haley i in., 2004; Garnit i in., 2012; Emsbo i in., 2015; Auer i in., 2017). Proces włączenia REE w strukturę krystaliczną frankolitu następuje w wyniku substytucji Ca lub adsorpcji (Wright i in., 1987; Reynard i in., 1999; Shields, Stille, 2001; Auer i in., 2017). Zmiana zawartości REE w fosforytach może być efektem zmiany chemizmu mórz i oceanów (Wright i in., 1987; Emsbo i in., 2015).

W badanych próbkach stosunek LREE : HREE wynosi 2,97–4,23, a HREE : LREE to 0,23–0,34. Wykres normalizacji REE względem PAAS wskazuje na preferencyjne wzbogacenie badanych fosforytów w MREE (Sm-Gd). Brak wzbogacenia w HREE dowodzi, że źródłem REE nie była materia organiczna. Na diagramie (ryc. 7C) $(La/Sm)_N$ vs. $(La/Yb)_N$ pokazano odchylenia $(La/Yb)_N$ 1,18–1,59 od wartości dla współczesnej wody morskiej (0,2–0,5) (Reynard i in., 1999; Garnit i in., 2012). Pozytywny trend w kierunku wyższych wartości $(La/Yb)_N$ bez zmiany $(La/Sm)_N$ wskazuje na procesy adsorpcji REE (Reynard i in., 1999). Podwyższenie stosunku La/Sm_N świadczyłoby o rekrystalizacji frankolitu (Fazio i in., 2007).

Podobna zależność jest dostrzegalna w badanych próbkach piasku z hałdy, w których jest obecny frankolit. Diagram Y/Y^* vs. $(La/Nd)_N$ pokazuje, że większość próbek znajduje się poniżej pola wody morskiej (ryc. 7D). Wzbogacenie fosforanów w MREE oraz Ce może nastąpić w wyniku rozpuszczania tlenowodorotlenków żelaza w warunkach anoksycznych. W przypadku trzech próbek (tab. 3) widoczny jest szczególnie wzrost zawartości Ce do 145,4 ppm (FOSF2) w stosunku do La (max. 64,9 ppm) oraz Pr (max. 13,64 ppm).

Do określenia wpływu działania diagenetyzacji oraz krążących roztworów wykorzystano stosunki Y i $(La/Nd)_N$ (Fazio i in., 2007). Wszystkie próbki koncentrują się poniżej



Ryc. 7. Diagramy warunków depozycji fosforytów z Chałupki i Radomia. Pomarańczowy wskaźnik dla piasków z hałdy, niebieski – pseudokonkrekcji, szary – konkrekcji z Radomia. Dane – Substyk, 1961. **A** – Ce/Ce^* vs. Pr/Pr^* diagram (Bau, Dulski, 1996). Pole I: brak anomalii; pole IIa: pozytywna anomalia La spowodowana negatywną anomalią Ce; pole IIb: negatywna anomalia La spowodowana pozytywną anomalią; pole IIIa: rzeczywista pozytywna anomalia Ce; pole IIIb: rzeczywista negatywna anomalia Ce; pole IV: pozytywna anomalia La maskowana przez pozytywną anomalię Ce. **B** – $Ce_{anomaly}$ vs. Nd (Wright i in., 1987). **C** – the $(La/Yb)_N$ vs. $(La/Sm)_N$ diagram (Reynard i in., 1999). **D** – anomalia itrowa ($Y_{anomaly}$) vs. $(La/Nd)_N$ (Shields, Stille, 2001). **E** – the Y/Ho vs. $(Sm/Yb)_N$ (Kechiched i in., 2020)

Fig. 7. Diagrams of depositional conditions of the phosphorites from Chałupki and Radom. Orange pattern for sands from the dump, blue for pseudonodules from Chałupki, grey for phosphate from Radom. Data: after Substyk, 1961. **A** – Ce/Ce^* vs. Pr/Pr^* diagram (after Bau, Dulski, 1996). Field I: no anomaly; field IIa: positive La anomaly causing apparent negative Ce anomaly; field IIb: negative La anomaly causing apparent positive Ce anomaly; field IIIa: real positive Ce anomaly; field IIIb: real negative Ce anomaly; field IV: positive La anomaly disguising positive Ce anomaly. **B** – $Ce_{anomaly}$ vs. Nd contents (after Wright et al., 1987). **C** – the $(La/Yb)_N$ vs. $(La/Sm)_N$ diagram (after Reynard et al., 1999). **D** – Yttrium anomaly ($Y_{anomaly}$) vs. $(La/Nd)_N$ (after Shields, Stille, 2001). **E** – the Y/Ho vs. $(Sm/Yb)_N$ (after Kechiched et al., 2020)

pola współczesnej wody morskiej (ryc. 7E). Uzyskane parametry wskazują na wpływ późniejszej diagenety na zawartość REE. Badane próbki wykazują stosunki Y/Ho w zakresie od 31,35 do 35,92. Wartości te są poniżej pola

współczesnej wody morskiej. Należy zatem sądzić, że koncentracja REE była związana z procesem absorpcyjnego wzbogacania frankolitu w REE pochodzących z wody morskiej, który zachodził we wczesnym stadium diagenety.

Wysoka prędkość sedymentacji oraz wpływ czynników diagenetycznych mógł istotnie wpłynąć na koncentrację REE w próbkach.

Analizie porównawczej poddano fosforyty z Radomia (ryc. 7A–D), pochodzące z tego samego basenu sedymentacyjnego (Substyk, 1961). Maksymalna zawartość REE w próbkach wynosi 331 ppm. Diagram Ce/Ce* vs. Pr/Pr* wskazuje na stopniowy wzrost ujemnej anomalii ceru. Stosunek $(La/Sm)_N$ oraz $(La/Yb)_N$ pokazuje, że zmiany REE w próbkach są związane z procesami diagenety. Diagram normalizacji PAAS ujawnia podwyższenie koncentracji Tm oraz Dy. Wzrost koncentracji ciężkich pierwiastków ziem rzadkich w tych fosforytach może sugerować, że źródłem REE jest materia organiczna. Szczegółowe wyjaśnienie wartości i znaczenia wyliczonych wskaźników wymaga dalszych, pełnych badań REE.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

W ramach działań podjętych przez PIG-PIB dokonano rozpoznania składu mineralnego oraz zawartości REE w pseudokonkrecjach fosforytowych pobranych z hałdy po dawnej eksploatacji i przerobie utworów fosforytowych w kopalni Chałupki. Zawartość REE w pseudokonkrecjach mieści się w zakresie 177,37–354,18 ppm. Znormalizowane wzorce REE względem PAAS wykazały wzbogacenie próbek w Ce oraz MREE. Nośnikiem REE jest frankolit. Wartości $(La/Sm)_N$ vs. $(La/Yb)_N$ pokazują odchylenia od wartości określonej dla współczesnej wody morskiej (Reynard i in., 1999; Garnit i in., 2012). Pozytywny trend w kierunku wyższych wartości $(La/Yb)_N$ bez zmiany $(La/Sm)_N$ wskazuje na procesy adsorpcji REE zachodzące w pseudokonkrecjach fosforytowych, które zachodziły w warunkach anoksycznych. Przypuszczamy, że koncentracja Ce oraz MREE jest związana z rozpuszczaniem tlenowodorotlenków żelaza w środowisku anoksycznym. Niskie stężenia REE mogą być efektem szybkiego procesu sedymentacji oraz wpływu czynników diagenetycznych.

Badania materiału zdeponowanego na hałdzie potwierdzają obecność REE w fosforytach z dolnokredowej formacji fosforytonośnej. Zawartości ΣREE w badanym materiale wynoszą od 177,37 do 354,18 ppm. Można sądzić, że zawartości REE w fosforytach serii złożowej będą wyższe niż w fosforytach z hałdy, gdzie na zmniejszoną koncentrację REE w szczególności wpływają procesy rozpuszczania i wietrzenia. Wysokie zapotrzebowania na REE oraz niedobór dostaw do krajów wysokorozwiniętych sprawiły, że znacznie wzrosło zainteresowanie metodami odzysku metali ziem rzadkich z rud o niskiej jakości takich jak: fosforyty, apatyty (z zawartością ok. ~1% REO) (Alonso i in., 2012). Fosforyty mogą stanowić potencjalne przyszłe źródło łatwego pozyskiwania REE oraz P (Alemrajabi, 2018). Koszt produkcji koncentratu REE jest zależny od efektywności i technologii zastosowanego procesu wzbogacania, a to jest pochodną zawartości REE w wyjściowym materiale oraz rodzaju minerałów nośników REE.

Badania prowadzone na fosforytach z hałdy potwierdziły dodatnią anomalię zawartości REE. Niezbędne jest przeprowadzenie ponownych prac rozpoznawczych w celu określenia potencjału złożowego obszarów perspektywicznych na NE obrzeżeniu mezozoicznego Gór Świętokrzyskich – w formacji dolnokredowej oraz eoceńskiej. Potwierdzona obecność REE w fosforytach stanowi przesłankę do podjęcia opracowania technologii procesów odzysku z nich metali ziem rzadkich. Dotychczas w Polsce nie przeprowa-

dzono badań procesu pozyskania REE z fosforytów z formacji dolnokredowej.

Badania sfinansowano w ramach grantu wewnętrznego PIG-PIB nr 61.6705.1802.00.0. Autorzy składają serdeczne podziękowania recenzentom – prof. Markowi Nieciowi oraz dr. hab. Stanisławowi Z. Mikulskiemu – za cenne i krytyczne uwagi do niniejszego artykułu.

LITERATURA

- ALEMRAJABI M. 2018 – Recovery of Rare Earth Elements from an Apatite Concentrate. Doctoral Thesis, KTH Royal Institute of Technology School of Engineering Sciences in Chemistry, Biotechnology and Health, Sweden.
- ALONSO E., SHERMAN A.M., WALLINGTON T.J., EVERSON M.P., FIELD F.R., ROTH R., KIRCHAIN R.E. 2012 – Evaluating rare earth element availability: A case with revolutionary demand from clean technologies. *Environ. Sci. Technol.*, 46 (6): 3406–3414.
- AUER G., HAUZENBERGER C.A., REUTER M., PILLER W.E. 2016 – Orbitally paced phosphogenesis in Mediterranean shallow marine carbonates during the middle Miocene Monterey event. *Geochem., Geophys., Geosy.*, 17 (4): 1492–1510.
- AUER G., REUTER M., HAUZENBERGER C.A., PILLER W.E. 2017 – The impact of transport processes on rare earth element patterns in marine authigenic and biogenic phosphates. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 203: 140–156.
- AWADALLA G.S. 2010 – Geochemistry and microprobe investigations of Abu Tartur REE-bearing phosphorite, Western Desert, Egypt. *J. African Earth Sci.*, 57 (5): 431–443.
- BAU M., DULSKI P. 1996 – Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Supergroup, South Africa. *Precamb. Res.*, 79: 37–55.
- BILANS zasobów kopalni użytecznych w Polsce. 01.01.1960. Część II. CUG, Warszawa.
- BISH D.L., HOWARD S.A. 1988 – Quantitative Phase Analysis Using the Rietveld Method. *J. Appl. Cryst.*, 21: 85–91.
- BOLEWSKI A. 1937 – Sprawozdanie z badań złoża fosforytów w Chałupkach koło Tarłowa. *Pos. Nauk. Państw. Inst. Geol.*, 47: 26–28.
- BOLEWSKI A. 1946 – Wynik badań petrograficznych złoża fosforytów z Chałupek koło Tarłowa. *Prz. Gór.*, 2: 101–110.
- CHRISTMANN P. 2014 – A forward look into rare earth supply and demand: A role for sedimentary phosphate deposits? *Proc. Eng.*, 83: 19–26.
- COLEMAN M.L. 1985 – Geochemistry of diagenetic non-silicate minerals: kinetic considerations. *Phil. T. R. Soc. London*, 315 (1531): 39–56.
- DELANEY M.L. 1998 – Phosphorus accumulation in marine sediments and the oceanic phosphorus cycle. *Global Biogeochem. Cy.*, 12 (4): 563–572.
- ELDERFIELD H., GREAVES M.J. 1982 – The rare earth elements in seawater. *Nature*, 296: 214–219.
- EMSBO P., McLAUGHLIN P.I., BREIT G.N., du BRAY E.A., KOENING A.E. 2015 – Rare earth elements in sedimentary phosphate deposits: Solution to the global REE crisis? *Gondwana Res.*, 27 (2): 776–785.
- EUROPEAN COMMISSION. 2017 – Study on the review of the list of Critical Raw Materials Final.
- FAZIO A.M., SCASSO R.A., CASTRO L.N., CAREY S. 2007 – Geochemistry of rare earth elements in early-diagenetic miocene phosphatic concretions of Patagonia, Argentina: Phosphogenetic implications. *Deep-Sea Res. Pt. II: Topical Stud. Oceanograph.*, 54 (11–13): 1414–1432.
- FOLK R.L., WARD W.C. 1957 – Brazos River Bar: A study in the significance of grain size parameters. *J. Sediment. Petrol.*, 27 (1): 3–26.
- FÖLLMI K.B. 1996 – The phosphorus cycle, phosphogenesis and marine phosphate-rich deposits. *Earth Sci. Rev.*, 40 (1–2): 44–124.
- GARNIT H., BOUHLEL S., BARCA D., CHTARA C. 2012 – Application of LA-ICP-MS to sedimentary phosphatic particles from Tunisian phosphorite deposits: Insights from trace elements and REE into paleo-depositional environments. *Geochemistry*, 72 (2): 127–139.
- GAŚIEWICZ A. 2020 – Fosforyty. [W:] Szamalek K., Szufflicki M., Mizerski W. (red.), Bilans Perspektywicznych Zasobów Kopalni Polski wg stanu na 31.12.2018. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- GERMAN C.R., KLINKHAMMER G.P., EDMOND J.M., MURA A., ELDERFIELD H. 1990 – Hydrothermal scavenging of rare-earth elements in the ocean. *Nature*, 345: 516–518.
- GIENTKA M. 2006 – Weryfikacja zasobów złóż fosforytów. *Nar. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol.*, Warszawa. Nr inw. 1421/2006.
- GOODENOUGH K.M., SCHILLING J., JONSSON E., KALVIG P., CHARLES N., TUDURI J., DEADY E.A., SADEGHI M., SCHIELERUP H., MÜLLER A., BERTRAND G., ARVANITIDIS N., ELIOPOULOS D.G., SHAW R.A., THRANE K., KEULEN N. 2016 –

- Europe's rare earth element resource potential: An overview of REE metallogenetic provinces and their geodynamic setting. *Ore Geol. Rev.*, 72 (1): 838–856.
- HALEY B.A., KLINKHAMMER G.P., McMANUS J. 2004 – Rare earth elements in pore waters of marine sediments. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 68: 1265–1279.
- JARVIS I., BURNETT W.C., NATHAN Y., ALMBAYDIN F.S.M., ATTIA A.K.M., CASTROL L.N., FLICOTEAUX R., HILMY M.E., HUSAIN V., QUTAWNAH A., SERJANI A., ZANIN Y.N. 1994 – Phosphorite geochemistry: state-of-the-art and environmental concerns. *Eclogae Geol. Helv.*, 87 (3): 643–700.
- KECHICHED R., LAOUAR R., BRUGUIER O., KOCSIS L., SALMI-LAOUAR S., BOSCH D., AMEUR-ZAIMECHE O., FOUFOU A., LARIT H. 2020 – Comprehensive REE+Y and sensitive redox trace elements of Algerian phosphorites (Tébessa, eastern Algeria): A geochemical study and depositional environments tracking. *J. Geochem. Explor.*, 208: 106396.
- KÜHL J. 1954 – Badania petrograficzne fosforytów polskich. *Pr. GIG.*
- KÜHN A., PIZON A. 1987 – Warunki sedymentacji serii fosforytonośnych górnego albu i cenomanu rejonu Gościeradów–Salomin (NE obrzeżenia Gór Świętokrzyskich). *Prz. Geol.*, 35 (4): 194–199.
- MARCINOWSKI R., RADWAŃSKI A. 1983 – The mid-Cretaceous transgression onto the Central Polish Uplands (marginal part of the Central European Basin). *Zitteliana*, 10: 65–96.
- MCLENNAN, S.M. 1989 – Rare earth elements in sedimentary rocks; influence of provenance and sedimentary processes. [W:] Lipin B.R., McKay G.A. (red.), *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Walter de Gruyter, 21: 169–200; <https://doi.org/https://doi.org/10.1515/9781501509032>
- MIKULSKI S.Z., WISZNIEWSKA J., MARKOWIAK M., PAŃCZYK M., CZAPOWSKI G., MAŁEK R., CHMIELEWSKI A., SADŁOWSKA K., PIENKOWSKI G., OSZCZEPALSKI S., DAMRAT M., KAULBARSZ D., KOZDRÓJ W. 2019 – Weryfikacja stanu wiedzy o mineralizacji metalami ziem rzadkich (REE) w wybranych formacjach metalogenicznych w Polsce wraz z pilotażową oceną ich perspektyw złożowych. XXIX Konferencja Aktualia i Perspektywy Gospodarki Surowcami Mineralnymi, 6–8 listopada 2019 r. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków: 79–80.
- MIKULSKI S.Z., OSZCZEPALSKI S., SADŁOWSKA K., CHMIELEWSKI A., MAŁEK R. 2018 – The occurrence of associated and critical elements in the selected documented Zn-Pb, Cu-Ag, Fe-Ti-V, Mo-Cu-W, Sn, Au-As and Ni deposits in Poland. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 472: 21–52; <https://doi.org/10.5604/01.3001.0012.7113>
- MIKULSKI S.Z., KRAMARSKA R., ZIELIŃSKI G. 2016 – Rare earth elements pilot studies of the Baltic marine sands enriched in heavy minerals. *Gosp. Sur. Min.*, 32 (4): 5–27; <https://doi.org/10.1515/gospo-2016-0036>
- MIKULSKI S.Z., MARKOWIAK M., SADŁOWSKA K., CHMIELEWSKI A., ZIELIŃSKI G. 2015 – Pilotażowe badania pierwiastków ziem rzadkich w strefie kontaktu bloku małopolskiego z blokiem górnolaskim. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 465: 77–98; <https://doi.org/10.5604/08676143.1202440>
- MIKULSKI S.Z. 2017–2020 – Ocena występowania REE i pierwiastków śladowych w Polsce. Temat realizowany w ramach Polityki Surowcowej Państwa nr 22.4000.1701.05.1. Warszawa.
- MIKULSKI S.Z., OSZCZEPALSKI S., SADŁOWSKA K., CHMIELEWSKI A., MAŁEK R. 2020 – Trace Element Distributions in the Zn-Pb (Mississippi Valley-Type) and Cu-Ag (Kupferschiefer) Sediment-Hosted Deposits in Poland. *Minerals*, 10 (1): 75; doi:10.3390/min10010075
- MORAD S., FELITSYN S. 2001 – Identification of primary Ce-anomaly signatures in fossil biogenic apatite: Implication for the Cambrian oceanic anoxia and phosphogenesis. *Sediment. Geol.*, 143 (1–3): 259–264; [https://doi.org/10.1016/S0037-0738\(01\)00093-8](https://doi.org/10.1016/S0037-0738(01)00093-8)
- OSZCZEPALSKI S., CHMIELEWSKI A., MIKULSKI S. 2016 – Controls on the distribution of rare earth elements in the kupferschiefer series of SW Poland. *Geol. Quart.*, 60 (4): 811–826; <https://doi.org/10.7306/gq.1325>
- OSZCZEPALSKI S., WISZNIEWSKA J., MIKULSKI S. 2018 – Badania złóż surowców metalicznych przez Państwowy Instytut Geologiczny. *Prz. Geol.*, 66 (9): 529–541.
- PAULO A. 1993 – Dlaczego nie należy poszukiwać złóż rud niobu i pierwiastków ziem rzadkich w Polsce. *Polskie Towarzystwo Mineralogiczne. Pr. Spec.*, 3: 55–77.
- PAULO A. 1999 – Pierwiastki ziem rzadkich pod koniec XX wieku. *Prz. Geol.*, 47 (1): 34–42.
- PAYTAN A., MCLAUGHLIN K. 2007 – The oceanic phosphorus cycle. *Chem. Rev.*, 107: 563–576; <https://doi.org/10.1021/cr0503613>
- PIPER D., BAEDECKER P., CROCK J., BURNETT W., LOEBNER J. 1988 – Rare earth elements in the phosphatic-enriched sediment of the Peru shelf. *Mar. Geol.*, 80 (3–4): 269–285. [https://doi.org/10.1016/0025-3227\(88\)90093-X](https://doi.org/10.1016/0025-3227(88)90093-X)
- PODBIERA-MATYSIK K., GORAZDA K., WZORK Z. 2012 – Kierunki zastosowania i pozyskiwania metali ziem rzadkich. *Czas. Tech. Chemia*, 109 (1): 147–156.
- POŻARYSKI W. 1947 – Złoże fosforytów na północno-wschodnim obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 27: 1–56.
- REYNARD B., LÉCUYER C., GRANDJEAN P. 1999 – Crystal-chemical controls on rare-earth element concentrations in fossil biogenic apatites and implications for paleoenvironmental reconstructions. *Chem. Geol.*, 155 (3–4): 233–241; [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(98\)00169-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(98)00169-7)
- SAMSONOWICZ J. 1937 – O wieku i charakterze występowania fosforytów w Chałupkach na arkuszu Opatów. *Pos. Nauk. Państw. Inst. Geol.*, 47: 1–28.
- SHIELDS G.A., WEBB G.E. 2004 – Has the REE composition of seawater changed over geological time? *Chem. Geol.*, 204 (1–2): 103–107; <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2003.09.010>
- SHIELDS G., STILLE P. 2001 – Diagenetic constraints on the use of cerium anomalies as palaeoseawater redox proxies: An isotopic and REE study of Cambrian phosphorites. *Chem. Geol.*, 175 (1–2): 29–48; [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00362-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00362-4)
- SUBSTYK D. 1961 – Ziemia rzadkie w fosforytach polskich. *Nar. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol.*, Warszawa. Nr inw. 14945.
- SGIOBM – System Gospodarki i Ochrony Bogactw Mineralnych Polski MIDAS (PIG-PIB) dane za Centrum Analitycznego Izby Administracji Skarbowej w Warszawie.
- SZAMAŁEK K., KONOPKA G., ZGLINICKI K., MARCINIAK-MALISZEWSKA B. 2013 – New potential source of rare earth elements. *Gosp. Sur. Min.*, 29 (4): 59–76; <https://doi.org/10.2478/gospo-2013-0041>
- SZAMAŁEK K., UŚCINOWICZ S., ZGLINICKI K. 2018 – Rare earth elements in Fe-Mn nodules from the southern Baltic sea – A preliminary study. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 472: 199–212; <https://doi.org/10.5604/01-3001.0012.7118>
- UBERNA J. 1967 – Rozwój serii fosforytonośnej północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich na tle zagadnień sedymentologicznych albu i cenomanu. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 206: 5–83.
- UBERNA J. 1971 – Fosforyty w Polsce oraz możliwości występowania dalszych obszarów fosforytonośnych. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 246: 7–46.
- UBERNA J. 1981 – Upper Eocene Phosphate-bearing Deposits in Northern and Eastern Poland. *Biull. Acad. Pol. Sc. Ser. Sc. Terre*, 29 (1): 81–90.
- UBERNA J. 1984 – Fosforyty. [W:] Stefan Kozłowski (red.), *Surowce mineralne środkowowschodniej Polski, województwa: lubelskie, chełmskie, zamojskie, białkopodlaskie i siedleckie*. Wyd. Geol., Warszawa: 111–117.
- USGS. 2020 – Mineral Commodity Summary – Rare Earths. U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2020: 132–133. <https://pubs.usgs.gov/periodicals/mcs2020/mcs2020-rare-earths.pdf>
- WOŁKOWICZ S., MIKULSKI S., ZGLINICKI K. 2020 – Pierwiastki ziem rzadkich. [W:] Szamałek K., Szufflicki M., Mizerski W. (red.), *Bilans Perspektywicznych Zasobów Kopalni Polski wg stanu na 31.12.2018*. Państw. Inst. Geol., Warszawa.
- WOŁKOWICZ S., PAULO A., KRZAK M. 2017 – The role of geochemical and mineralogical studies in the research of rare earth elements deposits: Polish and world experiences. VIII Polish Conference Petrological and mineralogical studies in geology, Kraków, 1–2 June 2017. Abstracts. *Mineralogy, Spec. Pap.*, 46: 61–63.
- WRIGHT J., SCHRADER H., HOLSER W.T. 1987 – Paleoredox variations in ancient oceans recorded by rare earth elements in fossil apatite. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 51(3): 631–644; [https://doi.org/10.1016/00167037\(87\)90075-5](https://doi.org/10.1016/00167037(87)90075-5)
- www.acmelab.com
- ZGLINICKI K., KOSIŃSKI P., PIESTRZYŃSKI A., SZAMAŁEK K. 2020 – Geological prospection of placer chromium deposits in the Waropen Regency – Indonesia (New Guinea) using the method of indicator minerals. *Minerals*, 10 (2): 94; <https://doi.org/10.3390/min10020094>
- ZGLINICKI K., SZAMAŁEK K. 2018–2020 – Ocena potencjału złożowego REE łańd antropogenicznych. Badania statutowe PIG-PIB nr 61.6705.1802.00.0. Warszawa.

Praca wpłynęła do redakcji 23.03.2020 r.
Akceptowano do druku 8.06.2020 r.