

Adam POROWSKI
Instytut Nauk Geologicznych PAN
ul. Twarda 51/55, 00-818 Warszawa
e-mail: adamp@twarda.pan.pl
Dorota KACZOR-KURZAWA
Państwowy Instytut Geologiczny–
Państwowy Instytut Badawczy (PIG–PIB)
Oddział Świętokrzyski, Kielce
e-mail: kac@pgi.gov.pl

Technika Poszukiwań Geologicznych
Geotermia, Zrównoważony Rozwój nr 1/2016

PIERWIASTKI ZIEM RZADKICH (REE) W WODACH TERMALNYCH: WYSTĘPOWANIE, POCHODZENIE, ZNACZENIE I PERSPEKTYWY BADAŃ W POLSCE

Streszczenie

Termin „pierwiastki ziem rzadkich” (*Rare Earth Elements* – REE) odnosi się do piętnastu pierwiastków stanowiących grupę lantanowców (Ln^{3+}) oraz itru (Y) i skandu (Sc). W wyniku takich procesów jak wietrzenie, rozpuszczanie, rekryształizacja czy diagenetyzacja pierwiastki ziem rzadkich mogą być dość łatwo uruchamiane i przenoszone z minerałów i skał do środowiska wodnego. Wody podziemne wykazują podobny rozkład wzajemnych proporcji REE do ich „rozkładu” charakterystycznego dla skał, przez które przepływają. Takie podobieństwa pomiędzy *REE pattern* wód podziemnych i skał zbiornikowych decydują o tym, że REE są użytecznym wskaźnikiem do rozpoznawania interakcji zachodzących pomiędzy wodą podziemną a skałą zbiornikową. Analiza rozkładu zawartości REE w wodach wykorzystywana jest do identyfikacji pochodzenia wód, mieszania się wód, określania warunków równowagi w systemie woda-skała, procesów geochemicznych na drogach przepływu wód, do identyfikowania stref zasilenia, czy skał zbiornikowych. W przypadku wód termalnych szczególnego znaczenia nabiera dokładne rozpoznanie składu chemicznego wód (w tym REE) i skał zbiornikowych w celu właściwego zrozumienia warunków termalnych w danym systemie. Pomimo istnienia szerokiej literatury dotyczącej badań nad geochemią REE w systemie woda-skała w różnych obszarach świata, Polska jest wciąż „białą plamą” – gdyż zawartości REE, szczególnie w wodach podziemnych, nigdy nie były na szerszą skalę badane; brak jest publikacji naukowych na ten temat. Od roku 2015 zespół naukowców z PIG–PIB oraz ING PAN podjął starania, aby zapłacić tę lukę w polskiej nauce. W roku 2015 pierwsze pilotażowe analizy zawartości REE zostały wykonane dla wód mineralnych Krynicy Zdroju oraz dla wód termalnych Poddębic. W roku 2016, konsorcjum naukowe ING PAN oraz PIG–PIB rozpoczyna realizację dużego projektu naukowego finansowanego ze środków NCN, ukierunkowanego bezpośrednio na szczegółową analizę zawartości i rozkładu REE w wodach mineralnych i termalnych Polski. Perspektywy rozwoju hydrogeochemii pierwiastków ziem rzadkich w Polsce w najbliższych latach wydają się być pozytywne.

SŁOWA KLUCZOWE

Pierwiastki ziem rzadkich, wody termalne, pochodzenie wód podziemnych, procesy geochemiczne, oddziaływanie woda-skała

WPROWADZENIE

Termin „pierwiastki ziem rzadkich” (ang. *Rare Earth Elements* – REE) odnosi się do lantanowców (La – Lantan, Ce – Cer, Pr – Prazeodym, Nd – Neodym, Pm – Promet, Sm – Samar, Eu – Europ, Gd – Gadolin, Tb – Terb, Dy – dysproz, Ho – Holm, Er – Erb, Tm – Tul, Yb – Iterb, Lu – Lutet) oraz itru (Y) i skandiu (Sc), które – pomimo, że występują w innej grupie układu okresowego pierwiastków – wykazują bardzo podobne cechy jak lantanowce.

Unikalne znaczenie REE w geologii wynika z podobieństwa ich właściwości chemicznych. Stanowią one grupę litofilnych pierwiastków (skałolubnych) – wykazują tendencję do koncentracji w skorupie ziemskiej. Występują wspólnie, gdyż są trójwartościowe (z wyjątkiem ceru i europu, które mogą występować również jako Ce^{+4} i Eu^{+2}) i mają podobne promienie jonowe, które pozwalają na swobodne wzajemne zastępowanie się w różnych strukturach krystalicznych. Wśród lantanowców wzrost liczby atomowej (Z) nie powoduje wzrostu ich wartościowości, co skutkuje ich położeniem w tej samej „komórce” w układzie okresowym pierwiastków (rys. 1).

Rare Earth Elements
by Geology.com

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt										
Lanthanides																		
La			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Actinides																		
Ac			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Rys. 1. Pierwiastki ziem rzadkich (REE – Rare Earth Elements) w układzie okresowym: grupa lantanowców, skand i itr (rysunek z geology.com)

Fig. 1. Rare Earth Elements (REE) in periodic table: lanthanides group plus scandium and itrium

REE są pierwiastkami o dużej aktywności chemicznej, co powoduje, że w warunkach naturalnych nie występują w czystej metalicznej postaci, lecz jako sole (węglany, fosforany, krzemiany) lub tlenki, przeważnie występujące w asocjacjach z innymi metalami (Castor, Hedrick 2006). Ponadto REE są tzw. pierwiastkami niekompatybilnymi, czyli takimi, które podczas formowania się skał lub krystalizacji magmy koncentrują się w stopie. Niekompatybilność, wyrażana jako współczynnik podziału danego pierwiastka pomiędzy fazą stałą (kryształem) a ciekłą (stopem), spada wraz z promieniem jonowym od ceru do lutetu.

Począwszy od lat siedemdziesiątych rozkład zawartości i frakcjonowanie REE w różnych fazach mineralnych i skałach wykorzystywany jest w poznawaniu wszelkiego rodzaju procesów mineralogicznych, petrologicznych i geochemicznych. Pierwsze prace z wykorzystaniem zawartości REE dotyczyły petrogenyzy skał magmowych oraz identyfikacji wysokotemperaturowych procesów magmatycznych z uwzględnieniem frakcjonowania REE pomiędzy roztworami i krystalicznymi fazami mineralnymi, np. Haskin i in. 1968; Schnetzler, Philpots 1968, 1970; Hanson 1980. W latach osiemdziesiątych, wraz z rozwojem technik analitycznych i możliwościami pomiarów zawartości REE na poziomie ppb i ppt, badania geochemii tych pierwiastków zaczęły obejmować również środowisko wodne. Pierwsze prace dotyczyły analizy rozkładu i zawartości REE w wodach morskich i estuariach, np. Elderfield, Greaves 1982; DeBaar i in. 1983; Goldstein, Jacobsen 1988. Następnie na szeroką skalę zaczęto stosować oznaczenia REE w hydrologii i hydrogeologii, w wodach podziemnych, w tym mineralnych i termalnych, przy badaniu różnych procesów wietrzeniowych, biogeochemicznych i tych związanych z szeroko pojętym oddziaływaniem pomiędzy wodą i skałą, np. DeBaar i in. 1988; Michard, Albarede 1986; Smedley 1991; Johannesson i in. 1997a, 1997b, 1999, 2000; Lewis i in. 1998; Möller 2002a, 2002b; Möller i in. 2003a, 2003b, 2004, 2008, Tang, Johannesson 2006; Noack i in. 2014; Porowski i in. 2016. Obecnie, literatura światowa dotycząca wszelkich aspektów związanych z REE w wodach podziemnych jest bardzo szeroka. W Polsce zawartości REE bada się głównie w celach rozpoznania petrogenyzy różnych minerałów i skał, rozpoznania wysokotemperaturowych procesów magmatycznych i geochemicznych, a ostatni również w celu poszukiwania formacji skalnych o potencjalnie ekonomicznym nagromadzeniu REE, które uważane są za pierwiastki krytyczne, ze względu na swoje duże znaczenie w przemyśle wysokich technologii.

Do dnia dzisiejszego w Polsce nie były prowadzone żadne poważne badania występowania, koncentracji i rozkładu REE w wodach podziemnych, zarówno mineralnych, termalnych jak i zwykłych; nie prowadzono dotychczas badań ukierunkowanych na wykorzystanie frakcjonowania REE jako wskaźnika wielu procesów hydrogeochemicznych, pozwalających określić pochodzenie wód i drogi ich przepływu, zidentyfikować skały zbiornikowe i strefy zasilania, czy wreszcie modelować wybrane procesy minerogeniczne podczas oddziaływania woda-skała. Pierwsza, ogólna publikacja na ten temat pojawiła się dopiero w 2015 r w materiałach pokongresowych, jako efekt pilotażowego opróbowania wód Krynicy Zdroju i wstępnej analizy występowania i rozkładu REE w tych wodach (Porowski i in. 2016). Poważna pozytywna perspektywa zapewnienia tej luki w hydrogeologii i hydrogeochemii w Polsce pojawi się dopiero w 2016 r. z chwilą rozpoczęcia szeroko zakrojonych badań zawartości i rozkładu REE w wodach mineralnych i termalnych Polski finansowanych przez Narodowe Centrum Nauki (NCN), gdzie wykonawcą badań będzie konsorcjum naukowe ING PAN i PIG-PIB.

1. WYSTĘPOWANIE REE W SKORUPIE ZIEMSKIEJ

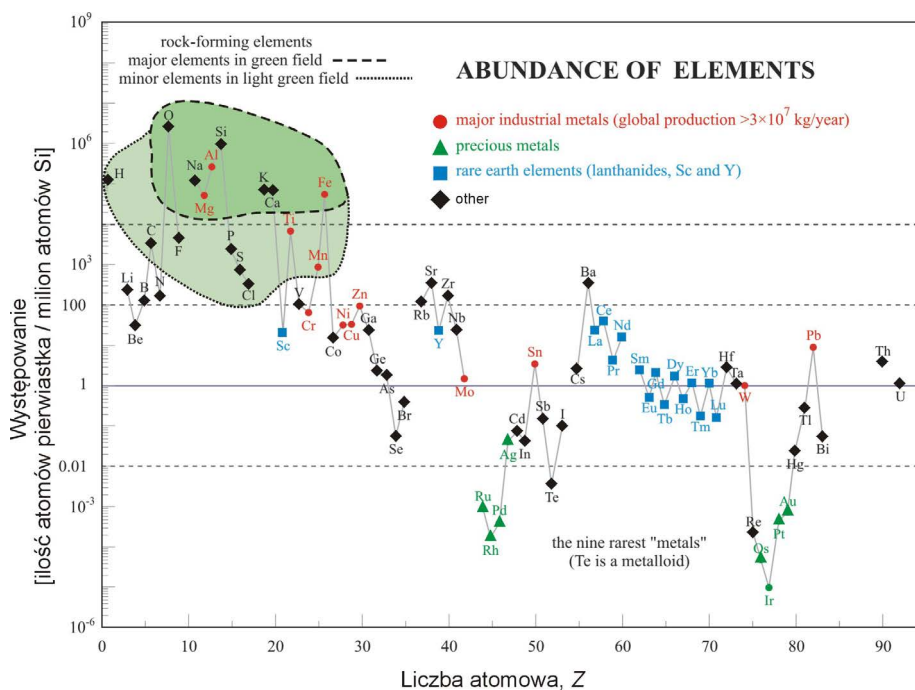
Pierwiastki ziem rzadkich, pomimo bardzo podobnych właściwości geochemicznych, występują w skorupie ziemskiej w różnych ilościach: biorąc pod uwagę kontynentalną sko-

rupę ziemską, złoża REE czy pierwotne fazy mineralne, koncentracje poszczególnych pierwiastków mogą różnić się między sobą o dwa do pięciu rzędów wielkości. Tak duże różnice w zawartościach pomiędzy poszczególnymi REE są wynikiem dwóch nakładających się elementów (Aide M., Aide C. 2012):

a) budowy atomowej: REE z parzystą liczbą atomową (np. ^{58}Ce , ^{60}Nd) są bardziej rozpowszechnione na Ziemi niż te z nieparzystą liczbą atomową (np. ^{57}La , ^{59}Pm);

b) właściwości geochemicznych: lżejsze REE (LREE) posiadają większy promień atomowy, przez to rzadziej są podstawiane innymi pierwiastkami i wykazują większą tendencję do koncentracji w fazach mineralnych niż cięższe REE (HREE – od Gd do Lu, oraz Y). W większości złożach zawierających REE, cztery pierwsze pierwiastki – La, Ce, Pr, Nd – stanowią 80–90%.

Pierwiastki ziem rzadkich nie należą bynajmniej do najrzadszych pierwiastków jeśli chodzi o ich koncentracje w minerałach i skałach skorupy ziemskiej (rys. 2).



Rys. 2. Występowanie REE w skorupie ziemskiej na tle innych pierwiastków (USGS 2002)

Pierwiastki skalotwórcze zaznaczono w szarym polu: linia przerywana – makroelementy; linia kropkowana – mikroelementy; REE – kwadraty; główne metale o znaczeniu przemysłowym – kółka; metale szlachetne i wartościowe – trójkąty; inne metale – romby

Fig. 2. REE abundance in the Earth's crust in comparison to other elements (USGS 2002)

Zawartości ceru (Ce) – najbardziej rozpowszechnionego ze wszystkich REE – w skorupie ziemskiej są większe niż miedzi (Cu) czy ołowiu (Pb). Koncentracje wielu REE w sko-

rupie ziemskiej są podobne do koncentracji metali podlegających przemysłowej eksploatacji, takich jak nikiel (Ni), miedź (Cu), chrom (Cr), cynk (Zn), molibden (Mo), cyna (Sn), wolfram (W), lub ołów (Pb) (Fig. 2). Nawet najmniej rozpowszechnione REE jak tul (Tm) i lutet (Lu) są około 200 razy bardziej rozpowszechnione niż złoto (Au).

REE dzieli się tradycyjnie na dwie grupy: lekkie (LREE) – od lantanu ($_{57}\text{La}$) do europu ($_{63}\text{Eu}$), oraz ciężkie (HREE) – od gadolinu ($_{64}\text{Gd}$) do lutetu ($_{71}\text{Lu}$); do ciężkich zalicza się też itr ($_{39}\text{Y}$).

Cechy charakterystyczne występowania REE w skorupie ziemskiej to: duża dyspersja, nie występują w czystej metalicznej postaci, rzadko tworzą własne widoczne minerały – wyjątek stanowią pegmatyty metali ziem rzadkich i hydrotermalne mineralizacje REE związane z karbonatytami (Möller 2002b). Dotychczas rozpoznano ponad 250 minerałów, w których występują REE; jednakże tylko około 12 z nich ma znaczenie przemysłowe pod względem zawartości tlenków metali ziem rzadkich (REO) (tab. 1)

Tabela 1

Główne minerały zawierające REE i występujące w koncentracjach opłacalnych dla wydobywania (Zhang, Zhao 2016). Ln – symbol oznaczający grupę lantanowców, REO – tlenki metali ziem rzadkich

Table 1

Minerals that contain REE and occur in economic deposits (Zhang, Zhao 2016). Ln – refers to lanthanides group, REO – Rare Earth Oxides

Minerał	Wzór chemiczny	Zawartość tlenków metali ziem rzadkich (REO, %)
Bastnasyt	LnCO_3F	74,8
Monacyt	$(\text{Ln,Th})\text{PO}_4$	65,1
Ksenotym	YPO_4	62,0
Fluoceryt	$(\text{Ce,Ln})\text{F}_3$	83,4
Parysyt	$\text{CaLn}_2(\text{CO}_3)_3\text{F}_2$	60,3
Fergusonit	YNbO_4	39,9
Gadolinit	$\text{Y}_2\text{FeBe}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}$	48,3
Eschynit	$(\text{Y,Ca,Fe})(\text{Ti,Nb})_2(\text{O,OH})_6$	24,6
Euxenit	$(\text{Y,Ca,Ce})(\text{Nb,Ta,Ti})_2\text{O}_6$	24,3
Synchysit	$\text{Ca}(\text{Y,Ce})(\text{CO}_3)_2\text{F}$	49,6
Samaraskit	$(\text{Y,Fe,U})(\text{Nb,Ta})_5\text{O}_4$	24,3
Polikras	$(\text{Y,Ca,Ce,U,Th})(\text{Ti,Nb,Ta})_2\text{O}_6$	19,5
Laparyt	$(\text{Ce,NaCa})_2(\text{Ti,Nb})_2\text{O}_6$	29,8

Zawartości REE w skałach są bardzo zróżnicowane i uzależnione od typu skały i jej pochodzenia: generalnie zawartości REE mogą się wahać od 0,1 do 100 mg/kg. Riolity i granity zawierają więcej REE niż bazalty i perydotyty, przy czym koncentracje LREE są większe niż HREE. Utwory gliniaste i łupki zawierają z reguły więcej REE niż wapienie i piaskowce; podobnie jak w utworach magmowych, większą zawartość wykazują LREE niż HREE.

2. ZNACZENIE REE W BADANIACH WÓD PODZIEMNYCH, MINERALNYCH I TERMALNYCH

Wiele prac naukowych pokazuje, że w wyniku takich procesów jak wietrzenie, rozpuszczanie, rekrystalizacja czy diagenetyzacja pierwiastki ziem rzadkich mogą być dość łatwo uruchamiane i przenoszone ze środowiska skalnego do wody (np. McLennan 1989; Möller 2002a, 2002b; Möller i in. 2003). Zawartość REE w wodach podziemnych zależy więc od litologii i składu mineralogicznego skał, z którymi wody są w kontakcie, oraz warunków panujących w warstwie wodonośnej, jak pH, warunki redox, temperatura; również od występowania procesów sorpcji i wymiany jonowej. Generalnie koncentracje REE w wodach są znacznie mniejsze niż w skałach, a różnice sięgają od kilku do nawet kilkunastu rzędów wielkości. W odniesieniu do węglanów różnica taka wynosi od 10^2 do 10^6 (McLennan 1989). Według Noack i in. (2014) średnia zawartość REE w wodach podziemnych wynosi $3,5 \times 10^4$ pmol/kg.

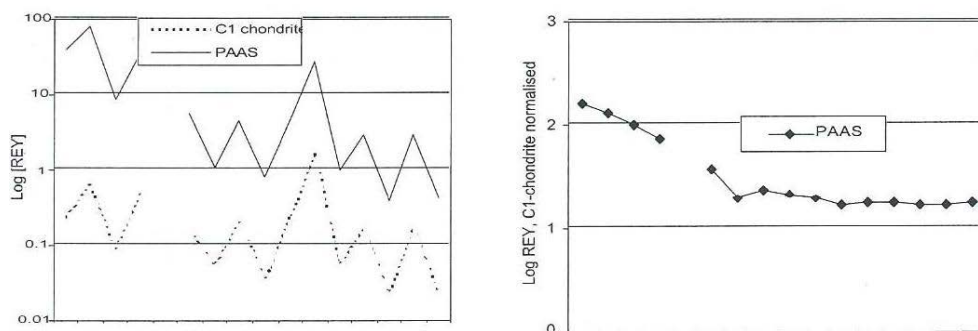
Podwyższone zawartości REE w wodzie, świadczą zwykle o rozpuszczaniu minerałów akcesorycznych, wzbogaconych w REE.

Duże znaczenie REE w hydrogeologii i hydrogeochemii wynika przede wszystkim z ich przydatności jako czułego wskaźnika wszelkich procesów biogeochemicznych związanych z oddziaływaniem woda–skała niezależnie czy mamy do czynienia z wodami zwykłymi, mineralnymi czy termalnymi, np. procesów rozpuszczania – wytrącania faz mineralnych, zarówno w warstwach wodonośnych jak i na drogach krążenia wód podziemnych (np. Michard, Albarede 1986; Johannesson i in. 1997a, 1997b, 1999; Möller 2002a, 2002b; Möller i in. 2004, 2008; Noack i in. 2014).

Największym odkryciem w całym badaniach dotyczących REE było zaobserwowanie podobieństwa w rozkładzie REE w wodach i skałach zbiornikowych. Wody podziemne wykazują podobny rozkład wzajemnych proporcji REE w szeregu La-Lu (ang. *REE pattern*), do ich „rozkładu” charakterystycznego dla skał, przez które przepływają. Takie podobieństwa pomiędzy *REE pattern* wód podziemnych i skał zbiornikowych decydują o tym, że REE są użytecznym wskaźnikiem do rozpoznawania fundamentalnych interakcji zachodzących pomiędzy wodą podziemną a skałą zbiornikową. Analiza rozkładu zawartości REE w wodach wykorzystywana jest również do określania warunków równowagi w systemie woda–skała, identyfikacji pochodzenia wód oraz różnych procesów biogeochemicznych na drogach przepływu wód, do identyfikowania stref zasilania, czy wreszcie do identyfikowania skał zbiornikowych – co, między innymi, ma duże znaczenie przy poszukiwaniu i eksploatacji wód termalnych i mineralnych. W przypadku wód termalnych szczególnego znaczenia nabiera dokładne rozpoznanie składu chemicznego wód (w tym REE) i skał zbiornikowych w celu właściwego zrozumienia warunków termalnych w danym systemie.

Wszelkie porównania rozkładu zawartości REE w skałach i wodach opierają się na zawartości REE znormalizowanej w stosunku do zawartości REE w skałach przyjętych za wzorcowe – tj. reprezentujące pierwotne zawartości REE w momencie formowania się skał skorupy ziemskiej, a więc bez wpływu procesów wtórnych. Najczęściej normalizacji doko-

nuje się na podstawie rozkładu REE dla chondrytu. Normalizacja ma za zadanie wyeliminowanie wahań zawartości REE pomiędzy sobą, wynikającego z parzystej i nieparzystej liczby atomowej samych pierwiastków (rys. 3).



Rys. 3. Dla porównania: rozkład zawartości REE w łupku australijskim (PAAS – Post-Achaeen Australian Shale) przed normalizacją (a) i po normalizacji (b) względem zawartości REE w chondrycie.

Fig. 3. Comparison: distribution of REE concentration in Australian shale (PAAS – Post-Achaeen Australian Shale) and C1-chondrite before normalization (a), and after normalization (b) by C1-chondrite (after Möller 2002)

Szczególne znaczenie w wodach podziemnych mają pierwiastki ziem rzadkich czułe na zmiany warunków geochemicznych środowiska i tym samym często wykazujące anomalne (odbiegające od reszty REE) zawartości – należą do nich cer (Ce), europ (Eu) oraz itr (Y).

Cer i europ są czułe na zmiany warunków redox. W warunkach utleniających Ce utlenia się z formy Ce^{3+} do formy Ce^{4+} . Utlenienie prowadzi do zmniejszenia się promienia jonowego o około 15%, co skutkuje wzrostem powinowactwa do sorpcji na powierzchni minerałów, wzrostem tendencji do współwytrącania z nowymi fazami mineralnymi lub do wytrącania cerianitu (CeO_2); to skutkuje obniżeniem ogólnej zawartości Ce w wodzie i tzw. anomalią ceru w rozkładzie REE w wodach natlenionych. Z drugiej strony, w warunkach silnie redukcyjnych, Eu ulega redukcji z formy Eu^{3+} do Eu^{2+} . Powstający kation Eu^{2+} ma podobny promień jonowy i stopień utlenienia jak jon wapnia Ca^{2+} – który jest pierwiastkiem skałotwórczym i buduje np. plagioklasy; finalnie więc Eu^{2+} jest usuwany z roztworu tworząc anomalię europu w ogólnym rozkładzie REE w wodach występujących w środowisku silnie redukcyjnym (McLennan 1989; Dia i in. 2000; Noack i in. 2014). Z kolei pozytywna anomalia itru (Y) wskazuje, że warunki równowagi w systemie woda podziemna–skała zbiornikowa nie zostały osiągnięte (Möller 2002a). Anomalie Ce, Eu i Y są niezależne od warunków termicznych panujących w warstwie wodonośnej.

Ważnym czynnikiem warunkującym zawartość i rozkład REE w wodach podziemnych, niezależnie od ich temperatury, jest pH. Zmniejszenie pH powoduje wzrost reaktywności wody w stosunku do skał i tym samym wzrost zawartości REE w wodzie. Ma to swoje konsekwencje w wykorzystywaniu rozkładu REE do identyfikacji stref zasilania wód pod-

ziemnych: w obszarach infiltracji pH wody jest z reguły niższe, co powoduje, że wzbogaca się ona w REE na kontakcie z utworami skalnymi.

Spośród wielu znanych z literatury przykładów wykorzystania REE do geochemicznego rozpoznania systemów hydrogeologicznych i hydrotermalnych można przytoczyć kilka następujących: piaszczysta warstwa wodonośna Carrizo, Texas (Tang, Johannesson 2006), węglanowe warstwy wodonośne w południowej Nevadzie i wsch. Californii (Johannesson i in. 2000), basen północno-niemiecki (Möller i in. 2008), systemy hydrogeotermalne w Turcji, Włoszech, Izraelu (Möller i in. 2003a, 2003b, 2004). Na uwagę szczególną zasługuje basen północno-niemiecki, gdzie geneza i chemizm wód podziemnych oraz budowa geologiczna kompleksów skalnych, w których one występują, są bardzo podobne do cech i warunków występowania wód słonych i termalnych Nizy Polskiego. Badania z zastosowaniem REE umożliwiły nowe spojrzenie na systematykę genetyczną wód podziemnych Nizy Niemieckiego (Möller i in. 2008; Tesmer i in. 2007). Na podstawie tych wyników wydzielono trzy grupy genetyczne wód, różniące się rozkładem REE (*REE pattern*). Grupa I – wody występujące w warunkach natlenionych, w których następuje wytrącanie wodorotlenków żelaza w trakcie wietrzenia minerałów Fe^{+2} . Są to wody kontaktujące się z osadami czwartorzędowymi, odznaczające się niższą zawartością MREE w stosunku do HREE i LREE. Grupa II – wody kontaktujące się z osadami węglanowymi średniej i późnej diagenety (czyli osadami mezozoiku). Dla tej grupy zawartość poszczególnych REE zmniejsza się w szeregu lantanowców od La do Eu, czyli $HREE > MREE = LREE$. Grupa III – wody występujące głęboko, poniżej 1000 m, które zapisały w składzie REE epizod warunków wysokotemperaturowych. Wykres rozkładu REE dla tej grupy wskazuje na zmniejszanie się stężeń REE (w szeregu La-Lu)

3. PERSPEKTYWY ZASTOSOWANIA REE W BADANIACH WÓD TERMALNYCH W POLSCE

Do dnia dzisiejszego w Polsce nie były prowadzone żadne systematyczne i kompleksowe badania występowania, koncentracji i rozkładu REE w wodach podziemnych, zarówno mineralnych, termalnych jak i zwykłych. Nie prowadzono dotychczas badań ukierunkowanych na wykorzystanie frakcjonowania REE jako wskaźnika wielu procesów hydrogeochemicznych, pozwalających określić pochodzenie wód i drogi ich przepływu, identyfikować skały zbiornikowe i strefy zasilania, czy wreszcie modelować wybrane procesy mineralogiczne podczas oddziaływania woda-skała.

Sytuacja jednak ulega zmianie.

W roku 2015 po raz pierwszy dokonano pilotażowego, wstępnego określenia zawartości REE w wodzie z otworu geotermalnego Poddebice GT-2 (Kaczor-Kurzawa 2015) i otrzymano wstępnie pozytywne rezultaty. Otwór ten ujmuje wodę zwykłą typu HCO_3 -Cl-Na-Ca, o mineralizacji około $0,5 \text{ g/dm}^3$, z piaskowców kredy dolnej, na głębokości 1962–2065 m i temperaturze na wypływie 72°C . W tabeli 1 zestawiono archiwalne wyniki badań chemicz-

nych i izotopowych wody z tego otworu, a w tabeli 2 i wyniki oznaczeń pierwiastków ziem rzadkich.

Tabela 2

Wyniki badań chemicznych i izotopowych wody z otworu Poddebice GT-2 (Tadych i in. 2010)

Table 2

Chemical and isotopic composition of thermal water from the Poddebice GT-2 well (after Tadych et al. 2010)

Przewodnictwo	0,4 mS/cm
pH	7,0
Chlorki	29,400 mg/dm ³
Wodorowęglany (HCO ₃ ⁻)	260,300 mg/dm ³
Siarczany (SO ₄ ²⁻)	15,220 mg/dm ³
Fluorki (F ⁻)	0,160 mg/dm ³
Azotany (NO ₃ ⁻)	0,005 mg/dm ³
Sód (Na ⁺)	70,000 mg/dm ³
Potas (K ⁺)	6,000 mg/dm ³
Wapń (Ca ²⁺)	33,070 mg/dm ³
Magnez (Mg ²⁺)	7,290 mg/dm ³
Żelazo (Fe ²⁺)	0,550 mg/dm ³
δ ² H	-77,1‰
δ ¹⁸ O	-10,67‰
Tryt	0,0 ± 0,3 TU
δ ¹³ C	-12,4‰
¹⁴ C	-2,0 ± 0,5 pmc

Tabela 3

Wyniki oznaczeń pierwiastków ziem rzadkich z otworu Poddebice GT-2

Table 3

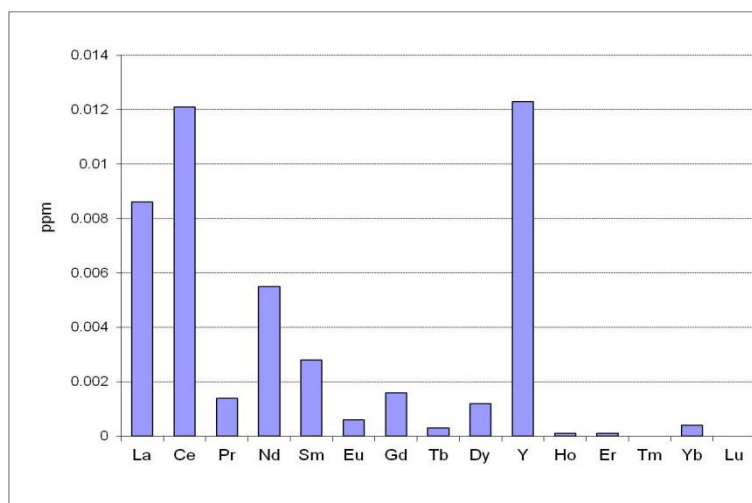
REE concentration in thermal waters from the Poddebice GT-2 well

Y	La	Ce	Pr	Nd	Eu	Sm	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
[μg/dm ³]														
0,0123	0,0086	0,0121	0,0014	0,0053	0,0006	0,0033	0,0025	0,0003	0,0012	0,0001	0,0001	0,0000	0,0004	0,0000

Zawartość tych pierwiastków została oznaczona w Centralnym Laboratorium Chemicznym PIG-PIB w Warszawie, za pomocą metody spektrometrii mas z plazmą indukcyjnie sprzężoną (ICP MS).

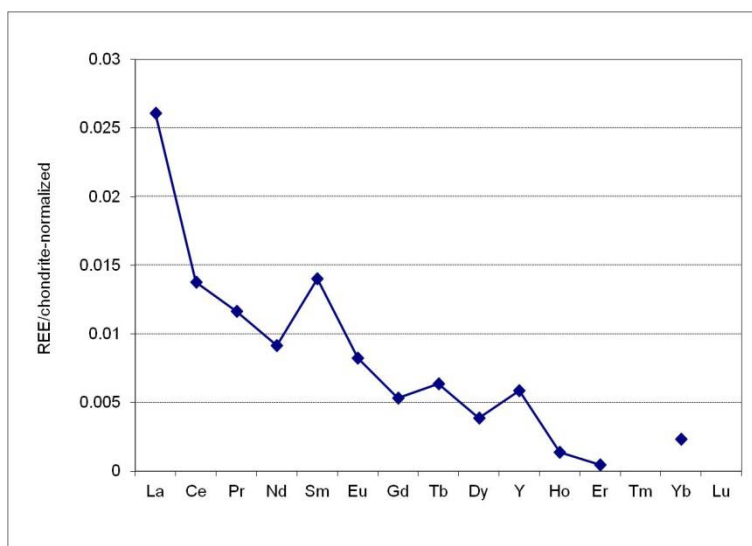
Na wykresie (rys. 4) ilustrującym zawartość poszczególnych pierwiastków ziem rzadkich widać, że w badanej próbce najwięcej jest itru (0,0123 μg/dm³), ceru (0,0121 μg/dm³) i lantanu (0,0086 μg/dm³) oraz neodymu (0,0053 μg/dm³). Pozostałe pierwiastki występują

w ilości mniejszej niż $0,002 \mu\text{g}/\text{dm}^3$, a tul i lutet nie zostały wykryte w badanej próbce. Po znormalizowaniu otrzymanych wartości REE do zawartości tych pierwiastków w chondrytach (rys. 5) widać, że lekkie pierwiastki REE (szereg od La do Eu) przeważają nad ciężkimi REE (od Gd do Lu) oraz słabo zaznacza się pozytywna anomalia itru.



Rys. 4. Wykres zawartości REE w próbce wody z otworu Poddębice GT-2. Badania wstępne

Fig. 4. Concentration of REE in the thermal water from Poddębice GT-2 well. Preliminary analysis



Rys. 5. Wykres zawartości REE (znormalizowanych do chondrytu) w próbce wody z otworu Poddębice GT-2. Badania wstępne

Fig. 5. Distribution of REE concentration (chondrite normalized) in thermal waters from the Poddębice GT-2 well. Preliminary research

Otrzymane rezultaty odniesiono do wyników badań wód zmineralizowanych basenu północno-niemieckiego, obszaru o podobnej budowie geologicznej permio-mezozoiku (Möller i in. 2008). Porównanie to prowadzi do wniosku, że zbadane wody z otworu Poddębice GT-2 wykazują cechy opisane (Möller i in. 2008) dla „termalnych wód słonych” (*thermo-saline deep water*) występujących na głębokości powyżej 1000 m. Przewaga lekkich REE nad ciężkimi ma tu świadczyć o epizodzie warunków wysokotemperaturowych. Wody opisane występujące ze skał mezozoiku północnych Niemiec na głębokości powyżej 1000 m, miały rozkład REE bardzo zbliżony tego oznaczonego w próbie wody z otworu Poddębice GT-2. Słabo zaznaczająca się pozytywna anomalia itru na wykresie znormalizowanych wartości REE (rys. 2) jest zwykle interpretowana jako argument przemawiający za tym, że stan równowagi hydrogeochemicznej między wodą a skałą zbiornikową nie został jeszcze osiągnięty (Möller i in. 2004). Wynika to z faktu, że itr szybciej jest uwalniany ze skał niż pozostałe lantanowce i słabiej adsorbowany na powłokach mineralnych składników skał (Möller 2002).

Oznaczenia zawartości REE w wodzie termalnej z Poddębic niewątpliwie wymagają powtórnych badań, z rygorystycznym zachowaniem wszelkich procedur związanych z poborem i transportem wód do analizy. Jednakże, badania pokazały duży potencjał naukowy jaki niesie ze sobą zastosowanie REE jako wskaźnika do bardziej szczegółowego poznania pochodzenia wód i warunków termalnych w całym systemie wodonośnym Nizżu Polskiego.

Z pewnością badania nad zawartością i rozkładem REE w wodach mineralnych i termalnych Polski będą kontynuowane. W roku 2016 konsorcjum naukowe ING PAN i PIG-PIB przystępuje do realizacji dużego projektu naukowego pt. „Badanie zawartości i rozkładu pierwiastków ziem rzadkich (REE) w wodach mineralnych i termalnych Polski” (THERMREE), finansowanego w ramach grantu naukowego ze środków Narodowego Centrum Nauki (NCN). Interdyscyplinarny zespół naukowy pod kierownictwem dr Adama Porowskiego (ING PAN), liczy około piętnastu osób (wykonawcy, współwykonawcy, doktoranci, doradcy naukowcy z tytułem profesora, personel techniczny), specjalistów w obszarze hydrogeologii, hydrogeochemii, chemii analitycznej, geochemii, statystyki, mineralogii i petrografii. Projekt badań ma dwa zasadnicze cele: (1) rozpoznanie rozkładu i systematycznych zmian zawartości REE w wodach mineralnych i termalnych Polski i (2) zastosowanie frakcjonowania REE w systemie woda-skała jako wskaźnika różnych procesów biogeochemicznych i mineralo-chemicznych zachodzących w warstwach wodonośnych, zbiornikach wód podziemnych i na drogach krążenia wód w środowisku skalnym.

Przedmiotem badań są wybrane wody mineralne i termalne Polski występujące w różnych (pod względem geologii, litologii, stratygrafii i tektoniki) regionalnych systemach hydrogeologicznych w obszarach: (i) Karpat fliszowych, (ii) niecki podhalańskiej, (iii) Sudetów, (iv) Nizżu polskiego, włączając obszar platformy paleozoicznej i platformy prekambryjskiej. Realizacja projektu jest przewidziana na 36 miesięcy. Wszystkie badania analityczne dotyczące REE w wodach i skałach zbiornikowych będą wykonywane w Centralnym Laboratorium Chemicznym PIG-PIB w Warszawie. Mamy nadzieję, że uda się nam zrealizować wszystkie postawione cele i wykorzystać na szeroką skalę pierwiastki ziem rzadkich (REE)

do wypracowania nowej szczegółowej wiedzy na temat występowania, genezy i ewolucji geochemicznej badanych wód mineralnych i termalnych w Polsce. Z uwagi na fakt, że nasz zespół będzie dysponował coraz większym doświadczeniem w zakresie analizy i interpretacji zawartości i rozkładu REE w wodach podziemnych, zapraszamy wszystkich zainteresowanych do współpracy.

Badania wykonano w ramach realizacji projektu naukowego Nr UMO-2015/17/B/ST10/03295 finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki (NCN).

This work was supported by the National Science Centre, Poland, under Grant No. UMO-2015/17/B/ST10/03295.

LITERATURA

- AIDE M.T., AIDE C., 2012 — Rare Earth Elements: Their importance and understanding soil genesis. International Scholarly Research Network ISRN Soil Sciences 12, 1–11.
- DeBAAR H.J.W., BACON M.P., BREWER P.G., BRULAND K.W., 1983 — Rare earth distributions with a positive Ce anomaly in the western Atlantic Ocean. *Nature* 301, 324–327.
- DeBAAR H.J.W., GERMAN C.R., ELDERFIELD H., Van GAANS P., 1988 — Rare earth elements distributions in anoxic waters of the Cariaco Trench. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52: 1203–1219.
- DIA A., GRUAU G., OLIVIE-LAUQUET G., RIOU C., MOLENAT J., CURMI P., 2000 — The distribution of rare earth elements in groundwaters: Assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 4131–4151.
- CASTOR S.B., HEDRICK J.B., 2006 — Rare Earth Elements. [W:] Kogel J.E., Trivedi N.C., Barker J.M., Krukowski S. (eds), *Industrial Minerals and Rocks – Commodities, Markets, and Uses*. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (SME), 769–792 s.
- ELDERFIELD H., GREAVES M.J., 1982 — The rare earth elements in seawater. *Nature* 296, 214–219.
- GOLDSTEIN S.J., JACOBSEN S.B., 1988 — REE in the Great Whale River estuary, northwest Quebec. *Earth and Planetary Science Letters* 88, 241–252.
- HANSON G.N., 1980 — Rare earth elements in petrogenetic studies of igneous systems. *Annual Review of Earth and Planetary Science* 8, 371–406.
- HASKIN L.A., HASKIN M.A., FREY F.A., WILDEMAN T.R., 1968 — Relative and absolute terrestrial abundances of the rare earths. [W:] Ahrens L.H. (ed) *Origin and distribution of the elements*, Pergamon, Vol. 1, 889–912.
- KACZOR-KURZAWA D., 2015 — Zasolenie wód podziemnych poziomów użytkowych centralnej polski w wyniku ascenzji wód słonych z mezozoiku – charakterystyka wybranych obszarów. PIG-PIB, Warszawa.
- JOHANNESSEN K.H., STETZENBACH K.J., HODGE V.F., 1997a — Rare earth elements as geochemical tracers of regional in groundwater mixing. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3605–3618.

- JOHANNESSON K.H., STETZENBACH K.J., HODGE V.F., KREAMER D.K., 1997b — Delineation of groundwater flow systems in the southern Great Basin using aqueous rare earth elements distributions. *Ground Water* 35, 807–819.
- JOHANNESSON K.H., FARNHAM I.M., GUO C., STETZENBACH K.J., 1999 — Rare earth fractionation and concentration variations along a groundwater flow path within a shallow, basin-fill aquifer, southern Nevada, USA. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 63, 2697–2708.
- JOHANNESSON K.H., XIAOPING Z., CAIXIA G., STETZENBACH K.J., VERNON F.H., 2000 — Origin of rare earth elements signatures in groundwaters of circumneutral pH from southern Nevada and eastern California, USA. *Chemical Geology* 164, 239–257.
- McLENNAN S.M., 1989 — Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. Review in *Mineralogy and Geochemistry* 21, 169–200.
- MICHARD A., ALBAREDE F., 1986 — The REE contents of some hydrothermal fluids. *Chemical Geology* 55, 51–60.
- MÖLLER P., 2002a — The distribution of rare earth elements and yttrium in water-rock interactions: field observations and experiments. In: Stober I, Bucher K (eds.), *Water-rock interaction*. Kluwer Academic Publish. Dordrecht, The Netherlands, 40, 97–123.
- MÖLLER P., 2002b — Rare earth elements and yttrium in geothermal fluids. [W:] Stober I.B. (ed), *Water Science and Technology Library* 40, 97–125.
- MÖLLER P., DULSKI P., MORTEANI G., 2003a — Partitioning of rare earth elements, yttrium, and some major elements among source rocks, liquids and vapor of Larderello-Travale Geothermal field, Tuscany (Central Italy). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 171–183.
- MÖLLER P., ROSENTHAL E., DULSKI P., GEYERC S., GUTTMAND Y., 2003b — Rare earths and yttrium hydrostratigraphy along the Lake Kinneret-Dead Sea-Arava transform fault, Israel and adjoining territories. *Applied Geochemistry* 18, 1613–1628.
- MÖLLER P., DULSKI P., SAVASCIN Y., 2004 — Rare earth elements yttrium and Pb isotope ratios in thermal spring and well waters of West Anatolia, Turkey: a hydrochemical study of their origin. *Chemical Geology* 206, 97–118.
- MÖLLER P., WEISE S.M., TESMER M., DULSKI P., PEKDEGER A., BAYER U., MAGRI F., 2008 — Salinization of groundwater in the North German Basin: results from conjoint investigation of major, trace element and multi-isotope distribution. *International Journal of Earth Sciences* 97, 1057–1073.
- NOACK C.W., DZOMBAK D.A., KARAMALIDIS A.K., 2014 — Rare earth element distributions and trends in natural waters with a focus on groundwater. *Environmental Science and Technology* 48: 4317–4326
- POROWSKI A., KACZOR-KURZAWA D., WYSOCKA I., DRZEWICZ P., KUTYŁA-OLESIUK A., 2016 — REE distribution in mineral waters of the Krynica Spa, Polish Outer Carpathians: implication for water-rock interaction and mixing processes. [W:] Ducci D. & Pettita M. *Rendiconti Online della Societe Geological Italian (Abstract Book)*. vol 39 (1): 97 [doi. 10.3301/ROL.2016.63].
- SCHNETZLER C.C., PHILPOTTS J.A., 1968. Partitioning coefficients of rare-earth elements and barium between igneous matrix material and rock-forming mineral phenocrysts, I. [W:] Ahrens LH (ed) *Origin and distribution of the elements*, Pergamon, Vol. 1, 929–938.

- SCHNETZLER C.C., PHILPOTTS J.A., 1970 — Partitioning coefficients of rare-earth elements between igneous matrix material and rock-forming mineral phenocrysts, II. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 34, 331–340.
- SMEDLEY P.L., 1991 — The geochemistry of rare earth elements in groundwater from the Carnmenellis area, southwest England. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 2767–2779.
- TADYCH J., RASAŁA M., TADYCH A., 2010 — Dokumentacja hydrogeologiczna ustalająca zasoby eksploatacyjne ujęcia wód termalnych „Poddebice GT-2” w miejsc. Poddebice. NAG, Warszawa.
- TANG J., JOHANNESSON K.H., 2006 — Controls on the geochemistry of rare earth elements along a groundwater flow path in the Carrizo Sand aquifer, Texas, USA. *Chemical Geology* 255, 156–171.
- ZHANG J., ZHAO B., 2016 — Separation hydrometallurgy of Rare Earth Elements. Springer International Publishing, Switzerland, 259 p.

THE RARE EARTH ELEMENTS (REE) IN GEOTHERMAL WATERS: OCCURRENCE, ORIGIN, SIGNIFICANCE AND PERSPECTIVES FOR RESEARCH IN POLAND

ABSTRACT

The Rare Earth Elements (REE) or rare earth metals, are commonly defined as a series of fifteen elements comprising the lanthanides group (Ln^{3+}) plus scandium (Sc) and yttrium (Y). REE can be significantly mobilized during weathering, alteration and diagenesis processes and transferred from rocks into an aquatic environment. Groundwaters usually demonstrate REE patterns that closely reflect the REE patterns of the rock through which they flow. Such similarities between groundwater and aquifer rock REE patterns suggest that REE may be useful tracers of groundwater – aquifer rock interactions. Ample evidence has been provided in the literature, that the analysis of REE concentration is a useful tool in tracing the origin of fluids, which is fundamental in understanding any fluid-rock system. The REE distribution in groundwater enables to study of the source of water, the state of equilibrium in water-rock system, changes in water composition by both precipitation and dissolution reactions in the aquifer including those along flow paths, groundwater and surface water mixing, biogeochemical redox processes, adsorption processes, etc. Despite the vast literature and numerous studies of REEs geochemistry reported for various regions in the world, Poland is a truly white spot, where the REE in the groundwater systems have never been deeply studied. However, since 2015, the first pilot analyses of REE in the mineral water of the Krynica Spa and the thermal waters of Poddebice have been performed. A new research project granted by the National Science Center (NCN) in 2016 for scientific consortium of ING PAN and PIG-PIB shed new light on the future development of the REE application in hydrogeochemical studies of mineral and thermal water in Poland.

KEYWORDS

Rare Earth Elements, thermal waters, REE pattern, groundwater origin, geochemical processes, water-rock interaction.