



WYSTĘPOWANIE I GEOCHEMIA PIERWIASTKÓW ZIEM RZADKICH (REE) W WODACH MINERALNYCH I TERMALNYCH KARPAT POLSKICH

Adam POROWSKI¹, Irena WYSOCKA², Dorota KACZOR-KURZAWA³, Przemysław DRZEWICZ²

¹Institut Nauk Geologicznych PAN, Warszawa; adamp@twarda.pan.pl

²Państwowy Instytut Geologiczny – PIB, Warszawa

³Państwowy Instytut Geologiczny – PIB, Oddział Świętokrzyski

Słowa kluczowe: wody termalne, REE-pattern, anomalie REE, pochodzenie wód, wskaźniki geochemiczne.

Wstęp

Pierwiastki ziem rzadkich (REE – *rare earth elements*) to tradycyjna nawa grupy lantanowców (Ln) w układzie okresowym pierwiastków, którą stanowi 15 metalicznych pierwiastków od lantanu (La) do lutetu (Lu). Pomimo, że w skorupie ziemskiej są one znacznie rozproszone i nie tworzą konwencjonalnych złóż mineralnych, to mają bardzo duże znaczenie zarówno gospodarcze, jak i naukowe. Unikalne znaczenie REE w badaniach naukowych wynika z podobieństwa ich właściwości fizycznych i chemicznych, które pozwalają wykorzystywać rozkład ich zawartości w skałach, minerałach, czy wodach podziemnych, jako wskaźnik wielu ważnych procesów geochemicznych, w tym i procesów związanych z oddziaływaniem woda-skała. W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań zawartości i występowania REE w wodach mineralnych oraz wodach termalnych, występujących na obszarze Polskich Karpat Zewnętrznych i Wewnętrznych. Dla zdecydowanej większości omawianych wód oznaczenia zawartości REE były wykonane po raz pierwszy.

Cel badań

Głównym celem badań było określenie koncentracji pierwiastków ziem rzadkich (REE – *rare earth elements*) w wodach mineralnych i termalnych na obszarze Polskich Karpat oraz identyfikacja głównych czynników wpływających na ich rozkład w świetle procesów oddziaływania wód i macierzystych skał wodonośnych. Badania były ukierunkowane również na określenie możliwości wykorzystania pierwiastków ziem rzadkich jako wskaźników pochodzenia wód i ich składników.

Materiały i metody

Badaniami objęto wody mineralne i termalne z 31 ujęć na terenie Karpat Polskich zlokalizowanych w takich miejscowościach jak: Polańczyk, Rymanów, Iwonicz, Wysowa, Rabka, Szczawnica, Ustron, Zakopane, Bańska, Szaflary i Chochołów. Analizy składu chemicznego wód odnośnie makro- i mikroelementów zostały wykonane w Laboratorium Chemicznym PIG-PIB w Warszawie. Zastosowano następujące metody: ICP-OES i ICP-MS dla oznaczenia kationów, oraz HPLC dla oznaczenia anionów. Oznaczenia zawartości REE w wodach były wykonywane w dwóch laboratoriach: Environmental Laboratories IAEA w Monako oraz w Laboratorium Chemicznym PIG-PIB. W celu określenia zawartości REE zastosowano innowacyjną metodę polegającą na połączeniu automatycznego systemu prekoncentracji seaFAST-pico z ICP-MS (ISO 2005, Wysocka i Vassileva 2017, Wysocka 2021, Wysocka i in. 2022). Próbki wody były filtrowane i następnie zakwaszane podczas poboru, tak więc oznaczenia zawartości odnoszą się tylko do REE rozpuszczonych w wodzie.

Rezultaty i wnioski

REE należą do pierwiastków litofilnych, wykazujących tendencję do gromadzenia się w skałach. Jednakże w wyniku procesów oddziaływania woda-skała (np. wietrzeniowych czy diagenetycznych) REE są dość łatwo uruchamiane i przenoszone ze środowiska skalnego do wody. Zawartości REE we wszystkich rodzajach wód, od wód morskich po wody podziemne i powierzchniowe, są kilka rzędów wielkości mniejsze niż w skałach. W wodach objętych badaniami na terenie Karpat Polskich całkowite stężenia pierwiastków ziem rzadkich (jako suma REE) wahają się w szerokich granicach od 0,5 ng/L (otwór Polańczyk IG-2) do 1305,3 ng/L (otwór Jan w Szczawnicy). Badania pokazały wyraźną negatywną korelację stężenia REE z wartością pH i temperatury. Największe zawartości REE występują w wodach o najniższym pH i w wodach chłodnych w obszarze Wysowej, Szczawnicy i Rymanowa; najniższe zawartości REE stwierdzono w wodach termalnych Podhala, w wodach z niektórych otworów w rejonie Iwonicza, Rabki i Ustronia. Do lepszego rozpoznania



oddziaływania pomiędzy wodami podziemnymi a potencjalnymi skałami zbiornikowymi (macierzystymi) wykorzystano analizy frakcjonowania REE pomiędzy wodą i skałą – analizy porównawcze znormalizowanych charakterystycznych rozkładów REE w badanych wodach i skałach (tzw. *REE pattern*), przez które wody te przepływają. Analiza REE-pattern dla badanych wód pokazała, że w zależności od zawartości LREE (La-Nd), MREE (Sm-Ho) i HREE (Er-Lu) mamy do czynienia z dwiema głównymi grupami wód: (i) wody, dla których REE pattern wykazuje zależność $LREE < MREE < HREE$ – dominująca grupa wód, z typowym rozkładem, wykazującym zubożenie w lekkie REE i wzbogacenie w ciężkie REE (Er-Lu); (ii) wody, dla których REE pattern wykazuje zależność $LREE < MREE \geq HREE$ – wody termalne na Podhalu (Zakopane IG-1, Zakopane IG-2, Chochołów PIG-1, Bańska PGP-1) oraz wody w rejonie Iwonicza (otwory Iwonicz II i Emma). REE-pattern dla wybranych skał fliszowych (piaskowce, łupki, mułowce) charakteryzuje się rozkładem charakterystycznym $LREE \leq MREE > HREE$; niektóre skały wykazują obecność pierwotnych dodatnich anomalii Ce i/lub Eu. Przeprowadzona analiza porównawcza pokazała, że REE-pattern części badanych wód wykazuje wyraźne podobieństwo do rozkładu REE w skałach fliszowych. W wodach w rejonie Iwonicza, Rymanowa i Polańczyka występuje propagacja pierwotnych anomalii dodatnich Eu lub Ce charakterystycznych dla części skał zbiornikowych. Poza prostymi procesami ługowania faz mineralnych w skałach, zawartości REE w badanych wodach są kontrolowane przez dwa główne czynniki: (i) pH wody – ma zasadniczy wpływ na kompleksowanie lantanowców, specjacje jonów i w konsekwencji na ich rozpuszczanie w wodzie; (ii) procesy koagulacji, flokulacji i adsorpcji REE na cząstkach koloidalnych, głównie organicznych oraz bogatych w Fe czy Mn.

Niniejsza praca jest wynikiem realizacji projektu badawczego nr UMO-2015/17/B/ST10/03295, finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (NCN).

Literatura

- Domżański J., Górecki W., Mazurek A., Myśko A., Strzetelski W., Szamałek K., 2004. The prospects for petroleum exploration in the eastern sector of Southern Baltic as revealed by sea bottom geochemical survey correlated with seismic data. *Geological Review*, vol. 52, s. 792-799.
- ISO, 2005. ISO/IEC 17025, International Organization for Standardization, General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories, Geneva, Switzerland, 2005.
- Ulmishek G., 1991. Geologic evolution and petroleum resources of the Baltic Basin. [W:] Leighton M.W., Kolata D.R., Oltz D.F., Eidel J.J. (red.). Interior cratonic basins. AAPG Memoir, vol 51, s. 603-632.
- Tissot B.P., Welte D.H., 1984. Petroleum Formation and Occurrence. Second ed. Springer-Verlag, Berlin.
- Weil W., 1990. The reservoir properties of the Middle Cambrian sandstone deposit in the Łeba-Żarnowiec area in the light of the statistic analysis. *Geological Quaternary*, vol 34, s. 37-50.
- Wysocka I., Vassileva E., 2017. Method validation for high resolution sector field inductively coupled plasma mass spectrometry determination of the emerging contaminants in the open ocean: rare earth elements as a case study. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 128, 1–10.
- Wysocka I., 2021. Determination of rare earth elements concentrations in natural waters – a review of ICP-MS measurement approaches. *Talanta* 221, 121636.
- Wysocka I., Kaczor-Kurzawa D., Porowski A., 2022. Development and validation of seaFAST-ICP-QMS method for determination of rare earth elements total concentrations in natural mineral waters. *Food Chemistry* 388, 133008