

DE GRUYTER  
OPEN

GOSPODARKA SUROWCAMI MINERALNYMI – MINERAL RESOURCES MANAGEMENT

2016

Volume 32

Issue 3

Pages 39–66

DOI 10.1515/gospo-2016-0028



MAGDALENA KOKOWSKA-PAWŁOWSKA\*

## Pierwiastki ziem rzadkich (REE) w iłowcach z wybranych pokładów węgla kamiennego serii mułowcowej i piaskowcowej Górnośląskiego Zagłębia Węglowego

### Wprowadzenie

Pierwiastki ziem rzadkich (REE) stanowią grupę 17 pierwiastków, w skład której wchodzi lantanowce oraz skand i itr. Występują wspólnie w minerałach w formie pierwiastkowej i tlenkowej (Małecka 2012; Polański 1988).

Ze względu na swoje właściwości, pierwiastki ziem rzadkich odgrywają olbrzymią rolę w zaawansowanych technologiach produkcji, w przemyśle lotniczym, kosmicznym, zbrojeniowym, chemicznym, rafinacyjnym, elektronicznym, stalowym, przez co stały się surowcem strategicznym (Alonso i in. 2012; Castor i Hedrick 2006; Kato i in. 2011). Wzrost zapotrzebowania na REE, a także ograniczenie podaży przez Chiny – ich głównego producenta – powoduje, że priorytetem stało się poszukiwanie nowych źródeł pozyskiwania tego typu surowców (He i in. 2010).

Nagromadzenia pierwiastków ziem rzadkich o znaczeniu praktycznym związane są głównie z karbonatytami – skałami magmowymi typu alkalicznego lub alkaliczno-ultrazasadowego (Ryka i Maliszewska 1991). Z kolei w skałach klastycznych, z uwagi na przeważnie słabą rozpuszczalność w wodzie, zawartość REE zależy przede wszystkim od pochodzenia i składu mineralnego materiału okruchowego (McLennan i in. 1983; McLennan 1989). Spośród pozostałych skał osadowych, największe zawartości REE stwierdzono

\* Dr inż., Politechnika Śląska, Wydział Górnictwa i Geologii, Instytut Geologii Stosowanej, Gliwice;  
e-mail: magdalena.kokowska-pawlowska@polsl.pl

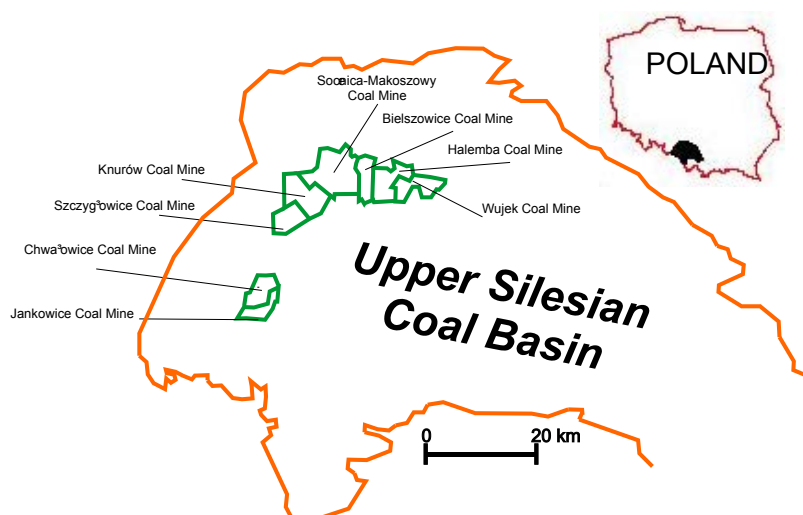
w skałach ilastych, a najmniejsze w skałach węglanowych (Kabata-Pendias i Mukherjee 2007). Cullers (1995) przeprowadził badania koncentracji REE w skał osadowych (piaskowce, mułowce i łupki) od ordowiku do trzeciorzędu, stwierdzając zazwyczaj najwyższe ich zawartości w łupkach i mułowcach.

Na świecie prowadzone są intensywne badania nad zawartością metali ziem rzadkich nie tylko w rudach, ale także w węglu kamiennym i odpadach energetycznych powstałych w wyniku spalania węgla, przede wszystkim w popiołach lotnych (Brik i White 1991; Całus-Moszek i Białecka 2013; Dai i in. 2012a, 2012b; Ekskenazy 1999; Ketris i Yudovich 2009; Moore i Esmaili 2012; Ward i in. 1999; Xu i in. 2004; Yang i in. 2012; Zheng i in. 2007).

Prowadzone przez innych Autorów badania dowodzą, że na podwyższone koncentracje REE coraz większy wpływ ma zjawisko antropopresji. Wzbogacenie niektórych wód powierzchniowych związane jest głównie ze zrzutem ścieków przemysłowych i oddziaływaniem odpadów górniczych (Elbaz-Poulichet i Dupuy 1999; Gammons i in. 2005; He i in. 2010; Merten i in. 2004; Worralla i Pearson 2001). Pierwiastki te negatywnie oddziałują na środowisko zarówno w postaci związków chemicznych (fluorowęglanów, fosforanów, krzemianów), jak też w formie elementarnej (pierwiastkowej) (Hu i in. 2002; Małecka 2012; Volokh i in. 1990; Zhang i Shan 2001).

W ostatnim czasie, coraz większe zainteresowanie jako potencjalne źródło pozyskania pierwiastków ziem rzadkich wzbudza także ich obecność w skałach płonnych, współwystępujących z węglem kamiennym w pokładach.

W opracowaniu przedstawiono wyniki badania nad zmiennością zawartości REE w łożyskach z wybranych pokładów węgla kamiennego, z warstw załęskich i rudzkich,



Rys. 1. Schematyczna mapa przedstawiająca badany obszar

Fig. 1. Generalized map, showing location of the study area

serii mułowcowej i piaskowcowej zachodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW). Ilowce były najliczniej reprezentowaną grupą wśród skał płonnych. Występowały zarówno jako skały stropowe i spągowe, a także tworzyły w pokładach większość przewarstwień mineralnych. Analizom poddano 75 próbek skał współwystępujących z pokładami węgla 405 i 408 pobranymi w kopalniach na terenie GZW (rys. 1). Wytypowane pokłady charakteryzowały się dużym rozprzestrzenieniem i zmiennością warunków facjalnych środowisk, w których się tworzyły (Stopa 1967; Bukowy i Jachowicz 1985; Kotas 1995; Geological documentations... 1998).

Celem badań było wykazanie zależności pomiędzy zawartością REE a składem fazowym, a w szczególności rodzajem minerałów ilastych.

## 1. Metodyka badań

Zawartość wybranych REE oznaczona została za pomocą *Instrumental Neutron Activation Analysis* (INAA) przez firmę Geoanaliza. Z uwagi na ograniczone możliwości oznaczono: skand (Sc), lantan (La), cer (Ce), neodym (Nd), samar (Sm), europ (Eu), terb (Tb), yterb (Yb) oraz lutet (Lu). Zawartość itru (Y) badano metodą *Fusion-Inductively-Coupled Plasma* (FUS-ICP).

Założono, że na koncentrację wielu pierwiastków REE w skałach towarzyszących pokładom węgla wpływ ma głównie rodzaj i zawartość minerałów ilastych.

Przyjęcie takiego założenia jest uzasadnione z uwagi na zdolność wymiany jonowej i właściwości sorpcyjne minerałów ilastych. Największe zdolności sorpcyjne mają minerały o budowie pakietowej trójwarstwowej, tj. montmorillonit i illit, natomiast minerały dwupakietowe, tj. np. kaolinit, wykazują słabszą absorpcję (Stoch 1974).

Przeprowadzono charakterystykę makroskopową oraz ustalenie składu mineralnego skał. Mikroskopowe obserwacje jakościowe składu mineralnego przeprowadzono w świetle przechodzącym w mikroskopie polaryzacyjnym typu Axioskop, firmy Carl Zeiss na szlifach cienkich.

Skład mineralny skał ustalano także metodą dyfrakcji rentgenowskiej i derywatograficznej. Dyfrakcję rentgenowską przeprowadzono przy użyciu dyfraktometru HZG4 z generatorem IRIS (lampa miedziowa, filtr niklowy). Do badań derywatograficznych stosowano derywatograf firmy F. Paulik–J. Paulik–L. Erdey produkcji węgierskiej.

Poznanie zależności pomiędzy zawartością pierwiastków ziem rzadkich w skałach płonnych przewarstwiających pokłady węgla kamiennego a ich składem mineralnym jest bardzo istotne. W przyszłości może mieć wpływ na podjęcie decyzji dotyczącej ich selektywnej eksploatacji i składowania w celu praktycznego wykorzystania.

Analizowano także zróżnicowanie regionalne zawartości REE na obszarze badań.

Badania składu chemicznego ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , straty prażenia) wykonane zostały przez firmę Geoanaliza z wykorzystaniem metody INAA.

Wyniki badań składu chemicznego wykorzystano do analizy korelacji pomiędzy zawartością pierwiastków ziem rzadkich a składem chemicznym badanych skał. Zastosowano metodę statystyki matematycznej z wykorzystaniem programu komputerowego „STATISTICA”.

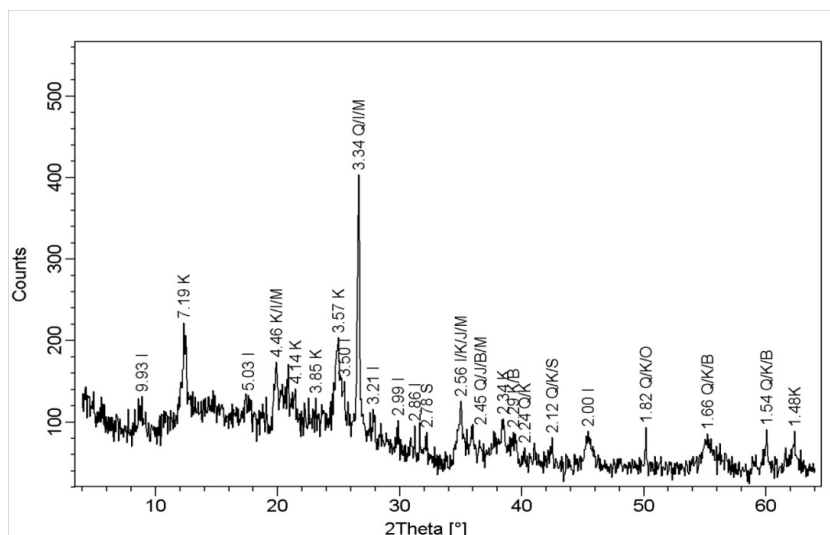
## 2. Wyniki badań

### 2.1. Charakterystyka petrograficzna i mineralna skał ilastych

Na podstawie przeprowadzonych badań makro- i mikroskopowych stwierdzono, że iłowce (w tym zapiaszczone) charakteryzują się strukturą pelitową lub pelitowo-aleurytową z uwagi na obecność domieszek aleurytowego kwarcu i blaszek łyszczyków, co widoczne było w obrazie mikroskopowym. W niektórych próbkach mikroskopowo można było wyróżnić listewki jasnego illitu.

Íłowce wykazują teksturę zbitą, w różnym stopniu złupkowaoną. Obecna w iłowcach substancja organiczna nadaje im barwę od jasno- do ciemnoszarej (iłowce pochodzące z serii mułowcowej są zazwyczaj ciemniejsze).

Obserwowany mikroskopowo, w wyróżnionych wyżej odmianach iłowców, skład mineralny potwierdziły wyniki dyfrakcji rentgenowskiej. Przykładowy dyfraktogram przedstawiony został na rysunku 2. Íłowce i iłowce zapiaszczone charakteryzowały się dyfraktogramami, na których bardzo wyraźnie zaznaczyły się refleksy kaolinitu i illitu.



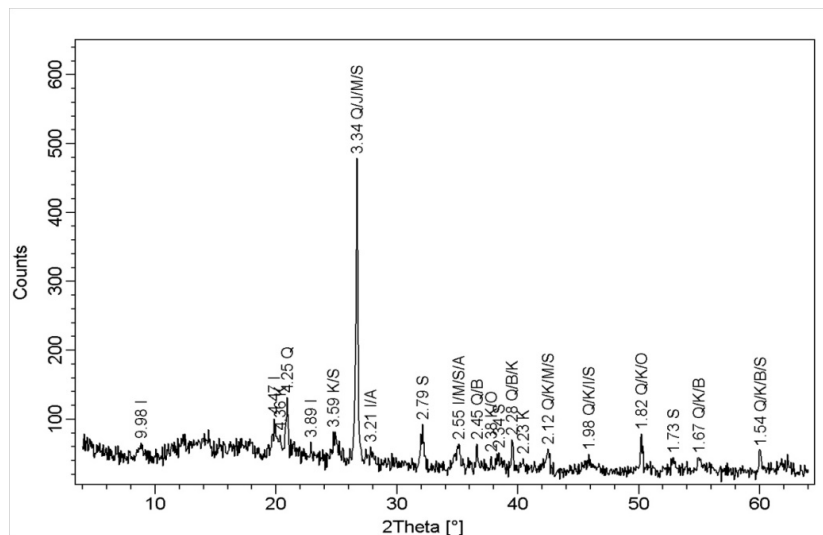
Rys. 2. Przykładowy dyfraktogram iłowca występującego w przeróście pokładu 405

Fig. 2. An example diffractogram of the claystone from bands of the 405 coal seam

Czasami na dyfraktogramach pojawiały się refleksy pochodzące od syderytu i dolomitu oraz słabe refleksy skaleni, które koincydowały z refleksami wcześniej wymienionych minerałów. Stwierdzono również obecność łyszczyków. W iłowcach zapiaszczonych wyraźnie ujawniały się refleksy kwarcu.

Iłowce syderytowe charakteryzują się strukturą pelitową lub miejscami pelitowo-aleu-rytową. Wyróżniają się beżowym lub brunatnym odcieniem barwy. Są twarde i zwięzłe wskutek obecności domieszek drobnych ziaren krystalicznego syderytu, obserwowanego w preparatach mikroskopowych.

W iłowcach syderytowych obserwowano dominującą zawartość syderytu, chociaż jego obecność na dyfraktogramach widoczna była w postaci przeważnie mniej intensyw-nych refleksów (rys. 3). Stwierdzono także główne refleksy pochodzące od kaolinitu, illitu oraz łyszczyków (muskowit, biotyt, serycyt). Możliwa jest obecność skaleni, o czym świadczyły nieliczne ich refleksy na niektórych dyfraktogramach.

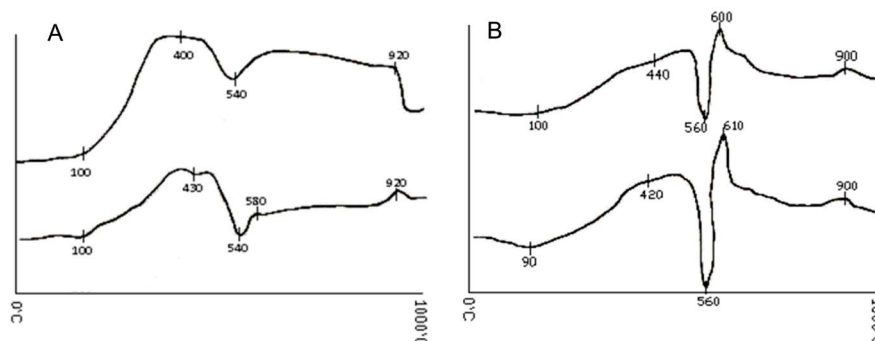


Rys. 3. Przykładowy dyfraktogram iłowca syderytowego występującego w stropie pokładu 405

Fig. 3. An example diffractogram of the sideritic claystone from roof of the 405 coal seam

Badania termiczno-różnicowe przeprowadzono głównie w celu potwierdzenia identyfikacji minerałów ilastych. Na otrzymanych krzywych termiczno-różnicowych iłowców zaznaczyła się obecność głównie kaolinitu i nieco słabiej illitu o zaburzonej strukturze o czym świadczy głównie krzywa endotermy dehidroksylacji (rys. 4A).

Krzywe termiczno-różnicowe iłowców syderytowych ujawniają silny efekt endoter- miczny (od 510°C do 540°C) z maksimum około 560°C. Towarzyszy mu także efekt egzo- termiczny z maksimum w około 600°C potwierdzający obecność syderytu (rys. 4B).



Rys. 4. Przykładowa krzywa termiczno- różnicowa iłowców (A) i iłowców syderytowych (B)

Fig. 4. An example derivatogram of claystones (A) and sideritic claystones (B)

## 2.2. Skład chemiczny i zawartość pierwiastków śladowych w skałach ilastych

### 2.2.1. Skład chemiczny

We wszystkich wyróżnionych grupach iłowców (iłowce, iłowce zapiaszczone i iłowce syderytowe) obserwowano zróżnicowane zawartości  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Stosunek zawartość  $\text{SiO}_2$  względem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zawiera się w przedziale od 2,80 do 4,77 (tab. 1). Stwierdzona znaczna zmienność tego parametru świadczy o zróżnicowanej zawartości tych składników w obrębie badanych skał.

Kolejnym składnikiem wykazującym znaczne, a zarazem zmienne zawartości jest  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Najwyższy udział żelaza stwierdzono w iłowcach syderytowych (4,08–9,55% mas.). Z kolei typowe iłowce i iłowce zapiaszczone wykazują podobną średnią zawartość  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , kształtującą się na poziomie od 1,36 do 3,97% mas (tab. 1). Podwyższone zawartości  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wynikają ze zmiennych ilości węglanów żelaza i produktów utleniania (Chodyniecka 1973).

Bardzo niskie udziały wykazał  $\text{MnO}$ , maksymalnie do 0,14% mas. Zawartość  $\text{MnO}$  może być związana z obecnością węglanów (syderytu).

Badane próbki charakteryzują się także dość wysoką zawartością  $\text{K}_2\text{O}$ , wahającą się w iłowcach w granicach od 2,10 do 4,38% mas., w których również średnia zawartość  $\text{K}_2\text{O}$  była najwyższa. Iłowce zapiaszczone jak i iłowce syderytowe wykazały niższą średnią zawartość  $\text{K}_2\text{O}$ , jak i również słabsze jej zróżnicowanie. Dość znaczna zawartość  $\text{K}_2\text{O}$  wskazuje, że wśród minerałów ilastych znaczne są zawartości illitu. Udział  $\text{K}_2\text{O}$  można też wiązać z obecnością łuszczyków i chlorytu.

W dość podobny sposób różnicuje się w próbkach zawartość  $\text{Na}_2\text{O}$ , chociaż udział tego składnika jest wyraźnie niższy, maksimum 0,79% mas. Podwyższoną zawartością  $\text{K}_2\text{O}$  charakteryzowały się najczęściej próbki, w których także najwyższy był udział  $\text{Na}_2\text{O}$ . W nie-

Tabela 1. Skład chemiczny ilowców z pokładów 405 i 408

Table 1. The chemical composition of the claystones from 405 and 408 coal seams

Iłowce (46 próbek)					
Składnik [% mas.]	Średnia	Mediana	Minimum	Maximum	Odchyl. std.
SiO <sub>2</sub>	52,50	53,55	38,99	58,07	4,41
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23,90	23,91	17,73	26,55	1,69
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,64	2,65	1,36	3,97	0,64
MnO	0,02	0,02	0,00	0,08	0,02
MgO	1,10	1,10	0,55	1,55	0,21
CaO	0,09	0,09	0,04	0,29	0,04
Na <sub>2</sub> O	0,45	0,43	0,29	0,79	0,09
K <sub>2</sub> O	3,29	3,31	2,10	4,38	0,42
TiO <sub>2</sub>	1,01	1,03	0,79	1,14	0,08
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,08	0,08	0,04	0,26	0,04
S	0,15	0,07	0,01	1,42	0,26
LOI	13,32	12,21	7,98	27,91	3,99
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> r molx 10000			2,80	4,42	
Iłowce zapiaszczone (17 próbek)					
Składnik [% mas]	Średnia	Mediana	Minimum	Maximum	Odchyl. std.
SiO <sub>2</sub>	57,08	56,91	56,04	59,02	0,82
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22,95	23,19	20,17	24,93	1,14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,59	2,61	1,56	3,62	0,69
MnO	0,02	0,02	0,01	0,05	0,01
MgO	1,07	1,16	0,76	1,44	0,20
CaO	0,09	0,07	0,04	0,32	0,06
Na <sub>2</sub> O	0,41	0,42	0,31	0,63	0,08
K <sub>2</sub> O	3,13	2,99	2,16	3,79	0,44
TiO <sub>2</sub>	1,05	1,06	0,94	1,15	0,05
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,08	0,07	0,05	0,23	0,04
S	0,09	0,06	0,02	0,27	0,09
LOI	10,31	10,11	8,98	14,95	1,36
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> r molx 10000			3,83	4,77	
Iłowce syderytowe (12 próbek)					
Składnik [% mas]	Średnia	Mediana	Minimum	Maximum	Odchyl. std.
SiO <sub>2</sub>	51,75	53,58	40,63	57,04	5,72
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21,21	21,50	19,20	23,46	1,30
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,83	5,81	4,08	9,55	1,50
MnO	0,06	0,06	0,03	0,14	0,03
MgO	1,70	1,33	0,82	4,63	0,98
CaO	0,81	0,16	0,05	7,06	1,98
Na <sub>2</sub> O	0,43	0,41	0,28	0,70	0,11
K <sub>2</sub> O	2,91	2,87	2,26	3,61	0,45
TiO <sub>2</sub>	0,93	0,94	0,79	1,07	0,09
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,09	0,09	0,05	0,19	0,04
S	0,80	0,12	0,02	2,70	1,09
LOI	13,03	11,57	9,04	21,27	4,01
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> r molx 10000			3,03	4,51	

których próbkach obserwowano obecność skaleni. Średnie zawartości  $\text{Na}_2\text{O}$  w badanych próbkach oscylowały około 0,4%. Iłowce wykazywały słabe zróżnicowanie tego składnika pomiędzy poszczególnymi próbkami (mały zakres zawartości oraz odchylenie standardowe). Wyższa w niektórych próbkach obecność  $\text{Na}_2\text{O}$  prawdopodobnie jest związana z obecnością w nich albitu.

Zawartość  $\text{MgO}$  wykazała zróżnicowanie we wszystkich odmianach iłowców, przy czym najwyższy ich udział przypadają na iłowce syderytowe do 4,63% mas. (tab. 1).

Jeszcze większe zróżnicowanie stwierdzono w przypadku  $\text{CaO}$ . Zauważono, że podwyższone zawartości  $\text{CaO}$  występują w próbkach, gdzie stwierdzono podwyższoną zawartość  $\text{MgO}$ , co można wiązać z obecnością dolomitu zarejestrowaną na kilku dyfraktogramach. Średnia zawartość  $\text{CaO}$  w przypadku iłowców zapiaszczonych oraz iłowców wynosiła około 0,1% mas., natomiast w iłowcach syderytowych była najwyższa 0,8% mas. W przypadku iłowców syderytowych stwierdzono także wyraźnie wyższe zróżnicowanie zawartości pomiędzy poszczególnymi próbkami (zakres i odchylenie standardowe) (tab. 1). Pojedyncze próbki odbiegały od całej populacji, dlatego zawartość  $\text{CaO}$  lepiej obrazuje mediana. W iłowcach zapiaszczonych oraz iłowcach wynosiła ona 0,07–0,09% mas, w iłowcach syderytowych 0,16% mas.

Zawartości średnie  $\text{TiO}_2$  oznaczone w iłowcach wynosiły około 1% mas. Jednakże niższe wartości wykazały próbki iłowców syderytowych. Może to wskazywać, że obecność  $\text{TiO}_2$  raczej związana jest z kwarcem niż z syderytem.

Niską choć bardzo zróżnicowaną zawartość wykazał  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Iłowce charakteryzowały się niską zawartością  $\text{P}_2\text{O}_5$ , najczęściej poniżej 0,1% mas., sporadycznie dochodzącą do 0,26% mas. Iłowce nie wykazały obecności apatyty, co stwierdzono na podstawie wyników analiz dyfrakcji rentgenowskiej. Możliwe więc, że  $\text{P}_2\text{O}_5$  występuje jako amorficzny kollofan lub inne amorficzne formy z żelazem, glinem i wapniem. Podobne zawartości  $\text{P}_2\text{O}_5$  obserwowali w skałach pochodzących z przerostów Gabzdyl i Ryszka (1955).

W skład strat prażenia badanych próbek skał wchodzi: lotne produkty spalania domieszek substancji organicznej (węglu) oraz lotne składniki chemiczne uwolnione z minerałów, w wyniku oddziaływania wysokiej temperatury (grupy hydroksylowe z minerałów ilastych,  $\text{CO}_2$  z węglanów itp.). Z tego powodu najwyższe wartości LOI oznaczono w syderytach ilastych (tab. 1).

### 2.2.2. Zróżnicowanie zawartości pierwiastków ziem rzadkich w iłowcach

Przeanalizowano wpływ zróżnicowania petrograficznego w wyróżnionych odmianach iłowców węglem ze względu na zawartość pierwiastków ziem rzadkich.

Wyniki oznaczeń przedstawiono w formie graficznej na diagramach, na których pokazano średnią zawartość, zakres zmienności udziału REE i odpowiadającą im zmienność odchyleń standardowych (rys. 5–13). Analizowano również koncentrację REE w poszczególnych seriach litostratygraficznych (mułowcowej i piaskowcowej).



Najwyższą średnią zawartość sumy badanych 10 REE odnotowano w iłowcach (222 ppm). Niższą sumę średnich zawartości badanych REE stwierdzono w iłowcach zapiaszczonych (216) i najniższą w iłowcach sydereytowych (207 ppm).

Na temat udziału REE w skałach osadowych współwystępujących z pokładami węgla w literaturze spotyka się jedynie pojedyncze informacje o niektórych tylko pierwiastkach w tego typu skałach (Hanak i Kokowska-Pawłowska 2003, 2006a; Hanak i in. 2011; Zheng i in. 2007). Wynika z nich, że uzyskane wyniki oznaczeń pierwiastków są dość podobne do zamieszczonych w artykułach.

Częściej natomiast prowadzone były badania zawartości REE w węglach kamiennych, m.in. polskich kopalń GZW (Całus-Moszko 2012; Całus-Moszko i Białecka 2013; Hanak i Kokowska-Pawłowska 2006b). Z danych tych wynika, że średnia suma zawartości REE w polskich węglach eksploatowanych z różnych kopalń jest zdecydowanie niższa niż w skałach i kształtuje się w zakresie od około 6,0 ppm do około 68 ppm (Całus-Moszko 2012).

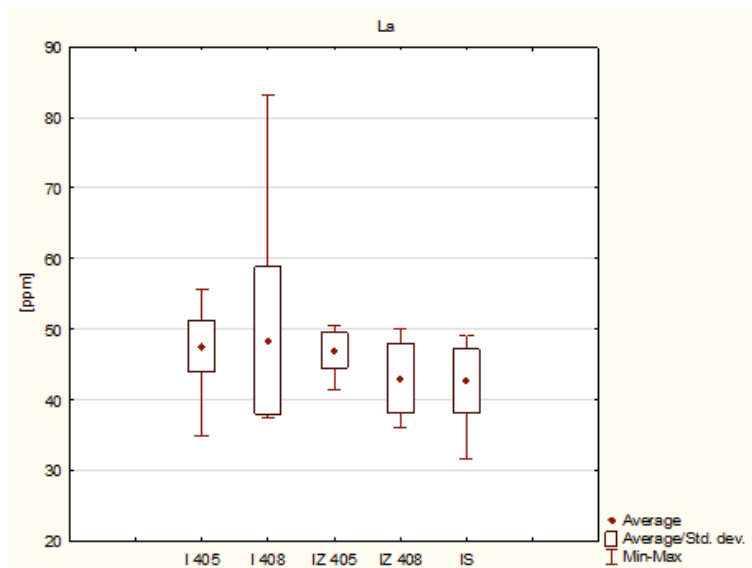
Niską średnią sumę zawartości pierwiastków ziem rzadkich dla węgla na świecie podają Ketris i Yudovich (2009) i wynosi ona około 60 ppm. Średnia suma zawartości REE w węglach z Rosji według Vinokurov i in. (2002) wynosi około 30 ppm. Wysokie są natomiast średnie sumy zawartości REE dla węgla pochodzących z Chin. Mieszczą się w przedziale od około 100 do około 120 ppm (Xu i in. 2004; Dai i in. 2012a, 2012b). Najwyższe średnie zawartości REE stwierdzono w węglach pochodzących z Indii. Kształtują się na poziomie od około 100 do około 200 ppm (Masto i in. 2011). Po spaleniu węgla REE ulegają wzbogaceniu w popiołach (Querol i in. 1994; Querol i in. 1995; Vassilievi Vassilieva 1997; Vassilievi in. 2001).

Zróznicowane wartości sumy REE w badanych skałach wiążą się ze zmiennym udziałem wchodzących w jej skład pierwiastków. Zdecydowanie najwyższe średnie zawartości przypadają na takie pierwiastki jak: Ce (ok. 80 ppm), La (ok. 40 ppm), Nd (ok. 30 ppm) oraz Y i Sc (od 19,2 do 28,9 ppm). Najniższe w kolejności udziały wykazały: Sm, Yb, Eu, Lu i Tb.

Średnie zawartości Ce i La wykazały bardzo podobną zmienność w badanych odmianach iłowców. Jest to związane ze ścisłym powiązaniem geochemicznym tych pierwiastków. Zakres zawartości tych pierwiastków we wszystkich typach iłowców wahał się od 31,7–83,2 ppm dla La oraz 47,0–138 ppm dla Ce (rys. 5 i 6). Oznaczone zawartości La i Ce odpowiadają danym literaturowym dotyczącym skał ilastych, chociaż oznaczone maksymalne zawartości tych pierwiastków w badanych skałach były wyższe (Kabata-Pendias i Mukherjee 2007). Rozpatrując koncentrację La i Ce w seriach litostratygraficznych można stwierdzić, że średni udział La w obu seriach jest dość podobny, około 46 ppm, natomiast średni udział Ce jest wyższy w serii piaskowcowej (85,5 ppm) niż mułowcowej (79 ppm).

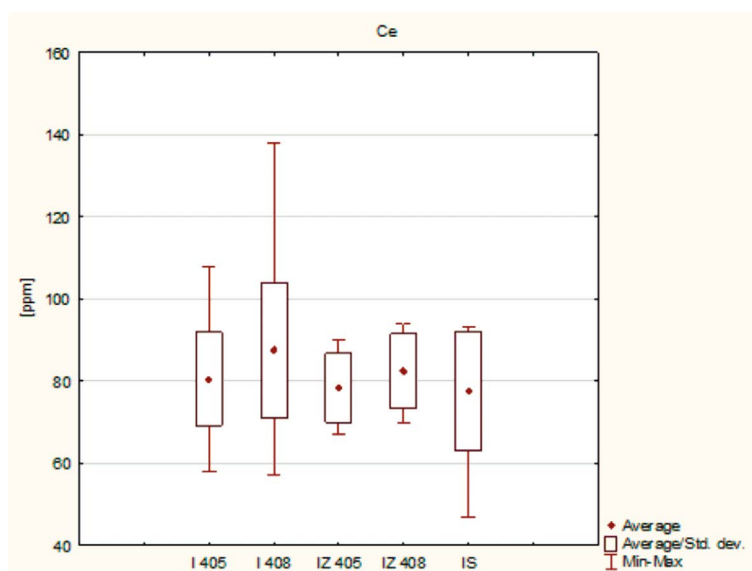
Zawartości La i Ce w badanych skałach są zdecydowanie wyższe niż w węglach pochodzących zarówno z krajowych jak i światowych złóż (Całus-Moszko 2012; Ketris i Yudovich 2009).

Zawartości Nd w iłowcach wszystkich typów zawierają się w przedziale 13–55 ppm, przy niższej zawartości tego pierwiastka w iłowcach sydereytowych (rys. 7). Średnie zawartości tego pierwiastka mieszczą się w zakresach podanych dla skał ilastych (Całus-Moszko 2012;



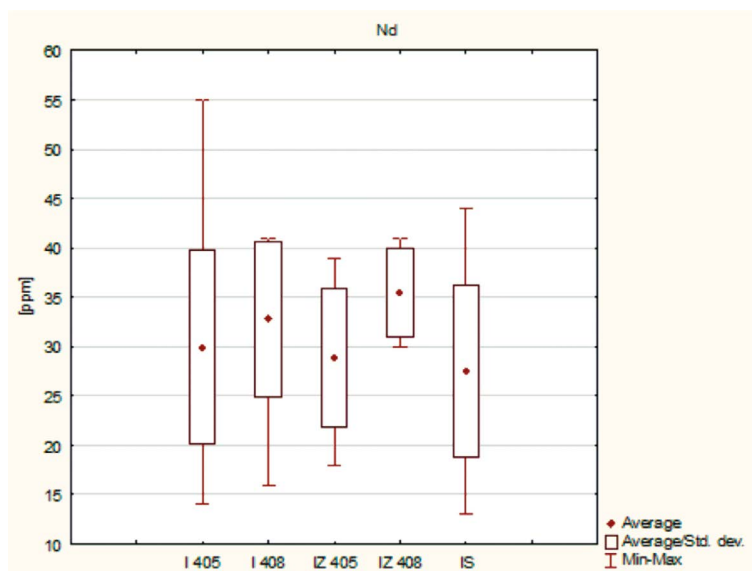
Rys. 5. Zawartość La w: I – ilowcach, IZ – ilowcach zapiaszczonych, IS – ilowcach syderytowych

Fig. 5. La content in: I – claystones, IZ – sandy claystones, IS – sideritic calystones



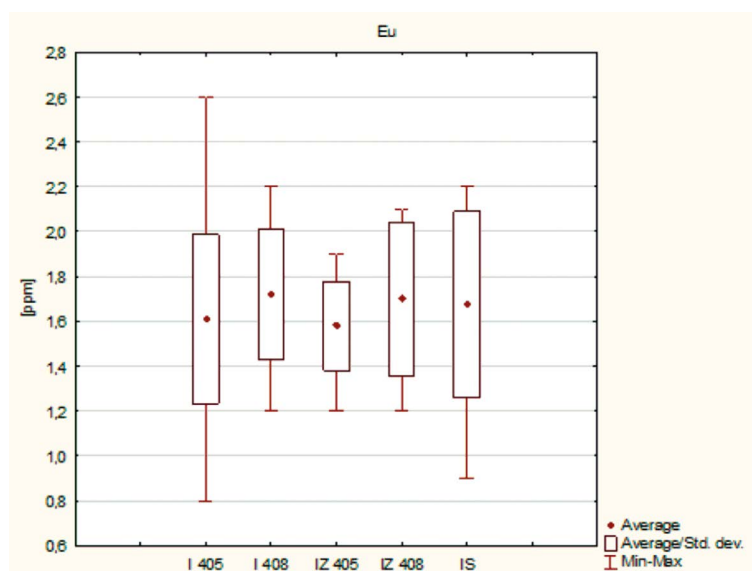
Rys. 6. Zawartość Ce w: I – ilowcach, IZ – ilowcach zapiaszczonych, IS – ilowcach syderytowych

Fig. 6. Ce content in: I – claystones, IZ – sandy claystones, IS – sideritic calystones



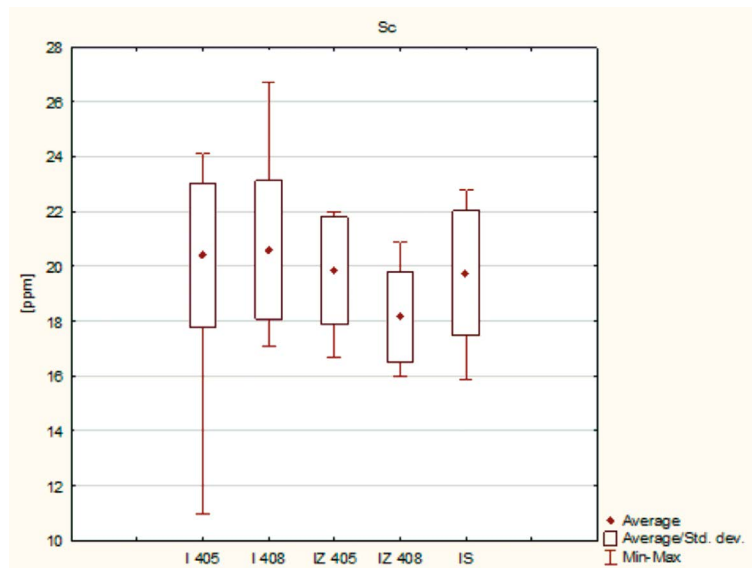
Rys. 7. Zawartość Nd w: I – ilowcach, IZ – ilowcach zapiaszczonych, IS – ilowcach syderytowych

Fig. 7. Nd content in: I – claystones, IZ – sandy claystones, IS – sideritic claystones



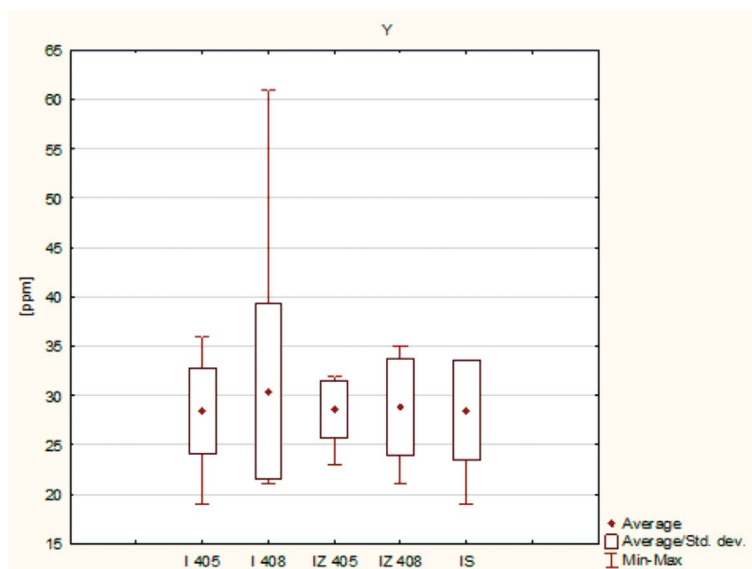
Rys. 8. Zawartość Eu w: I – ilowcach, IZ – ilowcach zapiaszczonych, IS – ilowcach syderytowych

Fig. 8. Eu content in: I – claystones, IZ – sandy claystones, IS – sideritic claystones



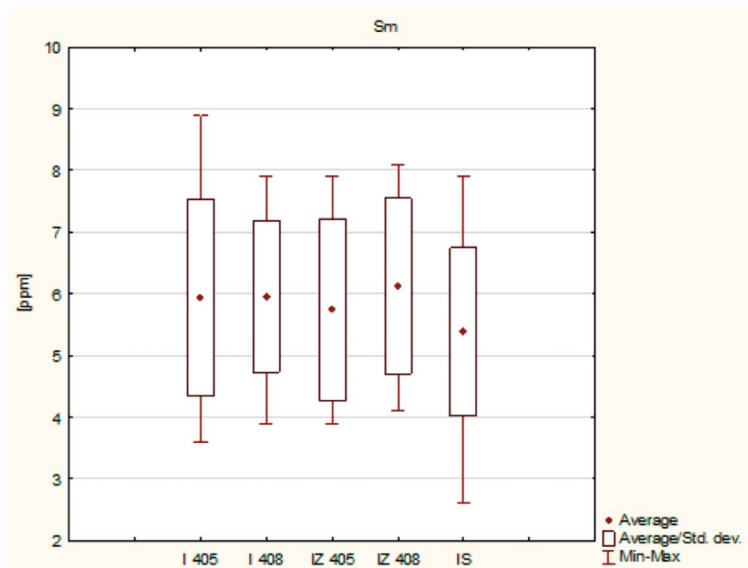
Rys. 9. Zawartość Sc w: I – iłowcach, IZ – iłowcach zapiaszczonych, IS – iłowcach syderytowych

Fig. 9. Sc content in: I – claystones, IZ – sandy claystones, IS – sideritic calystones



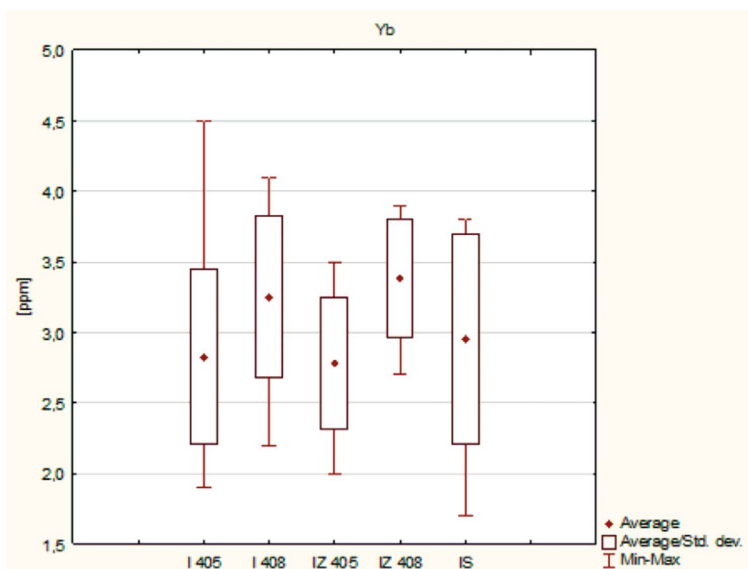
Rys. 10. Zawartość Y w: I – iłowcach, IZ – iłowcach zapiaszczonych, IS – iłowcach syderytowych

Fig. 10. Y content in: I – claystones, IZ – sandy claystones, IS – sideritic calystones



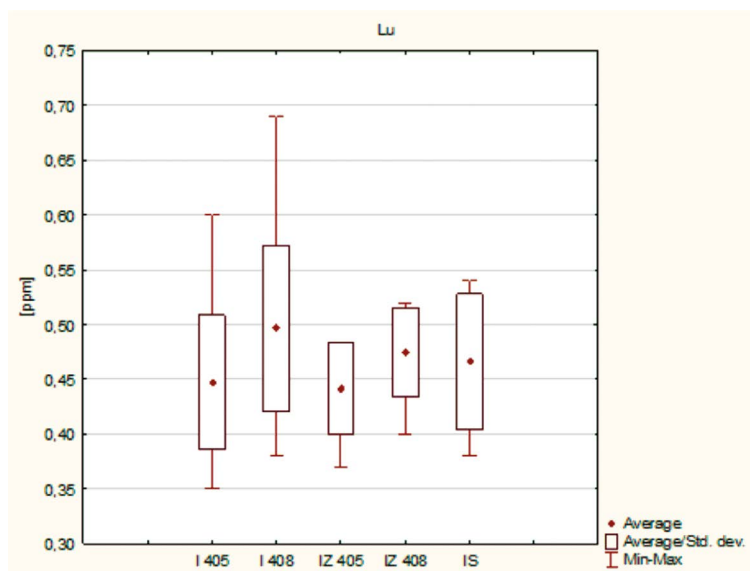
Rys. 11. Zawartość Sm w: I – ilowcach, IZ – ilowcach zapiaszczonych, IS – ilowcach syderytowych

Fig. 11. Sm content in: I – claystones, IZ – sandy claystones, IS – sideritic calstones



Rys. 12. Zawartość Yb w: I – ilowcach, IZ – ilowcach zapiaszczonych, IS – ilowcach syderytowych

Fig. 12. Yb content in: I – claystones, IZ – sandy claystones, IS – sideritic calstones



Rys. 13. Zawartość Lu w: I – iłowcach, IZ – iłowcach zapiaszczonych, IS – iłowcach syderytowych

Fig. 13. Lu content in: I – claystones, IZ – sandy claystones, IS – sideritic calstones

Ketris and Yudovich 2009). Średnia zawartość Nd jest wyższa dla iłowców pochodzących z serii piaskowcowej (34 ppm) niż dla tych skał z serii mułowcowej (29 ppm).

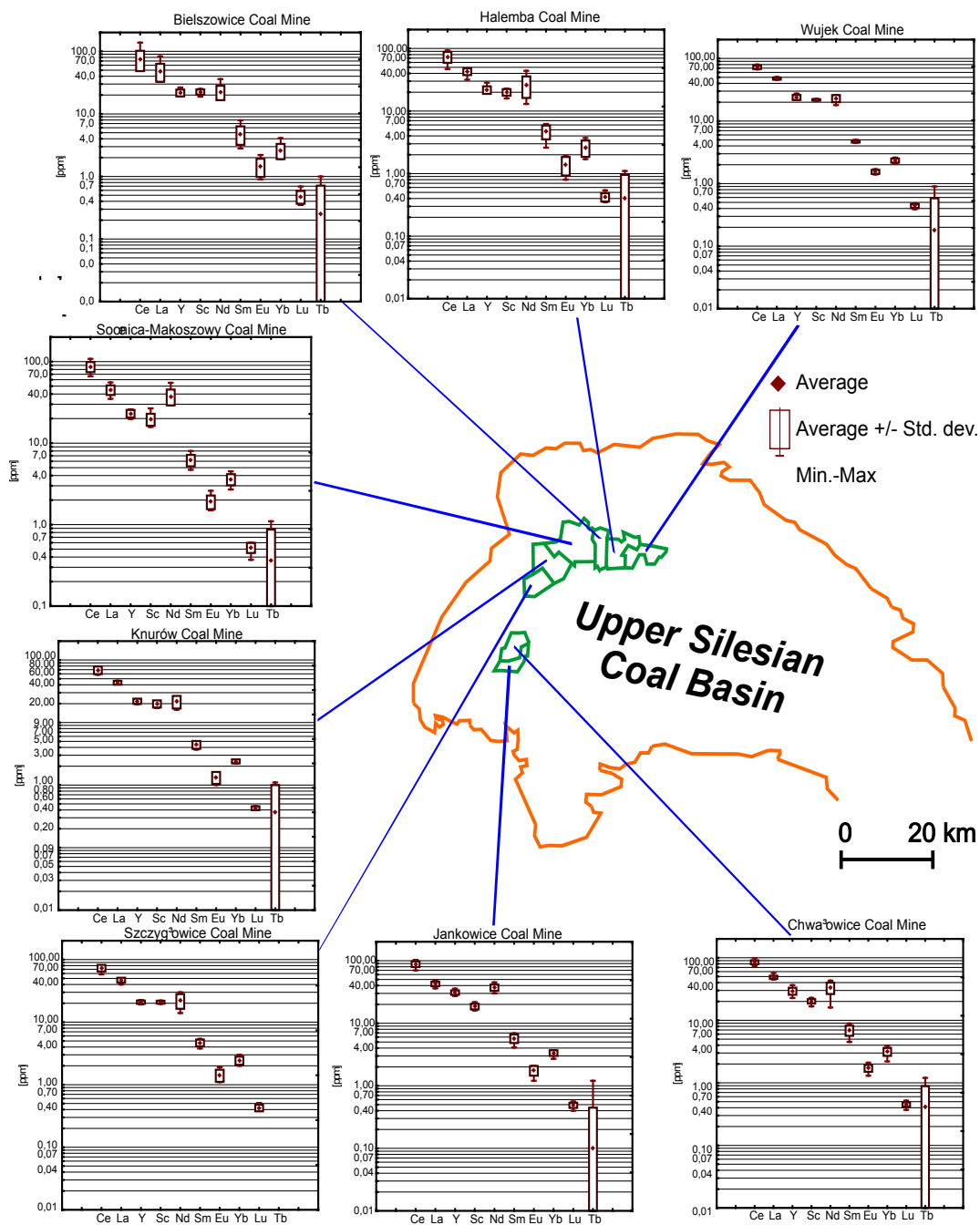
Podobnie charakteryzuje się zmienność średniej zawartości Eu. Średnie wartości tego pierwiastka zawierają się między 1,6 a 1,7 ppm (rys. 8). Próbkę, w której udział Nd był niższy, jednocześnie były najuboższe w Eu. Iłowce pochodzące z serii piaskowcowej charakteryzowały się średnim udziałem Eu – około 1,7 ppm.

Zawartość Eu w badanych skałach jest nieco wyższa niż zawartości tego pierwiastka w węglach (Całus-Moszko 2012; Ketris i Yudovich 2009).

Zawartości Sc stwierdzone we wszystkich typach iłowców wahały się w zakresie 11,0–26,7 ppm (rys. 9). Bardzo często pierwiastek ten jest składnikiem minerałów skałotwórczych. Podczas wietrzenia zostaje uruchomiony, a następnie jest sorbowany przez minerały ilaste (Kabata-Pendias i Pendias 1999). Dlatego też skały ilaste są bogatsze w Sc niż np. piaskowce i skały węglanowe (Kabata-Pendias i Mukherjee 2007). Średnia zawartość Sc w obu seriach litostratygraficznych jest podobna i wynosi około 20 ppm.

W polskich węglach Sc występuje zazwyczaj w zakresie od około 0,5 do około 20 ppm (Całus-Moszko 2012).

Zawartość Y w badanych iłowcach wahała się w przedziale 19–36 ppm (rys. 10) Oznaczone zawartości znajdują potwierdzenie w danych literaturowych i wskazują, że obecność Y w skałach osadowych należy wiązać głównie ze skałami ilastymi i piaskowcami (Kabata-Pendias i Pendias 1999; Polański 1988). Natomiast skały węglanowe są ubogie w ten



Rys. 14. Średnia, odchylenie standardowe, minimalna i maksymalna zawartość pierwiastków ziem rzadkich w kopalniach węgla GZW

Fig. 14. The average, standard deviation, minimum and maximum content of rare earth elements in coal mines USCB

pierwiastek. Pierwiastek Y wykazuje znaczne powinowactwo do minerałów ilastych (illit/smtektyt), natomiast zdecydowanie mniejsze do syderytu (Kabata-Pendias i Pendias 1999). Analizując udział Y w iłowcach z obu serii litostratygraficznych, obserwowano wyższą średnią koncentrację tego pierwiastka w skałach z serii piaskowcowej (30 ppm) niż z mułowcowej (27,5 ppm).

W przypadku Sm, Yb oraz Lu średnie zawartości tych pierwiastków we wszystkich typach iłowców były zbliżone (rys. 11, 12, 13). W przypadku Sm wartości te wynosiły około 5,0 ppm, średnie wartości Yb wynosiły 3,0 ppm, natomiast średnia zawartość Lu to 0,5 ppm. Koncentracje tych pierwiastków w iłowcach wykazały nieco wyższe średnie udziały w serii piaskowcowej (Sm = 6,1 ppm, Yb = 3,9 ppm, Lu = 0,5 ppm) niż w serii mułowcowej (Sm = 5,5 ppm, Yb = 2,6 ppm, Lu = 0,41 ppm).

W porównaniu z węglem zawartości tych pierwiastków w skałach ilastych były jedynie nieznacznie wyższe (Ketris i Yudovich 2009).

W wyróżnionych odmianach iłowców średnie zawartości REE były mocno zmienne nawet w tej samej odmianie petrograficznej z obu pokładów. Można było jedynie zauważyć nieznacznie wyższe średnie zawartości Sc, La, Ce, Y i Lu w typowych iłowcach.

Obserwowana była także zmienność zawartości REE w części rejonu badań GZW.

Z charakterystyki zmienności zawartości pierwiastków ziem rzadkich w zachodniej części GZW wynika, że badane iłowce wykazują pewne regionalne zróżnicowanie udziału REE. W południowo-zachodniej części GZW (KWK Jankowice i KWK Chawłowice) wyższy udział wykazały bowiem: Y, Sm i Nd natomiast w północno-zachodniej (KWK Szczygłowice, KWK Knurów, KWK Sośnica-Makoszowy, KWK Bielszowice, KWK Halemba i KWK Wujek) pierwiastek Sc (rys. 14).

### 3. Zależność pomiędzy składem chemicznym a zawartością pierwiastków ziem rzadkich

Zależność pomiędzy składem chemicznym i zawartością pierwiastków ziem rzadkich określono na podstawie badań związków korelacyjnych. Korelacje te rozpatrywano w populacjach próbek obejmujących wyróżnione odmiany skał ilastych: iłowce, iłowce zapiaszczone i iłowce syderytowe. Za wyraźną korelację uznawano taką, której współczynnik korelacji ( $r$ ) był wyższy od 0,4 (Fu i in. 2011; Guliford 1965; Krawczyk i Słomka 1986). Przedstawione korelacje wykazały współczynnik ufności  $p < 0,05$ . Badano zależności korelacyjne pomiędzy składnikami chemicznymi a sumą pierwiastków ziem rzadkich (tab. 2).

Dla lepszego wykazania związku pomiędzy zawartością REE a składem chemicznym wśród badanych skał wyróżniono grupy charakteryzujące się niskim (poniżej 0,4) lub wysokim (powyżej 0,4) stosunkiem zawartości  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , wysokimi stratami prażenia ( $> 19\%$ ), bądź wysokim udziałem  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $> 0,1\%$ ). Oddzielną grupę stanowiły iłowce syderytowe z uwagi na wysoki udział  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



Biorąc pod uwagę niską wartość stosunku  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  w łowcach i łowcach zapiaszczonych stwierdzono dodatnią, choć słabą ( $r < 0,40$ ) korelację REE z  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  i  $\text{K}_2\text{O}$ , natomiast wyraźną ( $r > 0,40$ ) z  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Ujemne korelacje uzyskano z  $\text{MnO}$ ,  $\text{CaO}$  oraz ze stratami prażenia (tab. 2.A). Podobne dobre zależności korelacyjne większości oznaczonych pierwiastków w łowcach z  $\text{P}_2\text{O}_5$  oraz słabe z  $\text{CaO}$  i  $\text{MnO}$  uzyskał Palmer i in. (1990).

Wartość stosunku  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  wskazuje, że skały te zawierają głównie minerały ilaste grupy kaolinitu. Jednak uzyskane niskie współczynniki korelacji z zawartościami  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sugerują, że REE w tych próbkach niekoniecznie są związane głównie z minerałami ilastymi grupy kaolinitu.

Dla skał o podwyższonym stosunku  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  charakterystyczna jest wyższa wartość (jedna z najwyższych) współczynnika korelacji REE z  $\text{SiO}_2$  i jednocześnie niższa z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , w porównaniu do wyżej omówionych skał (tab. 2A i 2B). Może to wskazywać, że pierwiastki ziem rzadkich mogą być także składnikami minerałów ilastych typu illit, serycyt. Dowodem tego mogą być też stwierdzone jedne z najwyższych wartości współczynnika korelacji  $\sum \text{REE}$  z  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oraz podwyższone wartości tego współczynnika dla  $\text{MgO}$ . Natomiast stwierdzone podwyższone wartości współczynników korelacji  $\sum \text{REE}$  z  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{MgO}$  sugerują, że w skałach tych pierwiastki ziem rzadkich związane są także z minerałami typu illit, serycyt, występującymi obok kaolinitu.

Interesująca wydaje się korelacja  $\sum \text{REE}$  z  $\text{P}_2\text{O}_5$ , która we wszystkich grupach skał jest dodatnia i czasami podwyższona w stosunku do innych korelacji (tab. 2C). Towarzyszą jej niska lub ujemna korelacja z  $\text{CaO}$ , co może wskazywać na niską zawartość lub całkowity brak w próbkach fosforanu wapnia.

W skałach o wysokiej zawartości strat prażenia (LOI), spowodowanej wysoką zawartością domieszek węgla, stwierdzono inny charakter korelacji (tab. 2D). Cechą charakterystyczną tych skał jest występowanie dodatniej korelacji pomiędzy zawartościami LOI a  $\sum \text{REE}$ . Może to świadczyć o ich powiązaniu z substancją organiczną (węglową). Takie zależności w swoich pracach potwierdzili także inni badacze (Dai i in. 2002, 2008; Querol i in. 1994; Zheng i in. 2007). Stwierdzono tu też najwyższe spośród badanych grup skał wartości współczynnika korelacji z  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Na}_2\text{O}$ , co wskazuje na związek pierwiastków ziem rzadkich z minerałami ilastymi (illitem, kaolinitem). Podobne rezultaty uzyskali Wang i in. (1989), Palmer i in. (1990).

W łowcach syderytowych badane zależności korelacyjne pomiędzy  $\sum \text{REE}$  a składnikami chemicznymi wykazywały wartości dodatnie, z wyjątkiem ujemnej korelacji ze stratami prażenia (tab. 2.E). Najwyższe, wśród badanych skał, wartości współczynników korelacji ( $r = 0,62$ )  $\sum \text{REE}$  z  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  świadczą być może o powiązaniu w tych skałach REE prawdopodobnie z węglanami głównie syderytem (Kabata-Pendias i Mukherjee 2007).

Przeprowadzona została również analiza korelacji pomiędzy poszczególnymi badanymi pierwiastkami ziem rzadkich a składem chemicznym (tab. 3–7).

Korelacje pierwiastków z głównymi składnikami chemicznym badanych skał przedstawiały się następująco:

Tabela 2. Współczynnik korelacji (r) dla sumy pierwiastków ziem rzadkich ( $\Sigma$  REE) i składu chemicznegoTable 2. The correlation coefficient (r) of the sum rare earth elements ( $\Sigma$  REE) and chemical composition

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI
<b>A</b>	Niska wartość stosunku SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>										
$\Sigma$ REE	0,10	0,21	0,47	-0,40	0,49	-0,11	0,23	0,07	0,53	0,43	-0,30
<b>B</b>	Wysoka wartość stosunku SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>										
$\Sigma$ REE	0,35	0,11	0,51	0,19	0,25	0,15	-0,36	0,17	0,11	0,30	-0,19
<b>C</b>	Wysoka zawartość P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>										
$\Sigma$ REE	0,20	0,49	0,21	-0,38	0,47	0,41	0,16	0,27	0,59	0,20	-0,21
<b>D</b>	Wysokie straty prażenia (LOI)										
$\Sigma$ REE	-0,20	0,51	0,30	-0,55	-0,42	-0,52	0,56	0,60	0,22	0,47	0,32
<b>E</b>	Wysoka zawartość Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>										
$\Sigma$ REE	0,54	0,28	0,62	0,22	0,18	0,11	0,27	0,31	0,37	0,18	-0,46

Tabela 3. Współczynnik korelacji (r) dla pierwiastków ziem rzadkich (REE) i składu chemicznego – niska wartość stosunku SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Table 3. The correlation coefficient (r) of the rare earth elements (REE) and chemical composition – Low value of the SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI
Sc	0,39	0,13	-0,19	0,09	-0,13	-0,69	-0,12	0,59	-0,30	-0,18	-0,32
Y	0,36	0,20	0,41	-0,15	0,42	-0,30	-0,35	-0,09	0,08	0,12	-0,23
La	-0,24	0,35	0,10	-0,08	-0,08	-0,35	0,17	0,63	-0,26	0,30	0,23
Ce	-0,20	0,05	0,38	-0,36	0,36	-0,04	0,36	-0,06	0,53	0,37	-0,06
Nd	0,19	0,28	0,34	-0,36	0,46	-0,28	0,24	-0,27	0,72	0,46	-0,43
Sm	0,24	0,08	0,46	-0,30	0,57	-0,12	0,04	0,06	0,42	0,35	-0,42
Eu	0,31	0,10	0,31	-0,35	0,31	-0,28	0,11	-0,05	0,41	0,16	-0,38
Tb	-0,32	0,13	0,00	-0,26	-0,10	-0,10	0,31	0,01	0,06	-0,18	-0,20
Yb	0,33	0,30	0,30	-0,30	0,45	-0,06	0,20	-0,19	0,69	0,41	-0,48
Lu	0,59	0,15	0,09	-0,12	0,17	-0,29	-0,12	-0,11	0,33	0,08	-0,50

- ◆ w skałach o niskim stosunku  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , słabą dodatnią korelację pierwiastków ziem rzadkich stwierdzono:
  - ◆ z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , najlepszą z La, Yb, Nd (r od 0,20 do 0,35),
  - ◆ z  $\text{SiO}_2$ , z wyjątkiem La, Ce, Tb, najwyższe wartości współczynników korelacji (r od 0,30 do 0,59) uzyskano z Lu, Sc, Y, Yb i Eu,
  - ◆ z  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , z wyjątkiem Sc, najwyższe wartości współczynników korelacji (r od 0,30 do 0,46) uzyskano dla Y, Sm, Nd, Ce, Eu i Yb,
  - ◆ z  $\text{P}_2\text{O}_5$ , najwyższe wartości współczynników korelacji uzyskano z Nd, Yb, Ce, Sm, La (r>0,30).

Z kolei korelacja z takimi składnikami chemicznymi jak: MgO,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{K}_2\text{O}$  wykazała dodatnie wartości z nielicznymi wyjątkami (ujemne). Najwyższymi wartościami współczynników korelacji (r > 0,50) charakteryzują się pierwiastki: La, Sc z  $\text{K}_2\text{O}$  oraz Nd, Yb i Ce z  $\text{TiO}_2$ . W tej grupie skał najsłabszą korelację w większości ujemną badane pierwiastki wykazały z MnO oraz ze stratami prażenia (tab. 3):

- ◆ w skałach o wysokiej wartości stosunku  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  słabą dodatnią korelację pierwiastków ziem rzadkich stwierdzono:
  - ◆ z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , najlepszą (r od 0,20 do 0,36) z Sc, Sm, Yb, Ce, Lu,
  - ◆ z  $\text{SiO}_2$ , tylko w przypadku niektórych pierwiastków, takich jak Nd, Tb, Yb uzyskano wyższe wartości współczynnika korelacji (r od 0,10 do 0,18),
  - ◆ z  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , z wyjątkiem Tb, pierwiastki wykazały dodatnią korelację. Najwyższe wartości współczynnika korelacji uzyskano dla Y, Ce, Sm, Eu, Yb, Nd, La, Lu (r od 0,30 do 0,60),
  - ◆ z  $\text{P}_2\text{O}_5$ , najwyższe wartości współczynnika korelacji uzyskano dla Eu, Sm, Y, Ce, Nd, (r od 0,20 do 0,40). Z kolei Tb wykazał a ujemną wartość. Poza wymienionymi składnikami pierwiastki ziem rzadkich wykazały prawie zawsze (z wyjątkiem Tb) dodatnią wyraźną korelację z MgO. Natomiast dla CaO,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  i strat prażenia, wartości współczynnika korelacji były przeważnie niższe i często ujemne (tab. 4);
- ◆ wśród skał o podwyższonej zawartości  $\text{P}_2\text{O}_5$  stwierdzono następujące ważniejsze korelacje:
  - ◆ z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wszystkie pierwiastki wykazywały korelację dodatnią. Najlepszą korelację uzyskano dla Sm, Eu, Tb, Y (r od 0,40 do 0,60),
  - ◆ z  $\text{SiO}_2$ , dla większości pierwiastków uzyskano najwyższe wartości współczynnika korelacji. W przypadku Y, Eu, Lu kształtowały się na poziomie od 0,40 do 0,69,
  - ◆ z  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dodatnią ale niską wartość współczynnika korelacji wykazała większość pierwiastków ziem rzadkich. Najwyższe wartości uzyskano dla La (r = 0,43) i Sm (r = 0,31),
  - ◆ z  $\text{P}_2\text{O}_5$ , w przypadku wszystkich oznaczanych pierwiastków uzyskano dodatnie wartości współczynnika korelacji. Najwyższe wartości wykazano w przypadku Tb (r = 0,53) oraz dla Nd, Yb, Ce (r od 0,20 do 0,30).

Tabela 4. Współczynnik korelacji (r) dla pierwiastków ziem rzadkich (REE) i składu chemicznego – wysoka wartość stosunku  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Table 4. The correlation coefficient (r) of the rare earth elements (REE) and chemical composition – high value of the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MnO	MgO	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	LOI
Sc	-0,58	0,34	0,23	0,22	0,15	-0,36	0,03	0,36	-0,23	0,17	0,10
Y	-0,27	0,14	0,62	0,35	0,39	-0,01	-0,17	0,38	0,02	0,32	-0,12
La	-0,52	0,16	0,31	0,24	0,12	-0,19	-0,09	0,27	-0,26	0,15	0,22
Ce	-0,11	0,23	0,55	0,33	0,47	0,10	-0,45	-0,07	0,17	0,24	-0,08
Nd	0,18	0,17	0,37	0,14	0,31	0,10	-0,26	-0,17	0,27	0,25	-0,17
Sm	-0,07	0,36	0,54	0,38	0,38	0,01	-0,34	-0,06	0,08	0,32	-0,04
Eu	-0,06	0,10	0,60	0,32	0,51	0,05	-0,25	0,12	0,20	0,40	-0,33
Tb	0,11	0,16	-0,51	-0,59	-0,49	0,10	0,28	-0,34	-0,05	-0,27	0,22
Yb	0,13	0,27	0,45	0,08	0,42	0,17	-0,46	-0,15	0,33	0,05	-0,16
Lu	-0,10	0,21	0,31	0,09	0,23	0,16	-0,25	0,02	0,06	0,17	-0,05

Tabela 5. Współczynnik korelacji (r) dla pierwiastków ziem rzadkich (REE) i składu chemicznego – wysoka zawartość  $\text{P}_2\text{O}_5$

Table 5. The correlation coefficient (r) of the rare earth elements (REE) and chemical composition high  $\text{P}_2\text{O}_5$  content

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	MnO	MgO	CaO	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	LOI
Sc	-0,32	0,35	0,19	0,21	-0,21	-0,67	0,15	0,08	0,21	0,31	0,17
Y	0,69	0,57	0,12	-0,04	0,57	0,34	0,21	0,66	0,10	0,02	-0,67
La	-0,62	0,34	0,43	-0,01	0,37	-0,08	-0,10	-0,07	0,21	0,12	0,31
Ce	0,10	0,33	0,04	-0,49	0,45	0,36	0,18	0,15	0,68	0,04	0,02
Nd	0,30	0,30	-0,22	-0,21	0,31	0,51	0,17	0,18	0,50	0,30	-0,19
Sm	0,36	0,60	0,31	-0,47	0,44	0,62	-0,18	-0,01	0,52	0,08	-0,24
Eu	0,51	0,51	0,22	-0,63	0,43	0,13	-0,37	0,10	0,74	0,03	-0,36
Tb	-0,38	0,52	-0,52	0,29	-0,36	0,24	0,27	-0,29	0,09	0,53	0,49
Yb	0,36	0,27	-0,07	-0,53	0,37	0,33	0,04	0,15	0,71	0,12	-0,24
Lu	0,43	0,17	0,18	-0,50	0,15	-0,33	0,09	0,26	0,22	0,20	-0,41

Z pozostałych składników chemicznych wyróżnia się  $\text{TiO}_2$ , wykazujący dodatnią korelację z wszystkimi pierwiastkami, przy czym Eu, Yb, Ce, Nd, Sm charakteryzują się wartością  $r > 0,50$ .

Pozostałe składniki, tj.  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  i straty prażenia charakteryzują się przeważnie niskimi dodatnimi oraz ujemnymi wartościami współczynników korelacji (tab. 5). Wszystkie pierwiastki oprócz Sc wykazują ujemną korelację z  $\text{MnO}$ ;

- ◆ skały o podwyższonej zawartości strat prażenia wykazały nieco odmienne wartości współczynników korelacji, a mianowicie:
  - z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dodatnią wartość współczynnika korelacji wykazały wszystkie pierwiastki, przy czym dla Tb, La, Y, Sc, Ce uzyskano najwyższe wartości ( $r$  od 0,40 do 0,74),
  - z  $\text{SiO}_2$ , tylko dla Nd, Ce, Yb, Sm uzyskano dodatnią wartość współczynnika korelacji ( $r$  od 0,50 do 0,96) dla pozostałych pierwiastków wartości  $r$  były ujemne,
  - z  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , pozytywnie koreluje większość badanych pierwiastków ziem rzadkich, najwyższe wartości współczynnika korelacji uzyskano dla Ce, Nd i Yb ( $r$  od 0,40 do 0,78),
  - z  $\text{P}_2\text{O}_5$ , wszystkie pierwiastki z wyjątkiem Tb, wykazały dodatnią wartość współczynnika korelacji. Najwyższe wartości ( $r$  od 0,30 do 0,67) uzyskano w przypadku Ce, Yb, Lu, Nd, Sc, Y,
  - dodatnią korelację badane pierwiastki wykazały także z  $\text{Na}_2\text{O}$  (przeważnie  $r$  od 0,40 do 0,86) i  $\text{K}_2\text{O}$  (najczęściej 0,40 do 0,80),
  - niemal wszystkie pierwiastki wykazały ujemną korelację z  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  i  $\text{MnO}$ ,
  - ze stratami prażenia większość pierwiastków wykazała dodatnią wartość współczynnika korelacji, najwyższe wartości ( $r$  od 0,40 do 0,74) uzyskano w przypadku Y, La i Eu (tab. 6);
- ◆ w skałach reprezentujących łożyska sydereityczne dodatnią wartość współczynnika korelacji uzyskano dla:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  oraz  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{TiO}_2$ , przy czym w przypadku:
  - $\text{SiO}_2$  wysokie wartości współczynnika korelacji ( $r$  od 0,40 do 0,61) wykazano dla prawie wszystkich pierwiastków,
  - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , współczynnik korelacji  $r$  rzadko osiąga wartości od 0,20 do 0,49 (La, Sc, Ce, Nd) co wskazuje na wyraźnie słabszą korelację,
  - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wszystkie pierwiastki wykazują wysokie wartości współczynnika korelacji, najwyższe ( $r$  od 0,40 do 0,78) uzyskano dla Tb, Sc, Eu i Lu,
  - $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MgO}$  i  $\text{CaO}$  wartości współczynnika korelacji są dodatnie ale niskie. Najwyższą wartość ( $r = 0,24$ ) uzyskano dla La,
  - $\text{K}_2\text{O}$  i  $\text{TiO}_2$ , prawie wszystkie badane pierwiastki wykazały wyraźnie dodatnie wartości współczynnika korelacji,
  - $\text{MnO}$  i strat prażenia wszystkie pierwiastki wykazały ujemne wartości współczynnika korelacji (tab. 7).

Tabela 6. Współczynnik korelacji ( $r$ ) dla pierwiastków ziem rzadkich (REE) i składu chemicznego – wysokie straty prażenia (LOI)

Table 6. The correlation coefficient ( $r$ ) of the rare earth elements (REE) and chemical composition – high loss on ignition

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI
Sc	-0,60	0,48	-0,39	-0,67	-0,43	-0,50	0,20	0,02	0,22	0,67	0,11
Y	-0,53	0,56	-0,05	-0,32	-0,53	-0,64	0,62	-0,04	-0,68	0,63	0,74
La	-0,08	0,60	-0,24	-0,50	-0,59	-0,33	0,78	0,43	-0,87	0,27	0,44
Ce	0,83	0,41	0,78	-0,37	-0,20	-0,53	0,84	0,43	0,24	0,40	0,32
Nd	0,96	0,30	0,57	-0,41	-0,23	-0,64	0,40	0,54	0,15	0,55	0,12
Sm	0,53	0,24	0,27	-0,71	-0,35	-0,21	0,58	0,42	-0,78	0,31	0,14
Eu	-0,24	0,10	0,20	-0,61	-0,55	-0,60	0,42	0,11	-0,78	0,33	0,62
Tb	-0,14	0,74	-0,33	-0,88	-0,31	-0,52	0,67	0,27	0,65	-0,18	-0,49
Yb	0,71	0,19	0,45	-0,12	-0,40	-0,67	0,76	0,80	0,18	0,67	0,10
Lu	-0,55	0,36	0,03	-0,51	-0,32	-0,24	0,61	-0,06	0,27	0,55	0,12

Tabela 7. Współczynnik korelacji ( $r$ ) dla pierwiastków ziem rzadkich (REE) i składu chemicznego – wysoka zawartość Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Table 7. The correlation coefficient ( $r$ ) of the rare earth elements (REE) and chemical composition – high Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI
Sc	0,19	0,27	0,78	-0,21	0,20	0,06	0,21	0,29	0,13	0,12	-0,21
Y	0,67	0,20	0,62	-0,42	0,14	0,11	0,12	0,34	0,52	0,19	-0,67
La	0,30	0,49	0,59	-0,72	0,25	0,21	0,29	0,46	0,19	0,24	-0,18
Ce	0,47	0,25	0,48	-0,58	0,18	0,12	-0,06	0,11	0,35	0,15	-0,39
Nd	0,41	0,22	0,47	-0,45	0,35	0,10	-0,10	0,01	0,34	0,14	-0,32
Sm	0,54	0,17	0,57	-0,61	0,21	0,06	0,21	0,38	0,37	0,10	-0,45
Eu	0,61	0,16	0,68	-0,55	0,19	0,15	0,19	0,35	0,43	0,90	-0,59
Tb	0,48	0,15	0,79	-0,19	0,10	0,07	0,31	0,45	0,51	0,18	-0,51
Yb	0,55	0,11	0,58	-0,50	0,18	0,12	0,13	0,26	0,37	0,08	-0,50
Lu	0,45	0,20	0,68	-0,42	0,10	0,09	0,15	0,17	0,26	0,13	-0,48

## Podsumowanie

Na podstawie badań makro- i mikroskopowych oraz dyfrakcji rentgenowskiej i analiz termiczno-różnicowych stwierdzono w próbkach iłowców obecność minerałów ilastych (głównie kaolinitu i illitu). W niektórych próbkach obserwowano obecność serycytu, biotyty, muskowitu, a także skaleni. Dodatkowo ujawniał się syderyt i dolomit.

Skład chemiczny potwierdził obecność większości minerałów w badanych odmianach iłowców reprezentujących iłowce, iłowce zapiaszczone i iłowce syderytowe.

We wszystkich wyróżnionych grupach iłowców (iłowce, iłowce zapiaszczone i iłowce syderytowe) najwyższą choć zróżnicowaną zawartość wykazały  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a następnie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{K}_2\text{O}$ . W iłowcach syderytowych stwierdzono najwyższy udział  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , a także  $\text{MnO}$ . Wysoka w tych skałach była także zawartość  $\text{MgO}$  i  $\text{CaO}$ .

Analizując zawartości poszczególnych pierwiastków w skałach przewarstwiających pokłady węgla należy stwierdzić, że bez względu na charakter petrograficzny skał ilastych, najwyższy udział wykazywały: Ce, La, Y, Nd oraz Sc. Pozostałe badane pierwiastki REE charakteryzowały się zdecydowanie niższą zawartością (o rząd jeden lub nawet dwa rzędy wielkości). Obserwowano także duże zróżnicowanie zawartości REE pomiędzy poszczególnymi próbkami. Świadczą o tym wysokie wartości odchylenia standardowego. Zróżnicowanie to związane jest prawdopodobnie z dużym obszarem, w którym prowadzono badania, ale także ze składem mineralnym badanych skał.

Stwierdzono najwyższy średni udział Ce, La, Sc, Y i Lu w typowych iłowcach, co ma najprawdopodobniej związek głównie z obecnością minerałów ilastych (kaolinit, illit). Pierwiastki Sm i Nd wykazują wyższe średnie udziały w iłowcach i iłowcach zapiaszczonych, natomiast najniższe ich zawartości stwierdzono w iłowcach syderytowych. Może to sugerować ich większe powinowactwo do minerałów ilastych, ale także i łuszczyków, skaleni i kwarcu, niż do minerałów węglanowych (syderytu).

Badano także koncentrację REE w dwóch seriach litostratygraficznych: mułowcowej i piaskowcowej. Stwierdzono najwyższe średnie zawartości większości oznaczonych pierwiastków ziem rzadkich (Ce, Nd, Y, Sm, Yb, Lu) w iłowcach pochodzących z serii piaskowcowej. Średni udział w skałach La i Sc był w obu seriach litostratygraficznych podobny.

Obserwując zmienność zawartości badanych pierwiastków śladowych w badanej analizowanej części GZW można zauważyć, że udział REE w skałach ilastych wykazuje pewne regionalne zróżnicowanie. W południowo-zachodniej części GZW wyższy udział wykazały bowiem Y, Sm i Nd, natomiast w północno-zachodniej Sc.

Dla zbadania zależności pomiędzy zawartością pierwiastków ziem rzadkich i składem chemicznym wyliczono wartości współczynników korelacji pomiędzy nimi, uwzględniając oznaczone w skałach wartości stosunku  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz podwyższoną zawartość  $\text{P}_2\text{O}_5$ , strat prażenia oraz  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Stwierdzono, że w skałach o niskim stosunku  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  wśród pierwiastków wykazujących najwyższe wartości współczynników korelacji z prawie wszystkimi składnikami

chemicznymi tych skał wyróżnia się Yb, z głównymi składnikami: La, Y, Nd, a z pojedynczymi Eu i Ce.

W skałach o podwyższonym stosunku  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  można zauważyć, że w grupie pierwiastków o najwyższej wartości współczynników korelacji ze składnikami chemicznymi występuje często Yb, Sm i Ce, a rzadziej Nd.

Skały o podwyższonej zawartości  $\text{P}_2\text{O}_5$  wykazały, że najlepiej korelowały ze składnikami chemicznymi pierwiastki: Y, Sm i Tb. Na podkreślenie zasługuje obecność Tb, który jedynie w tej grupie skał zalicza się do pierwiastków o najwyższym współczynniku korelacji z głównymi składnikami chemicznymi.

W skałach o podwyższonej zawartości strat prażenia wśród pierwiastków osiągających najwyższe wartości współczynnika korelacji obecne są Ce, Nd i Yb. Rzadziej w tej grupie pierwiastków występują Y, Tb i Sc. Należy także podkreślić, że w tej grupie liczne pierwiastki REE osiągnęły najwyższe wartości współczynników korelacji z różnymi składnikami chemicznymi badanych skał.

W grupie skał wyróżniających się podwyższoną zawartością  $\text{P}_2\text{O}_5$  wiele spośród oznaczanych pierwiastków REE wykazuje wysokie wartości współczynnika korelacji.

Sugeruje to, że pierwiastki ziem rzadkich wykazują znaczne powinowactwo do substancji organicznej (węgla) oraz być może do minerałów będących związkami fosforu.

W prawie wszystkich grupach skał stwierdzono ujemną korelację z MnO i stratami prażenia, a niekiedy także z CaO.

Skały reprezentujące łowce syderytowe wyróżniają się natomiast najwyższymi wartościami współczynnika korelacji pierwiastków ziem rzadkich z  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Korelację z tym składnikiem wykazały pierwiastki Tb, Sc, Eu i Lu. Pierwiastki te mogą być w znacznej mierze sorbowane przez tlenki żelaza, a także podstawiać  $\text{Fe}^{3+}$  lub  $\text{Fe}^{2+}$ .

#### Acknowledgements

*Chciałabym podziękować Pani dr hab. inż. Bronisławie Hanak, prof. Politechniki Śląskiej, za pomoc i dyskusję wyników badań.*

*Badania były finansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego (nr grantu N524 463236).*

#### LITERATURA

- Alonso i in. 2012 – 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), s. 3406–3414.
- Brik, D. i White, J.C., 1991. Rare earth elements in bituminous coals and underclays of the Sydney basin, Nova Scotia – elements sites, distribution, mineralogy. *International Journal of Coal Geology* 19, s. 219–251.
- Bukowy, S. i Jachowicz, A. 1985. Basic of stratigraphy and tectonic. *Mat. Konf. pt. „Tektonika Górnośląskiego Zagłębia Węglowego”*, s. 5–9. Sosnowiec.



- Całus-Moszek, J. 2012. Statutory activity. Occurrence of rare earth metals in the Polish hard coal [W:] Całus-Moszek, J., Białecka, B. 2013. Analysis of the possibilities of rare earth elements obtaining from coal and fly ash. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 29, z. 1, s. 67–80.
- Całus-Moszek, J. i Białecka, B., 2013. Analysis of the possibilities of rare earth elements obtaining from coal and fly ash. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 29, z. 1, s. 67–80.
- Castor, B. i Hedrick, J.B. 2006. Rare Earth Elements. *Industrial Minerals and Rocks. Society for Mining Metallurgy and Explorations* s. 769–792.
- Chodyniecka, L. 1973. Carboniferous sferosiderite clayey from Upper Silesian Coal Basin (Study of mineralogical and chemical). *Zeszyty Naukowe Pol. Śl., seria: Górnictwo* z. 369.
- Cullers, R.L. 1995. The controls on the major- and trace-element evolution of shales, siltstones and sandstones of Ordovician to Tertiary age in the Wet Mountains region, Colorado, USA. *Chem. Geol.* 123, s. 107–131.
- Dai i in. 2002 – Dai, S.F., Ren, D.Y. i Li, S.S. 2002. Occurrence and sequential chemical extraction of rare earth element in coals and seam roofs. *Journal of China University of Mining Technology* 31(5), s. 349–353 (in Chinese with English abstract).
- Dai i in. 2008 – Dai, S., Tian, L. i Chou, C. 2008. Mineralogical and compositional characteristic of Late Permian coals from an area of high lung cancer rate in Xuan Wei, Yunnan, China: Occurrence and origin of quartz and chamosite. *International Journal of Coal Geology* 76(4), s. 318–327.
- Dai i in. 2012a – Dai, S., Ren D., Chou, C.L., Finkelmann R.B., Seredin, V.V. i Zhou, Y. 2012a. Geochemistry of trace elements in Chinese coals: A review of abundances, genetic types, impacts on human health, and industrial utilization. *International Journal of Coal Geology* 94, s. 3–21.
- Dai i in. 2012b – Dai, S., Wang, X., Seredin, V.V., Hower, J.C., Ward, C.R., O Keefe, J.M.K., Huang, W., Li, T., Li, X., Liu, H., Xue, W. i Zhao, L. 2012b. Petrology, mineralogy, and geochemistry of the Ge-rich coal from the Wulantuga Ge ore deposit, Inner Mongolia, China: New data and genetic implications. *International Journal of Coal Geology* 90, s. 72–99.
- Ekskenazy, G.M. 1999. Aspects of the geochemistry of rare earth elements in coal: an experimental approach. *International Journal of Coal Geology* 38, s. 285–295.
- Elbaz-Poulichet, F. i Dupuy, C. 1999. Behaviour of rare earth elements at the freshwater–seawater interface of two acid mine rivers: The Tinto and Odiel (Andalucia, Spain). *App. Geochem.* 14, 8, s. 1063–1072.
- Fu i in. 2011 – Fu, X., Wang, J., Zeng, Y., Tan, F. i He J., 2011. Geochemistry and origin of rare earth elements (REEs) in the Shengli River oil shale, northern Tibet, China. *Chemie der Erde* 71, s. 21–30.
- Gabzdyl, W. i Ryszka, J. 1995. Phosphorus – rich Coaly Tonsteins and Coal Seams in Silesian. *XIII International Congress on Carboniferous – Permian*. Kraków. s. 40–41.
- Gammons i in. 2005 – Gammons, C.H., Wood, S.A. i Nimick, D.A. 2005. Diel behavior of rare earth elements in a mountain stream with acidic to neutral pH. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 15, s. 3747–3758. doi:10.1016/j.gca.2005.03.019.
- Geological documentations: Szczygłowie Coal Mine 1996; Knurów Coal Mine 1995; Sońnica-Makoszowy Coal Mine 1994; Bielszowice Coal Mine 1995; Halemba-Wirek Coal Mine 1997; Wujek Coal Mine 1997; Chwałowice Coal Mine 1995; Jankowice Coal Mine 1998.
- Guliford, J.P., 1965. *Fundamental Statistics in Psychology and Education*. New York – McGraw-Hill.
- Hanak, B. i Kokowska-Pawłowska, M. 2003. Characterization of the content variability of selected trace elements in the associated rocks of coal seams 610 and 620. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria Górnictwo* nr 256, s. 95–101.
- Hanak, B. i Kokowska-Pawłowska, M. 2006a. Characterization of the content of the trace elements in the associated rocks of coal seam 630. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria Górnictwo* nr 273, s. 27–32.
- Hanak, B. i Kokowska-Pawłowska, M., 2006b. Variability of trace element contents in the coal lithotypes and their ashes presented on the background of the 630 coal seam profiles (U.S.C.B.). *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 22, z. 3, s. 68–77, Kraków.
- Hanak i in. 2011 – Hanak, B., Kokowska-Pawłowska, M. i Nowak, J. 2011. The trace elements of the coal shales from the 405 coal seam. *Kwartalnik Górnictwo i Geologia* t. 6, z. 4. Gliwice, s. 27–38.
- He i in. 2010 – He, J., Lu C-W., Xue, X., Liang, Y., Bai, S., Sun, Y., Shen, L-L., Mi, N. i Fan, Q-Y. 2010. Species and distribution of rare earth elements in the Baotou section of the Yellow River in China. *Environ. Geochem. Health* 32, s. 45–58.

- Hu i in. 2002 – Hu, X., Ding, Z., Chen, Y., Wang, X. i Dai L. 2002. Bioaccumulation of lanthanum and cerium and their effect on the growth of wheat (*triticum aestivum* L.) seedlings. *Chemosphere* 48, 6, s. 621–629.
- Kabata-Pendias, A. i Pendias, H., 1999. *Biogeochemistry of trace elements*. Warszawa: PWN.
- Kabata-Pendias, A. i Mukherjee, A.B. 2007. *Trace elements from soil to human*. 133–141. Springer.
- Kato i in. 2011 – Kato, Y., Fujinaga, K., Nakamura K., Takaya, Y., Kitamura, K., Ohta, J., Toda, R., Nakashima, T. i Iwamori, H. 2011. Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare – earth elements. *Nature Geoscience* 4(8), s. 535–539.
- Ketris, M.P. i Yudovich, Y.E. 2009. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes: World averages for trace element contents in black shales and coals. *International Journal of Coal Geology* 78(2), s. 135–148.
- Kotas, A. 1995. Moravian-Cracovian region: Upper Silesian Coal Basin. In: *The Carboniferous System in Poland. Prace PIG CXLVIII*, s. 124–134. Warszawa.
- Krawczyk, A. i Słomka T. 1986. Basic mathematical methods in geology. *Skrypty Uczelniane* 1026. AGH. Kraków.
- Malecka, K., 2012. Geochemical variability of rare earth elements and heavy metals in profundal and littoral sediments from selected lakes of Poland. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego* 450, s. 63–74.
- Masto i in. 2011 – Masto, R.E., Ram, L.C. i Verma, S.K. 2011. Rare earth elements in Soils of Jahira Coal Field Impacts of opencast coal mine and mine fire on the trace elements content of the surrounding soil, vis-a-vis human health risk. *Toxicologica and Environmental Chemistry* 93(4), s. 223–237.
- McLennan i in. 1983 – McLennan, S.M., Taylor, S.R., Eriksson, K.A., 1983. Geochemistry of Archean shales from the Pilbara Supergroup, Western Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, s. 1211–1222.
- McLennan, S.M. 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. W: *Geochemistry and mineralogy of rare earth elements* (red. B.R. Lipin, G.A. McKay). *Rev. Mineral.* 21, s. 169–195.
- Merteni in. 2004 – Merten, D., Kothe, E. i Buchel, G. 2004. Studies on microbial heavy metal retention from uranium mine drainage water with special emphasis on rare earth elements. *Mine Water and the Environment* 23, 34–43.
- Moore, F. i Esmaili, A. 2012. Mineralogy and geochemistry of the coals from Karmozd and Kiasar coal mines. Mazandran Province, Iran. *International Journal of Coal Geology* 96–97, 9–21.
- Palmer i in. 1990 – Palmer, C.A., Lyons, P.C., Brown, Z.A. i Mee, J.S. 1990. The use of trace element concentrations in vitrinite concentrates and companion whole coals (hyA-bituminous) to determine organic and inorganic association. *GSA Special Paper* 248, s. 55–62.
- Polański, A. 1988. *Base of geochemistry*. Warszawa: Wyd. Geol.
- Querol i in. 1994 – Querol, X., Turiel, J.L.F. i Soler, A.E. 1994. The behavior of mineral matter during combustion of Spanish subbituminous and brown coals. *Mineralogical Magazine* 58(390), s. 119–133.
- Querol i in. 1995 – Querol, X., Fernandez-Turiel, J.L. i Lopez-Soler, A. 1995. Trace elements in coal and their behaviour during combustion in a large power station. *Fuel*. vol. 74, is. 3, s. 331–343.
- Ryka, W. i Maliszewska A. 1991. *Petrographic dictionary*. Warszawa: Wyd. Geol.
- Stoch, L. 1974. *Clay minerals*. Warszawa: Wyd. Geol.
- Stopa, S.Z. 1967. Problematyka stratygraficzna podziału karbonu krakowsko-śląskiego w świetle paleobotaniki. *Rocz. Pol. Tow. Geol.* 37. z. 1, Kraków.
- Wang i in. 1989 – Wang, Z.G., Yu, X.Y. i Zhao, Z.H. 1989. Geochemistry of Rare Earth Elements. Science Press, Beijing (pp. 310–313 in Chinese).
- Ward i in. 1999 – Ward, C.R., Spears D.A., Booth, C.A., Staton, I. i Gurba, L.W. 1999. Mineral matter and trace elements in coals of the Gunnedah basin, new South Wales, Australia. *International Journal of Coal Geology* 40, 281–308.
- Worralla, F. i Pearson, D.G. 2001. Water-rock interaction in an acidic mine discharge as indicated by rare earth element patterns. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 18, s. 3027–3040.
- Vassiliev, S.V. i Vassilieva Ch.G., 1997. Geochemistry of coals, coal ashes and combustion wastes from coal-fired power stations. *Fuel Processing Technology* vol. 51, is. 1–2, s. 19–45.
- Vassiliev i in. 2001 – Vassiliev, S.V., Eskenazy, G.M. i Vassilieva Ch.G. 2001. Behaviour of elements and minerals during preparation and combustion of the Pernik coal, Bulgaria. *Fuel Processing Technology* vol. 72, is. 2, s. 103–129.
- Vinokurov i in. 2002 – Vinokurov, S.E., Koporulin, V.I. i Stukalova, I.E. 2002. Rare earth elements in coal-bearing deposits: Distribution Features and geochemical significance. *Litology and Mineral Resources* 37, s. 447–553.

- Volokh i in. 1990 – Volokh, A.A., Gorbunov, A.V., Guondorina, S.F., Revich, B.A., Frontasyeva, M.V. i Chen, S.P. 1990. Phosphorus fertilizer production as a source of rare earth elements pollution of the environment. *Sci. Total Environ.* 95, s. 141–148.
- Xu i in. 2002 – Hu, X., Ding, Z., Chen, Y., Wang, X. i Dai, L. 2002. Bioaccumulation of lanthanum and cerium and their effect on the growth of wheat (*triticum aestivum* L.) seedlings. *Chemosphere* 48, 6, s. 621–629.
- Xu i in. 2004 – Xu, C., Zhang, H., Huang, Z.L., Liu, C.Q., Qi, L., Li, W.B. i Guan T. 2004. Genesis of the carbonate-syenite complex and REE depo sit AT Maoniuping, Sichuan Province, China. Evidence from Pb isotope geochemistry. *Geochemical Journal* 31(1), s. 67–76.
- Yang i in. 2012 – Yang, M., Liu, G.J., Sun, R.Y., Chou, C.L. i Zheng, L.G. 2012. Characterization of intrusive rocks and REE geochemistry of coals from the Zhuji Coal Mine, Huainan Coalfield, Anhui, China. *International Journal of Coal Geology* 94, s. 283–295.
- Zhang, S. i Shan, X. 2001. Speciation of rare earth elements in soil and accumulation by wheat with rare earth fertilizer application. *Environ. Pollut.* 112, 3, s. 395–405.
- Zheng i in. 2007 – Zheng, L., Liu, G., Chou Ch.L., Qi, C. i Zhang, Y. 2007. Geochemistry of rare earth elements in Permian coals from the Huaibei Coalfield, China. *Journal of Asian Earth Sciences* 31, s. 167–176.

**PIERWIASTKI ZIEM RZADKICH (REE) W IŁOWCACH Z WYBRANYCH POKŁADÓW WĘGLA  
SERII MUŁOWCOWEJ I PIASKOWCOWEJ GÓRNOŚLĄSKIEGO ZAGŁĘBIA WĘGLOWEGO**

Słowa kluczowe

pierwiastki ziem rzadkich, iłowce, skały towarzyszące, pokłady węgla,  
Górnośląskie Zagłębie Węglowe

Streszczenie

W artykule przedstawiono wyniki badań zróżnicowania zawartości pierwiastków ziem rzadkich (REE) w iłowcach towarzyszących wybranym pokładom węgla z warstw załęskich i rudzkich z zachodniej części Górnośląskiego Zagłębia Węglowego (GZW). Analizowano 75 próbek skał ilastych współwystępujących z pokładami węgla 405 i 408 pobranych w GZW. Zawartość wybranych REE oznaczona została za pomocą *Instrumental Neutron Activation Analysis* (INAA). Z uwagi na ograniczone możliwości oznaczono: skand (Sc), lantan (La), cer (Ce), neodym (Nd), samar (Sm), europ (Eu), terb (Tb), yterb (Yb) oraz lutet (Lu), zaś zawartość itru (Y) badano metodą *Fusion-Inductively-Coupled Plasma* (FUS-ICP).

We wszystkich wyróżnionych grupach iłowców (iłowce, iłowce zapiaszczone i iłowce syderytowe) najwyższą choć zróżnicowaną zawartość wykazały  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a następnie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i  $\text{K}_2\text{O}$ . Bez względu na charakter petrograficzny skał ilastych, wśród oznaczonych pierwiastków ziem rzadkich stwierdzono najwyższy udział Ce, La, Y, Nd oraz Sc. Pozostałe badane REE wykazały zawartości zdecydowanie niższe. Stwierdzono także pewne regionalne zróżnicowanie REE w obszarze badań. W południowo-zachodniej części GZW wyższy udział wykazały: Y, Sm i Nd, natomiast w północno-zachodniej Sc. Dla zbadania zależności pomiędzy zawartością pierwiastków ziem rzadkich i składem chemicznym wyliczono wartości współczynników korelacji pomiędzy nimi, biorąc pod uwagę oznaczone w skałach wartości stosunku  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz podwyższoną zawartość  $\text{P}_2\text{O}_5$ , strat prażenia oraz  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Wysokimi wartościami współczynników korelacji ze składem chemicznym charakteryzowała się przeważająca część pierwiastków oznaczonych w grupie skał wyróżniających się

podwyższoną zawartością strat prażenia i  $P_2O_5$ . W prawie wszystkich grupach skał stwierdzono natomiast ujemną korelację z MnO i stratami prażenia, a niekiedy także z CaO. Skały reprezentujące łożysce syderytyczne wyróżniają się najwyższymi wartościami współczynników korelacji pierwiastków ziem rzadkich z  $Fe_2O_3$ .

**RARE EARTH ELEMENTS (REE) IN CLAYSTONES WITH SELECTED COAL SEAMS OF THE MUDSTONE AND SANDSTONE SERIES OF THE UPPER SILESIA COAL BASIN**

**Keywords**

rare earth elements; claystones; accompanying rocks; coal seams; Upper Silesian Coal Basin

**Abstract**

In this paper results of investigation on the variability of REE contents in the clayey rocks accompanying selected coal seams from Zaleskie and Ruda beds of western part of Upper Silesia Coal Basin (USCB) have been presented. 75 samples have been analysed from the claystones coexisting with coal seams 405 and 408 collected from the USCB area. Contents of selected REE have been assessed with a use of the Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA). In regard to the constraints of this method following elements underwent evaluation: scandium (Sc), lanthanum (La), cerium (Ce), neodymium (Nd), samarium (Sm), Europium (Eu), terbium (Tb), ytterbium (Yb), and lutetium (Lu). Contents of yttrium (Y) was determined with a use of the Fusion-Inductively-Coupled Plasma (FUS-ICP) method.

In all featured groups of claystone (claystone, sandy claystone and siderite claystone) the highest, although diverse content of  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  and  $K_2O$  were observed. Whatever the petrographic character of the claystone rocks, among the analyzed rare earth elements, the highest participation of Ce, La, Y, Nd and Sc were found. Other analyzed REE showed significantly lower content. Some regional diversity of REE in the area of study was also observed. In the south-western part of the USCB, higher participation showed: Y, Sm and Nd, while in the north-western part: Sc. To determine the dependence between content of rare earth elements and chemical composition, the correlation-coefficients were calculated. In the calculations ratio  $SiO_2/Al_2O_3$  and increased content of  $P_2O_5$ , ignition loss and  $Fe_2O_3$  were taken into account. Most of the elements analyzed in group of rocks distinguished by increased content of  $P_2O_5$  and ignition loss, showed high positive correlation with chemical composition. In almost all groups of rocks negative correlation with MnO, loss on ignition and sometimes with CaO was found. Rocks represented by siderite claystone are characterized by the highest values of correlation coefficients of rare earth elements with  $Fe_2O_3$ .