

AB STRA KTY

X
**OGÓLNOPOLSKA
KONFERENCJA
BADANIA
PETROLOGICZNE
I MINERALOGICZNE
W GEOLOGII**

**15–16.04.
2021**



Państwowy Instytut Geologiczny
Państwowy Instytut Badawczy

ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa
tel. (+48) 22 45 92 000, biuro@pgi.gov.pl
www.pgi.gov.pl



Sfinansowano ze środków
Narodowego Funduszu
Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej

AB STRA KTY

**X
OGÓLNOPOLSKA
KONFERENCJA**

**BADANIA
PETROLOGICZNE
I MINERALOGICZNE
W GEOLOGII**

**15–16.04.
2021**

Redakcja:

Katarzyna Jarmołowicz-Szulc

Marta Kuberska

Aleksandra Kozłowska



Sfinansowano ze środków
Narodowego Funduszu
Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej

SPIS TREŚCI

Wprowadzenie

Cieślik B.

Dwuetałowa sylifikacja skał ultramaficznych z masywu Szklar - charakterystyka geochemiczna i mineralogiczna skrzemieniałych serpentynitów

Derkowska K., Mazurek S., Zglinicki K., Sadłowska K.

Zmienność chemiczna nośników metali ziem rzadkich w odpadach górniczych wschodniego i zachodniego pogranicza Masywu Karkonoszy

Jarmołowicz-Szulc K.

Inkluzje fluidalne jako potencjalne narzędzie w poszukiwaniach węglowodorów lekkich

Jobska A.

Minerały krzemianowe Gór Izerskich – przegląd stanowisk

Kobyliński K.

Określanie zmienności mineralogicznej utworów skalnych za pomocą podatności magnetycznej

Kuberska M., Kozłowska A., Sikorska-Jaworowska M., Grotek I.

Badania petrograficzne utworów ediakaru w otworze Bibiela PIG-1

Woźniak K., Stachowicz M., Gajda R., Parafiniuk J.

Eksperymentalne badania gęstości elektronowej w minerałach pod ciśnieniem



WPROWADZENIE

W dniach 15-16 kwietnia 2021 r. odbędzie się w PIG-PIB w formie on-line **X Ogólnopolska Konferencja *BADANIA PETROLOGICZNE I MINERALOGICZNE W GEOLOGII***.

Stanowi ona kolejne cykliczne wydarzenie naukowe organizowane od 2001r. przez pracowników Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego, a zarazem członków Oddziału Warszawskiego Polskiego Towarzystwa Mineralogicznego.

Komitet Organizacyjny tworzą: prof. PIG-PIB Katarzyna Jarmołowicz-Szulc, dr Aleksandra Kozłowska, dr Marta Kuberska, mgr Anna Bagińska i mgr Michał Zieliński.

Komitet Naukowy konferencji ma skład: prof. PIG-PIB Katarzyna Jarmołowicz-Szulc, dr Aleksandra Kozłowska, dr Marta Kuberska.

Konferencje (I-V), które odbyły się w latach 2001-2011, miały miejsce w Warszawie. Kolejne edycje (VI – VIII) w okresie 2013 – 2017, zorganizowane były: Leszczach k. Kłodawy, Sandomierzu i w Krakowie. IX konferencja (Warszawa, 28-29 marca 2019) odbyła się w roku jubileuszu 100-lecia istnienia Państwowego Instytutu Geologicznego. Bieżąca X konferencja, pierwotnie planowana stacjonarnie w Kielcach, z uwagi na okres głębokiej pandemii odbywa się w formie *online*.

Celem całego cyklu konferencji była i jest prezentacja znaczenia badań petrologicznych, mineralogicznych i geochemicznych w geologii. Cykliczne spotkania pozwalają na przedstawienie wyników przeprowadzanych badań, często o charakterze *stricto* eksperymentalnym, prezentację osiągnięć naukowych uczestników oraz dyskusję

poruszanych zagadnień w gronie specjalistów petrologów i mineralogów na przestrzeni dwóch dekad XXI wieku.

Do czynnego i biernego udziału w X konferencji zgłosiło się 48 uczestników z różnych jednostek badawczych i naukowych Polski (Akademia Górniczo-Hutnicza, Instytut Nafty i Gazu w Krakowie, Uniwersytet Jagielloński, Uniwersytet Wrocławski, Uniwersytet Szczeciński, Uniwersytet Warszawski, Polska Akademia Nauk, Uniwersytet im. Marie Curie-Skłodowskiej w Lublinie) oraz z Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego.

W ramach konferencji organizatorzy zaproponowali szereg zagadnień, ujętych w następujące bloki tematyczne: I – Procesy diagenetyczne / Analiza cech zbiornikowych; II – Procesy sedymentacyjne / Źródła materiału detrytycznego; III – Krążenie fluidów / Oddziaływanie na skały; IV – Petrografia i geochemia materii organicznej; V – Procesy hydrotermalne / Tworzenie złóż; VI – Procesy magmowe / Procesy metamorficzne; VII – Badania izotopowe / Badania geochemiczne; VIII – Metody analityczne / Eksperymenty; IX – Petrologia w projektach interdyscyplinarnych.

Uczestnicy - autorzy prezentacji deklarowali swój udział w konkretnych blokach w zależności od treści zgłaszanych referatów, czy posterów.

W czasie dwudniowej konferencji on-line wygłoszonych będzie 16 referatów i przedstawione 3 prezentacje posterowe. Odbędzie się 7 sesji tematycznych i oddzielna sesja posterowa. Dyskusje zostaną przeprowadzone w trakcie oddzielnych paneli po każdym bloku tematycznym. Jak wynika ze zgłoszeń, prezentowane referaty i postery obejmą swym zakresem zarówno obszar Polski, jak i inne rejony świata (Mongolia, Spitsbergen). Pokażą bogate spektrum metodyczne oraz możliwości zastosowania badań mineralogiczno-petrograficznych, zarówno w geologii, jak i w innych dziedzinach nauki.

Krótkie abstrakty niektórych prezentacji autorskich zgłoszonych na konferencję są opublikowane w materiałach konferencyjnych on-line. Publikacje po-konferencyjne w formie specjalnego bloku ukazać się w „Przeglądzie Geologicznym” (2021, vol. 69, nr. 7: blok 15 manuskryptów, w przygotowaniu).

K. Jarmolowicz-Szulc

DWUETAPOWA SYLIFIKACJA SKAŁ ULTRAMAFICZNYCH Z MASYWU SZKLAR - CHARAKTERYSTYKA GEOCHEMICZNA I MINERALOGICZNA SKRZEMIENIAŁYCH SERPENTYNITÓW

Cieślik Błażej

Uniwersytet Wrocławski

email: 29055@uwr.edu.pl

Masyw Szklar stanowi izolowane wystąpienie skał ultramaficznych w granicach lewoskrętnej strefy ścinania Niemczy oraz zaliczany jest do tektonicznie rozdzielonego na mniejsze fragmenty tzw. ofiolitu środkowosudeckiego. Jego krystaliczny trzon tworzą częściowo zserpentyzowane perydoty, na powierzchni których zalega niejednorodna pokrywa zwietrzliny laterytowej. Dotychczasowe badania pozwoliły na wyróżnienie kilku jej typów, w tym odmianę zsylikowaną w warunkach hipergenicnych, czyli tzw. birbiry (m.in. Mikulski, 2014). Przeprowadzone na obszarze masywu badania terenowe dostarczyły nowych informacji na temat powierzchniowych odsłoneń skrzemieniałych serpentynitów (SS), a także dały impuls do podjęcia badań petrologicznych w celu zweryfikowania hipotez na temat ich genezy.

Odsłonecia SS, rozumianych w tym przypadku jako zsylikowane w różnym stopniu skały obecne w obrębie częściowo zserpentyzowanych perydotytów oraz wyżejległej zwietrzliny, zostały stwierdzone w starym kamieniołomie, znajdującym się w południowej części masywu. Sylifikacja ultramafitów występuje w granicach wertykalnie oraz subwertykalnie zorientowanych stref, których miąższość nie przekracza na ogół 15 cm (Typ I). W części zwietrzalej obszary skrzemieniałe tworzą formy o nieregularnych kształtach i rozmiarach (Typ II). Głównym składnikiem chemicznym badanych skał jest krzemionka, której zawartość w badanych próbkach wynosi od 62 do 90 % wag. SiO_2 . Ilość krzemionki zmienia się w wyniku wietrzenia, co bezpośrednio związane jest ługowaniem tego składnika ze skały. Analizy składu fazowego metodą dyfrakcji rentgenowskiej potwierdziły, że główną fazą jest kwarc, który dominuje w obydwu typach skał. W SS typu I stwierdzono ponadto obecność m.in. minerałów z grupy serpentynu, forsterytu, klinochloru, tremolitu, antofyllitu, talku, magnetytu i pojedynczych ziaren cyrkonu oraz skalenia potasowego. W próbkach pozyskanych ze zwietrzliny (Typ II) stwierdzono śladowe ilości klinochloru, talku, magnetytu oraz min. z grupy serpentynu. Wstępne obserwacje wykonane przy użyciu mikroskopu elektronowego (SEM-EDS) sprzężonego z detektorem zjawiska

katodoluminescencji (SEM-CL) dowiodły istnienia trzech różnych odmian kwarcu. Pierwszym rodzajem jest kwarc automorficzny, którego kolejne generacje narastają do środka stref przepływu fluidu. Największe kryształy osiągają ok. 150 μm i odznaczają się doskonale widoczną budową oscylacyjną, wskazującą na ich hydrotermalne pochodzenie. Drugim typem występowania krzemionki jest tzw. mikrokwarc, który najprawdopodobniej jest wynikiem niekongruentnego rozpuszczania (wietrzenia) krzemianów żelaza i magnezu. Poszczególne amorficzne ziarna nie przekraczają 50 μm średnicy. W badanych próbkach występują one w formie mikrokryształicznych agregatów tworzących niewyraźne pseudomorfozy po krzemianach. Lacinska i Styles (2013) wskazują, że tego typu wytrącanie krzemionki z roztworów jest możliwe w strefie mieszania się wód gruntowych i opadowych (warunki $\text{pH} \approx 7$). Ostatnią wyróżnioną w toku analiz formą, występującą we wszystkich próbkach są żyłki amorficznej krzemionki, które rozchodzą się w skale w różnych kierunkach, rozrywając starsze minerały, często zgodnie z ich powierzchniami łupliwości.

Na podstawie badań SS z masywu Szklar, które koncentrowały się przede wszystkim wokół analiz różnych form krzemionki występujących w tych skałach zidentyfikowano dwie jej odmiany: krystaliczną i amorficzną. Analizy te uzupełnione o badania minerałów występujących w SS sugerują, że sylikacja tych skał miała charakter co najmniej dwuetapowy: (1) wcześniejszy – hydrotermalny oraz (2) późniejszy – wietrzeniowy.

LITERATURA

LACINSKA, A.M., STYLES, M.T., 2013 - Silicified serpentinite – a residuum of a Tertiary palaeo-weathering surface in the United Arab Emirates. *Geol Mag* 1(1): 1–11.

MIKULSKI, Z. M., 2014 - Silnie krzemionkowy zażelaziony metasomatyt (birbiryty) ze strefy zwietrzenia masywu serpentynitowego w złożu niklu w Szklarach na Dolnym Śląsku. *Biuletyn PIG* 458: 61 – 72.

ZMIENNOŚĆ CHEMICZNA NOŚNIKÓW METALI ZIEM RZADKICH W ODPADACH GÓRNICZYCH WSCHODNIEGO I ZACHODNIEGO POGRANICZA MASYWU KARKONOSZY

Katarzyna Derkowska¹, Sławomir Mazurek¹, Karol Zglinicki¹, Katarzyna Sadłowska¹

¹Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy

e-mail: katarzyna.derkowska@pgi.gov.pl, slawomir.mazurek@pgi.gov.pl

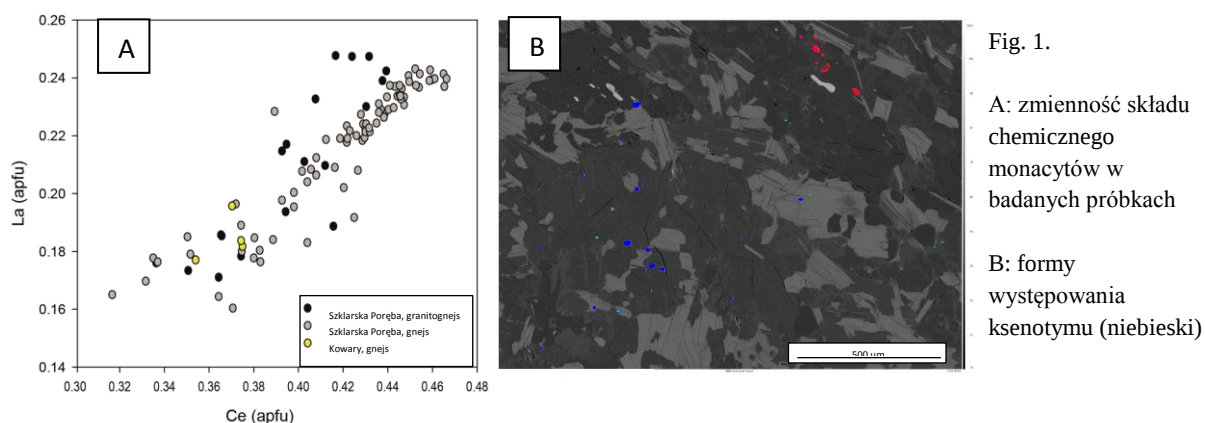
karol.zglinicki@pgi.gov.pl

Od ponad dwóch dekad Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy prowadzi inwentaryzację hałd powstałych po dawnym górnictwie i przerobie surowców mineralnych. W ramach aktualnych prac podjęto się próby określenia potencjału pierwiastków ziem rzadkich (REE) z odpadów wydobywczych zgromadzonych na hałdach i w osadnikach. Wykonano szczegółowe badania nośników i form występowania mineralizacji REE w próbkach skał ze składowisk.

Przedmiotem prezentowanych analiz były skały wschodniej i zachodniej granicy Masywu Karkonoszy, w szczególności granitoidy Szklarskiej Poręby i gnejsy metamorfiku izerskiego, pobrane z hałd 513 i 514 oraz gnejsy Kowar z hałdy 291. W skałach została odkryta bogata mineralizacja pierwiastków ziem rzadkich, przejawiająca się obecnością licznych monacytów i ksenotymów (Fig. 1B). Mineralizacje REE Masywu Karkonoszy były w przeszłości wielokrotnie wspomniane w literaturze, jednak obejmowały głównie mineralizacje związane z pegmatytami (np. Kozłowski i in., 2016). W pracy przedstawione zostaną wyniki analizy mineralogiczno-petrograficznej wybranych próbek oraz zmienność chemiczna głównych nośników mineralizacji REE. Wyniki zaprezentowane zostaną w odniesieniu do asocjacji mineralnych występujących w skale oraz stopnia przeobrażenia granitoidów (uległych w różnym stopniu metamorfizmowi, serycytyzacji i chlorytyzacji). Do identyfikacji faz i szczegółowych analiz chemicznych próbek skał zastosowana została mikroskopia optyczna (w świetle przechodzącym i odbitym) oraz elektronowa (SEM-EDS oraz EMPA).

Skały zachodniej osłony masywu Karkonoszy zawierają 270-370 mg/kg REE. Skały pobrane we wschodniej strefie wykazały śladowe zawartości REE na poziomie 70 mg/kg. Dominującym minerałem koncentrującym pierwiastki ziem rzadkich jest monacyt, ograniczony do składu monacytu-Ce, jednak ze znacznymi odstępstwami od składu

stechiometrycznego ($\text{Ce}_{0.5}\text{La}_{0.25}\text{Nd}_{0.2}\text{Th}_{0.05}(\text{PO}_4)$). Zubożona zawartość Ce (średnio ok. 0.4, 0.42 i 0.37 apfu w granitognejsach, gnejsach i gnejsach Kowar) wyrównana jest wzbogaceniem w Y (kolejno 0.05, 0.03, 0.08 apfu), Pr (0.04 apfu), Sm (0.025 apfu) oraz Gd (0.02 apfu).



W monacytach zaobserwowane zostały zmienne koncentracje Th (0.5-11% wag.), skorelowane silnie z Ca (Kowary, $R^2=0.99$), Pb (Szklarska Poręba, granitognejs, $R^2=0.94$, Kowary $R^2=0.97$) i z Ce (Szklarska Poręba, granitognejs, $R^2=0.94$, Szklarska Poręba, gnejs, $R^2=0.76$). Silniej przeobrażona próbka (gnejs) wykazała dominację ksenotymów-Y, wyraźnie zubożonych w Y (średnio 32% wag. Y; 0.73 apfu), na korzyść HREE (Dy, Gd, Yb oraz Er), stanowiących średnio 15% wag.

Badania zrealizowano ze środków Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w ramach tematu 22.4000.1701.01.1.

LITERATURA

KOZŁOWSKI A., ILNICKI S., MATYSZCZAK W., MARCINOWSKA A., 2016 - Magmatic and post-magmatic phenomena in the Karkonosze granite and its metamorphic envelope (West Sudetes, SW Poland), *Acta Geologica Polonica*, 66, 451-471.

INKLUZJE FLUIDALNE JAKO POTENCJALNE NARZĘDZIE W POSZUKIWANIACH WĘGLOWODORÓW LEKKICH

Fluid inclusions as the potential tool in search for light hydrocarbons

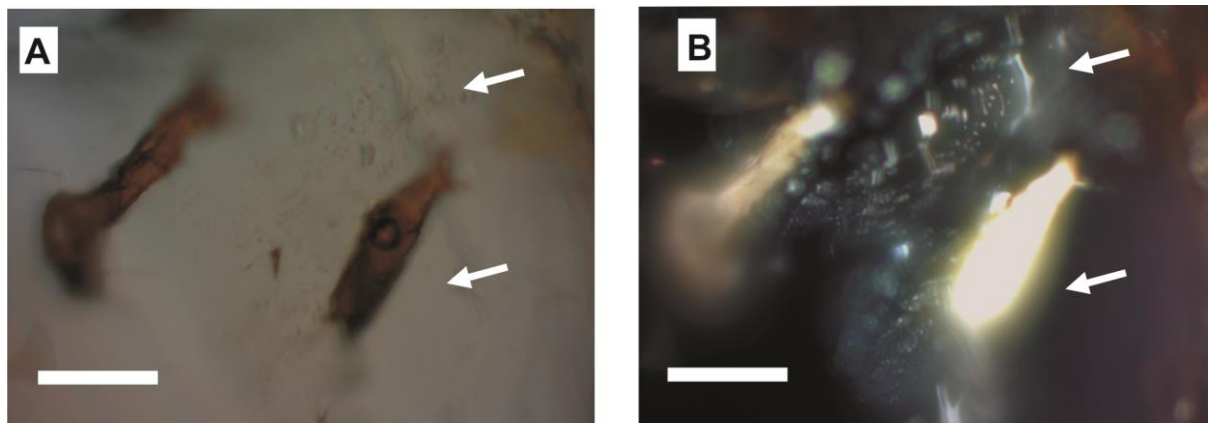
Katarzyna Jarmołowicz-Szulc

Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa

katarzyna.jarmolowicz-szulc@pgi.gov.pl

Inkluzje zawierające węglowodory (w stanie ciekłym, gazowym, stałe) mogą dostarczyć wskazówek dotyczących akumulacji i kierunków migracji węglowodorów (Roedder, 1984; McLimans, 1987). Możliwość użycia inkluzji zawierających lżejsze węglowodory (metan) w minerałach w nie-eksplorowanych obszarach dla uzyskania informacji co do składu gazu i potencjalnych kierunków migracji przedstawić można na kilku przykładach, zarówno z opróbowania na powierzchni Ziemi, jak i w próbkach rdzeni wiertniczych. Badania w tym kierunku prowadzone były w Karpatach Zachodnich (np. Jarmołowicz-Szulc, Dudok, 2005; Jankowski, Jarmołowicz-Szulc, 2009; Jarmołowicz-Szulc i in., 2012) i na obszarze Niżu Polskiego (np. Jarmołowicz-Szulc i in., 2020), jak też w strefie morskiej Morza Bałtyckiego (Jarmołowicz-Szulc, 2001). Wiek badanych skał zmienia się od kambru przez karbon, perm do oligocenu. Badano inkluzje w minerałach piaskowców, wapieni i/lub dolomitów. Rozpatrywana była także mineralizacja wypełniająca spękania (kwarc, węglany). W wyniku badań stwierdzono występowanie dwóch typów inkluzji: (1) inkluzje wodne zawierające fazę ciekłą (L) i gazową (V) oraz (2) inkluzje bogate w węglowodory, niekiedy zawierające niewielką, widoczną fazę wodną. W świetle lampy kwarcowej w zakresie nadfioletu (UV) niektóre inkluzje wykazują wzbudzenie – fluoryzują w barwach od biało-niebieskiej po czerwoną (ryc. 1). Materia organiczna we wrostkach stałych – nie wykazuje świecenia. Fluorescencja dwufazowych inkluzji fluidalnych wskazuje na obecność wyższych węglowodorów (Nandakumar, Yayanthi, 2016). Jednofazowe inkluzje zawierające lekkie węglowodory (metan) nie wykazują fluorescencji lub mają przytłumione, niebieskawe świecenie (“dull-blue). Konsekwentne badania inkluzji (ich składu, rozmieszczenia, mikrotermometria) w połączeniu ze szczegółową analizą izotopową, czy badaniami ramanowskimi, m.in. dostarczają informacji co do charakteru węglowodorów w regionie, ich przemieszczania się, a nawet kierunku migracji, jak też potencjalnych źródeł. W

niezbadanych pod tym względem obszarach, inkluzji użyć można np. do mapowania regionalnej migracji gazu, śledzenia źródła węglowodorów i estymacji dojrzałości w czasie migracji.



Ryc. 1. Inkluzje wypełnione węglowodorami w kwarcu. Okolice Łupkowa, Karpaty. A. Dwufazowe i jednofazowe inkluzje w świetle spolaryzowanym, przechodzącym. B. Te same inkluzje w świetle odbitym, nadfiolet. Zróżnicowana fluorescencja poszczególnych grup wrostków: białoniebieska i niebieskawa. Strzałki wskazują analogiczne inkluzje. Skala – 50 μm .

Fig.1. Hydrocarbon – filled inclusions in quartz. The Łupków vicinity, Carpathians. A. Two phase and one phase inclusions in polarized light, one polarizer. B. Same inclusions in reflected light, UV. The inclusions show differentiated fluorescence: white-blue and dull-blue. Arrows point to the same inclusions. Scale bar - 50 μm .

LITERATURA

- JARMOŁOWICZ-SZULC K., 2001 - Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego, **399**: 1-90.
- JANKOWSKI L., JARMOŁOWICZ-SZULC K., 2009 – Mineralogical Revue, **59** (1): 31-44.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., DUDOK I.V., 2005 - Geological Quarterly, **49**: 291-304.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., KARWOWSKI Ł., MARYNOWSKI L., 2012 - Marine and Petroleum Geology, **32**: 138-158.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., KOZŁOWSKA A., KUBERSKA M., MATYASIK I., 2020 - Przegląd Geologiczny, **68**: 726,780-793.
- MCLIMANS R.K., 1987 - Applied Geochemistry, **2**: 585-603.
- NADAKUMAR V., JAYANTHI J.L., 2016 - Energy Fuels, **30**: 3776–3782.
- ROEDDER E., 1984 - Reviews in Mineralogy, **12**: 644 p.

MINERAŁY KRZEMIANOWE GÓR IZERSKICH – PRZEGLĄD STANOWISK

Silica minerals in the Iżera Mountains – an overview of occurrences

Aleksandra Jobska

Uniwersytet Gdański, Wydział Oceanografii i Geografii, aleja Marszałka Piłsudskiego 46, 81-378 Gdynia;

email;aleksandra.jobska@gmail.com

Minerały krzemianowe uważane są za najbardziej rozpowszechnione minerały na Ziemi, a równocześnie stanowią ważne źródło surowca dla przemysłu. W swojej budowie charakteryzują się zawartością jonów krzemu, tlenu oraz innych metali (Bolewski i Manecki, 1993). W Polsce jednym z obszarów, gdzie występują skały charakteryzujące się wysoką zawartością minerałów krzemianowych są Góry Iżerskie (Cwojdzński i Kozdrój, 2007; Girulski i in. 2015).

W opracowaniu przeglądowym dla wymienionego regionu zastosowano podział minerałów krzemianowych ze względu na stopień kondensacji anionu $[\text{SiO}_4]^{4-}$ i wyróżniono sześć klas: krzemiany wyspowe, grupowe, pierścieniowe, łańcuchowe i wstęgowe, warstwowe oraz szkieletowe (przestrzenne) (Witak i in., 2015). Wyróżniono 10 stanowisk tych minerałów. Idąc z zachodu na wschód są to kolejno: kopalnia bazaltu w Grabiszycach, Potok Brusznik, żwirownia w Radostowie Średnim, kopalnia łupka łyszczykowego „Jerzy” w Krobicy, melafirowe wzgórze Płóczek Dolnych, sztolnie w Przeczniczy i Gierczynie, Łąka Iżerska, Melafirowa Skała we Wleniu, wkładki gnejsowo-łupkowe oraz inne skały żyłowe w obrębie wychodni leukogranitów w Kopańcu, kopalnia „Stanisław” na Garbach Iżerskich, wzgórze Wyrwak. Wśród nich szczególne miejsce zajmuje kopalnia „Stanisław”, która odznacza się najwyższą koncentracją minerałów krzemianowych. Na wyróżnienie zasługują również stanowiska Potok Brusznik i Łąka Iżerska, gdzie notuje się wysokie zawartości krzemianów w aluviach (Girulski i in., 2015). Warto dodać, iż wszystkie stanowiska są cennym źródłem pozyskiwania minerałów przez kolekcjonerów i stanowią dowód na zróżnicowanie mineralogiczne Gór Iżerskich.

LITERATURA

BOLEWSKI A., MANECKI A., 1993 – Mineralogia szczegółowa. Wyd. PAE, Warszawa.

CWOJDZIŃSKI S., KOZDRÓJ W., 2007 – Sudety – przewodnik geoturystyczny wzdłuż trasy drogowej Nysa-Złoty Stok-Kłodzko-Wałbrzych-Jelenia Góra. Ministerstwo Środowiska, Warszawa.

WITAK M., PRUSZKOWSKA-CACERES M., SZYMCZAK E., 2015 – Podstawy geologii. Wyd. Uniwersytetu Gdańskiego, Gdańsk.

GIRULSKI R., RACHWAŁ P., TEKIELA Ł., 2015 – Przewodnik mineralogiczny po powiecie lubańskim i lwóweckim. Stowarzyszenie Południowo-Zachodnie Forum Samorządu Terytorialnego „Pogranicze”, Lubień.

OKREŚLANIE ZMIENNOŚCI MINERALOGICZNEJ UTWORÓW SKALNYCH ZA POMOCA PODATNOŚCI MAGNETYCZNEJ

Determination of mineralogical variability of rock formations using magnetic susceptibility

Kamil Kobyliński

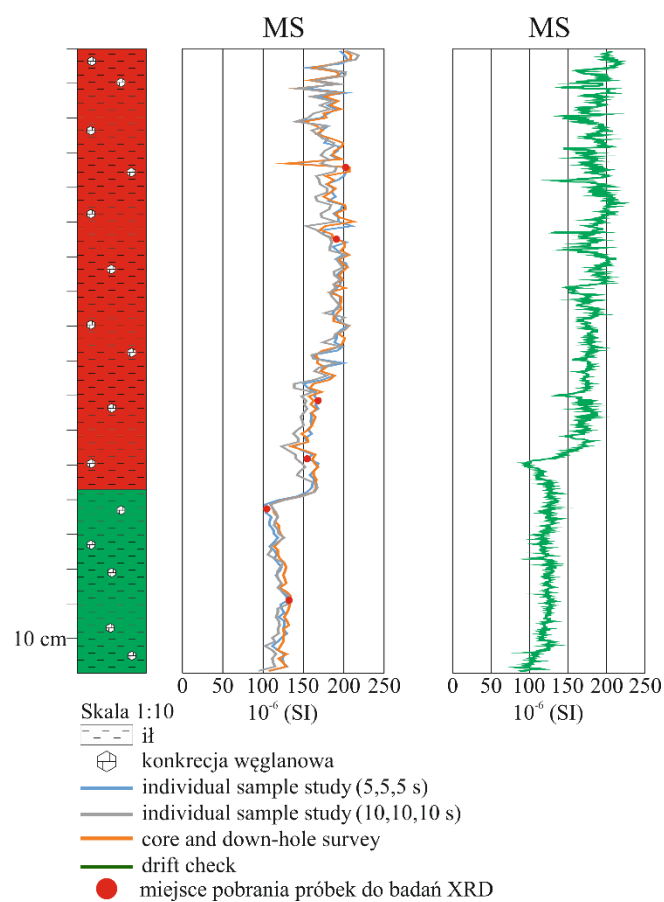
Wydział Geologii UW, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa,

e-mail: kamil.kobyliński@student.uw.edu.pl

Pomiary podatności magnetycznej (MS od ang. *magnetic susceptibility*) sekwencji osadowych mogą szybko dostarczyć informacji o zmienności ich składu mineralnego. W typowych zastosowaniach taką zmienność interpretuje się jako zmianę składu minerałów skałotwórczych (np. minerały ilaste, kwarc), będąca skutkiem fluktuacji warunków wietrzenia, obszaru alimentacji oraz odległości transportu (Gubbins, Herrero-Bervera, 2007). Celem pracy było praktyczne porównanie podatności magnetycznej mierzonej przenośną aparaturą firmy *Bartington* z analizą składu mineralnego uzyskanego z dyfrakcji rentgenowskiej oraz innych metod magnetycznych. Do badań wybrano fragment rdzenia wiertniczego, zbudowanego z ilów kajpru rejonu Częstochowy o zielonej i czerwonej barwie, w których występują drobne konkracje węglanowe. Uzyskany profil podatności magnetycznej okazał się dwudzielny: ilowce o zielonej barwie mają niższe wartości podatności magnetycznej (rzędu 100×10^{-6}) niż ilowce o czerwonym kolorze (160×10^{-6}) (ryc. 1).

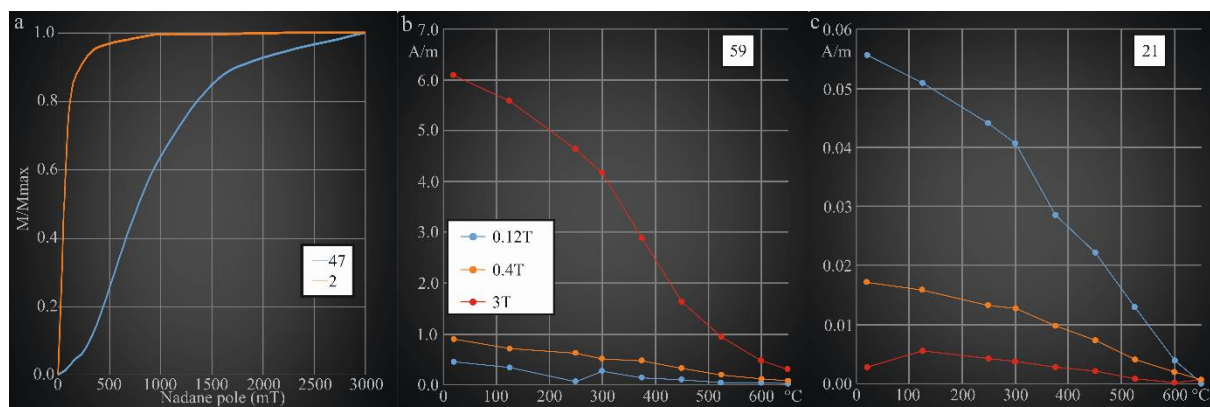
Na podstawie badania dyfrakcji rentgenowskiej stwierdzono występowanie kwarcu, kaolinitu, chlorytu i nieokreślonego minerału mieszano pakietowego. Wskaźniki obliczone metodą Chung'a (Chung, 1974) nie wykazały jednoznacznych korelacji z podatnością magnetyczną. Badania frakcji ferromagnetycznej ujawniły występowanie hematytu w części profilu o podwyższonej podatności, a w części o niższych wartościach MS figuruje pirotyn oraz prawdopodobnie maghemit (ryc. 2).

Oba składniki magnetyczne kontrolują podatność magnetyczną w profilu. Uzyskane wyniki wskazują na możliwość braku korelacji podatności magnetycznej ze zmiennością minerałów skałotwórczych. W typowych zastosowaniach wskazane są zawsze kontrolne pomiary frakcji ferromagnetycznej, aby zidentyfikować główne nośniki podatności magnetycznej: czy są to minerały skałotwórcze, domieszki czy nośniki ferromagnetyczne.



Ryc. 1. Uzyskane krzywe podatności magnetycznej za pomocą różnych opcji pomiarowych aparatury firmy Bartington, zestawione z profilem rdzenia wiertniczego. Czerwonymi punktami zaznaczono miejsca pobrania próbek do badań XRD

Fig. 1. The obtained magnetic susceptibility curves using various measurement options of the Bartington hardware, juxtaposed with the drill core profile. The red dots indicate the sampling sites for XRD tests



Ryc. 2. Badania frakcji magnetycznej a) akwizycja IRM dla próby o niskiej MS (2) oraz wysokiej (47); b) test Lowrie'go dla próbki o wysokiej podatności magnetycznej; c) test Lowrie'go próby o niskiej podatności magnetycznej

Fig. 2. Magnetic fraction studies a) acquisition of IRM for samples with low MS (2) and high (47); b) Lowrie test for highly magnetic susceptibility sample; c) Lowrie test for low magnetic susceptibility sample

LITERATURA

- CHUNG F. H. (1974). Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns of mixtures. I. Matrix-flushing method for quantitative multicomponent analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 7: 519-525.
- GUBBINS, D., HERRERO-BERVERA, E. (Red.). (2007). Encyclopedia of geomagnetism and paleomagnetism: Magnetic Susceptibility (MS), Low-Field. Springer. str. 566-571.

BADANIA PETROGRAFICZNE UTWORÓW EDIAKARU

W OTWORZE BIBIELA PIG-1

Marta Kuberska¹, Aleksandra Kozłowska¹, Magdalena Sikorska-Jaworowska²,

Izabella Grotek²

¹Państwowy Instytut Geologiczny-Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; marta.kuberska@pgi.gov.pl; aleksandra.kozlowska@pgi.gov.pl

²pracownik emerytowany Państwowego Instytutu Geologicznego-PIB

W profilu Bibiela IG 1 wyróżniono następujące litofacje: brekcjową, piaskowcową, mułowcową, pyłowcową i iłowcową.

Brekcje występują powszechnie. Skład brekcji jest mało urozmaicony, choć nieco większe zróżnicowanie w składzie frakcji psefitowej obserwuje się przy stropie profilu. Wśród litoklastów, między innymi, wyróżniono okruchy iłowców, mułowców i pyłowców. W skład materiału detrytycznego wchodzi nieobtoczone ziarna kwarcu, skaleni potasowych i plagioklazów, łuszczyków, drobnych ziaren glaukonitu i minerałów nieprzezroczystych. Występują także drobne ziarna fosforanowe, fosfoklasty. Materiał aleurytowy spojony jest substancją ilastą, miejscami ilasto – żelazistą, co nadaje skale charakterystyczną brunatną barwę. Skomplikowany obraz strukturalno – teksturalny skały podkreślony jest bardzo licznymi żyłkami i spękaniem, przecinającymi się wzajemnie. Spękania te wypełnione są węglanami, kwarcem, chlorytami a także kaolinitem.

Piaskowce stanowią niewielkiej miąższości pakiety lub cienkie przeławicenia w obrębie iłowców lub pyłowców. Piaskowce wykazują strukturę psamitową lub psamitowo – aleurytową, teksturę bezładną, rzadziej kierunkową, podkreśloną cienkimi laminkami pyłowca lub mułowca. Bardzo często piaskowce są poprzecinane siecią żyłek wypełnionych kwarcem lub węglanami. Swoim składem odpowiadają wakom sublitycznym i/lub subarkozowym. Oprócz kwarcu zidentyfikowano skalenie potasowe oraz plagioklasy. Liczną grupę stanowią litoklasty. Powszechnie występuje apatyt, biotyt, przeważnie schlorytizowany, cyrkon, ilmenit, hematyt, skupienia leukoksenu, miejscami pirytu. Materiał detrytyczny scementowany jest spoiwem typu matriks, złożonym z chlorytów i illitu. Występują także strefy wzbogacone w chloryty, tworzące większe nagromadzenia.

Iłowce i pyłowce są podstawowymi rodzajami skał w analizowanym profilu, mułowce zaś występują głównie jako cienkie przewarstwienia w ich obrębie. W skład frakcji ilastej, wchodzi illit, minerały mieszanopakietowe illit/smektyt, chloryty. Bardzo często towarzyszy im rozproszona materia organiczna lub wodorotlenki żelaza. Badania skał w katodoluminescencji ujawniły powszechną obecność bardzo drobnych ziaren skaleń potasowych i plagioklazów (frakcja aleutykowa), udział fosforanów, a przede wszystkim różnorodność faz węglanowych i ich wieloetapowość krystalizacji w formie przecinających się żył.

Analizy ilościowe minerałów węglanowych wykazały, że powszechnie występuje ankeryt, rzadziej Fe-dolomit, które wypełniają żyłki w skale. Ponadto, zidentyfikowano minerały szeregu izomorficznego syderyt-magnezyt reprezentujące syderoplesyt, pistomesyt i metisyt oraz szeregu syderyt-rodohrozyt o składzie manganosyderytu. Najczęściej tworzą one skupienia w żyłkach z ankerytem i Fe-dolomitem lub samodzielnie żyłki. W żyłach stwierdzono również obecność kalcytu, zawierającego żelazo i mangan w różnych proporcjach. Minerały węglanowe budują również cement w skale.

Wykonane na rentgenogramach pomiary wskaźnika Küblera (KI - krystaliczności illitu) dały wartości KI w granicach 0,72 do 1,10 $\Delta^{\circ}2\theta$ CuK₂, co pokazuje, że w badane skały nie posiadają znamion warunków anchimetamorficznych. W badanych próbkach udział smektytu w strukturach illit/smektyt waha się od 10 do 25% (średnia wartość 16%), co szacunkowo odpowiadało by paleotemperaturze rzędu 140 - 150°C (Środoń, 1996).

Badania dojrzałości termicznej materii organicznej (Ro) wskazały na stopień dojrzałości odpowiadający głównej fazie generowania gazu: Ro = 1,68%, co sugeruje paleotemperatury rzędu 140°C.

Przedstawione wyniki badań skał ediakaru wskazują, że zostały one zdiagenezowane w warunkach późnej diagenety, w maksymalnej temperaturze szacowanej na ok. 160°C.

LITERATURA

ŚRODOŃ J., 1996 – Minerały ilaste w procesach diagenety. Prz. Geol. 44 (6): 604 – 607.

EKSPERYMENTALNE BADANIA GĘSTOŚCI ELEKTRONOWEJ W MINERAŁACH POD CIŚNIENIEM

Krzysztof Woźniak^{1*}, Marcin Stachowicz², Roman Gajda¹, Jan Parafiniuk²

¹Wydział Chemii, Uniw. Warszawski, Pasteura 1, 02093 Warszawa

²Inst. Geochem., Miner. i Petrol., Uniw. Warszawski,

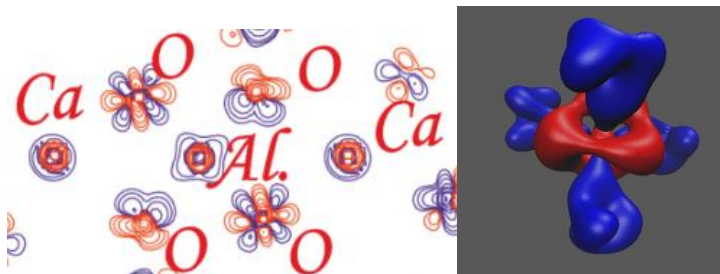
*e-mail: kwozniak@chem.uw.edu.pl

W badaniach strukturalnych minerałów (i kryształów w ogólności) istnieje potężny paradoks polegający na tym, że 99.7% wszystkich znanych ludzkości dotychczas struktur związków nieorganicznych (w tym minerałów), organicznych czy makromolekularnych uzyskanych zostało poprzez udokładnienie modelu sferycznej gęstości elektronowej niezależnych atomów (ang. Independent Atom Model – IAM). Model ten był wprowadzony do nauki przez W. H. Bragga and A. H. Comptona[1] odpowiednio w 1914 i 1915r.) i wtedy – ponad 100 lat temu - jego użycie było uzasadnione słabą jakością aparatury rentgenowskiej i uzyskiwanych wyników dyfrakcyjnych. Można łatwo wykazać, że model ten ma wiele wad i nie oddaje natury oddziaływań między atomami w kryształach i właściwości rzeczywistej gęstości elektronowej w kryształach. Dodatkowo, miniony wiek to niesamowity rozwój narzędzi badawczych takich jak: precyzyjne i dokładne dyfraktometry rentgenowskie, potężne – kosztujące miliardy dolarów - synchrotrony różnych generacji, jeszcze droższe lasery na swobodne elektrony (XFEL), niezwykle czułe detektory promieniowania rentgenowskiego, wydajne i szybkie komputery. Dlatego obecnie jakość uzyskiwanych rentgenowskich danych dyfrakcyjnych jest niebotycznie wysoka i dobra w porównaniu do tego co uzyskiwali nasi naukowci pradiadkowie. Paradoks polega na tym, że obecnie pomimo tego niebotycznego postępu w jakości danych w dalszym ciągu 99.7% tych znakomitych danych używanych jest w taki sposób jak robiono to ponad 100 lat temu.

Znacznie lepsze, to znaczy bardziej dokładne i precyzyjne, wyniki analizy rentgenowskiej monokryształów można uzyskać, stosując nowe podejścia do udokładnienia struktury i gęstości elektronowej w kryształach nazywane Krystalografią Kwantowej (KK), w których używa się asferycznych czynników atomowych w procedurze udokładnienia[2]. Takie udokładnienia pozwalają uzyskiwać nie tylko strukturę geometryczną minerałów (czy innych kryształów), ale także otrzymujemy ilościowe rozkłady gęstości elektronowej w kryształach. Nam udało się połączyć eksperymentalne badania gęstości elektronowej z badaniami kryształów pod ciśnieniem i w tej prezentacji przedstawię wyniki zmian gęstości elektronowej jonów w wybranych minerałach pod ciśnieniem. Takie badania są możliwe

gdy stosuje się krótką długość fali wiązki ($0,4\text{\AA}$) i specjalny typ ciśnieniowej celki diamentowej (*ang.*: Diamond Anvil Cell - DAC) z dużym kątem otwarcia pozwalającej nam zbierać dane dyfrakcyjne z dużą rozdzielczością i 100% kompletnością, aż do ok. $0,4\text{ \AA}$.

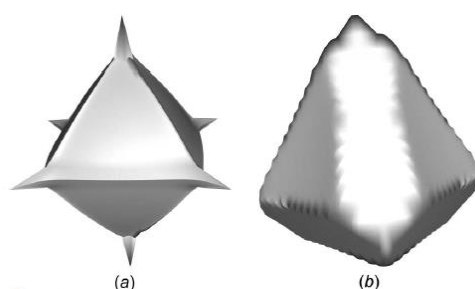
Przedstawię szczegóły asferycznego udokładnienia gęstości elektronowej z wykorzystaniem rozwinięcia multipolowego gęstości elektronowej atomów/ionów (model Hansena-Coppensa), które zastosowaliśmy w modelowaniu [2] gęstości elektronowej w kryształach minerałów, w tym minerałów pod ciśnieniem. Wyznaczyliśmy ilościowe eksperymentalne gęstości elektronów w kryształach kilku minerałów, takich jak fluoryt[3], grossular[4], hsianghualit and langebeinit. Przedstawimy najciekawsze wyniki, dotyczące m.in. oddziaływań F...F (tak zwane wiązanie z przesunięciem ładunku) w fluorycie [3] oraz zmiany gęstości elektronowej na atomach/ionach w grossularze (Rys. 1) oraz hsianghualicie, $\text{Li}_2\text{Ca}_3\text{Be}_2(\text{SiO}_4)_3\text{F}_2$, pod wysokim ciśnieniem. Według naszej najlepszej wiedzy są to pierwsze udane eksperymentalne badania ilościowych rozkładów gęstości ładunku w kryształach minerałów pod wysokim ciśnieniem. Pozwalają na ilościową charakterystykę gęstości elektronów w kryształach minerałów, w tym badania zmian gęstości elektronów pod wpływem ciśnieniem. Możemy bezpośrednio obserwować przepływy gęstości elektronowej między jonami oraz redystrybucję gęstości elektronowej na poszczególnych jonach.



Rys. 1. Redystrybucja gęstości elektronowej na jonach O and Al pod wpływem ciśnienia (lewy;) 3D deformacyjna gęstość elektronowej SiO_4 - izopowierzchnia: $+0.1\text{ e/\AA}^3$ (niebieski kolor), $-0.1\text{ e/\AA}^3$ (czerwony) (prawy).

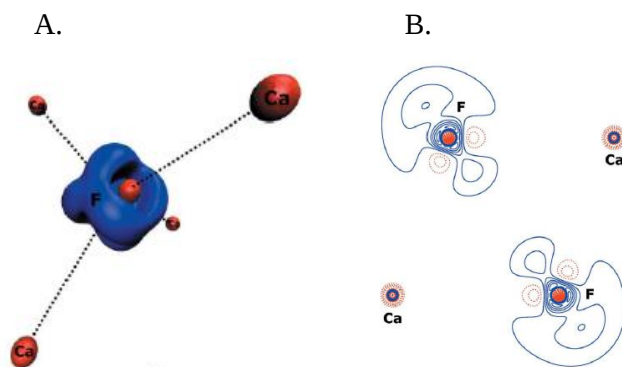
Wykonywane przez nas badania pozwalają określić kształty gęstości elektronowej związanej z poszczególnymi jonami, co określa się jako kształty basenów elektronowych danych atomów/ionów. W konsekwencji możemy także określić eksperymentalne ładunki jonów. Dla przykładu kształty jonów w strukturze fluorytu zdefiniowane są na Rys. 2, a ich ładunki

wynoszą: $q(\text{Ca})=+1.40e$ and $q(\text{F}) = -0.70e$ i różnią się wyraźnie od ładunków jednostkowych. Generalnie, w w minerałach nie ma jonów, które miałyby ładunki jednostkowe. Ładunki jednostkowe jonów pojawiały się w strukturach minerałów tylko dlatego, że udokładniano 100-letni model gęstości elektronowej, w którym ładunki a priori były zdefiniowane jako jednostkowe a sam model udokładnianej atomowej gęstości elektronowej nie pozwalał na żadne zmiany ładunku. Więc ładunki jednostkowe jonów są w mineralogii założeniem a nie eksperymentalnym wynikiem.



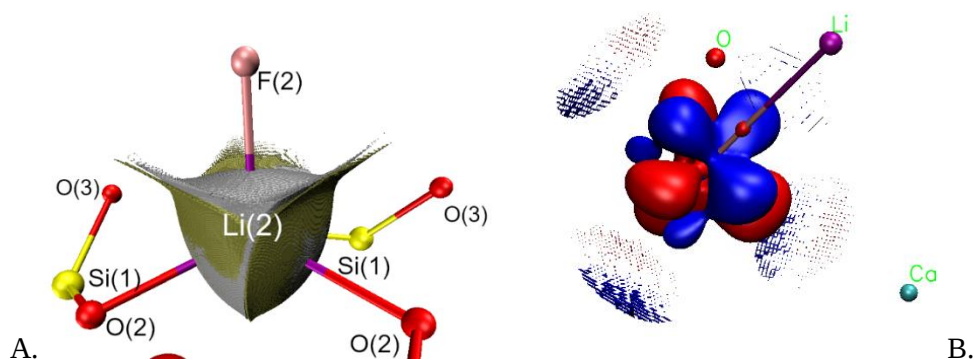
Rys. 2. Trójwymiarowe kształty basenów jonowych w strukturze fluorytu: (a) Ca^{2+} i (b) F^- z objętościami atomowymi, odpowiednio: 11.6 i $14.4\text{\AA}^3$. W rzeczywistości wzory jonów powinny być zapisane jako: $\text{Ca}^{+1.40}$ i (b) $\text{F}^{-0.70}$ ponieważ zintegrowane ładunki jonów wynoszą: $q_{\text{Ca}}=+1.40e$ and $q_{\text{F}} = -0.70e$.

Możemy jednakże użyć jednostkowych sferycznych ładunków jako referencyjnych i odjąć je od rzeczywistych rozkładów gęstości elektronowej atomów uzyskując w ten sposób, tak zwane, gęstości deformacyjne jonów. Taka trójwymiarowa deformacyjna gęstość elektronowa jonu fluoru znajduje się na prawym Rys. 3 (lewy) oraz dwuwymiarowy rzut takiej gęstości deformacyjnej w płaszczyźnie (110) znajduje się na rysunku prawym, który dobrze ilustruje rodzenie się przyciągającego oddziaływania między jonami fluorkowymi.



Rys. 3. 3D asferyczna gęstość elektronowa jonu F (A) oraz 2D projekcja deformacyjnej gęstości elektronowej na płaszczyznę (110) (B) pokazujące rodzące się oddziaływanie $F^{\cdot\cdot}\dots F^-$ między anionami fluorkowymi. Niebieskie i czerwone kontury w Ca_4F na poziomie, odpowiednio, $\pm 0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, oraz w rzucie 2-wymiarowym na poziomie $\pm n \times 0.05 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ($n = 0, 1, 2, \dots$).

Nowoczesne metody eksperymentalnych badań gęstości elektronowej pozwalają także śledzić subtelne zmiany gęstości elektronowej pod wpływem ciśnienia. Przykładowo, na Rys.4. mamy ilustrację efektu ciśnienia na basen elektronowy jonu litowego. Rysunek przedstawia w kolorze szarym basen jonu litowego w ciśnieniu atomosferycznym nałożony z basenem elektronowym jonu litowego uzyskanym pod ciśnieniem 1.1GPa. Ciśnienie zbliża gęstość elektronową sąsiednich atomów i wywiera ciśnienie na rozważany basen elektronowy litu. W konsekwencji pod ciśnieniem basen ten ulega powiększa się co zilustrowane jest kolorem zielonym. Można powiedzieć, że pod wpływem ciśnienia gęstość elektronowa z tego basenu próbuje lokalizować się w tych obszarach. A jakie zmiany zachodzą wewnątrz basenu? Zmiany te zilustrowane są na prawym Rys. 4, który ilustruje różnice między całkowitymi rozkładami gęstości elektronowej jonu F(2) w hsianghualicie w ciśnieniu otoczenia oraz pod ciśnieniem 1.1GPa na poziomie $\pm 10.1e$ (dodatnia różnica $0.1e$ w kolorze niebieskim i ujemna w czerwonym). Możemy taką różnicę interpretować jako przepływ gęstości elektronowej pod wpływem ciśnienia z obszarów w kolorze niebieskim do obszarów w kolorze czerwonym.



Rys. 4. A. Nałożenie basenów atomowych Li(2) w hsianghualicie – szary basen tego jonu pod wpływem ciśnienia w niektórych obszarach staje się powiększony (kolor zielony); B. Różnice w całkowitej gęstości elektronowej jonu F(2) pod ciśnieniem atmosferycznym oraz 1.1 GPa zilustrowane na poziomie +0.1e (kolor niebieski) i -0.1e (kolor czerwony) – pod wpływem ciśnienia gęstość elektronowa z obszaru niebieskiego relokuje się do obszaru czerwonego.

Nasze badania stwarzają bezprecedensową okazję do śledzenia ilościowych zmian gęstości elektronowej w minerałach pod wpływem różnych czynników takich jak temperatura i/lub ciśnienie. Szczegóły badań przedstawimy w wykładzie. Badania te otwierają nową dziedzinę mineralogicznych badań subatomowych (na poziomie zmian właściwości gęstości elektronowej) różnych procesów mineralogicznych w płaszczu ziemskim poprzez ich symulację w DAC w warunkach laboratoryjnych.

Badania finansowe są w ramach grantu OPUS17 NCN nr DEC-2019/33/B/ST10/02671.

LITERATURA

- [1] COMPTON, A.H., (1915) *Nature.*, **95**, pp. 343-344.
- [2] HANSEN, N. K., & Coppens, P., (1978) *Acta Cryst.*, **A34**, 909–921.
- [3] STACHOWICZ, M., MALINSKA, M., PARAFINIUK, J., & WOŹNIAK, K., (2017) *Acta Cryst.*, **B73**, 643–653.
- [4] GAJDA, R., STACHOWICZ, M., MAKAL, A., SUTUŁA, S., PARAFINIUK, J., FERTEY, P., WOZNIAC, K., (2020) *IUCRJ*, **7(3)**, 383-392.



Konferencja została zorganizowana w ramach projektu "Współpraca krajowa w zakresie geologii i promocja działań państwowej służby geologicznej w latach 2021 – 2023 (zadanie ciągłe psg)" i sfinansowana ze środków Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej.