

IX OGÓLNOPOLSKA KONFERENCJA

BADANIA PETROLOGICZNE I MINERALOGICZNE W GEOLOGII

28 – 29.03.2019
WARSZAWA

ZESZYT ABSTRAKTÓW

100 LAT 1919 2019

Państwowy Instytut Geologiczny
Państwowy Instytut Badawczy

IX OGÓLNOPOLSKA
KONFERENCJA

BADANIA PETROLOGICZNE I MINERALOGICZNE W GEOLOGII

28 – 29.03.2019
WARSZAWA

ZESZYT ABSTRAKTÓW

pod redakcją naukową
Katarzyny Jarmołowicz-Szulc

Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy
Warszawa 2019

Dofinansowano ze środków
Narodowego Funduszu
Ochrony Środowiska
i Gospodarki Wodnej

Konferencja jest organizowana w ramach projektu
"Upowszechnianie wiedzy z zakresu geologii
oraz promocja działań służby geologicznej"

KOMITET ORGANIZACYJNY I NAUKOWY

Dr hab. Katarzyna JARMOŁOWICZ-SZULC, prof. nadzw. PIG-PIB – przewodnicząca
Dr Marta KUBERSKA (PIG-PIB)
Dr Aleksandra KOZŁOWSKA (PIG-PIB)

Projekt i opracowanie typograficzne: Łukasz BORKOWSKI, Agnieszka BYLINIAK, Ewelina LEŚNIAK
Projekt okładki: Monika CYRKLEWICZ

Akceptował do druku dnia 13.03.2019 r.
Zastępca dyrektora PIG-PIB ds. badań i rozwoju
prof. dr hab. inż. Przemysław BORKOWSKI

ISBN 978-83-66305-25-0

© Copyright by Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy
Warszawa 2019

Adres redakcji: Dział Wydawnictw PIG-PIB, ul. Rakowiecka 4, 00–975 Warszawa

Rekomendowany przykład cytowania / Recommended example citation:

Fiedor D., 2019 – Koncentracja pierwiastków ziem rzadkich (REE), U i Th w popiołach fluidalnych. *W*: IX Ogólnopolska Konferencja „Badania petrologiczne i mineralogiczne w geologii". Zeszyt abstraktów (red. K. Jarmołowicz-Szulc). 28–29.03.2019, Warszawa: 18–19. Państw. Inst. Geol. – PIB, Warszawa.

Druk: EXDRUK Wojciech Żuchowski, ul. Rysia 6, 87-800 Włocławek
Nakład: 70 egz.

PROGRAM

28 marca 2019 r. (czwartek)

9.30–10.00	Rejestracja
10.00–10.10	Otwarcie konferencji
10.10–10.30	Polscy petrografowie i mineralodzy – na przestrzeni stu lat istnienia Państwowego Instytutu Geologicznego

Sesja 1 PROCESY DIAGENETYCZNE

10.30–10.50	**Aleksandra Kozłowska** Warunki temperaturowe w czasie diagenezy piaskowców pensylwanu w rejonie Morza Bałtyckiego
10.50–11.10	**Katarzyna Jarmołowicz-Szulc** Wybrane elementy badań petrologicznych w dolomicie głównym złoża BMB
11.10–11.30	**Grzegorz Leśniak** Porównanie petrografii i diagenezy piaskowców karpackich z różnych jednostek litostratygraficznych

11.30–12.30 SESJA POSTEROWA

Andrzej Chmielewski, Andrzej Głuszyński, Sławomir Oszczepalski, Artur Kuczak
Zmienność dolnocechsztyńskiej mineralizacji kruszcowej w sąsiedztwie stref uskokowych w złożu miedziowo-srebrowym Radwanice-Gaworzyce

Anna Dobrzeniecka-Górka
Sedymentologia, petrologia i geochemia utworów permo-triasu (PZt?) Niżu Polskiego – implikacje stratygraficzne

Witold Dymowski
Badania mineralogiczno-petrograficzne okruszcowania Pb-Zn w triasie dolnym w północnej części regionu śląsko–krakowskiego

Dorota Fiedor
Koncentracja pierwiastków ziem rzadkich (REE), U i Th w popiołach fluidalnych

Miłosz Huber, Andrzej Trembaczowski, Sebastian Skupiński, Lesia Lata, Olga Mokrushin
Nowe wyniki badań w mikroobszarze, analiz geochemicznych oraz stabilnych izotopów siarki $\Delta^{34}S$ z rejonu góry Aluaiv, agpatytowej intruzji alkalicznej Lovoziero (N Rosja)

Miłosz Huber, Tamara Bayanova, Wiesław Gruszecki, Wojciech Grudziński, Paweł Serov, Sebastian Skupiński, Lesia Lata, Yuriy Neradovski, Artem Mokrushin, Olga Iakovleva
Granitognejsy rejonu Murmańska o wieku 3.75 Ga – nowe dane analiz w mikroobszarze

Katarzyna Jarmołowicz-Szulc, Krystyna Wołkowicz
Nowe osiągnięcia w badaniach minerałów przy użyciu spektrometru Ramana

Agata Kozłowska-Roman, Stanisław Mikulski
Charakterystyka morfologiczno-mineralogiczna konkrecji polimetalicznych ze strefy Clarion-Clipperton na Oceanie Spokojnym – wyniki wstępne

Marta Kuberska, Anna Becker, Aleksandra Kozłowska
Charakterystyka przestrzeni porowej piaskowców triasu dolnego okolic Warszawy

Magdalena Ożóg, Jadwiga Pieczonka, Adam Piestrzyński, Tomasz Ćwiertnia
Badania zróżnicowania składu chemicznego Cr spineli w obrębie masywu skał ultramaficznych na przykładzie SE Kosowa – zastosowanie w poszukiwaniach i wzbogacaniu rud chromu

Katarzyna Sadłowska, Stanisław Mikulski
Identyfikacja domieszek V, Co, Ni i Au w minerałach kruszcowych rud Fe-Ti-V (NE Polska) na podstawie analiz na mikrosondzie rentgenowskiej EMPA

Katarzyna Zboińska, Wojciech Bartz, Anna Potysz
Kilka uwag o własnościach dolnośląskich kredowych piaskowców ciosowych i ich wykorzystaniu w architekturze

Sesja 2 PROCESY SEDYMENTACYJNE / ŹRÓDŁA MATERIAŁU DETRYTYCZNEGO

12.30–12.50 **Andrzej Paulo, Justyna Ciesielczuk, Grzegorz Racki, Jerzy Żaba, Krzysztof Gaidzik**
Środowisko sedymentacji i domniemane źródło materiału detrytycznego w górnokredowej formacji red-bed Ashua (Peru)

12.50–13.10 **Jakub Kotowski, Krzysztof Nejbert, Danuta Olszewska-Nejbert**
Proweniencja osadów piaszczystych albu niecki miechowskiej (południowa Polska) na podstawie badań składu chemicznego turmalinów

13.10–13.30 **Paweł Brański**
Pochodzenie materiału osadowego retyku i hetangu w dawnej bruździe śródpolskiej (na podstawie wyników badań geochemicznych skał ilastych)

13.30–13.50 **Ewelina Krzyżak**
Analiza mikrofacjalna dolomitu głównego (Ca2) we wschodniej części wielkopolskiej platformy węglanowej

13.50–14.10 **Leszek Krzemiński, Ewa Krzemińska, Janina Wiszniewska**
Zagadnienie wieku depozycji materiału okruchowego na przykładzie dojrzałych osadów proterozoiku w domenie mazowieckiej

14.10–15.20 Przerwa

Sesja 3 PETROGRAFIA I GEOCHEMIA MATERII ORGANICZNEJ

15.20–15.40 **Grzegorz Nowak**
Petrologiczne rozpoznanie materii organicznej rozproszonej w sylurskich łupkach Gór Bardzkich (Sudety Środkowe)

15.40–16.00 **Patrycja Wójcik-Tabol, Anna Górecka-Nowak, Grzegorz Nowak**
Wstępne wyniki badań petrologicznych i palinologicznych klastów węgla w zlepieńcach formacji menilitowej jednostki śląskiej

16.00–16.20 **Konrad Ziemianin**
Charakterystyka petrograficzna rozproszonej materii organicznej z warstw menilitowych

Sesja 4 PROCESY HYDROTERMALNE / TWORZENIE ZŁÓŻ

16.20–16.40 **Anna Macioch, Rafał Siuda**
Wtórne minerały arsenu złóż kruszców w Kletnie i Złotym Stoku (Sudety, SW Polska)

16.40–17.00 **Krystyna Wołkowicz, Stanisław Wołkowicz**
Mineralizacja w uranonośnych piaskowcach triasu dolnego syneklizy perybałtyckiej

18.00 Spotkanie towarzyskie (własny zakres finansowy)

29 marca 2019 r. (piątek)

9.00–9.30 **Stanisław Mikulski**
Aplikacje metod izotopowych (Re-Os, U-Pb-Th, S oraz O) dla rozwiązania istotnych zagadnień genetyczno-geochronologicznych złóż rud metali w Polsce (KEY-NOTE)

Sesja 5 BADANIA IZOTOPOWE / BADANIA GEOCHEMICZNE / METODY ANALITYCZNE

9.30–9.50 **Anna Grabarczyk**
Geochemiczne porównanie skał jotunitowych masywu suwalskiego i intruzji Sejn w północno-wschodniej Polsce

9.50–10.10 **Agata Duczmal-Czernikiewicz, Andrzej Muszyński, Tomasz Runka, Bożena Gołębiewska, Danuta Michalska, Łukasz Karwowski**
Zastosowanie metod instrumentalnych w badaniach meteorytu Morasko

10.10–10.30 **Ewa Krzemińska, Leszek Krzemiński**
Populacje cyrkonu w skałach magmowych Gór Świętokrzyskich – nowe dane i propozycje ich interpretacji

10.30–10.50 Przerwa

Sesja 6 BADANIA GEOCHEMICZNE / BADANIA IZOTOPOWE / METODY ANALITYCZNE / EKSPERYMENTY

10.50–11.10 **Rafał Małek, Stanisław Mikulski**
Geochemiczno-mineralogiczne badania koncentracji pierwiastków rzadkich i towarzyszących w obrębie mineralizacji kasyterytowo-siarczkowej w paśmie łupkowym Starej Kamienicy w Sudetach Zachodnich – wyniki wstępne

11.10–11.30 **Maciej Swęd**
Wstępne wyniki badań geochemicznych i mineralogicznych stref wietrzenia złoża cynku i ołowiu (obszar śląsko-krakowski)

11.30–11.50 **Agata Duczmal-Czernikiewicz, Natalia Hoska, Marcin Zimny, Daniel Zimny**
Miedź, nikiel, ołów i cynk w strefach wpływu eksploatacji złóż miedzi Dolnego Śląska

11.50–12.10 **Katarzyna Kądziołka, Jakub Kierczak, Anna Pietranik**
Charakterystyka mineralogiczna faz metalicznych z miedziowych żużli hutniczych Starego Zagłębia Miedziowego

12.10–12.30 **Beata Gebus-Czupyt, Stanisław Chmiel, Andrzej Trembaczowski, Bartosz Wach**
Badania składu izotopowego azotanów ($\delta^{15}N$, $\delta^{18}O$) i fosforanów ($\delta^{18}O$) narzędziem identyfikacji zanieczyszczeń wód eutroficznych

12.30–13.30 Przerwa

Sesja 7 BADANIA GEOCHEMICZNE / METODY ANALITYCZNE / EKSPERYMENTY

13.30–13.50 **Jacek Grabowski, Patrycja Wójcik-Tabol, Andrzej Chmielewski, Krzysztof Leszczyński, Izabela Ploch**
Zmiany klimatyczne na pograniczu jury i kredy a wskaźniki mineralogiczne i geochemiczne – nowe dane z basenu polskiego (otwór wiertniczy Kcynia IG-2)

13.50–14.10 **Jacek Grabowski, Patrycja Wójcik-Tabol, Hubert Wierzbowski**
Zmiany paleoproduktywności i wahania paleoklimatyczne w późnym beriasie – chemostratygrafia, stratygrafia izotopowa i minerały ilaste w profilu Barlya (zachodni Bałkan, Bułgaria)

14.10–14.30 **Piotr Jan Strzelecki, Adam Fheed, Natalia Radzik, Anna Świerczewska**
Wykorzystanie rentgenowskiej mikrotomografii komputerowej i cyfrowej analizy obrazu do petrologicznej charakterystyki skał węglanowych

14.30–14.50 **Przemysław Drzewicz, Lucyna Natkaniec-Nowak, Beata Naglik, Paweł Stach, Maja Mroczkowska-Szerszeń, Joanna Pagacz**
Analityczne badania żywic kopalnych

14.50–15.10 **Miłosz Huber, Tamara Bayanowa, Paweł Serov, Sebastian Skupiński, Lesia Lata, Aleksey Korchagin, Alexander Mitrofanov, Nadezhda Ekimova, Elena Nitkina, Igor Kamensky, Dmitry Elizarov**
Ewolucja wybranych paleoproterozoicznych PGE intruzji w świetle badań geochemicznych, izotopowych i geochronologicznych w rejonie NE Fennoskandii

15.10–15.20 Zakończenie konferencji

SPIS RZECZY

Katarzyna JARMOŁOWICZ-SZULC, Marta KUBERSKA, Aleksandra KOZŁOWSKA

Wstęp 9

Paweł BRAŃSKI

Pochodzenie materiału osadowego retyku i hetangu w dawnej bruździe śródpolskiej (na podstawie wyników badań geochemicznych skał ilastych) 11

Anna DOBRZENIECKA-GÓRKA

Sedymentologia, petrologia i geochemia utworów permo-triasu (PZt?) Niżu Polskiego – implikacje stratygraficzne 13

Przemysław DRZEWICZ, Beata NAGLIK, Lucyna NATKANIEC-NOWAK, Paweł STACH, Maja MROCZKOWSKA-SZERSZEŃ, Joanna PAGACZ

Badania analityczne żywic kopalnych 15

Dorota FIEDOR

Koncentracja pierwiastków ziem rzadkich (REE), U i Th w popiołach fluidalnych 18

Beata GEBUS-CZUPYT, Stanisław CHMIEL, Andrzej TREMBACZOWSKI, Bartosz WACH

Badania składu izotopowego azotanów ($\delta^{15}N$, $\delta^{18}O$) i fosforanów ($\delta^{18}O$) narzędziem identyfikacji zanieczyszczeń wód eutroficznych 20

Anna GRABARCZYK

Geochemiczne porównanie skał jotunitowych masywu suwalskiego i intruzji Sejn w północno-wschodniej Polsce 22

Jacek GRABOWSKI, Patrycja WÓJCIK-TABOL, Andrzej CHMIELEWSKI, Krzysztof LESZCZYŃSKI, Izabela PLOCH

Zmiany klimatyczne na pograniczu jury i kredy a wskaźniki mineralogiczne i geochemiczne – nowe dane z basenu polskiego (otwór wiertniczy Kcynia IG-2) 24

Jacek GRABOWSKI, Patrycja WÓJCIK-TABOL, Hubert WIERZBOWSKI

Zmiany paleoproduktywności i wahania paleoklimatyczne w późnym beriasie – chemostratygrafia, stratygrafia izotopowa i minerały ilaste w profilu Barlya (zachodni Bałkan, Bułgaria) **26**

Miłosz HUBER, Tamara BAYANOVA, Wiesław GRUSZECKI, Wojciech GRUDZIŃSKI, Paweł SEROV, Sebastian SKUPIŃSKI, Lesia LATA, Yuriy NERADOVSKI, Artem MOKRUSHIN, Olga IAKOVLEVA

Granitognejsy rejonu Murmańska o wieku 3,75 Ga – nowe dane analiz w mikroobszarze **28**

Miłosz HUBER, Tamara BAYANOVA, Paweł SEROV, Sebastian SKUPIŃSKI, Lesia LATA, Aleksey KORCHAGIN, Alexander MITROFANOV, Nadezhda EKIMOVA, Elena NITKINA, Igor KAMENSKY, Dmitry ELIZAROV

Ewolucja wybranych paleoproterozoicznych PGE intruzji w świetle badań geochemicznych, izotopowych i geochronologicznych w rejonie NE Fennoskandii **30**

Miłosz HUBER, Andrzej TREMBACZOWSKI, Sebastian SKUPIŃSKI, Lesia LATA, Olga MOKRUSHIN

Nowe wyniki badań w mikroobszarze, analiz geochemicznych oraz stabilnych izotopów siarki $\Delta^{34}S$ z rejony góry Aluaiv, agpatytowej intruzji alkalicznej Lovoziero (N Rosja) **32**

Jakub KOTOWSKI, Krzysztof NEJBERT, Danuta OLSZEWSKA-NEJBERT

Proweniencja osadów piaszczystych albu niecki miechowskiej (południowa Polska) na podstawie badań składu chemicznego turmalinów **34**

Anna MACIOCH, Rafał SIUDA

Wtórne minerały arsenu złóż kruszców w Kletnie i Złotym Stoku (Sudety, SW Polska) **36**

Stanisław Z. MIKULSKI

Aplikacje metod izotopowych (Re-Os, U-Pb-Th, S oraz O) dla rozwiązania istotnych zagadnień genetyczno-geochronologicznych złóż rud metali w Polsce **38**

Krystyna WOŁKOWICZ, Stanisław WOŁKOWICZ

Mineralizacja w uranonośnych piaskowcach triasu dolnego syneklizy perybałtyckiej **42**

Katarzyna ZBOIŃSKA, Wojciech BARTZ, Anna POTYSZ

Kilka uwag o własnościach dolnośląskich kredowych piaskowców ciosowych i ich wykorzystaniu w architekturze **44**



WSTĘP

IX Ogólnopolska Konferencja „Badania petrologiczne i mineralogiczne w geologii" jest kolejnym cyklicznym wydarzeniem naukowym organizowanym od 2001 r. przez pracowników Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego (PIG-PIB), a zarazem członków Oddziału Warszawskiego Polskiego Towarzystwa Mineralogicznego. Konferencje (I–V) w latach 2001–2011 odbyły się w Warszawie. Kolejne edycje (VI–VIII), w okresie 2013–2017, były zorganizowane w: Leszczach k. Kłodawy, Sandomierzu i Krakowie. Bieżąca konferencja jest bardzo szczególna, gdyż odbywa się w PIG-PIB w Warszawie w roku jubileuszu 100-lecia istnienia Państwowego Instytutu Geologicznego.

Celem konferencji jest prezentacja badań petrologicznych, mineralogicznych oraz geochemicznych i ich znaczenia w geologii. Cykliczne spotkania pozwalają na przedstawienie wyników przeprowadzanych badań, prezentację osiągnięć naukowych uczestników oraz dyskusję poruszanych zagadnień w gronie specjalistów petrologów i mineralogów. Do czynnego udziału w IX konferencji zgłosiło się 35 uczestników z różnych jednostek naukowych Polski (Akademia Górniczo-Hutnicza, Instytut Nafty i Gazu, Uniwersytet Jagielloński, Uniwersytet Śląski, Uniwersytet Wrocławski, Uniwersytet Warszawski, Polska Akademia Nauk, Uniwersytet im. Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie, PIG-PIB).

W ramach konferencji będzie poruszana problematyka obejmująca zagadnienia rozpatrywane w latach ubiegłych wraz z uzupełnieniami. Całość podzielona jest na bloki tematyczne, w których autorzy deklarują udział w zależności od treści prezentacji zgłaszanych w postaci referatów czy posterów:

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.

Niniejszy tom prac o tematyce petrologiczno-mineralogiczno-geochemicznej zawiera krótkie abstrakty prezentacji autorskich zgłoszonych na konferencję. W wolumenie zamieszczono treść części materiałów zaplanowanych do przedstawienia w ramach bieżącej ogólnopolskiej edycji w PIG-PIB. Pozostałe, obszerniejsze publikacje ukażą się w *Przeglądzie*

Geologicznym (tom 67, nr 3 – blok 19 manuskryptów) oraz w *Biuletynie PIG* (vol. 474 – 7 prac w wersji angielskiej). Jak wynika z tematów sesji przedstawionych w harmonogramie konferencji, prezentowane referaty i postery obejmują swym zakresem zarówno obszar Polski, jak i inne rejony świata. Pokazują bogate spektrum metodyczne oraz możliwości zastosowania badań mineralogiczno-petrograficznych w innych dziedzinach nauki.

Prezentacje z wcześniejszych edycji konferencji są opublikowane w formie bloków abstraktów w *Przeglądzie Geologicznym*, recenzowanych prac w *Biuletynie PIG*, abstraktów angielskich w *Mineralogia – Special Papers* oraz materiałów archiwalnych. Spis tych publikacji zamieszczono poniżej w kolejności związanej z poszczególnymi edycjami.

I Ogólnopolska Konferencja (2001) – *Prz. Geol.*, **49**, 4: 335–354.
II Ogólnopolska Konferencja (2005) – *Prz. Geol.*, **53**, 3: 246–269;
Prz. Geol., **53**, 4: 333–351.
III Ogólnopolska Konferencja (2007) – *Prz. Geol.*, **55**, 4: 281–309.
IV Ogólnopolska Konferencja (2009) – *Prz. Geol.*, **57**, 4: 294–349.
V Ogólnopolska Konferencja (2011) – *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **444**: 1–198.
VI Ogólnopolska Konferencja (2013) – *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **446**: 1–90.
VII Ogólnopolska Konferencja (2015) – *Mineralogia – Special Papers*, **44**: 17–118;
Biul. Państw. Inst. Geol., **464**: 1–90.
VIII Ogólnopolska Konferencja (2017) – *Mineralogia – Special Papers*, **46**: 1–65.
VIII Ogólnopolska Konferencja. Abstrakty. Program: 1–88. PIG-PIB, Warszawa.

Katarzyna Jarmołowicz-Szulc, *Marta Kuberska*, *Aleksandra Kozłowska*

POCHODZENIE MATERIAŁU OSADOWEGO RETYKU I HETANGU W DAWNEJ BRUŹDZIE ŚRÓDPOLSKIEJ (NA PODSTAWIE WYNIKÓW BADAŃ GEOCHEMICZNYCH SKAŁ ILASTYCH)

Paweł BRAŃSKI

Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; pawel.branski@pgi.gov.pl

W ostatnich latach studiowano wnikliwie (głównie w PIG-PIB) zagadnienia stratygrafii, rozwoju sedymentacji i paleoklimatu późnego triasu i wczesnej jury w Polsce. Między innymi utwory pogranicza triasu i jury są szczegółowo badane przez autora metodami mineralogicznymi w celu określenia reżimu wietrzenia, a pośrednio zmian warunków klimatycznych. Ostatnio przeprowadzono po raz pierwszy geochemiczne badania pierwiastków ziem rzadkich (REE) i większości pierwiastków śladowych w 94 próbkach skał ilastych retyku i hetangu z rdzeni 6 otworów archiwalnych, odwierconych w dawnej bruździe śródpolskiej (MPT). Nieco wcześniej zbadano pilotażowo tylko nieliczne próbki z całego triasu górnego i jury dolnej (Brański, Mikulski, 2016). Wszystkie analizy przeprowadzono w Laboratorium Chemicznym PIG-PIB metodami ICP-MS oraz XRF, a ich wykonawcami byli: D. Karmasz, J. Retka, I. Iwasinska-Budzyk i W. Narkiewicz. Głównym celem badań było określenie proweniencji osadów, z których powstawały skały najwyższego triasu i najniższej jury w basenie epikontynentalnym, początkowo lądowym, a następnie brakicznomorskim. Szczególną uwagę poświęcono pierwiastkom najbardziej diagnostycznym (zawartość i charakterystyka REE, stosunek Th/Sc, Zr/Sc, Eu/Eu* itp.). Większość prezentowanych tu rezultatów badań została niedawno opublikowana (Brański, 2018).

Otrzymane wyniki są przeważnie zbliżone do uśrednionych danych pochodzących z postarchaicznych łupków australijskich – PAAS, co sugeruje, że dominującym źródłem badanych iłowców i mułowców były starsze skały osadowe górnej skorupy kontynentalnej starych obszarów kratonicznych. Najczęściej ich protolit miał pierwotnie charakter umiarkowanie felzytowy (zbliżony do granodiorytu), chociaż nie należy zapominać o homogenizacji osadów w procesach sedymentacji. Materiał osadowy był dostarczany głównie z kierunków północno-wschodnich i pochodził z przerabiania utworów zalegających na kratonie wschodnioeuropejskim, co potwierdza wcześniejsze wyniki badań sedymentologicznych (m.in. Pieńkowski, 2004). Zaobserwowano pewne zróżnicowanie danych w skali regionalnej. W przypadku iłowców retyku i wczesnego hetangu w segmencie świętokrzyskim dawnej MPT zapisał się większy udział komponentów maficznych. Materiał osadowy był wówczas dostarczany głównie z kierunków południowych, z obszarów na masywie małopolskim. W późniejszym hetangu również tam dominowała dostawa z kratonu wschodnioeuropejskiego, a charakterystyka geochemiczna osadów jest podobna do spotykanej w pozostałych segmentach MPT. Na ogół trochę wyższe niż w przypadku PAAS koncentracje lantanowców (zwłaszcza LREE) i zarazem nieco niższe koncentracje większości innych pierwiastków zazwyczaj odzwierciedlają większą dojrzałość skał, w wyniku silnego wietrzenia chemicznego na obszarach źródłowych lub

intensywnego recyklingu osadów. Przewagę ciepłego i wilgotnego klimatu typu *greenhouse* ustalono już w trakcie wcześniejszych badań (np. Brański, 2014; Pieńkowski i in., 2014). Na okresowo nasilający się recykling wskazują m.in. zawartości Zr i Hf, a zwłaszcza stosunek Zr/Sc. Warto wspomnieć, że w kilku warstwach stwierdzono zdecydowanie więcej lantanowców, przeważnie w wyniku domieszki minerałów akcesorycznych, stanowiących nośniki minerałów REE. Odnotowano także warstwy wyraźnie zubożone w lantanowce (zwłaszcza LREE), których charakterystyka wskazuje na znaczny udział protolitu o charakterze maficznym. W przypadku niektórych próbek z retyku radykalnemu zubożeniu w lantanowce mogły sprzyjać epizody ekstremalnej hydrolizy, wywołanej katastrofalnym efektem cieplarnianym u schyłku triasu (m.in. Brański, 2014; Pieńkowski i in., 2014) i wymywaniem nawet tak odpornych składników jak REE. Wspomniane przypadki są jednak nietypowe i dotyczą pojedynczych warstw, a nie większych sukcesji osadowych.

LITERATURA

BRAŃSKI P., 2014 – Climatic disaster at the Triassic-Jurassic boundary – a clay minerals and major elements record from the Polish Basin. *Geol. Quart.*, **58**, 2: 291–310.

BRAŃSKI P., 2018 – Wstępna charakterystyka pierwiastków ziem rzadkich i innych pierwiastków śladowych w osadach drobnoziarnistych z pogranicza triasu i jury w dawnej bruździe sródpolskiej. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **472**: 255–270.

BRAŃSKI P., MIKULSKI S.Z., 2016 – Rare earth elements distribution in fine-grained deposits from the uppermost Triassic and Lower Jurassic of the Polish Basin: provenance and weathering in the source area. *Geol. Quart.*, **60**, 2: 441–450.

PIEŃKOWSKI G., 2004 – The epicontinental Lower Jurassic of Poland. *Pol. Geol. Inst. Sp. Papers*, **12**: 1–154.

PIEŃKOWSKI G., NIEDŹWIEDZKI G., BRAŃSKI P., 2014 – CAMP-related rapid climatic reversals caused the end-Triassic biota crisis – evidences from continental strata in Poland, *W*: Volcanism, Impacts, and Mass Extinctions: Causes and Effects (red. G. Keller, A. Kerr). *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.*, **505**: 263–286.

SEDYMENTOLOGIA, PETROLOGIA I GEOCHEMIA UTWORÓW PERMO-TRIASU (PZt?) NIŻU POLSKIEGO – IMPLIKACJE STRATYGRAFICZNE

Anna DOBRZENIECKA-GÓRKA

Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; anna.dobrzeniecka@pgi.gov.pl

Problematyka datowania i genezy utworów basenu permo-triasowego na obszarze Niżu Polskiego była poruszana w wielu pracach, zarówno o charakterze sedymentologicznym (Pieńkowski, 1989, 1991; Czapowski i in., 1994; Kuleta, Zbroja, 2006), palinologicznym (Fijałkowska, 1992), paleomagnetycznym (Nawrocki i in., 1993), jak i geochemicznym (Czapowski, Gąsiewicz, 1995; Gąsiewicz, Czapowski, 1997).

Utwory te, w zależności od podejścia, raz włączano do cyklu permskiego, innym razem do cyklu triasowego. Niekiedy określano je jako permo-trias (PZt), czyli tzw. warstwy przejściowe pomiędzy środowiskiem kontynentalnym, przypisywanym schyłkowi basenu permskiego, a morskim, wiązanym z transgresją zbiornika triasu dolnego. W ciągu ostatnich lat wykonano wiele badań analitycznych, jednak ze względu na liczne okresy niedepozycji, redepozycji lub kondensacji, a także brak odpowiednich markerów biostratygraficznych, kwestia zdefiniowania granicy perm/trias pozostaje trudna do rozstrzygnięcia (Pieńkowski, 1989). Elementy palinoflorystyczne są słabo zróżnicowane, a ich występowanie jest ograniczone (Fijałkowska, 1992). Analiza facjalna powyższych utworów wskazuje natomiast na monotonny litologicznie charakter tego kompleksu, o miąższości dochodzącej do 200 m (Gąsiewicz, Czapowski, 1999). W znacznym stopniu ogranicza to zatem możliwość bardziej szczegółowego rozdzielenia osadów przejściowych pomiędzy cechsztynem a pstrym piaskowcem oraz regionalną korelację. Również badania petrograficzno-mineralogiczne i analiza minerałów ciężkich nie przyniosły zadowalających rezultatów (Czapowski i in., 1994). Wykonane natomiast badania geochemiczne wskazały na wyraźne zróżnicowanie tej monotonnej litologicznie serii osadów (Gąsiewicz, Czapowski, 1997, 1999). Analizy wybranych profili z brzeżnej części basenu permo-triasowego pokazały, że w takich środowiskach mogą być zachowane markery geochemiczne, a ich rozpoznanie pozwala na jednoznaczne rozróżnienie zmiany reżymu chemicznego kopalnych środowisk depozycji. Zmiany chemizmu pojawiają się więc jako czuły wskaźnik rejestrujący większe zmiany środowiskowe i mogą być dobrze odczytane z zapisu geochemicznego (pierwiastki śladowe, stosunki izotopowe). Zmiany koncentracji pierwiastków (np. syderofilnych i chalkofilnych) i zawartości izotopów węgla wyznaczają anomalie geochemiczne związane ze zmianą reżimu sedymentacyjnego (Czapowski, Gąsiewicz, 1995; Gąsiewicz, Czapowski, 1997). W wyniku analiz chemicznych i izotopowych wydzielono wstępnie cztery kompleksy geochemiczne, które szczegółowo rejestrują zmiany środowiskowe. Może to umożliwić wydzielenie osadów cyklu osadowego związanego z depozycja permską i utworów cyklu triasowego.

Analizę sedymentologiczną i składników geochemicznych utworów pogranicza permu i triasu, na obszarze basenu niżowego, przeprowadzono na podstawie materiału rdzeniowego

z 8 reprezentatywnych otworów wiertniczych z różnych części Polski (Piotrków Trybunalski IG-1, Kosierz M-25, Okuniew IG-1, Mszczonów IG-1, Olsztyn IG-1, Bartoszyce IG-1, Jaworzna IG-1, Moracz IG-1).

LITERATURA

CZAPOWSKI G., FIJAŁKOWSKA A., GĄSIEWICZ A., KRYSTKIEWICZ E., LANGIER-KUŹNIAROWA A., NAWROCKI J., 1994 – Granica perm-trias w południowo-zachodniej Polsce. Narod. Arch. Geol. PIG-PIB, Warszawa.

CZAPOWSKI G., GĄSIEWICZ A., 1995 – Granica perm-trias w profilu geochemicznym utworów przejściowych (kontynentalno-morskich) w SW Polsce. Narod. Arch. Geol. PIG-PIB, Warszawa.

FIJAŁKOWSKA A., 1992 – Palinostratygrafia osadów cechsztynu i dolnego pstrego piaskowca w NW części Gór Świętokrzyskich. *Prz. Geol*., **40**, 8; 468–473.

GĄSIEWICZ A., CZAPOWSKI G., 1997 – Geochemia utworów dolnego triasu z wybranych otworów wiertniczych na Niżu Polskim. Narod. Arch. Geol. PIG-PIB, Warszawa.

GĄSIEWICZ A., CZAPOWSKI G., 1999 – Geneza utworów najniższego triasu na obszarze Niżu Polskiego w świetle danych sedymentologiczno-geochemicznych. Narod. Arch. Geol. PIG-PIB, Warszawa.

KULETA M., ZBROJA S., 2006 – Wczesny etap rozwoju pokrywy permsko-mezozoicznej w Górach Świętokrzyskich. *W*: Procesy i zdarzenia w historii geologicznej Gór Świętokrzyskich (red. S. Skompski, A. Żylińska). Przewodnik 77 Zjazdu Nauk. PTG, Ameliówka k. Kielc, 28–30 czerwca 2006 r. Państw. Inst. Geol., Warszawa.

NAWROCKI J., WAGNER R., GRABOWSKI J., 1993 – The Permian/Triassic bondary in the Polish Basin in the light of paleomagnetic data. *Geol. Quart*., **37**, 4; 565–578.

PIEŃKOWSKI G., 1989 – Sedymentologiczne kryteria wyróżniania granicy cechsztyn/pstry piaskowiec oraz perm/trias w Polsce. *Prz. Geol*., **37**, 5; 237–247.

PIEŃKOWSKI G., 1991 – Facies criteria for delimitating Zechstein/Buntsandstein and Permian/Triassic boundary in Poland. *Zbl. Geol. Palaont*., **1**: 893–912.

BADANIA ANALITYCZNE ŻYWIC KOPALNYCH

Przemysław DRZEWICZ[1], Beata NAGLIK[2], Lucyna NATKANIEC-NOWAK[3], Paweł STACH[3], Maja MROCZKOWSKA-SZERSZEŃ[4], Joanna PAGACZ[5]

[1]Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa
[2]ul. Beskidzka 10, 34-312 Międzybrodzie Żywieckie
[3]AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
[4]Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy, ul Lubicz 25 A, 31-503 Kraków
[5]Instytut Ceramiki i Materiałów Budowlanych, ul. Postępu 9, 02-676 Warszawa

Żywice kopalne są definiowane jako sfosylizowane wydzieliny drzew iglastych i liściastych, pochodzące z dawnych epok geologicznych. Stanowią unikatowy materiał badawczy, zachowujący w swej strukturze, za sprawą często spotykanych inkluzji, informacje o ewolucji organizmów żywych na przestrzeni dziejów Ziemi, bioróżnorodności dawnych ekosystemów oraz cyklicznych i globalnych zmianach warunków środowiskowych. Są swoistymi kapsułami przechowującymi szczątki roślinne i zwierzęce, nieraz w stanie tak doskonałym, że na ich podstawie możliwe jest odtwarzanie biocenoz leśnych (Kosmowska-Ceranowicz, 2017). Nie dziwi zatem fakt, że żywice kopalne są przedmiotem szeroko zakrojonych badań paleontologów oraz biologów, i w tej materii zaznacza się największy rozkwit wiedzy. Czy w takim samym stopniu mogą one wzbudzać zainteresowanie badaczy z innych dziedzin, m.in. mineralogów i petrologów?

Ogromna różnorodność żywic kopalnych oraz niejednorodność ich cech fizyczno-chemicznych (Kosmowska-Ceranowicz, 2017) jest odzwierciedleniem złożonej genezy i wieloetapowej historii przeobrażeń tego materiału. Stanowi to jednocześnie trudność w ustaleniu jednoznacznej pozycji żywic w obowiązujących obecnie klasyfikacjach mineralogiczno-petrologicznych, pozostawiając wiele zagadnień otwartymi. Jedną z kwestii, która szczególnie nurtuje badaczy żywic kopalnych, jest proces ich fosylizacji. Proces ten przebiega przede wszystkim pod wpływem czynników geologicznych, w tym: rodzaju i długości transportu, dynamiki basenu sedymentacyjnego, w którym żywica została pogrzebana wraz z osadem, rodzaju krążących fluidów, warunków temperaturowo-ciśnieniowych przemian diagenetycznych, czy wreszcie procesów endogenicznych, jak wulkanizm i tektonika (np. Kosmowska-Ceranowicz i in., 2017; Naglik i in., 2018). Jest to interesujący obszar do zaawansowanych badań, angażujących zarówno wiedzę chemiczną, jak i *stricte* geologiczną, w tym mineralogiczną i petrologiczną. Dynamiczny rozwój metod analitycznych, jaki miał miejsce w ostatnich kilkudziesięciu latach (fig. 1), daje możliwość poznania procesu fosylizacji i mechanizmów determinujących jego przebieg oraz ugruntowania dotychczasowej wiedzy na temat zmienności cech fizyczno-chemicznych żywic, będących wynikiem ich przeobrażeń w zmieniającym się środowisku geologicznym.

Wachlarz metod, które w ostatnich latach zostały zaadaptowane do badań żywic kopalnych jest imponujący (Drzewicz i in., 2016). Są to metody spektroskopowe (fourierowska spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni – FT-IR, spektroskopia w ultrafiolecie – UV, rentgenow-

ska spektroskopia absorpcyjna – XAS, spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego – NMR, spektroskopia ramanowska – RS, spektroskopia masowa – MS), chromatograficzne (np. chromatografia gazowa – GC, w tym pirolityczna chromatografia gazowa i technika *head-space*) czy termiczne (np. termograwimetria – TGA). Każda z tych metod ma swoiste zastosowania, ale i ograniczenia, dlatego tylko podejście komplementarne (łączenie wiele technik) może przyczynić się do zgłębienia wiedzy na temat przebiegu procesów przeobrażeń żywic kopalnych i tworzących się produktów tych przemian.

Szczególnie interesującą kwestią wciąż pozostaje wykorzystanie danych technik analitycznych do oceny stopnia dojrzałości żywic kopalnych. Stopień zaawansowania procesu polimeryzacji pierwotnych składników żywic próbowano wiązać z ich zachowaniem termicznym (np. Ragazzi i in., 2003; Pagacz i in., 2019), widmem Ramana i stosunkiem intensywności diagnostycznych pasm (np. Winkler, 2001), mikrotwardością (Matuszewska, Gołąb, 2008; Stach i in., 2019), czy obecnością specyficznych związków chemicznych – biomarkerów, dających się wykryć metodami chromatograficznymi. Wśród tych ostatnich na szczególną uwagę zasługują seskwiterpenoidy, jako związki wybitnie reaktywne w czasie diagenezy. Przykładem może być kadalen ($C_{15}H_{18}$), który stanowi finalny produkt sekwencji przeobrażeniowej kadinenów, będący wskaźnikiem wysokiego stopnia przeobrażenia termicznego żywicy (Qin i in., 2010). Niestety, wciąż nie udało się opracować takiej metody badań, która pozwalałaby na określenie warunków termicznych przeobrażania żywic i stopnia ich dojrzałości – analogicznie do geotermometrów stosowanych w mineralogii i petrologii (np. Kouketsu i in., 2014). Wiąże się to zapewne z niedostatecznym uwzględnieniem roli czynników geologicznych w procesie maturacji i zbytnim przywiązywaniem wagi do wieku żywicy, jako głównej przyczyny determinującej przebieg i tempo polimeryzacji. Tymczasem proces ten może być kontrolowany nie tylko przez gradient termiczny, lecz także przez obecność metali ciężkich, które zwykle pełnią rolę inhibitorów rodnikowych reakcji chemicznych (Qin i in., 2010).

Złożona i wielowątkowa problematyka żywic kopalnych wymaga zatem interdyscyplinarnego podejścia, łączącego elementy wiedzy z zakresu chemii organicznej, geologii, mineralogii czy nawet inżynierii materiałowej (polimerowa struktura żywic). Dalsze udoskonalanie

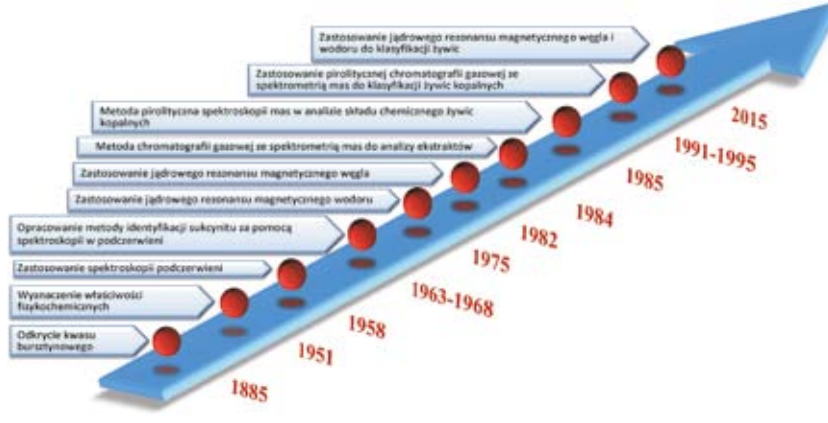


Fig. 1. Rozwój metod analitycznych na potrzeby badań żywic kopalnych (na podstawie Drzewicz i in., 2016)

dotychczas znanych metod badawczych oraz poszukiwanie nowych technik, w połączeniu z poszerzeniem zakresu interpretacyjnego o dane środowiskowe i geologiczne, może przyczynić się do lepszego poznania żywic kopalnych i procesów przeobrażeń, jakim były poddane w swojej historii geologicznej.

Praca została wykonania w ramach grantu nr 61-2816-1801-000 w Państwowym Instytucie Geologicznym – Państwowym Instytucie Badawczym w Warszawie oraz badań statutowych nr 11.11.140.158 oraz nr 11.11.140.320 i grantu dziekańskiego nr 15.11.140.208 w Katedrze Mineralogii, Petrografii i Geochemii WGGiOŚ AGH w Krakowie.

LITERATURA

DRZEWICZ P., NATKANIEC-NOWAK L., CZAPLA D., 2016 – Analytical approaches for studies of fossil resins. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **85**: 75–84.

KOSMOWSKA-CERANOWICZ B., 2017 – Bursztyn w Polsce i na świecie [Amber in Poland and in the World]. Wydaw. Uniwersytetu Warszawskiego, Warszawa.

KOSMOWSKA-CERANOWICZ B., SACHANBIŃSKI M., ŁYDŻBA-KOPCZYŃSKA B., 2017 – Analytical characterization of "Indonesian amber" deposits: Evidence of formation from volcanic activity. *Baltica*, **30**: 55–60.

KOSMOWSKA-CERANOWICZ B., VAVRA N., 2015 – Atlas Infrared Spectra of the World's Resins. Holotype Characteristics. [Widma IR żywic świata. Charakterystyka ich holotypów]. Mineral names used for fossil resins, subfossil resins and similar materials. [Nazwy mineralogiczne żywic kopalnych, subfosylnych i substancji żywicopodobnych]. Wydaw. PAN Muzeum Ziemi, Warszawa.

KOUKETSU Y., MIZUKAMI T., MORI H., ENDO S., AOYA M., HARA H., NAKAMURA D., WALLIS S., 2014 – A new approach to develop the Raman carbonaceous material geothermometer for low-grade metamorphism using peak width. *Island Arc*, **23**: 33–50.

MATUSZEWSKA A., GOŁĄB A., 2008 – Próba wykorzystania parametru mikrotwardości żywic kopalnych i sztucznych, jako cechy klasyfikacyjnej. *Bursztynisko*, **31**: 56–61.

NAGLIK B., KOSMOWSKA-CERANOWICZ B., NATKANIEC-NOWAK L., DRZEWICZ P., DUMAŃSKA-SŁOWIK M., MATUSIK J., WAGNER M., MILOVSKY R., STACH P., SZYSZKA A., 2018 – Fossilization History of Fossil Resin from Jambi Province (Sumatra, Indonesia) Based on Physico-Chemical Studies. *Minerals*, **8**, 3: 95; doi:10.3390/min8030095.

PAGACZ J., STACH P., NATKANIEC-NOWAK L., NAGLIK B., DRZEWICZ P., 2019 – Preliminary thermal characterization of natural resins from different botanical sources and geological environments. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [w druku].

RAGAZZI E., ROGHI G., GIORETTA A., GIANOLLA P., 2003 – Classification of amber based on thermal analysis. *Thermochimica Acta*, **404**, 1/2: 43–54.

STACH P., MARTINKUTĖ G., NATKANIEC-NOWAK L., DRZEWICZ P., NAGLIK B., ŠINKŪNAS P., BOGDASAROV M., 2019 – Geographically and age-dependent variability of physical properties of fossil and subfossil resins. *Baltica* [w druku].

WINKLER W., 2001 – A Raman spectroscopic approach to the maturation process of fossil resins. J*ournal of Raman Spectroscopy*, **32**, 1: 59–63.

QIN S., SUN Y., TANG Y., 2010 – Long-term, low temperature simulation of early diagenetic alterations of organic matter from conifers: Aliphatic hydrocarbons. *Geochem. J.*, **44**, 4: 247–259.

KONCENTRACJA PIERWIASTKÓW ZIEM RZADKICH (REE), U I Th W POPIOŁACH FLUIDALNYCH

Dorota FIEDOR

Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi, ul. Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec;
fdorota@interia.eu

Niniejszy artykuł przedstawia wyniki badań dotyczące zawartości REE, U i Th oraz identyfikacji składników fazowych, z którymi te pierwiastki najczęściej występują. Przedmiotem badań są popioły lotne i denne wytworzone w procesie spalania węgla kamiennego w palenisku fluidalnym ze złożem cyrkulacyjnym. Właściwości wytworzonych popiołów zależą od wielu czynników, m.in. jakości węgla kamiennego i zawartych w nim związków mineralnych, rodzaju i ilości sorbentu, krotności cyrkulacji popiołu oraz warunków spalania (Koukouzas i in., 2009; Jarema-Suchorowska, Kuczak, 2010; Shon i in., 2010).

Próbki do badań pochodzą z dwóch elektrowni zlokalizowanych na obszarze Górnośląskiego Okręgu Przemysłowego. W badanych próbkach popiołów fluidalnych oznaczono koncentrację REE (La, Ce, Nd, Pr, Sm, Gd, Tb, Eu, Yb, Dy, Er), U i Th metodą INAA (Activation Laboratories Ltd. – Kanada) oraz skład fazowy z zastosowaniem mikroskopu skaningowego HITACHI S-4700 z systemem mikroanalizy NORAN Vantage (Instytut Nauk Geologicznych UJ). Średnie zawartości ∑REE w próbkach popiołów lotnych wynoszą 194,0–204,6 mg/kg. Największą zmienność koncentracji oznaczono dla Ce (95,5–76,8 mg/kg), Nd (28,9–40,6 mg/kg) i Gd (6,7–4,9 mg/kg). Próbki popiołów dennych są bardziej zróżnicowane pod względem zawartości w nich Pr (13,6–8,8 mg/kg) i Nd (49,8–35,1 mg/kg), a suma ∑REE mieści się w zakresie 217–241,6 mg/kg. Średnia zawartość REE w polskim węglu kamiennym wynosi ok. 48 mg/kg (Kabata-Pendias, Pendias, 1999). Dla węgla na świecie zawartość REE mieści się w przedziale 11–750 mg/kg (Grigore i in., 2008; Životić i in., 2008; Silva i in., 2010).

Średnia zawartość U w próbkach fluidalnych popiołów lotnych (9,1–9,3 mg/kg) i dennych (7,6–8,5 mg/kg) jest podobna. Badane próbki fluidalnych popiołów charakteryzują się wyższą koncentracją Th w stosunku do U. W próbkach popiołów lotnych koncentracja Th wynosi 12,4–20,7 mg/kg, a w popiołach dennych 18–26,7 mg/kg. Badania Bojakowskiej i in. (2008) wskazują, że stężenia toru w węglu kamiennym GZW wynoszą 0,1–14,9 mg/kg (średnio 2,3 mg/kg). Zawartość uranu mieści się w przedziale 0,1–8,5 mg/kg (średnio 1,9 mg/kg).

W składzie fazowym popiołów z paleniska fluidalnego identyfikowano głównie fosforany ziem rzadkich (monacyt i ksenotym), które stanowią główne źródło REE, U i Th. Ziarna monacytu tkwią najczęściej w porach niespalonej materii organicznej. Ziarna są niekompletne i częściowo rozdrobnione. Prawdopodobnie nie są to pojedyncze ziarna, lecz fragmenty agregatów składające się z monacytu, którego rozmiary wynoszą 10–20 μm. W monacytach z fluidalnych popiołów zawartość oznaczonych REE tworzy następujący szereg Ce > La > Nd > Pr > Sm > Gd.

Ziarna ksenotymu mają rozmiary 2–5 μm. Nieliczne z nich zawierały U i cięższe pierwiastki ziem rzadkich (Gd, Er i Dy). Wyniki badań potwierdzają badania Smołki-Danielowskiej (2013), która wskazuje na fosforany ziem rzadkich jako główne źródło REE, U i Th w popiołach fluidalnych.

LITERATURA

BOJAKOWSKA I., LECH D., WOŁKOWICZ S., 2008 – Uran i tor w węglach kamiennych i brunatnych ze złóż polskich. *Gosp. Sur. Miner.*, **24**, 2/2: 53–65.

GRIGORE M., SAKUROVS R., FRENCH D., SAHAJWALLA V., 2008 – Mineral matter in coals and their reactions during coking. *Internat. J. Coal Geol.*, **76**, 301–308.

JAREMA-SUCHOROWSKA S., KUCZAK B., 2010 – Właściwości popiołów z kotłów fluidalnych w energetyce w aspekcie warunków gospodarczego wykorzystania tych odpadów. *Biuletyn Naukowo-Techniczny Energopomiaru*, **1**, 235.

KABATA-PENDIAS A., PENDIAS H., 1999 – Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wydaw. Nauk. PWN, Warszawa.

KOUKOUZAS N., WARD C.R., PAPANIKOLAOU D., Li Z., KETIKIDIS C., 2009 – Quantitaive evaluation of minerals in fly ashes of biomass-coal mixture derived from circulating fluidized bed combustion technology. *J. Hazardous Materials*, **169**, 100–107.

SHON CH.S., MUKHOPADHYAY A.K., SAYLAK D., ZOLLINGER D.G., MEJEOUMOW G.C., 2010 – Potential use of stockpiled circulating fluidized bed combustion ashes in controlled low strength material (CLSM) mixture. *Construction and Building Materials*, **24**, 839–847.

SILVA L.F.O., WARD C.R., HOWER J.C., IZQUIERDO M., WAANDERS F., OLIVEIRA M.L.S., Li Z., HATCH R.S., QUEROL X., 2010 – Mineralogy and leaching characteristics of coal ash from a major Brazilian power plant. *Coal Combustion and Gasification Products*, **2**: 51–65.

SMOŁKA-DANIELOWSKA D., 2013 – Minerały promieniotwórcze i ziem rzadkich w popiołach lotnych wytworzonych w procesie spalania węgla kamiennego. Oficyna Wydawnicza, Uniwersytet Śląski, Katowice.

ŽIVOTIĆ D., WEHNER H., CVETKOVIC O., SIMIĆ V., 2008 – Petrological, organic geochemical and geochemical characteristics of coal from the Soko mine, Serbia. *Internat. J. Coal Geol.*, **73**, 3: 285–306.

BADANIA SKŁADU IZOTOPOWEGO AZOTANÓW ($\delta^{15}N$, $\delta^{18}O$) I FOSFORANÓW ($\delta^{18}O$) NARZĘDZIEM IDENTYFIKACJI ZANIECZYSZCZEŃ WÓD EUTROFICZNYCH

Beata GEBUS-CZUPYT[1], Stanisław CHMIEL[2],
Andrzej TREMBACZOWSKI[3], Bartosz WACH[1]

[1] Instytut Nauk Geologicznych PAN, ul. Twarda 51/55, 00-818 Warszawa; b.gebus@twarda.pan.pl
[2]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Nauk o Ziemi i Gospodarki Przestrzennej, al. Kraśnicka 2cd, 20-718 Lublin; stanislaw.chmiel@poczta.umcs.lublin.pl
[3]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Matematyki, Fizyki i Informatyki, pl. Marii Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin; andrzej.trembaczowski@poczta.umcs.lublin.pl

Eutrofizacja antropogeniczna stała się jednym z największych problemów ostatnich dziesięcioleci, stąd też badania mogące przysłużyć się poprawie jakości wód są bardzo istotne. Do niezwykle użytecznych narzędzi możemy w tym przypadku zaliczyć badania izotopów stabilnych, szeroko rozpowszechnione w geologii i naukach przyrodniczych. W procesach zachodzących w przyrodzie preferowane są bądź to lekkie, bądź ciężkie izotopy danego pierwiastka, prowadząc do modyfikacji składu izotopowego produktów. Dzięki temu poszczególne źródła danego pierwiastka mogą być rozróżniane na podstawie ich sygnatury izotopowej i mogą wskazywać proces, w którym dane związki chemiczne były formowane. Podobnie jest w przypadku związków azotu i fosforu, których dostępność należy do głównych czynników limitujących rozwój biomasy, a więc mających bezpośredni związek ze stanem troficznym wód.

Zarówno jony NO_3^-, jak i PO_4^{3-} mogą być łatwo przyswajalne przez organizmy, dlatego też ich nadmierna ilość stanowi zagrożenie dla jakości zasobów wodnych. Rozwój technik analitycznych pozwala obecnie na pomiar zarówno $\delta^{15}N$, jak i $\delta^{18}O$ w azotanach. W połączeniu z wynikami analiz chemicznych, prowadzonych w cyklu sezonowym, można określić główne źródła azotanów w badanym zbiorniku oraz identyfikację procesów, w których te związki uczestniczą (np. Vitoušek i in., 1997; Piątek i in., 2005; Kendall i in., 2007; Mayer i in., 2013), a zatem również poznać warunki panujące w badanym ekosystemie.

W przypadku fosforanów zadanie jest bardziej utrudnione, chociażby ze względu na fakt, że P ma tylko jeden izotop stabilny (^{31}P). Jednak w większości tworzonych związków fosfor jest silnie związany z tlenem, mającym trzy stabilne izotopy (o masach 16, 17 i 18) i w tym przypadku możemy badać $\delta^{18}O\text{-}PO_4^{3-}$. Procesy abiotyczne nie modyfikują znacząco składu izotopowego tlenu w fosforanach (<1‰, McLaughlin i in., 2013) i są zwykle pomijane, a rozróżnienia naturalnych i antropogenicznych źródeł fosforanów dokonuje się na podstawie odchyleń od linii równowagowej $\delta^{18}O\text{-}PO_4\text{-}\delta^{18}O\text{-}H_2O$ (np. Paytan, McLaughlin, 2011; McLaughlin i in., 2013).

Możliwości wykorzystania badań chemicznych związków N i P uzupełnionych badaniami izotopowymi ($\delta^{15}N$ i $\delta^{18}O$ w NO_3^-; $\delta^{18}O$ w PO_4^{3-}) zostaną zaprezentowane na podstawie wstępnych badań dwóch zbiorników retencyjnych – Zalewu Zemborzyckiego oraz Zakrzówka k. Lublina.

LITERATURA

KENDALL C., ELLIOTT E.M., WANKEL S.D., 2007 – Tracing anthropogenic inputs of nitrogen to ecosystems. Chapter 12. *W*: Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science (red. R.H. Michener, K. Lajtha): 375–449. 2nd edition. Blackwell Publishing.

McLAUGHLIN K., YOUNG M.B., PAYTAN A., KENDALL C., 2013 – The oxygen isotopic compositi on of phosphate: A tracer for phosphate sources and cycling. *W*: Application of Isotope Techniques for Assessing Nutrient Dynamics in River Basins. *IAEA TECDOC*, **1695**: 93–110.

MAYER B., SEBILO M., WASSENAAR L.I., 2013 – Isotopic assessment of nitrogen cycling in river basins: Potential and limitations for nutrient management purposes. *W*: Application of Isotope Techniques for Assessing Nutrient Dynamics in River Basins. *IAEA TECDOC*, **1695**: 15–34.

PAYTAN A., McLAUGHLIN K., 2011 – Tracing the sources and biogeochemical cycling of phosphorus in aquatic systems using isotopes of oxygen in phosphate. *W*: Handbook of environmental isotope geochemistry (red. M. Baskaran): 419–436. Springer-Verlag, Berlin.

PIATEK K.B., MITCHELL M.J., SILVA S.R., KENDALL C., 2005 – Sources of Nitrate in Snowmelt Discharge: Evidence From Water Chemistry and Stable Isotopes of Nitrate. *Water, Air & Soil Pollution*, **165**, 1: 13–35.

VITOUŠEK P.M., ABER C.J., HOWARTH R.W., LIKENS G.E., MATSON P.A., SCHINDLER D.W., SCHLESINGER W.H., TILMAN G.D., 1997 – Human alteration of the global nitrogen cycle: Sources and consequences. *Ecological Applications*, **7**: 737–750.

GEOCHEMICZNE PORÓWNANIE SKAŁ JOTUNITOWYCH MASYWU SUWALSKIEGO I INTRUZJI SEJN W PÓŁNOCNO-WSCHODNIEJ POLSCE

Anna GRABARCZYK

Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, Instytut Geochemii, Mineralogii i Petrologii, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; anna.grabarczyk@student.uw.edu.pl

Suwalski masyw anortozytowy (SAM) i gabrowo-norytowa intruzja Sejn są położone w północno-wschodniej części Polski, w obrębie mezoproterozoicznych skał facji AMCG (anortozytowo-mangerytowo-charnockitowo-granitowej, z granitami typu rapakivi), znanych wspólnie jako kompleks mazurski. Skały tego podłoża krystalicznego są przykryte znaczną warstwą skał osadowych o zmiennej miąższości (800–1200 m). SAM jest budowany przez centralnie położone anortozyty okalane przez pierścienie kolejno: norytów, gabr i diorytów aż do kontaktu z granitami (Wiszniewska i in., 2002). Ze względu na rozpoznanie intruzji Sejn jedynie dwoma odwiertami, określenie jej dokładnej budowy wewnętrznej nie jest możliwe.

Skały SAM oraz intruzji Sejn są poprzecinane przez żyły drobnoziarnistych jotunitów, które tworzą również *chilled margins* w strefach marginalnych intruzji anortozytowych. Jotunity są stosunkowo słabo rozpoznanym typem skał w podłożu krystalicznym Polski, jednak ich badania w ostatnim czasie zyskały na znaczeniu. Na podstawie badań eksperymentalnych, wykonanych na gabroidach pochodzących z masywu Harp Lake i jotunitów z Rogaland, które zostały przeprowadzone w warunkach niskiego do średniego ciśnienia (od 1 atm do 13 kbar), wykazano, że stop o składzie jotunitu może być stopem macierzystym dla anortozytów (Vander Auwera, Longhi, 1994).

Skały jotunitowe wykazują teksturę drobnoziarnistą, lekko kierunkową. Budowane są przez plagioklazy (o składzie labradorytu lub andezynu, które tworzą tło skalne i porfirokryształy), pirokseny (głównie rombowe) oraz tlenki Fe-Ti. Minerałami akcesorycznymi są apatyt i biotyt, sporadycznie pojawiają się kwarc i skalenie.

Celem prac jest wskazanie podobieństw i różnic między jotunitami występującymi w masywie suwalskim i sejneńskim. Badania geochemiczne próbek skalnych pochodzących z 5 otworów wiertniczych: Bilwinowo IG-1 (południowa część SAM), Udryń 11 (centralna część SAM), Jezioro Szlinokiemskie IG-1 (wschodnia część SAM) oraz Sejny IG-1 i IG-2 (intruzja Sejn), wskazują na ich nieznaczne, ale jednak wyraźne zróżnicowanie.

Jotunity są skałami charakteryzującymi się wzbogaceniem w Fe-Ti-P (Vander Auwera i in., 1998). Zawartości tych pierwiastków w SAM (z TiO_2 – 2,13–4,34% wag., Fe_2O_3 – 14,33–20,71% wag. i P_2O_5 – 0,5–1,46% wag.) w porównaniu ze skałami intruzji Sejn (z TiO_2 – 1,58–2,41% wag., Fe_2O_3 – 13,68–19,23% wag. (aż do 22,66% wag.) i P_2O_5 – 0,26–0,94% wag.) są stosunkowo wyższe.

Zróżnicowanie jotunitów jest widoczne również w zawartości i dystrybucji REE oraz pierwiastków śladowych. W przeciwieństwie do próbek z Bilwinowa, o koncentracjach REE dochodzących do 680 ppm ($[La/Yb]_N$ = 12,25 ±2) jotunity intruzji Sejn, zasobniejsze w krzemionkę, mają niższe koncentracje REE, nieprzekraczające 298 ppm ($[La/Yb]_N$ = 8,68 ±3).

Stosunek Eu/Eu* dla jotunitów sejneńskich wynosi od 1,17 do 0,8, natomiast dla jotunitów z SAM spada z 0,8 aż do 0,63. Wyraźne zubożenie w Eu może być spowodowane większą zawartością apatytu w próbkach, co potwierdzają obserwacje płytek cienkich. Jotunity masywu suwalskiego są wyraźnie zubożone w Sr, sejneńskie natomiast w Ta, Hf i Th.

Skały jotunitowe mniej zasobne w P_2O_5 i REE, jak te w Sejnach, nazywane są „prymitywnymi" dla odróżnienia ich od jotunitów „wyewoluowanych", występujących w masywie suwalskim (Vander Auwera i in., 1998). Niższa zawartość An w plagioklazach oraz obecność piroksenów bardziej zasobnych w Fe (co wpływa na zawartość Fe w całych próbkach skalnych) w jotunitach z SAM może dodatkowo potwierdzać tę hipotezę. Warto zauważyć, że próbki z wiercenia Jezioro Szlinokiemskie IG-1, pochodzące ze wschodniej części SAM, geochemicznie podobne są do próbek intruzji Sejn, co sugeruje ciągłość przejścia w składzie chemicznym między jotunitami masywów suwalskiego a Sejn. Na podstawie cech petrologicznych i geochemicznych jotunity obu masywów są rozpatrywane jako potencjalna skała źródłowa dla anortozytów w obu intruzjach.

LITERATURA

VANDER AUWERA J., LONGHI J., 1994 – Experimental study of a jotunite (hypersthene monzodiorite): constraints on the parent magma composition and crystallization conditions (P, T, fO_2) of the Bjerkreim-Sokndal layered intrusion (Norway). *Contrib. Mineral. Petr.*, **118**, 1: 60–78.

VANDER AUWERA, J., LONGHI J., DUCHESNE J.C., 1998 – A liquid line of descent of the jotunite (hypersthene monzodiorite) suite. *J. Petrology*, **39**, 3: 439–468.

WISZNIEWSKA J., CLAESSON S., STEIN H., AUWERA J.V., DUCHESNE J.C., 2002 – The north-eastern Polish anorthosite massifs: petrological, geochemical and isotopic evidence for a crustal derivation. *Terra Nova*, **14**, 6: 451–460.

ZMIANY KLIMATYCZNE NA POGRANICZU JURY I KREDY A WSKAŹNIKI MINERALOGICZNE I GEOCHEMICZNE – NOWE DANE Z BASENU POLSKIEGO (OTWÓR WIERTNICZY KCYNIA IG-2)

Jacek GRABOWSKI[1], Patrycja WÓJCIK-TABOL[2], Andrzej CHMIELEWSKI[1], Krzysztof LESZCZYŃSKI[1], Izabela PLOCH[1]

[1]Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; jacek.grabowski@pgi.gov.pl

[2]Uniwersytet Jagielloński, Instytut Nauk Geologicznych, ul. Gronostajowa 3a, 30-387 Kraków; p.wojcik-tabol@uj.edu.pl

Granica jura/kreda to czas globalnych zmian związanych z rozpadem Pangei. Wahania paleoklimatyczne były związane zarówno z wahaniami wilgotności, jak i temperatury (np. Price i in., 2016). Stopniowa arydyzacja klimatu miała miejsce w późnym kimerydzie, tytonie aż do wczesnego beriasu. Na przełomie wczesnego i późnego beriasu nastąpił powrót klimatu wilgotnego. Zmiany paleoklimatu są szczególnie dobrze czytelne w utworach platformowych, gdzie są rekonstruowane na podstawie zmian asocjacji minerałów ilastych oraz wskaźników geochemicznych (np. Mamczar, 1986; Hesselbo i in., 2009).

Otwór Kcynia IG-2 jest zlokalizowany w centralnej części basenu polskiego w okolicach Bydgoszczy. W tytonie w basenie polskim były deponowane facje środowiska przybrzeżnego formacji kcyńskiej: wapienie z warstwami muszlowców (ogniwo wapieni korbulowych), seria anhydrytów, dolomitów i gipsów oraz wapieni małżoraczkowych (ogniowo z Wieńca), margle i mułowce margliste (ogniwo skotnickie). Formacja kcyńska nadścielona jest serią mułowców formacji rogoźniańskiej. Granica tyton/berias występuje najprawdopodobniej w obrębie ewaporatów (Dziadzio i in., 2004).

Zmiana klimatu oraz wpływ lokalnych uwarunkowań tektonicznych zaznacza się w profilu Kcynia IG-2 zmianą litofacjalną, zróżnicowaniem wartości podatności magnetycznej, składu mineralnego oraz chemicznego. Badaniom geochemicznym, mineralogicznym i podatności magnetycznej poddano interwał o miąższości ok. 330 m. Badania geochemiczne utworów formacji z Kcyni i rogoźniańskiej wykonano za pomocą ręcznej sondy XRF Olympus. Zostały one następnie zweryfikowane badaniami laboratoryjnymi.

W dolnej, podewaporatowej części profilu wyraźnie zaznacza się wysoka (40–60%) zawartość kalcytu, którego ilość spada (< 1%) w jego górnej części, ponad ewaporatami. Odwrotnie przedstawia się rozkład zawartości minerałów ilastych (kaolinitu, illitu i smektytu oraz chlorytu), obecnych podrzędnie (< 15%) w dolnej części profilu i obficie (50–65%) w górnej. Jednocześnie w górnej części profilu wyższa jest zawartość kaolinitu względem pozostałych minerałów ilastych. Zawartość kwarcu początkowo spada w górę profilu ku ewaporatom i rośnie w części nadewaporatowej. Zmiany podatności magnetycznej wykazują bardzo dobrą odwrotną korelację z zawartością $CaCO_3$.

Poniżej ewaporatów stosunek ilościowy minerałów ilastych do kwarcu jest niski, w górnej części profilu zaś rosnący. Taki układ sugeruje zmianę klimatu na bardziej wilgotny, w którym

dominuje fluwialny transport minerałów ilastych. Klimat wilgotny sprzyja wietrzeniu chemicznemu, którego wzrost intensywności w badanym profilu jest sygnowany spadkiem zawartości Na i K w stosunku do Al oraz wzrostem wartości geochemicznych indeksów wietrzenia CIA i CPA (odpowiednio 67–86 i 91–99). Dane te wskazują na istotny kontrast paleoklimatyczny pomiędzy formacjami kcyńską (klimat suchy) a rogoźniańską (klimat wilgotny), co potwierdza wnioski wypływające z analizy palinologicznej (Mamczar, 1986).

Zawartości pierwiastków litofilnych są niskie w dolnej części profilu, nieznacznie wzrastają ku ewaporatom. Zawartości pierwiastków w części nadewaporatowej są znacznie wyższe i wykazują trend spadkowy. Pozytywna korelacja Ti i Th z Al oraz z Zr w dolnej części profilu wskazuje na związek pierwiastków z minerałami glinokrzemianowymi (ilastymi), a także z cyrkonem. W górnej części profilu korelacja z Al jest słabsza i brak korelacji Th-Zr. Silna jest natomiast korelacja Ti z Zr, dowodząca powinowactwa Ti z frakcją minerałów ciężkich.

Badania zostały sfinansowane w ramach projektu 61.2201.1601.00.0 (badania statutowe PIG-PIB).

LITERATURA

DZIADZIO P.S., GAŹDZICKA E., PLOCH I., SMOLEŃ J., 2004 – Biostratigraphy and sequence stratigraphy of the Lower Cretaceous in central and SE Poland. *Ann. Soc. Geol. Pol.*, **74**, 2: 125–196.

HESSELBO S.P., DECONINCK J.-F., HUGGETT J.M., MORGANS-BELL H.S., 2009 – Late Jurassic palaeoclimatic change from clay mineralogy and gamma-ray spectrometry of the Kimmeridge Clay, Dorset, UK. *J. Geol. Soc., London*, **166**: 1123–1133.

MAMCZAR J., 1986 – Palinostratygrafia najwyższej jury i kredy dolnej na Niżu Polskim. *Pr. Inst. Geol.*, **116**: 1–56.

PRICE G.D., FÖZY I., PÁLFY J., 2016 – Carbon cycle through the Jurassic-Cretaceous boundary: A new global $\delta^{13}C$ stack. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.*, **451**, 46.

ZMIANY PALEOPRODUKTYWNOŚCI I WAHANIA PALEOKLIMATYCZNE W PÓŹNYM BERIASIE – CHEMOSTRATYGRAFIA, STRATYGRAFIA IZOTOPOWA I MINERAŁY ILASTE W PROFILU BARLYA (ZACHODNI BAŁKAN, BUŁGARIA)

Jacek GRABOWSKI[1], Patrycja WÓJCIK-TABOL[2], Hubert WIERZBOWSKI[1]

[1]Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; jacek.grabowski@pgi.gov.pl, hubert.wierzbowski@pgi.gov.pl
[2]Uniwersytet Jagielloński, Instytut Nauk Geologicznych, ul. Gronostajowa 3a, 30-387 Kraków; p.wojcik-tabol@uj.edu.pl

Profil Barlya, usytuowany na pograniczu Bułgarii i Serbii, obejmuje kompletną sukcesję osadów głębokomorskich od keloweju po hoteryw (Lakova i in., 2007). Na przełomie dolnego i górnego beriasu występuje charakterystyczna zmiana sedymentacyjna polegająca na wzroście dostawy materiału marglistego i zastąpieniu wapieni kalpionellowych (formacja Glozhene) przez hemipelagiczne wapienie margliste i margle (formacja Salash). Interwał ten, o miąższości 39 m, ma bardzo dobrą kalibrację chronostratygraficzną, obejmując magnetozony od górnej części M17r (wyższa część dolnego beriasu) po M14r (najniższy walanżyn) (Grabowski i in., 2016).

Krzywa izotopowa $\delta^{13}C$ z profilu Barlya bardzo dobrze koreluje się z referencyjną krzywą z basenu wokontyjskiego (Emmanuel, Renard, 1993), wykazując podobne zmiany drugiego rzędu, w szczególności obniżenie wartości $\delta^{13}C$ z 1,4 do 0,9 ‰ w magnetozonie M16n (Grabowski i in., 2016). Zmiany te wykazują bardzo dobrą odwrotną korelację z wahaniami wskaźników produktywności organicznej (prędkość sedymentacji P_{org}, Zn_{org} i Cd_{org}). Wskazuje to, że zwiększone pogrzebanie materii organicznej powodowało obniżenie stosunku izotopowego węgla w osadzie węglanowym. Wyraźne minimum $\delta^{13}C$ w środkowej części magnetozony M16n (podpoziom Oblonga) i zwiększona prędkość akumulacji pierwiastków produktywnych odpowiadają interwałowi regresywnemu w późnym beriasie (Hardenbol i in., 1998).

W górnej części profilu coraz obficiej występuje materiał silikoklastyczny (minerały ilaste, tym kaolinit, illit i chloryt, kwarc i Na-plagioklaz). Ze zwiększonym dopływem materiału terygenicznego koreluje wzrost zawartości kaolinitu, choć jego względna zawartość w stosunku do sumy chlorytu i illitu maleje w górę profilu. Zmiany klimatyczne (wzrost wilgotności) nie mogą być głównym czynnikiem powodującym intensyfikację dostawy materiału terygenicznego. Jednocześnie obecność kaolinitu w dolnej części profilu sugeruje, że klimat był wilgotny już pod koniec wczesnego beriasu. W dolnej części profilu kwarc przeważa ilościowo nad minerałami ilastymi, wyżej – występują one w porównywalnych ilościach, aż do znaczącej przewagi minerałów ilastych nad kwarcem – w górnej części profilu. Przyczyną wzrostu dostawy materiału terygenicznego jest najprawdopodobniej względny spadek poziomu morza związany z regresją w górnym beriasie i wypiętrzaniem łańcuchów neokimeryjskich na południe od basenu zachodniego Bałkanu. Rozkład pierwiastków ziem rzadkich (REE)

oraz La/Sc, Th/Sc i Cr/Th pozwalają wnioskować, że erozji ulegały felzyczne-pośrednie skały skorupy kontynentalnej.

Badania minerałów ilastych w profilu Barlya oraz ostateczna integracja i interpretacja danych zostały wykonane w ramach projektu 2016/21/B/ST10/02941 finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki (NCN). Pozostałe badania zostały sfinansowane w ramach projektu DEC-2011/03B/ST10/05256, również finansowanego przez NCN.

LITERATURA

EMMANUEL L., RENARD M., 1993 – Carbonate geochemistry (Mn, $\delta^{13}C$, $\delta^{18}O$) of the Late Tithonian – Berriasian pelagic limestones of the Vocontian Trough (SE France). *Bulletin des Centres de Recherches Exploration-Production Elf Aquitaine*, **17**: 205–221.

GRABOWSKI J., LAKOVA I., PETROVA S., STOYKOVA K., IVANOVA D., WÓJCIK-TABOL P., SOBIEŃ K., SCHNABL P., 2016 – Paleomagnetism and integrated stratigraphy of the Upper Berriasian hemipelagic succession in the Barlya section, Western Balkan, Bulgaria: implications for lithogenic input and paleoredox variations. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol*., **461**: 156–177.

HARDENBOL J., THIERRY J., HARLEY M.B., JACQUIN T.H., DE GRACIANSKY P.-C., VAIL P.R., 1998 – Mesozoic and Cenozoic Sequence Chronostratigraphic Framework of European basins. Appendix. *SEPM Special Publication*, **160**: 763–786.

LAKOVA I., TCHOUMATCHENCO P., IVANOVA D., KOLEVA-REKALOVA E., 2007 – Callovian to Lower Cretaceous pelagic carbonates in the West Balkan Mountains (Komshtitsa and Barlya sections): integrated biostratigraphy and microfacies. *Geol. Balcanica*, **36**, 3/4: 81–89.

GRANITOGNEJSY REJONU MURMAŃSKA O WIEKU 3,75 Ga – NOWE DANE ANALIZ W MIKROOBSZARZE

Miłosz HUBER[1], Tamara BAYANOVA[2], Wiesław GRUSZECKI[3], Wojciech GRUDZIŃSKI[3], Paweł SEROV[2], Sebastian SKUPIŃSKI[1], Lesia LATA[1], Yuriy NERADOVSKI[2], Artem MOKRUSHIN[2], Olga IAKOVLEVA[4]

[1]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Nauk o Ziemi i Gospodarki Przestrzennej, al. Kraśnicka 2d, 20-718 Lublin; mhuber@poczta.umcs.lublin.pl
[2]Russian Academy of Sciences, Geological Institute, Kola Science Center, 184209 Apatity, Russia
[3]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Zakład Biofizyki, Instytut Fizyki, pl. Marii Curie-Skłodowskiej 5, 20-031 Lublin
[4]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Humanistyczny, ul. Sowińskiego 17, 20-610 Lublin

Półwysep Kolski, znajdujący się w całości poza kołem podbiegunowym północnym, stanowi północny fragment tarczy bałtyckiej. Jest to teren zbudowany z kilku jednostek bloków: murmańskiego, kolskiego i białomorskiego, wśród których znajdują się archaiczne skały magmowe i metamorficzne będące skałami kluczowymi dla zrozumienia tego okresu (Mitrofanov, 2000; Pozhylienko i in., 2002; Bayanova, 2004; Glebovitsky, 2005). W bloku kolskim, w okolicy Murmańska odsłaniają się granitognejsy, widoczne zarówno w centrum miasta, jak i w rejonie Kolskiego Zalewu Morza Barentsa oraz w rejonie obwodnicy miasta. Skały te tworzą na ogół zwarty kompleks parametamorfitów, które uległy wielokrotnym przemianom i są poprzecinane licznymi utworami o charakterze żyłowym, związanymi z różnymi etapami rozwoju procesów geologicznych w rejonie (Kudryshov, Mokryshin, 2009). Najstarsze skały tego kompleksu zawierają cyrkony, których wiek określono na 3,75 Ga (U-Pb, Bayanova i in., 2018). Są to w chwili obecnej jedne z najstarszych skał w Europie. Analizy w mikroobszarze pozwoliły ustalić, że omawiane gnejsy to skały mikowo-granatowe z plagioklazami, kwarcem, niekiedy także sillimanitem oraz szeregiem minerałów akcesorycznych i rudnych. Spośród zbadanych ortopiroksenów dominuje bronzyt z domieszką hiperstenu, zaś klinopirokseny bogate są w cząsteczkę diopsydową z niewielką domieszką eulitu. Towarzyszący im biotyt często ma niewielką domieszkę tytanu. Występujące w omawianych skałach kryształy amfiboli mają zmienny udział chemiczny, wykazując polistadialność krystalizacji. Przeanalizowane granaty wykazują najczęściej zonalność, wewnętrzna ich część bogata jest w cząsteczkę piropową i almandynową (z licznymi wrostkami faz sąsiadujących), zewnętrzna zaś – w almandynową i andradytową (zwykle wykazująca regenerację). Plagioklazy są reprezentowane głównie przez andezyn z domieszką ortoklazu a niekiedy nawet mikroklinu (w sąsiedztwie młodszych żył granitoidowych). Minerałom tym towarzyszą cyrkony, niejednokrotnie o zróżnicowanej budowie wewnętrznej oraz apatyt (bogaty we fluor, rzadziej w chlor). W próbkach tych szczególnie interesujące są liczne procesy wtórne. Wskazują na nie granaty będące w efekcie roztworem stałym zbudowanym z różnego udziału poszczególnych cząsteczek, prawdopodobnie związanych z krystalizacją w różnych warunkach. Obecne liczne fazy takie jak: pirokseny, amfibole, łyszczyki, wskazują na procesy zastępowania minerałów maficznych

w wyniku różnych stadiów metamorfizmu skały. W skałach tych spotyka się także pojedyncze kryształy węglanów. Szczególnie interesujące są minerały akcesoryczne, w których można wyróżnić liczne rodzaje siarczków, w tym piryt, galenę oraz baryt, a także kilka generacji apatytów, towarzyszą tym minerałom także drobne wkładki grafitu. W skałach tych są widoczne także liczne procesy kinematyczne o zróżnicowanym charakterze. Podkreślone są one przez struktury wrzecionoblastów, a także wciski, strefy poślizgowe oraz mikrofleksuralne. Kompleks ten ma interesujący charakter.

LITERATURA

BAYANOVA T.B., 2004 – Age of Reference Geological Complexes of the Kola Peninsula and Duration of the Magmatic Processes: St. Petersburg, *Nauka*, 174.

BAYANOVA T.B., KUNAKKUZIN E.L., SEROV P.A., FEDOTOV D.A., BORISENKO E.S., ELIZAROV D.V., LARIONOV A.V., 2018 – Precise U-Pb (Id-Tims) and SHRIMP-II ages on single zircon and Nd-Sr signatures from Achaean TTG and high aluminum gneiss on the Fennoscandian Shield. *W:* 32nd Nordic Geological Winter Meeting. Helsinki, Finland, 13–15. I., 172.

GLEBOVITSKY V.A., 2005 – Early Precambrian of the Baltic Shield: St Petersburg, Nauka, 710.

KUDRYSHOV N.M., MOKRYSHIN A.V., 2009 – Archean gabbro-anorthosite magmatism of the Kola region: Geochemical and isotope-geochronological data. *W:* The third international conference "Mafic-ultramafic complexes of folded regions and related deposits", 28 August–2 September, Kachkanar, Ekaterinburg Region Russia: 246–248.

MITROFANOV AF. 2000 – Geological characteristics of Kola peninsula. Russian Academy of Science, Apatity, 166.

POZHYLIENKO W.I., GAVRILIENKO B.V., ZHIROV D.V., ZHABIN S.V., 2002 – Geology of the ore regions in Murmańsk District. Russian Academy of Science, Apatity, 360.

EWOLUCJA WYBRANYCH PALEOPROTEROZOICZNYCH PGE INTRUZJI W ŚWIETLE BADAŃ GEOCHEMICZNYCH, IZOTOPOWYCH I GEOCHRONOLOGICZNYCH W REJONIE NE FENNOSKANDII

Miłosz HUBER[1], Tamara BAYANOVA[2], Paweł SEROV[2], Sebastian SKUPIŃSKI[1], Lesia LATA[1], Aleksey KORCHAGIN[2], Alexander MITROFANOV[3], Nadezhda EKIMOVA[2], Elena NITKINA[2], Igor KAMENSKY[2], Dmitry ELIZAROV[2]

[1]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Nauk o Ziemi i Gospodarki Przestrzennej, al. Kraśnicka 2d, 20-718 Lublin; mhuber@poczta.umcs.lublin.pl
[2]Geological Institute, Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, 184209 Apatity, Russia
[3]SRK Consulting, Toronto, ON M4C 1T2

Paleoproterozoiczne intruzje PGE powstały w okresie ok. 2,5 Ga w rejonie paleoryftu, pomiędzy blokiem Kolskim i Białomorskim, stanowiąc intruzje związane z oddziaływaniem plamy gorąca, która przyczyniła się do magmatyzmu w omawianym rejonie tym samym także oddzielając Fennoskandię od kontynentu Kenorland (fig 1; Bayanova, 2002; Pozhylienko i in., 2002; Mitrofanov, Smolkin, 2004). Intruzje te ciągną się także w rejonie Finlandii i Karelii. Szczególnie interesującą jest intruzja Moncheplutonu, która jest związana także z powtórną iniekcją pierwotnej magmy przyczyniającą się do powstania stref autobrekcji wypełnionych także skałami suprakrustalnymi zwane krytycznym horyzontem.

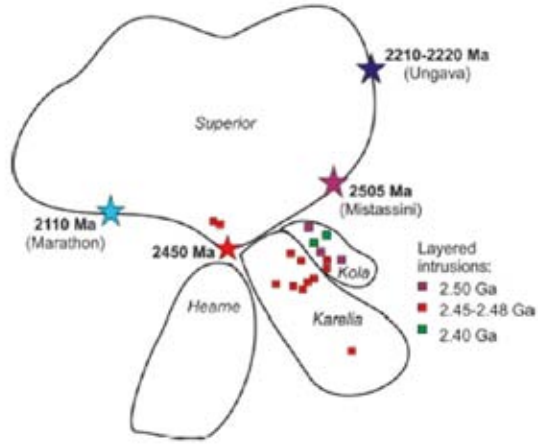


Fig. 1. Paleogeograficzna projekcja systemu Kenorland w chwili jego rozpadu (wg Ernst, Bleeker, 2010)

Obok intruzji Moncheplutonu badaniami zostały objęte także intruzje Monchetundrowska, Imandrovska, Fedoro-Pana, Kolvicka, Góry Generalskiej, Penikat i wiele innych. W trakcie iniekcji magmy doszło do ich kontaminacji poprzez wytapianie składników z archaicznych skał otaczających, co spowodowało polimetaliczne okruszcowanie i w efekcie także zróżnicowanie izotopowe $\delta^{34}S$ (Hałas i in., 2009). Pochodzenie płaszczowe intruzji potwierdzają badania izotopowe helu. Za hipotezą plamy gorąca przemawia także wiele innych badań geochemicznych, w tym analiza εNd (Bayanova i in., 2019). Oddziaływania te przyczyniły się do powstania szeregu rojów dajek, głównie o dolerytowym składzie, które są znane w omawianym rejonie. Na procesy te nałożyły się również późniejsze epizody geologiczne między innymi metamorfizm oraz metasomatoza, co znajduje odzwierciedlenie geochemiczne w omawianych skałach. Finalnym procesem było także oddziaływanie plamy gorąca w paleozoiku, która spowodowała powstanie wielu intruzji alkalicznych w omawianym rejonie oraz dajek o składzie karbonatytowymi (Kogarko, 1987). Wszystkie te czynniki stanowią o wyjątkowym charakterze omawianego regionu.

Badania te były prowadzone z wykorzystaniem grantu NCN 2017/01/X/ST10/00454.

LITERATURA

BAYANOVA T.B., 2002 – Age of the geological complexes of the Kola region and magmatism processess. Moskwa, Autoreferat, inf. ustna (rus).

BAYANOVA T., KORCHAGIN A., MITROFANOV A., SEROV P., EKIMOVA N., NITKINA E., KAMENSKY I., ELIZAROV D., HUBER M., 2019 – Long-Lived Mantle Plume and Polyphase Evolution of Palaeoproterozoic PGE Intrusions in the Fennoscandian Shield. *Minerals*, **9**, 59: 3–22.

ERNST R., BLEEKER W., 2010 – Large igneous provinces (LIPs), giant dyke swarms, and mantle plumes, significance for breakup events within Canada and adjacent regions from 2.5 Ga to the Present. *Can. J. Earth Sci.*, **47**: 695–739.

HAŁAS S., HUBER M., PIESTRZYNSKI A., 2009 – Petrology of gabbroides and isotope signature of sulfide mineralization from Fedorov-Pansky layered mafic intrusion, Kola peninsula, Russia. *Geochronometria*, **33**: 19–22.

KOGARKO L.N., 1987; Alkaline rocks of the eastern part of Baltic Shield (Kola Peninsula). *Geol. Soc. Spec. Publ., London*, **30**: 531–544.

MITROFANOV F.P., SMOLKIN V.F., 2004 – Stratified intrusions of the Monchegorsk ore region, petrology, mineralization, isotopy, deep structure. Kola Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Apatity, cz. 2: 344.

POZHYLIENKO W.I., GAVRILIENKO B.V., ZHIROV D.V., ZHABIN S.V., 2002 – Geology of the ore regions in Murmańsk District, Apatity, 360.

NOWE WYNIKI BADAŃ W MIKROOBSZARZE, ANALIZ GEOCHEMICZNYCH ORAZ STABILNYCH IZOTOPÓW SIARKI $\Delta^{34}S$ Z REJONU GÓRY ALUAIV, AGPATYTOWEJ INTRUZJI ALKALICZNEJ LOVOZIERO (N ROSJA)

Miłosz HUBER[1], Andrzej TREMBACZOWSKI[2], Sebastian SKUPIŃSKI[1], Lesia LATA[1], Olga MOKRUSHIN[3]

[1]Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Wydział Nauk o Ziemi i Gospodarki Przestrzennej, al. Kraśnicka 2d, 20-718 Lublin; mhuber@poczta.umcs.lublin.pl
[2]Mass Spectrometry Department, Physics Institute, Maria Curie-Skłodowska University, 5 Maria Curie-Skłodowska University Sq., 20-031 Lublin, Poland
[3]Geological Institute, Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, 184209 Apatity, Russia

Masyw Lovozierski stanowi centralną intruzję skał alkalicznych, znajdujących się w bliskim sąsiedztwie masywu Chibińskiego (Boruckiy, 1989; Arzamastsev, 1994). Intruzje te są związane z oddziaływaniem plamy gorąca w paleozoiku w rejonie północno-wschodniej części Fennoskandii (Kogarko, 1987; Pozhylienko i in., 2002). Masyw jest zbudowany z koncentrycznie ułożonych skał tworzących bardziej lub mniej rozbudowane pierścienie. Strefa zewnętrzna składa się głównie z trachitów, zaś wewnętrzna z lujawrytów. Typowe porfiryty występujące w Masywie Lovozierskim mają szarą barwę, strukturę średnio krystaliczną, teksturę zbitą, kierunkową, podkreśloną przez minerały femiczne. Odsłonięcie Aluaiv znajduje się w zachodniej części masywu i graniczy z jez. Umboziero. U podnóża góry znajduje się nieczynny kamieniołom, w którym odsłaniają się masywne sjenity oraz lujawryty. Bardziej w górę stoku skały przybierają formę lujawrytów o strukturze wyraźnie kierunkowej. Widoczne są lujawryty augitowe oraz egirynowe. Te ostatnie budują partie szczytowe góry Aluaiv. Bardziej na wschód, ku centralnym wzniesieniom masywu, spotyka się skały zielone silnie kierunkowe zbudowane z eudialitu oraz egirynu zaliczane do jowitów. Wśród odsłaniających się u podnóża wzniesienia sjenitów spotyka się zwykle augit tworzący igiełki, pomiędzy którymi znajdują się egiryn, astrofyllit, aenigmatyt, a także tabliczki polisyntetycznie zbliźniaczonego albitu, którym towarzyszy ortoklaz, nefelin apatyt. Minerały rudne są reprezentowane przez ilmenit, magnetyt, tytanit, rutyl oraz piryt, chalkopiryt, galenę, sfaleryt. Minerałom tym towarzyszą eudialit, lorenzenit, epistolit, a także takie minerały jak: epistolit, łoparyt. Stosunkowo często w tych minerałach spotyka się liczne domieszki i inkluzje Sr, Nb, Ce, Th, U. Oprócz tych minerałów bogate w inkluzje są też kryształy apatytu. W skałach tych występują także licznie minerały ziem rzadkich, jak łoparyt, epistolit itp. Wiele z tych minerałów stanowią unikaty w skali światowej. Bogata mineralizacja w omawianym masywie stanowi produkt działalności hydrotermalnej oraz pomagmowej. Wśród lujawrytów spotyka się zwykle ładnie wykształcone kryształy eudialitu, któremu towarzyszą takie minerały jak: egiryn – tworzący skupienia igiełkowe, ortoklaz – często wykazujący zbliźniaczenia wg prawa Karlsbadzkiego, kryształy albitu (najczęściej polisyntetycznie zbliźniaczone) oraz nefelin, apatyt i riebeckit. Wśród tych minerałów spotyka się ilmenit, rutyl, tytanit, magnetyt oraz siarczki

(piryt, pirotyn, galena, sfaleryt). Minerałom tym towarzyszą takie fazy jak: cyrkony, ussingit, villaumit, vuonnemit, umbozierit, tugtupit, tisinalit, terskit, sidorenkit, shomiokit, shkatulkalit, sauconit parakeldishit, natrophosphalit, narsarsukit, mineevit (Y), litvinskit, kogarkoit, hydroxykankrynite, gaidonnayit, elpidit, dorfmannit, carychroit, belovit (Ce), adamsyt (Y) (Evseev, 2014; Huber, 2015). Badania izotopowe siarki $\delta^{34}S$ zostały przeprowadzone na wyseparowanych kryształach pirytu, pochodzącego ze skał odsłaniających się w stokach Aluaiv. Różnią się składem izotopowym siarki od pirytów z masywu Chibińskiego, wskazując prawdopodobnie na większy udział kontaminacji materiału suparkaturstalnego, co także zostało zaobserwowane w niektórych odsłonięciach omawianego masywu.

LITERATURA

ARZAMASTSEV A.A., 1994 – Unique Paleozoic Intrusions of the Kola Peninsula. Kola Scientific Centre, Apatity: 79.

BORUCKIY E.B., 1989 – Rock forming minerals of the alkaline complexes. *Nauka,* s. 213.

EVSEEV A., 2014 – Minerals of the Lovoziero Massif. Internet: http://geo.web.ru/druza/l-Lovozero.htm

HUBER M., 2015 – Microanalysis of alkaline rocks from the Lovoziero Massif using SEM--EDS methods. TMKarpinski Publisher.

KOGARKO L.N., 1987 – Alkaline rocks of the eastern part of Baltic Shield (Kola Peninsula). *Geol. Soc. Spec. Publ., London*, **30**: 531–544.

MITROFANOV AF., 2000 – Geological characteristics of Kola peninsula. Russian Academy of Science, Apatity.

POZHYLIENKO W.I., GAVRILIENKO B.V., ZHIROV D.V., ZHABIN S.V., 2002 – Geology of the ore regions in Murmańsk District, Apatity, 360.

PROWENIENCJA OSADÓW PIASZCZYSTYCH ALBU NIECKI MIECHOWSKIEJ (POŁUDNIOWA POLSKA) NA PODSTAWIE BADAŃ SKŁADU CHEMICZNEGO TURMALINÓW

Jakub KOTOWSKI, Krzysztof NEJBERT, Danuta OLSZEWSKA-NEJBERT

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

Transgresywne osady albu niecki miechowskiej są wykształcone jako piaski kwarcowe i piaskowce. Odsłaniają się one w wąskich pasach wychodni w zachodniej i wschodniej części niecki. Na badanym obszarze opróbowano siedem odsłonięć położonych pomiędzy Krakowem a Radomskiem: Korzkiew, Glanów, Przychody, Lelów, Mokrzesz, Bolmin i Góra Chełmo. Badany materiał składa się z piasku kwarcowego (rzadko z piaskowca) z domieszkami glaukonitu, muskowitu (Si 3,082–3,389 apfu), skaleni i minerałów ciężkich. We frakcji minerałów ciężkich dominują: rutyl, turmalin, cyrkon, granat, staurolit, ilmenit, monacyt, cyjanit i gahnit. Inne minerały w zbadanych próbkach, zwłaszcza zawierające Fe i Ti (np. amfibole, magnetyt i biotyt), są spotykane bardzo rzadko lub nie występują wcale.

Turmaliny stanowią jeden z głównych minerałów ciężkich spotykanych w piaskach albu. Minerał ten, ze względu na swoją wysoką odporność na wietrzenie fizyczne i chemiczne oraz dzięki stosunkowo skomplikowanemu i zmiennemu składowi chemicznemu, jest uznawany za bardzo użyteczny przy określaniu proweniencji materiału źródłowego (Henry, Guidotti, 1985; Hinsberg i in., 2011). W Międzyinstytutowym Laboratorium Mikroanalizy Minerałów i Substancji Syntetycznych na Wydziale Geologii UW przy użyciu mikrosondy elektronowej przeanalizowano ponad 520 turmalinów z ww. odsłonięć. Większość z przeanalizowanych kryształów należy do alkalicznej grupy turmalinów, w której pozycja X jest zdominowana przez Na (wg Henry i in., 2011). Sód jest najobficiej występującym kationem w zakresie 0,4–0,9 apfu, podczas gdy zawartości K są bardzo niskie (zwykle poniżej poziomu detekcji). Wakans na pozycji X waha się od 0,02 do 0,6 apfu, zwykle jest poniżej 0,3 apfu. Zawartość fluoru zmienia się od poziomu poniżej granicy wykrywalności do 0,7 apfu, w przypadku większości przeanalizowanych ziaren turmalinu wartość ta jest bliska zeru. Inne kationy na pozycji Y (takie jak Ti, Mn, V, Zn, Cr) rzadko przekraczają 0,1 apfu. Większość detrytycznych turmalinów z albskich piasków i piaskowców można zaklasyfikować jako turmaliny szeregu żelazowo-magnezowego, schörl-drawit. Średnie wartości liczby magnezowej wynoszą ok. 0,6 i wskazują na dominację drawitu w składzie mineralnym badanych turmalinów. Skład chemiczny analizowanych turmalinów wskazuje na ich metamorficzne pochodzenie oraz na to, że obszar źródłowy znajdował się prawdopodobnie we wschodniej części masywu czeskiego (Čopjáková i in., 2009). Skład chemiczny przebadanych turmalinów jest zbliżony do składu turmalinów z innych skał osadowych występujących w południowej Polsce, np. w epikontynentalnych węglanach triasu środkowego (Kowal-Linka, Stawikowski, 2013) czy krasowych utworach wieku jurajskiego (Salata, 2013). Podobnym składem chemicznym charakteryzują się również turmaliny z Karpat, tj. z górnokredowych piaskowców Ropianki jednostki skolskiej i oligoceńskich menilitów (Salata, 2014). Sugerowany obszar alimentacyjny

był prawdopodobnie erodowany niemalże przez cały mezozoik, a materiał detrytyczny z tego obszaru mógł być poddawany wielokrotnemu recyklingowi w trakcie procesów sedymentacyjnych.

LITERATURA

ČOPJAKOVÁ R., BURIÁNEK D., ŠKODA R., HOUZAR S., 2009 – Tourmalinites in the metamorphic complex of the Svratka Unit (Bohemian Massif): A study of compositional growth of tourmaline and genetic relations. *Geosciences J.*, **54**: 221–243.

HENRY D.J., GUIDOTTI C.V., 1985 – Tourmaline as a petrogenetic indicator mineral: an example from the staurolite-grade metapelites of NW Maine. *Am. Mineral.*, **70**: 1–15.

HENRY D.J., NOVÁK M., HAWTHORNE F.C., ERTL A., DUTROW B.L., UHER P., PEZZOTTA F., 2011 – Nomenclature of the tourmaline-supergroup minerals. *Amer. Miner.*, **96**: 895–913.

HINSBERG V.J. van, HENRY D.J., MARSCHALL H.R., 2011 – Tourmaline: an ideal indicator of its host environment. *Can. Mineral.*, **49**: 1–16.

KOWAL-LINKA M., STAWIKOWSKI W., 2013 – Garnet and tourmaline as provenance indicators of terrigenous material in epicontinental carbonates (Middle Triassic, S Poland). *Sedimen. Geol.*, **291**: 27–47.

SALATA D., 2013 – Heavy minerals as detritus provenance indicators for the Jurassic pre-Callovian palaeokarst infill from the Czatkowice Quarry (Kraków – Wieluń Upland, Poland). *Geol. Quart.*, **57**: 537–550.

SALATA D., 2014 – Detrital tourmaline as an indicator of source rock lithology: an example from the Ropianka and Menilite formations (Skole Nappe, Polish Flysch Carpathians). *Geol. Quart.*, **58**: 19–30.

WTÓRNE MINERAŁY ARSENU ZŁÓŻ KRUSZCÓW W KLETNIE I ZŁOTYM STOKU (SUDETY, SW POLSKA)

Anna MACIOCH, Rafał SIUDA

Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa;
macioch.anna@gmail.com

Strefy wietrzenia złóż kruszców należą do jednych z najciekawszych i najbogatszych środowisk minerałotwórczych na Ziemi. Procesy, prowadzące do powstawania oraz transformacji zróżnicowanych paragenez minerałów wtórnych, mają wpływ również na otoczenie obszaru złoża. Rozkład pierwotnej mineralizacji kruszcowej powoduje uwolnienie do wód podziemnych i powierzchniowych znacznych ilości różnego typu pierwiastków, z których większość toksycznie oddziałuje na organizmy żywe i może stanowić potencjalne zagrożenie dla człowieka i środowiska naturalnego. To również z tego powodu monitorowanie stref wietrzenia złóż kruszców jest ważnym skadnikiem badań mineralogów i geochemików.

Strefy hipergeniczne złóż w Kletnie i Złotym Stoku są jednymi z najbardziej interesujących obszarów badawczych tego typu w Polsce. Dotychczas nie były one przedmiotem kompleksowych badań mineralogicznych i geochemicznych. Nieliczne dostępne dane na temat występujących tam minerałów mają charakter przyczynkowy i przeważnie bazują na identyfikacji makroskopowej. Celem pracy jest całościowe opracowanie mineralogii wtórnych minerałów arsenu tworzących się w Kletnie i Złotym Stoku w wyniku procesu wietrzenia mineralizacji pierwotnej oraz interakcji produktów tego procesu ze skałami płonnymi. Ponadto, arseniany należą do minerałów wtórnych, które są wykorzystywane przy odtwarzaniu warunków geochemicznych panujących w strefach hipergenicznych (Drahota, Filippi, 2009; Majzlan i in., 2014). Identyfikację minerałów wtórnych oparto na badaniach dyfrakcyjnych. Zidentyfikowane fazy zostały następnie poddane badaniom składu chemicznego w mikroobszarze za pomocą mikrosondy elektronowej. Obrazowanie morfologii skupień mineralnych wykonano przy pomocy mikroskopii skaningowej z przystawką EDS. Do badań mineralogiczno-geochemicznych dodano również analizę hydrogeochemiczną wód kopalnianych. Skład chemiczny pobranych próbek wód określono metodą ICP-OES, która pozwoliła na wyznaczenie specjacji arsenu obecnego w roztworach wodnych. Podczas prac terenowych wykonano także pomiary podstawowych parametrów fizykochemicznych wód kopalnianych.

Na podstawie badań przeprowadzonych w strefie hipergenicznej złoża w Kletnie stwierdzono obecność takich arsenianów jak: erytryn, arseniosyderyt, mimetezyt, metazeuneryt oraz Cu-beudantyt. Wykazano również występowanie takich minerałów jak arsenogorceixytu oraz arsentsumebitu, które nie były dotychczas odnotowane na terenie Polski. Równie interesujące okazały się asocjacje wtórnych minerałów arsenu występujące w opuszczonych wyrobiskach górniczych w Złotym Stoku. Krystalizują w tych miejscach skorodyt, kaňkit, erytryn, annabergit, farmakosyderyt, arseniosyderyt, pittycyt oraz aurypigment. Wystąpienie pikrofarmakolitu oraz hörnezytu jest pierwszym udokumentowanym stanowiskiem występowania tych minerałów w Polsce (Siuda, Macioch, 2018).

Badania składu chemicznego minerałów wykazały, że większość z analizowanych faz wtórnych należy do różnych szeregów izomorficznych, których istnienie jest związane z wzajemnym zastępowaniem się w strukturze kationów metali. Również w pozycjach tetraedrycznych stwierdzono podstawienie jonu arsenianowego przez inne aniony. Wyniki badania morfologii skupień mineralnych pozwoliły opracować wstępny schemat krystalizacji badanych arsenianów, na podstawie którego można wyznaczyć kolejność pojawiania się poszczególnych faz oraz ich wzajemne relacje. Dzięki temu możliwe jest określenie względnej stabilności wybranych minerałów oraz wyznaczenie drogi migracji i retencjonowania arsenu w badanych strefach wietrzenia. Wyniki badań mineralogicznych zostały skonfrontowane z badaniami hydrogeochemicznymi wód kopalnianych. Szczególną uwagę poświęcono zawartości i formom występowania arsenu. Pierwiastek ten występuje głównie jako arsen na +5 stopniu utlenienia, tworząc jon arsenianowy o różnym stopniu zdysocjowania. W warunkach zmiany warunków Eh na redukcyjne dochodzi do szybkiej redukcji utlenionych form arsenu i tworzenia się siarczku arsenu (aurypigmnetu), którego obecność w strefach wietrzenia złóż kruszcowych nie była dotychczas udokumentowana z terenu Polski.

Na podstawie poszczególnych paragenez mineralnych wykazano zmienność warunków geochemicznych panujących w strefach hipergenicznych, od stref charakteryzujących się niskim pH i wysokim potencjałem redox aż po strefy z neutralnym pH, w których pojawiają się lokalnie warunki redukcyjne. Badane minerały charakteryzują się ograniczoną stabilnością w zmiennych warunkach geochemicznych, co może prowadzić do uwalniania znacznych ilości pierwiastków toksycznych (np. arsenu), a to może mieć niebagatelny wpływ na środowisko naturalne analizowanych obszarów.

LITERATURA

DRAHOTA P., FILIPPI M., 2009 – Secondary arsenic minerals in the environment: a review. *Environ. Int.*, **35**: 1243–1255.

MAJZLAN J., DRAHOTA P., FILIPPI M., 2014 – Parageneses and crystal chemistry of arsenic minerals. *Rev. Mineral. Geochem*., **77**: 17–184.

SIUDA R., MACIOCH A., 2018 – Secondary arsenic minerals from the Złoty Stok As-Au abandoned mine (SW Poland). *Geol. Quart*., **62**, 4: 925–940.

APLIKACJE METOD IZOTOPOWYCH (Re-Os, U-Pb-Th, S ORAZ O) DLA ROZWIĄZANIA ISTOTNYCH ZAGADNIEŃ GENETYCZNO-GEOCHRONOLOGICZNYCH ZŁÓŻ RUD METALI W POLSCE

Stanisław Z. MIKULSKI

Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; stanislaw.mikulski@pgi.gov.pl

W nowoczesnych badaniach złóż rud metali oprócz kompleksowych badań geochemiczno-mineralogicznych bardzo istotne znaczenie odgrywają badania izotopowe, które umożliwiają opracowanie nowoczesnych modeli genetycznych złóż. Do końca ubiegłego stulecia datowania wieku izotopowego rud siarczkowych były stosowane w bardzo wąskim zakresie, głównie ze względu na duże ograniczenia metod izotopowych w badaniach kruszców. W połowie lat dziewięćdziesiątych XX w. zaczęto stosować metodę Re-Os do datowania molibdenitu (MoS_2) ze względu na zawartość w nim Re oraz z czasem również i do innych siarczków zawierających izotopy Re i Os. Metoda datowania wieku Re-Os bazuje na naturalnym rozpadzie β izotopu renu ^{187}Re do osmu ^{187}Os (Smoliar i in., 1996; Stein i in., 2001). Określenie zarówno zawartości izotopów ^{186}Os i ^{187}Os , jak i stosunku izotopów Re-Os dostarcza informacji o ewentualnym płaszczowym pochodzeniu metali i badanych skał (Stein, 2006). Ponadto rozpoznano, że niektóre siarczki (piryt, Co-arsenopiryt, chalkopiryt i in.) mogą mieć wysoką wartość stosunku Re do Os (tzw. Low Level Highly Radiogenic Sulphide – LLHR, Stein i in., 2000). Pierwsze w Europie oznaczenia wieku Re-Os silnie radiogenicznych siarczków związanych z mineralizacją złotonośną były wykonane dla obszarów złożowych Radzimowic oraz Kleczy-Radomic w Sudetach (Mikulski, 2007). Analityka dla próbek z ekstremalnie niską zawartością osmu jest wyjątkowo trudna i wymaga czasochłonnych prac analitycznych ze względu na wielokrotną konieczność stosowania różnych znaczników osmu (Markey i in., 2003). Wiek siarczku, określony metodą Re-Os, jest bezpośrednim wiekiem krystalizacji tego minerału, stąd przewaga tej metody nad innymi metodami geochronologicznymi, które dają nam wartości pośrednie odnoszące się do wieku krystalizacji innych faz mineralnych, a nie rudonośnych kruszców. Przeprowadzone w ostatniej dekadzie badania Re-Os na materiale z Polski umożliwiły określenie wieku izotopowego Re-Os mineralizacji molibdenitowych w złożu Mo-W-Cu Myszków (Stein i in., 2005), obszarach perspektywicznych w strefie kontaktu bloku małopolskiego z blokiem górnośląskim oraz w Sudetach i na bloku przedsudeckim (Mikulski, Stein, 2012, wraz z literaturą), złotonośnych siarczków w Górach Kaczawskich (Mikulski, 2007) czy mineralizacji siarczkami Cu w formacji cechsztyńskiej (Mikulski, Stein, 2015, 2017).

W celu rozpoznania geochronologii oraz sukcesji procesów magmowo-wulkanicznych i związanych z nimi procesów metasomatycznych i hydrotermalnych odpowiedzialnych za krystalizację rud metali istotne jest przeprowadzenie badań izotopowych wieku U-Pb-Th minerałów akcesorycznych takich jak cyrkon czy monacyt (Williams, 1998, wraz z literaturą). W badaniach tych stosuje się technikę spektrometrii mas jonów wtórnych SIMS (*Secondary*

Ion Mass Spectrometer), która umożliwia detekcję stosunków izotopowych bez procesu homogenizacji próbki, pozwalając na udokumentowanie naturalnego stanu izotopowego badanego minerału przy zachowaniu pierwotnych relacji przestrzennych (Williams, Hergt, 2001; Acton, 2013). Pozwala to na określenie nie tylko wieku izotopowego U-Pb zbadanego minerału (cyrkonu), ale również jego niejednorodności genetycznej, rozpoznanie odziedziczonych fragmentów ziarn (ksenokrysztaly) czy metamorficznych obrostów cyrkonów. Umożliwia to odtworzenie ewolucji procesów termicznych w danym złożu czy jednostce metalogenicznej. W PIG-PIB tego typu analizy są wykonywane od 2014 r., na wysokorozdzielczej mikrosondzie jonowej SHRIMP IIe/MC (*Sensitive High Resolution Ion Microprobe II enhanced MultiCo-lector*) produkcji Australian Scientific Intruments ASI. Wyniki prac na urządzeniu SHRIMP umożliwiły określenie m.in. interwałów czasowych procesów magmowych i mineralizacji rudnych Fe-Ti-V w północno-wschodniej Polsce (Wiszniewska, 2002 wraz z literaturą), w złożu Mo-W-Cu Myszków, czy w złożach Au w Sudetach (Mikulski, Williams, 2014).

Uruchomiona w PIG-PIB mikrosonda jonowa SHRIMP IIe/MC umożliwia również analizy stosunków izotopowych tlenu w minerałach akcesorycznych (cyrkonach) oraz stosunków izotopowych siarki w siarczkach (piryt i/lub sfaleryt). Przeprowadzone badania skał magmowych z Sudetów oraz ze strefy kontaktu bloku małopolskiego z blokiem górnośląskim wykazały hybrydowy charakter protolitu magmowego pomiędzy skorupą a płaszczem (Mikulski i in., 2014, 2016).

Wyniki analiz izotopowych $\delta^{34}S$ sfalerytu w próbkach pochodzących z wybranych złóż Zn-Pb typu doliny rzeki Mississippi (MVT) z regionu zawierciańskiego, potwierdziły wcześniejsze ogólne rozpoznanie izotopowe metodą konwencjonalną IRMS. Jednak badania w mikroskali umożliwiły identyfikację zmian wartości $\delta^{34}S$ w skali jednego ziarna umożliwiając udokumentowanie wielu gwałtownych zmian charakteru w źródłach siarki w pojedynczych kryształach (Sadłowska i in., 2017). Zastosowana metodyka umożliwia obserwację analizowanej powierzchni w skali mikronów i precyzyjny wybór miejsca analizy (~20 μm), w tym uniknięcia inkluzji lub stref spękań w kryształach siarczków. W przypadku analiz izotopowych siarki metodą konwencjonalną IRMS odznacza się wyraźny wpływ efektu homogenizacji próbek na końcowy wynik. Technika mikrosondy jonowej SIMS, uwzględniając jej wysoką rozdzielczość przestrzenną, dostarcza bardziej szczegółowych rezultatów. W próbkach pirytów z rejonu zarzuconego złoża Au-Cu-As w Radzimowicach uzyskano składy izotopowe siarki, które wskazują na jej źródło związane z magmą o charakterystyce odpowiadającej stopom płaszczowym lub dolnoskorupowym (Mikulski i in., 2015). Zastosowanie w większym, bardziej systematycznym zakresie techniki SIMS w badaniach *in situ* w siarczkach wydaje się być wskazanym kierunkiem dalszych badań genetycznych, np. dla złóż Zn-Pb (MVT) czy złóż orogenicznych Au w Sudetach, precyzujących charakterystykę źródeł siarki oraz przyczyniających się do odtworzenia ewolucji geochemicznej i izotopowej roztworów hydrotermalnych.

Podsumowując, należy stwierdzić, że prawidłowe odtworzenie geochronologii zdarzeń procesów geologicznych jak również źródeł roztworów odpowiedzialnych za różnorodne mineralizacje kruszcowe ma kluczowe znaczenie nie tylko dla zrozumienia procesów metalogenicznych w danym regionie geologicznym, ale także istotne znaczenie praktyczne w przypadku podjęcia nowoczesnej prospekcji surowcowej.

LITERATURA

ACTON A.Q. (red.), 2013 – Isotopes – advances in research and application. Scholarly 2013Edition, Atlanta, Georgia.

MARKEY R., HANNAH J.L., MORGAN J.W., STEIN H.J., 2003 – A double spike for osmium analysis of highly radiogenic samples. *Chem. Geol*., **200**: 395–406.

MIKULSKI S.Z., 2007 – The late Variscan gold mineralization in the Kaczawa Mountains, Western Sudetes. *Pol. Geol. Inst. Sp. Papers*, **22**: 1–162.

MIKULSKI S.Z., STEIN H.J., 2012 – Wiek molibdenitów w Polsce w świetle badań izotopowych Re-Os. *Biul. Państ. Inst. Geol*., **452**: 199–216.

MIKULSKI S.Z., STEIN H.J., 2015 – Re-Os ages for Ag-bearing Cu sulphide ores from the Kupferschiefer in Poland. *W*: Proceeding of the 13th Biennial SGA Meeting, 24–27 August 2015, Nancy, France. Université de Lorraine, v. 2: 607–610.

MIKULSKI S.Z., STEIN H.J., 2017 – Wiek izotopowy Re-Os siarczkowej mineralizacji Cu-Ag oraz jej charakterystyka mineralogiczna i geochemiczna - obszar złożowy Lubin - Polkowice (SW Polska). *Biul. Państ. Inst. Geol.*, **468**: 79–96.

MIKULSKI S.Z., WILLIAMS I.S., 2014 – Zircon U-Pb dating of igneous rocks from the Radzimowice and Wielisław Złotoryjski auriferous polymetallic deposits, Sudetes, SW Poland. *Ann. Soc. Geol. Pol*.,. **84**, 3: 213–233.

MIKULSKI S.Z., KRZEMIŃSKA E., CZUPYT Z., 2014 – The metallogenic evolution of the Kłodzko-Złoty Stok Intrusion (Sudetes, SW Poland) in the light of SHRIMP reconnaissance study of $\delta^{18}O$ zircon isotope composition. *W*: Workshop on accessory minerals, University of Warsaw, 25–26 September 2014 / (red. B. Bagiński i in.). University of Warsaw.

MIKULSKI S.Z., KRZEMIŃSKA E., CZUPYT Z., 2016 – The $\delta^{18}O$ zircon isotope composition and U-Pb geochronology on SHRIMP IIe/MC – An example from the foreland of the Variscan orogenic belt (S Poland). *W*: VIII International SHRIMP Workshop, Granada, Spain, 6–10 September 2016: 56–58.

MIKULSKI S.Z., WILLIAMS I.S., BAGIŃSKI B., 2013 – Early Carboniferous (Viséan) emplacement of the collisional Kłodzko-Złoty Stok granitoids (Sudetes, SW Poland): constraints from geochemical data and zircon U-Pb ages. *Int. J. Earth Sci*., **102**, 4: 1007–1027.

MIKULSKI S.Z., KRZEMIŃSKA E., CZUPYT Z., WILLIAMS I.S., 2015 – Badania izotopów siarki w minerałach siarczkowych ze złóż rud polimetalicznych w Sudetach za pomocą mikrosondy jonowej SHRIMP IIE/MC. *Biul. Państ. Inst. Geol*., **464**: 61–78.

SADŁOWSKA K., KRZEMIŃSKA E., MIKULSKI S.Z., CZUPYT Z., 2017 – Badania izotopowe siarki w sfalerytach z wybranych złóż Zn-Pb (MVT) w Polsce. *W*: VIII Ogólnopolska konferencja Badania petrologiczne i mineralogiczne w geologii: abstrakty, program (red. K. Jarmołowicz-Szulc i in.). Kraków, 1–2 czerwca 2017: 65–68.

SMOLIAR M.I., WALKER R.J., MORGAN J.W., 1996 – Re-Os ages of group II1, IIIA, IVA and IVB iron meteorites. *Science*, **271**: 117–133.

STEIN H.J., 2006 – Low-Rhenium molybdenite by metamorphism in northern Sweden: recognition, genesis, and global implications. *Lithos*, **87**: 300–327.

STEIN H.J., MARKOWIAK M., MIKULSKI S.Z., 2005 – Metamorphic to magmatic transition captured at the Myszków Mo-W deposit, southern Poland. *W*: Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge (red. J. Mao, F.P. Bierlein): 833–836. Springer.

STEIN H.J., MORGAN J.W, SCHERESTEN A., 2000 – Re-Os of low level highly radiogenic (LLHR) sulphides: The Harnäs gold deposit, southwest Sweden, records continental-scale tectonic events. *Econ. Geol*., **95**: 1657–1671.

STEIN H.J., MARKEY R.J., MORGAN J.W., HANNAH J.L., SCHERSTÉN A., 2001 – The remarkable Re-Os chronometer in molybdenite: how and why it works. *Terra Nova*, **13**: 479–486.

WILLIAMS I.S., 1998 – U-Th-Pb Geochronology by Ion Microprobe. *W*: McKibben MA, Shanks III WC and Ridley C (red.), Application of microanalitical techniques to understanding mineralizing processes. *Rev. Econ, Geol*., **7**: 1–35.

WILLIAMS I.S., HERGT J.M., 2001 – U–Pb dating of Tasmanian dolerites: a cautionary tale of SHRIMP analysis of high-U zircon. *W*: Beyond 2000: New Frontiers in Isotope Geoscience (red. J.D. Woodhead i in.): 185–188. Melbourne: University of Melbourne.

WISZNIEWSKA J., 2002 – Wiek i geneza rud Fe-Ti-V i skał towarzyszących w suwalskim masywie anortozytowym (NE Polska). *Biul. Państ. Inst. Geol.*, **401**: 1–96.

MINERALIZACJA W URANONOŚNYCH PIASKOWCACH TRIASU DOLNEGO SYNEKLIZY PERYBAŁTYCKIEJ

Krystyna WOŁKOWICZ, Stanisław WOŁKOWICZ

Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; kwol@pgi.gov.pl

Zbadano mineralizację w skałach zaliczanych do górnego pstrego piaskowca środkowej części syneklizy perybałtyckiej (formacja elbląska). Próbki pochodziły z wierceń Ptaszkowo IG-1, Ptaszkowo IG-3 i Krynica Morska IG-3. Badania prowadzono z użyciem mikroskopu skaningowego LEO sprzężonym z mikrosondą rentgenowską. Uczestniczyli w nich L. Giro, K. Wołkowicz i J.B. Miecznik.

Formacja elbląska obejmuje głównie piaskowce wapniste (drobnoziarniste, średnioziarniste i zlepieńcowate) typu arenitu litycznego, waki arkozowej, szarowaki litycznej i subarkozy. Piaskowce te zawierają wkładki zlepieńców piaszczystych i iłowców oraz mułowców (Nowicka, 1979). Powstały one w płytkim zbiorniku śródlądowym z okresowym udziałem wód płynących o niewielkiej sile transportu (Strzelecki, 1985; Jaworowski, 1986), co mogło implikować sedymentację w zróżnicowanych środowiskach geochemicznych zarówno redukcyjnym, jak i utleniającym.

Mineralizacja uranowa występuje głównie w szarozielonych, słabo zwięzłych piaskowcach, w których stwierdzono wcześniej podwyższone zawartości V, Se, Mo, Pb i As i obecność nasturanu (skrytokrystaliczny uraninit określany też jako smółka uranowa lub blenda smolista), coffinitu ($USiO_4 \cdot nH_2O$), clausthalitu, galeny, illitu, dolomitu, kalcytu i pirytu (Bareja, 1984). Zawartość uranu w badanych próbkach waha się od 4 ppm do 1,5%.

W piaskowcach złożonych z różnorodnego materiału ziarnowego (Nowicka, 1979) zaobserwowano dwa rodzaje wypełnienia przestrzeni porowej. Pierwszy, węglanowy, został opisany wcześniej przez Nowicką (1979) jako sparyt kalcytowy z domieszką minerałów ilastych (illit, kaolinit), wodorotlenków Fe, i romboedrów dolomitu. W drugim spoiwie węglany w zasadzie nie występują. Skała jest bardzo porowata, gdyż tylko część przestrzeni porowej jest wypełniona spoiwem. Stanowi je mineralizacja uranowo-wanadowa z Ti. Występują również: piryt, galena, clausthalit, ferroselit, selenki Ag, Ni i Co (Gajda i in., 2015).

Okruszcowanie uranem występuje w formie amorficznej i krystalicznej. Prawdopodobnie jest to nasturan i coffinit, których obecność stwierdzono wcześniej metodą rengenostrukturalną (Bareja, 1984). Okruszcowanie uranem w asocjacji z minerałami wanadu i tytanu wypełnia przestrzeń porową pomiędzy ziarnami skały. Mineralizację uranową zaobserwowano też w formie obwódek i w mikrospękaniach ziaren kwarcu, biotytu i innych. Skupienia uranowe wypełniają również spękania i pustki w pirycie i węglanach – minerałach znajdujących się w spoiwie. Uran bywa też absorbowany przez minerały ilaste. Najczęściej występuje nasturan, choć w wielu przypadkach jest możliwa asocjacja z coffinitem, na co wskazuje wysoka zawartość SiO_2 stwierdzana niekiedy w punktowych analizach ilościowych.

Badania w mikroobszarze wykazały niejednorodność minerałów płonnych. Wyraźnie różnicują się stare i młode skalenie potasowe, widoczna jest korozja właściwie wszystkich

minerałów przez agresywne roztwory mineralizujące zawierające uran. Z kolei wydaje się, że krystalizacja węglanów spowodowała usunięcie substancji uranowej z przestrzeni międzyziarnowej, powciskanie jej i towarzyszącej jej mineralizacji siarczkowo-selenkowej w różne możliwe pustki, np. pomiędzy blaszki łyszczyku. Pozostała część mineralizacji uranowej została uwięziona w cemencie kalcytowym, w istniejących tam pustkach. Procesy mineralizacyjne w piaskowcach triasu syneklizy perybałyckiej miały skomplikowany przebieg i wieloetapowy charakter.

LITERATURA

BAREJA E., 1984 – Minerały uranu w utworach triasu syneklizy perybałtyckiej. *Kwart. Geol*., **28**, 2: 353–366.

GAJDA D., KIEGIEL K., ZAKRZEWSKA-KOLTUNIEWICZ G., CHAJDUK E., BARTOSIEWICZ I., WOŁKOWICZ S., 2015 – Mineralogy and uranium leaching of oresfrom Triassic Peribaltic sandstones. *J. Radioanal. Nucl. Chem*., **303**: 521–529.

JAWOROWSKI K., 1986 – Pochodzenie uranu formacji elbląskiej (górny pstry piaskowiec) w świetle badań sedymentologicznych. *Prz. Geol*., **4**: 184–188.

MIECZNIK J.B., STRZELECKI R., WOŁKOWICZ S., 2011 – Uran w Polsce – historia poszukiwań i perspektywy odkrycia złóż. *Prz. Geol*., **59**, 10: 688–697.

NOWICKA M., 1979 – Badania petrograficzne utworów pstrego piaskowca. *W*: Sałdan M. i in., Poszukiwanie złóż uranu w utworach pstrego piaskowca na onszarze syneklizy perybałtyckiej. Narod. Arch. Geol. PIG-PIB, Warszawa.

STRZELECKI R., 1985 – O sedymentacji górnego pstrego piaskowca w syneklizie perybałtyckiej. *Prz. Geol*., **4**: 217–220.

KILKA UWAG O WŁASNOŚCIACH DOLNOŚLĄSKICH KREDOWYCH PIASKOWCÓW CIOSOWYCH I ICH WYKORZYSTANIU W ARCHITEKTURZE

Katarzyna ZBOIŃSKA[1, 2], Wojciech BARTZ[1], Anna POTYSZ[1]

[1]Uniwersytet Wrocławski, Instytut Nauk Geologicznych, pl. Maksa Borna 9, 50-204 Wrocław; katarzyna.zboinska@uwr.edu.pl, wojciech.bartz@uwr.edu.pl, anna.potysz@uwr.edu.pl
[2]Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Oddział Dolnośląski, al. Jaworowa 19, 53-122 Wrocław

Dolny Śląsk stanowi jeden z najbogatszych regionów Polski pod względem zasobów kamieni budowlanych. Wśród znajdujących się tu złóż tego typu surowców w architekturze wykorzystywane były przede wszystkim kredowe piaskowce ciosowe, występujące w obrębie synklinorium północnosudeckiego (region bolesławiecki) oraz śródsudeckiego (region kłodzki). Materiał ten cieszył się szczególnym uznaniem ze względu na swoje własności techniczne, walory estetyczne oraz kryteria ekonomiczne, związane z dostępnością i możliwością transportu surowca.

Kredowe piaskowce ciosowe z synklinorium północnosudeckiego wykształciły się w cenomanie, dolnym i środkowym turonie oraz środkowym koniaku (Milewicz, 1961). W literaturze są określane często jako dolny, środkowy i górny piaskowiec ciosowy (Labus, 2009).

Dolny piaskowiec ciosowy, datowany na cenoman, jest nazywany piaskowcem typu lwóweckiego (*Löwenberger Sandstein*) ze względu na występowanie w okolicy Lwówka Śląskiego (Ehling, 1999). Jest to przeważnie piaskowiec średnio- i gruboziarnisty, o szkielecie ziarnowym złożonym w głównej mierze z kwarcu, z nielicznymi skaleniami i okruchami skał, o spoiwie krzemionkowo-ilastym (kaolinit), z niewielkim udziałem spoiwa żelazistego. Ten typ skały cechuje barwa szara, żółta do niekiedy niemalże białej.

Środkowy piaskowiec ciosowy typu Płakowice (*Plagwitzer Sandstein*) powstał w turonie (Ehling, 1999) i był wydobywany w Płakowicach oraz w Jerzmanicach koło Złotoryi. Jest to piaskowiec o barwie białoszarej do jasnożółtej, średnio- i gruboziarnisty lub różnoziarnisty, o spoiwie krzemionkowo-ilastym (kaolinit), składający się z kwarcu z niewielkim udziałem okruchów skał i skaleni.

Górny piaskowiec ciosowy – typu Rakowice (*Rackwitzer Sandstein*) – jest piaskowcem kwarcowym, drobnoziarnistym, równoziarnistym, o barwie jasnoszarej, żółtawej, niekiedy brązowej, co związane jest z domieszkami związków żelaza w spoiwie krzemionkowo-ilastym (głównie kaolinit z nikłym udziałem illitu). Ten typ skały jest do dzisiaj eksploatowany w licznych kamieniołomach (Czaple, Żerkowice, Wartowice).

Dolnośląskie kredowe piaskowce ciosowe były powszechnie wykorzystywane jako materiał budowlany już od średniowiecza (Szczepaniak, 2015). Przykłady ich zastosowania do dzisiaj można podziwiać w licznych zabytkach znajdujących się na Dolnym Śląsku, w Wielkopolsce, województwie lubuskim, a także na obecnym terytorium Niemiec.

Piaskowcowe zabytkowe detale architektoniczne przez wieki były narażone na wpływ czynników zewnętrznych, co mogło prowadzić do zmian wietrzeniowych w obrębie materia-

łu budowlanego. W celu przeanalizowania możliwych zmian zachodzących pod wpływem czynników biologicznych na wytypowanych próbkach przeprowadzono symulację biowietrzenia piaskowców z wykorzystaniem bakterii *Acidithiobacillus thiooxidans*. Badaniom poddano reprezentatywne piaskowce z Lwówka Śląskiego, Płakowic i Żerkowic.

Obserwacje próbek z wykorzystaniem skaningowego mikroskopu elektronowego z przystawką EDS pozwoliły zauważyć zmiany zachodzące w obrębie spoiwa. Wyłącznie w próbkach poddanych działaniu bakterii oraz pożywki z dodatkiem siarki krystalicznej zaobserwowano charakterystyczne skupienia, przypominające kłębki waty. Skupienia takie są zlokalizowane w przestrzeniach międzyziarnowych, na kontakcie z ziarnami szkieletu, są i stowarzyszone z nagromadzeniami spoiwa ilastego (kaolinitowego), występującego w postaci typowych pakietów. Widma EDS takich skupień wskazują na obecność w ich składzie pierwiastków typowych dla kaolinitu (przede wszystkim glinu i krzemu), obok których obserwuje się silne pasmo pochodzące od siarki. Na tej podstawie można podejrzewać, że wskutek oddziaływania bakterii na spoiwo ilaste (kaolinitowe) w próbce powstają siarczany, przypuszczalnie ich formy uwodnione. Mogą to być takie fazy mineralne jak aluminit (lub basaluminit czy hydro-basaluminit) $Al_2[OH_4|SO_4]\cdot 7H_2O$ (lub odpowiednio: $Al_4[OH_{10}|SO_4]\cdot 5H_2O$; $Al_4[OH_{10}|SO_4]\cdot 36H_2O$). Równolegle z powstawaniem faz siarczanowych zaobserwowano także intensywne ługowanie spoiwa żelazistego, występującego w piaskowcach pod postacią tlenowodorotlenków żelaza (goethyt/lepidokrokit).

Obok wyżej omówionych przemian mineralogicznych odnotowano również znaczące zmiany wartości pH roztworów, w których znajdowały się próbki z bakteriami, w stosunku do relatywnie stabilnego odczynu pH roztworów z próbkami referencyjnymi, poddanymi jedynie oddziaływaniu wody destylowanej. Roztwory z próbkami referencyjnymi przez cały okres trwania eksperymentu cechowało zbliżone pH (ok. 5–6). W roztworach z próbkami z bakteriami natomiast obserwowano ciągły spadek wartości pH: od odczynu pH rzędu 2,5 aż do wartości ok. 0,9 w wyniku metabolizowania siarki pierwiastkowej przez bakterie oraz generowania kwasu siarkowego jako produktu wspomnianej reakcji metabolicznej.

LITERATURA

EHLING A., 1999 – Die oberkretazischen Bausandstaine Schlesiens. Dissertation, Universität Hannover.

LABUS M., 2009 – Parametry przestrzeni porowej jako determinanty podatności na wietrzenie surowców skalnych dolnośląskich piaskowców ciosowych. Wydaw. PŚl, Katowice.

MILEWICZ J., 1961 – Uwagi o piaskowcach budowlanych rejonu Bolesławca-Lwówka Śląskiego. *Prz. Geol.*, **9**, 4: 186–190.

SZCZEPANIAK M., 2015 – Procesy diagenetyczne w wybranych piaskowcach Dolnego Śląska i ich znaczenie dla romańskiej architektury południowej Wielkopolski. Bogucki Wydaw. Nauk., Poznań.



ISBN: 978-83-66305-25-0