

Analiza minerałów ciężkich w służbie interpretacji geologicznych – procedura wydzielenia i zastosowanie praktyczne

Heavy mineral analysis for geological interpretation – separation procedure and practical applications

Urszula Zagórska, Anna Przelaskowska

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

STRESZCZENIE: Minerale ciężkie charakteryzują się dużą odpornością na procesy transportu i wietrzenia, mogą więc stanowić źródło wielu cennych informacji na temat formacji skalnych. Analiza minerałów ciężkich znajduje zastosowanie w wielu dziedzinach kluczowych dla rozpoznania basenów sedymentacyjnych i prospekcji węglowodorów, takich jak np.: identyfikacja obszarów źródłowych, rekonstrukcja i charakterystyka środowisk sedymentacyjnych, badania osadów czwartorzędowych i chemostratygrafia. Kluczowe dla uzyskania wiarygodnych wyników analiz jest właściwe opróbowanie i preparatyka próbek. Badania minerałów ciężkich mogą być wykonywane na wybranym mineralu, na przykład w datowaniu U-Pb, lub na całej frakcji ciężkiej, m.in. do celów analizy chemostratygraficznej. Dlatego też pierwszym, bardzo istotnym krokiem przed rozpoczęciem wydzielenia minerałów ciężkich jest dobór właściwego zakresu uziarnienia próbki, tak aby odpowiadał celowi analizy. Separacja minerałów ciężkich jest skomplikowanym, wieloetapowym procesem. W artykule zamieszczono szczegółowy opis metodyki wdrożonej w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego (INiG – PIB). Celem pracy było również przedstawienie badań stanowiących przykład wykorzystania minerałów ciężkich w analizie proveniencji i chemostratygrafii przeprowadzonych w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej INiG – PIB oraz przegląd wybranych zastosowań opisanych w literaturze. Zestawienie analizy całej frakcji minerałów ciężkich ze składem mineralnym i szczegółowym składem pierwiastkowym umożliwiło wydzielenie stref chemostratygraficznych w piaskowcach czerwonego spągowca. Z kolei badania wykonane na wybranym mineralu – datowania U-Pb ziaren cyrkonu z utworów karbońskich w rejonie Wielkopolski w powiązaniu z danymi geochemicznymi, mineralogicznymi i biostratygraficznymi – pozwoliły na identyfikację zmian obszarów źródłowych związanych z wynoszeniem orogenu warwscyjskiego.

Słowa kluczowe: minerały ciężkie, separacja gęstościowa, chemostratygrafia, analiza proveniencji.

ABSTRACT: Heavy minerals are highly resistant to transport and weathering processes and can therefore be a source of valuable information about rock formations. Heavy mineral analysis is used in many areas essential for the characterization of sedimentary basins and hydrocarbon prospecting, such as identification of source areas, reconstruction and characterisation of sedimentary environments, Quaternary sediment studies and chemostratigraphy. Proper sampling and sample preparation are crucial for obtaining reliable analytical results. Heavy mineral studies can be performed on a selected mineral, for example in U-Pb dating, or on the entire heavy mineral fraction, for example for chemostratigraphic analysis. This is why the first, very important step before starting the separation of heavy minerals is the selection of an appropriate grain size range of the sample so that it corresponds to the purpose of the analysis. The separation of heavy minerals is a complex, multi-stage process. A detailed description of the methodology implemented at the Department of Well Logging, Oil and Gas Institute – National Research Institute, is presented in the article. The aim of this study was also to present the application of heavy minerals in chemostratigraphy analysis and provenance studies conducted at the Department of Well Logging, along with a review of selected applications described in the literature. A comparative analysis of the complete heavy mineral fraction, mineralogical composition, and detailed elemental profiles enabled the identification of chemostratigraphic zones within the Rotliegend sandstones. In turn, studies carried out on a single mineral – U-Pb dating of zircon grains from Carboniferous formations in the Wielkopolska region, in conjunction with geochemical, mineralogical, and biostratigraphic data – allowed for the identification of changes in source areas associated with the uplift of the Variscan orogen.

Key words: heavy minerals, density separation, chemostratigraphy, provenance analysis.

Autor do korespondencji: U. Zagórska, e-mail: urszula.zagorska@inig.pl

Artykuł nadesłano do Redakcji: 04.11.2025 r. Zatwierdzono do druku: 09.12.2025 r.

Wstęp

Minerały ciężkie definiowane są jako minerały o wysokiej gęstości (powyżej $\sim 2,9 \text{ g/cm}^3$), znacznie przewyższającej gęstość głównych minerałów skałotwórczych skał silikoklastycznych takich jak kwarc, skalenie i węglany (Mitchell, 1975; Ando, 2020). Zgodnie ze współczesnymi badaniami definicja ta wymaga jednak uściślenia. Przyjęte kryterium gęstości obejmuje również składniki skał osadowych o wysokiej gęstości niebędące minerałami ciężkimi *sensu stricto*, takie jak chloryt, biotyt, tlenki żelaza, siarczki, spirytywane bioklasty, fosforany, a także minerały pochodzenia antropogenicznego, np. baryt i moissanit. Garzanti i Ando (2019) doprecyzowali pojęcie minerałów ciężkich jako minerałów pochodzenia pozabasenowego, zerodowanych ze skał z obszarów źródłowych i przetransportowanych do basenu sedymentacyjnego, charakteryzujących się gęstością powyżej $2,90 \text{ g/cm}^3$. Minerały te mogą występować w postaci pojedynczych ziaren lub wchodzić w skład okruchów skalnych.

Historia badań minerałów ciężkich sięga pierwszej połowy XIX wieku – pierwsze, pionierskie prace opisywały asocjacje minerałów ciężkich w osadach aluwialnych w dolinie rzeki Ticino i na Nizinie Padańskiej (De Filippi, 1839; Artini, 1891). Minerały ciężkie od początku wykorzystywano w określaniu litologii skał źródłowych i charakterystyce procesów paleotransportu.

Wraz z rozwojem nowych technik badawczych i wprowadzeniem badań opartych na analizie pojedynczych ziaren zwiększał się również zakres zastosowania analizy minerałów ciężkich (Mange i Morton, 2007). Obecnie minerały ciężkie wykorzystywane są w wielu dziedzinach, takich jak: chemostratygrafia (El-Geezery i Scheibe, 2010), identyfikacja obszarów źródłowych (Pearson i in., 2017), rekonstrukcja i charakterystyka środowisk sedymentacyjnych (Jagodziński i in., 2011; Derkachev i Nikolaeva, 2013), badania osadów czwartorzędowych (Racinowski, 2000; Marcinkowski i Mycielska-Dowgiałło, 2013) oraz prospekcja węglowodorów (Morton i in., 2003; Jonkis, 2016).

Podstawą uzyskania wiarygodnych wyników analizy minerałów ciężkich jest prawidłowe opróbowanie i preparatyka próbek. Ważne jest, aby próbka była reprezentatywna. Należy unikać miejsc poboru, w których widoczne są lokalne efekty sortowania, przykładowo piasek o ciemniejszym zabarwieniu w osadach plażowych lub wydmowych (Garzanti i Ando, 2019). Zakres uziarnienia próbki do badań powinien być możliwie szeroki: od $32 \mu\text{m}$ do $500 \mu\text{m}$ lub od $15 \mu\text{m}$ do $500 \mu\text{m}$ (Garzanti i Ando, 2019). Granice zakresu uziarnienia związane są z tym, że z jednej strony minerały ciężkie rzadko występują w grubszej frakcji, a z drugiej strony – identyfikacja mikroskopowa ziaren drobniejszej frakcji jest znacznie trudniejsza.

Celem pracy jest przedstawienie możliwości wykorzystania analizy minerałów ciężkich w badaniach proveniencji i analizie chemostratygraficznej, a także przybliżenie procedury doboru i preparatyki próbek stosowanej w zakładzie Geofizyki Wiertniczej INiG – PIB. Motywacją do powstania niniejszego artykułu jest niewielka liczba publikacji dotyczących zastosowania minerałów ciężkich w chemostratygrafii, szczególnie z obszaru Polski. Jednocześnie zauważa się potrzebę rozpowszechniania zbioru najlepszych praktyk laboratoryjnych, ponieważ laboratoria specjalizujące się w badaniach minerałów ciężkich rzadko opisują stosowaną metodykę.

Metodyka separacji minerałów ciężkich i zbiór dobrych praktyk

W Laboratorium Zakładu Geofizyki Wiertniczej INiG – PIB wykonuje się separację minerałów ciężkich (rysunek 1) do dwóch głównych celów: (1) badanie na wybranym mineralu (ang. *varietal studies*) w datowaniu U-Pb oraz (2) analiza zmienności w całej frakcji ciężkiej wykorzystywana jako narzędzie wspierające szczegółową chemostratyografię. Sposób przygotowania próbki do separacji gęstościowej minerałów ciężkich jest uzależniony od tego, jaki jest cel dalszej analizy. Różnice w metodyce separacji frakcji ciężkiej dla różnych zastosowań dotyczą już bardzo wczesnych etapów przygotowania próbki.

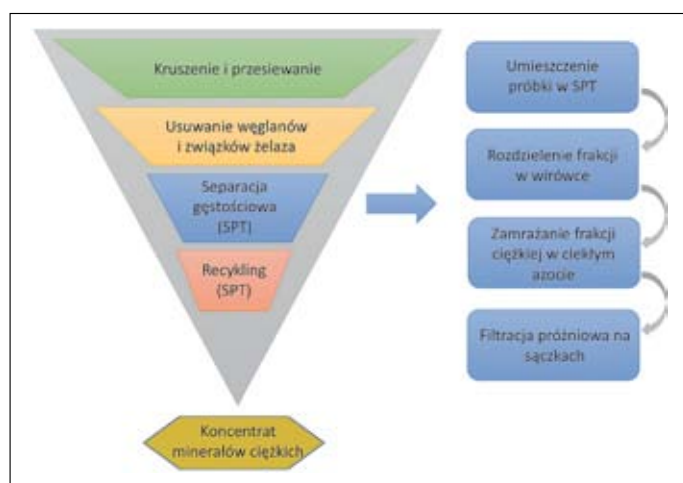
Stosowana ciecz ciężka

Najwygodniejszą w użyciu cieczą ciężką o niskiej toksyczności i odpowiednim zakresie gęstości do separacji minerałów ciężkich jest poliwolframian sodu (ang. *sodium polytungstate*, SPT). Najczęściej stosowany jest SPT o gęstości $2,9 \text{ g/cm}^3$. Nie wymaga on bardzo ścisłej kontroli temperatury (co jest konieczne w przypadku stosowania poliwolframianów litu, LST) i można go odzyskiwać do ponownego użycia. Przygotowanie cieczy polega na rozтворzeniu występującego w postaci proszku poliwolframianu. Można też zakupić gotowy roztwór o określonej gęstości, ale jest to zazwyczaj droższe rozwiązanie. Również długoterminowe przechowywanie SPT w postaci roztworu nie jest wskazane (zwłaszcza o wysokich gęstościach) ze względu na powolne wytrącanie kryształów. Sproszkowany SPT jest także bardzo użyteczny do łatwego zagęszczenia roztworu. Dobrym punktem startowym jest rozpuszczenie proszku w proporcji 2420 g SPT na 478 g wody (Ando, 2020). Można użyć w tym celu mieszała magnetycznego i małymi porcjami dodawać SPT do wody w temperaturze otoczenia. Po uzyskaniu klarownego roztworu należy sprawdzić gęstość za pomocą gęstościomierza i wąskiego cylindra. W razie potrzeby należy dostosować gęstość roztworu, wykorzystując

sproszkowany poliwolframian sodu, lub dodać kilka kropli wody przy zbyt wysokiej gęstości.

Wstępna preparatyka i dobór próbek

Pierwsza rozważana kwestia przy wydzieleniu minerałów ciężkich to określenie wielkości próbki. W przypadku gdy analizowany jest cenny materiał z rdzeni wiertniczych, trzeba ograniczać się do możliwie niedużych ilości skały, a jeśli materiał do analizy pobierany jest z powierzchni, można łatwo pobrać próbkę większych rozmiarów. To, czy uda się wyseparować wystarczającą do analizy ilość minerałów ciężkich, zależy od typu skały (wieku, uziarnienia, rodzaju skały źródłowej), więc dostosowanie wielkości próbki będzie kompromisem pomiędzy typem skały a dostępnością materiału. Warto skorzystać również ze wzoru na wielkość próbki podanego przez Ando (2020). W najczęściej rozpatrywanym przez Laboratorium przypadku osadowych skał zbiornikowych dobrym punktem wyjścia jest około 100 g próbki. Jeśli dostępność na to pozwala, dobrze jest pozostawić „świadka” i niewielkie ilości próbki na dodatkowe analizy (skład chemiczny, petrografię itd.). Próbka do analiz chemicznych powinna być uzyskana poprzez kwartowanie (rozdział) skruszonej skały, tak aby zapewnić reprezentatywność badanego materiału.



Rysunek 1. Schemat separacji minerałów ciężkich

Figure 1. Diagram of heavy minerals separation

Kruszenie próbki, zwłaszcza w przypadku dużych próbek cechujących się dużą twardością, najczęściej odbywa się przy użyciu łamaczy szczękowych. Kruszenie można też wykonać ręcznie, za pomocą młotka lub móżdżerza, unikając ruchów rozcierających, które mogą zniszczyć ziarna minerałów. Niezależnie od wybranej metody konieczne jest dokładne czyszczenie urządzeń, aby uniknąć kontaminacji próbki oraz utraty części materiału. W wypadku próbek małoźwiężłych czasem wystarczy umieścić próbkę w wodzie destylowanej, co pozwoli na jej dezintegrację. Na tym etapie należy także podjąć

decyzję co do zakresu wielkości ziaren do analizy. Jeśli w próbce ma być analizowany cały zestaw minerałów ciężkich, np. pod mikroskopem optycznym, to należy ją skruszyć do frakcji od poniżej 500 μm do poniżej 315 μm , w zależności od wielkości ziaren próbki wyjściowej (większe oczko w przypadku próbek o grubszym ziarnie, a mniejsze w przypadku np. drobnoziarnistych piaskowców, aby nie pozostawiać agregatów ziaren). Równocześnie z kruszeniem do pożądanej frakcji pozbywamy się ziaren najdrobniejszych, nienadających się do analizy. W tym wypadku stosowane jest najczęściej sito o oczku od 5 μm do 56 μm , w zależności od uziarnienia próbki wyjściowej i celu analizy. Preferowane jest przesiewanie na mokro ze względu na oczyszczenie z drobin oblepiających większe ziarna, np. minerałów ilastych lub tlenków żelaza. Z uwagi na to, że metalowe sita są dostępne w rozmiarze od 56 μm , to przy mniejszych wielkościach oczka wykorzystuje się nylonowe tkaniny, z których można samodzielnie wykonać sita (Ando, 2020), można też unieruchomić fragment tkaniny pomiędzy dwoma plastikowymi pierścieniami o zbliżonej wielkości. Warto zastosować również rozdzielanie próbek na kilka frakcji ziarnowych, co może ułatwić separację na cieczy ciężkiej.

Wykonanie gęstościowej separacji na cieczy ciężkiej warto, w określonych przypadkach, poprzedzić dwoma krokami, które mają na celu głównie uniknięcie zanieczyszczenia poliwolframianu sodu, tj. (1) usunięciem łatwo rozpuszczalnych węglanów oraz (2) usunięciem związków żelaza (tlenków i wodorotlenków) (rysunek 1).

Ze względu na tworzenie nierozpuszczalnych kompleksów wapnia z SPT (Recycling of sodium polytungstate) zalecane jest usunięcie węglanów, występujących w skale w postaci cementów, poprzez działanie kwasem octowym o niskim stężeniu. Skruszoną i przesianą przez odpowiednie sita próbkę umieszcza się w pojemniku, np. na parownicy, i zalewa 5-proc. roztworem kwasu octowego. Pojemnik najlepiej lekko przykryć i umieścić pod wyciągiem. Po upływie około 8–12 godzin odlewa się zużyty roztwór i dolewa świeżą porcją, aż do zaniku reakcji (bąbelkowania, burzenia). Zabieg ten zazwyczaj trzeba powtórzyć kilkakrotnie, za każdym razem mieszając próbkę. Po zakończeniu próbkę należy kilkakrotnie przemyć wodą destylowaną, aby usunąć kwas octowy.

Usuwanie związków żelaza jest istotne zarówno z powodu zanieczyszczenia cieczy ciężkiej, jak i faktu, że tworzą one często otoczki na minerałach ciężkich, co utrudnia ich identyfikację i zmienia gęstość ziarna (Ando, 2020). Jest to przydatny krok, zwłaszcza jeśli wiemy, że w danej próbce występują znaczne ilości tlenków żelaza, co można stwierdzić już po czerwonym zabarwieniu skały. Do usunięcia związków żelaza stosowana jest mieszanina ditioninu sodowego, cytrynianu sodu i kwaśnego węglanu sodowego (Mehra i Jackson, 1958). Próbkę należy umieścić w odpowiednio przygotowanej

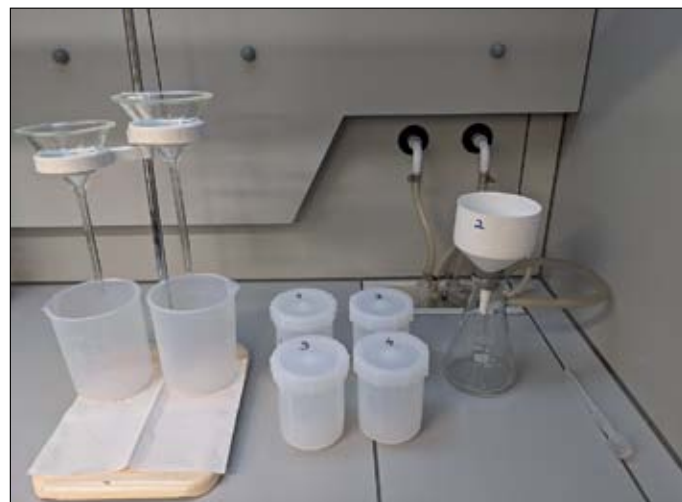
mieszaniu, wymieszać i pozostawić na noc w temperaturze pokojowej (Ando, 2020), następnie usunąć mieszaninę ditioninu, cytrynianu i węgla, kilkakrotnie przemywając wodą destylowaną. Przy każdym z kroków przenoszenia próbki z naczynia/zlewki należy starannie wypłukać dno pojemnika przy użyciu tryskawki, ponieważ minerały ciężkie koncentrują się na dnie i niedokładne przeniesienie może spowodować utratę pożądanej frakcji ciężkiej z próbki.

Po zakończeniu usuwania węglanów i/lub związków żelaza próbkę należy wysuszyć w suszarce laboratoryjnej w temperaturze $<60^{\circ}\text{C}$.

Separacja gęstościowa przy wykorzystaniu SPT

Wysuszone i podzielone na frakcje ziarnowe próbki umieszcza się w odpowiednich pojemnikach. Do próbek większych niż ~ 40 g stosowane są duże teflonowe pojemniki o pojemności 1 l, z których łatwo usunąć ciecz ciężką (rysunek 2). Jeśli próbka jest niewielka (~ 10 g), można stosować probówki typu Falcon o pojemności 50 ml. Umieszczoną w pojemniku próbkę zalewa się taką ilością cieczy ciężkiej, aby z łatwością zamrozić dolną część pojemnika, zapewniając wyraźny słup cieczy ($>\sim 5$ cm) pomiędzy dnem pojemnika a unoszącą się na powierzchni frakcją lekką. W przypadku pojemników teflonowych problemem może być elektrostatyczne oblepianie ziaren na ściankach pojemnika, z tego względu próbkę najlepiej przesypać przez zrobiony z papieru lejek na samo dno pojemnika. Próbkę wraz z pojemnikiem taruje się na wadze laboratoryjnej. Pierwszą porcją SPT można zmyć ze ścianek pojemnika naelektryzowane ziarna i po ustawieniu pojemnika na wadze dolać resztę cieczy ciężkiej. Następnie próbkę zalaną SPT należy dokładnie wymieszać przy użyciu bagietki lub poprzez potrząsanie całego pojemnika (w przypadku probówek). Pojemniki należy parami zrównoważyć cieczą ciężką przy wykorzystaniu pipety Pasteura i wirować w celu rozdzielenia minerałów. Stosowane w przypadku dużych pojemników parametry wirowania to 3 minuty z prędkością 1000 obrotów na minutę. Po wyciągnięciu próbek z wirówki lekką frakcją unoszącą się na powierzchni cieczy ciężkiej mieszamy delikatnie bagietką tak, aby ziarna z dna się nie podnosiły, i ponownie wirujemy. Wirowanie i mieszanie dobrze jest powtórzyć 3–4 razy, tak aby jak największa ilość minerałów ciężkich miała szansę osiąść na dnie pojemnika. Jeśli rozdział minerałów nie jest wyraźnie widoczny, należy modyfikować parametry wirowania. Do kolejnego etapu należy przygotować styropianowy pojemnik (o większej średnicy od pojemnika stosowanego w wirówce) i napełnić go w 2/3 objętości ciekłym azotem. Dno pojemnika z dobrze rozdzieloną próbką zanurzane jest w ciekłym azocie do głębokości około 1 cm. W miarę jak azot wyparowuje, należy kontrolować zagłębienie pojemnika w azocie i stopień zamrożenia cieczy. Po zamrożeniu ziaren na dnie z odpowiednią

warstwą zamrożonej cieczy przykrywającej frakcję ciężką pozostałe minerały, czyli frakcję lekką, przelewa się na sączek. Dodatkowo warto użyć niewielkiej ilości SPT, aby wypłukać ziarna, które przymarzły do pojemnika i zamrożonej frakcji ciężkiej w trakcie przelewania.



Rysunek 2. Stanowisko do separacji gęstościowej minerałów ciężkich. Od prawej: kolba próżniowa z lejkiem Büchnera – wstępne usuwanie cieczy ciężkiej; pojemniki teflonowe do wirówki; lejki i zlewki do zbierania rozcieńczonej cieczy – końcowe usuwanie cieczy ciężkiej z próbki

Figure 2. Setup for density separation of heavy minerals. From right to left: vacuum flask with Büchner funnel – preliminary removal of heavy liquid; Teflon containers for centrifugation; funnels and beakers for collecting diluted liquid – final removal of heavy liquid from the sample

SPT o gęstości $2,9 \text{ g/cm}^3$ jest cieczą o wysokiej lepkości, w związku z tym, w celu przyspieszenia procesu sączenia i odzyskiwania SPT, stosowana jest filtracja próżniowa z pompką wodną, co jest przydatne zwłaszcza przy próbkach o większych masach (rysunek 2). Przed wlaniem próbki do lejka Büchnera sączek należy zwilżyć wodą destylowaną i dokładnie docisnąć do lejka, a następnie uruchomić pompkę wodną. Następnie ciecz ciężka wraz z frakcją lekką przelewane są na sączek i sączenie kontynuowane jest aż do momentu, kiedy ziarna frakcji lekkiej zaczynają już lekko wysychać na powierzchni i odzyskana jest większość cieczy ciężkiej. Na tym etapie filtrację próżniową należy zakończyć, a próbkę przenieść na sączek umieszczony na zwykłym szklanym lub teflonowym lejku. Z kolb próżniowych po każdym sączeniu zbieramy czysty poliwolframian sodu do zakręcanego pojemnika. Do przemywania próbki najlepiej używać gorącej wody destylowanej, co przyspiesza usuwanie SPT. Przemywanie należy powtórzyć kilkakrotnie, a rozcieńczony wodą SPT zebrać do zakręcanego pojemnika, aby później przeprowadzić recykling cieczy. Jeśli korzystamy z czterech pozycyjnych wirówek laboratoryjnych, co wiąże się z separacją do czterech próbek jednocześnie,

to warto wtedy również pracować równocześnie z dwoma zestawami do sączenia pod zmniejszonym ciśnieniem. W czasie, kiedy odsączana jest frakcja lekka, zamrożone minerały ciężkie można umieścić w zakreślonym pojemniku w suszarce w temperaturze 40–50°C, aby je rozmrozić. Kiedy wszystkie partie frakcji lekkiej są odsączone z cieczy, postępując analogicznie, odsączamy frakcję ciężką, najpierw pod zmniejszonym ciśnieniem, a następnie na lejku. Po dokładnym przepłukaniu wodą destylowaną frakcję lekką przenosimy na parowniczkę i suszymy, a frakcję ciężką lepiej pozostawić na sączku i w ten sposób wysuszyć w suszarce.

Recykling SPT

Dużą zaletą stosowania poliwolframianu sodu jest możliwość jego recyklingu. Zebrany z przemycania próbek rozcieńczony wodą SPT może być ponownie załadowany do wymaganej gęstości poprzez odparowanie wody. Zagęszczanie prowadzone jest w zlewkach na podgrzewanym mieszadle magnetycznym pod wyciągiem. Temperatura odparowywanego roztworu nie powinna przekraczać 140°C, a kiedy roztwór jest już wstępnie zredukowany, temperaturę należy obniżyć do 100–120°C (Recycling of sodium polytungstate). Po zaobserwowaniu wzrostu lepkości roztworu i żółtawego zabarwienia należy zakończyć podgrzewanie i sprawdzić gęstość. Trzeba obserwować roztwór w trakcie ochładzania, czy nie dochodzi do krystalizacji, wtedy należy szybko dolać wody destylowanej. Przed kolejnym użyciem cieczy należy sprawdzić, czy roztwór jest klarowny i wolny od zanieczyszczeń. W razie jakichkolwiek wątpliwości co do zanieczyszczenia roztworu polecane jest przesączenie całego roztworu na sączku. Przed kolejnym użyciem konieczne jest również sprawdzenie gęstości SPT i ewentualnie skorygowanie jej wartości poprzez dolanie wody destylowanej lub dosypanie sproszkowanego SPT. Wiele praktycznych uwag co do stosowania SPT można znaleźć na stronach internetowych producentów cieczy ciężkiej (np. Recycling of sodium polytungstate; Heavy liquid).

Zastosowanie w analizie proveniencji i chemostratygrafii

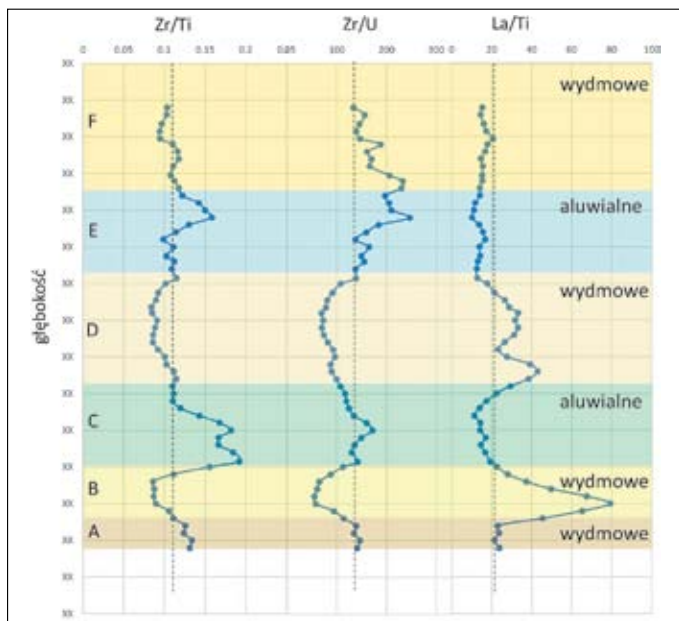
Większość kluczowych pierwiastków wykorzystywanych w analizie chemostratygraficznej wchodzi w skład minerałów ciężkich. Należą do nich głównie pierwiastki o wysokim potencjale jonowym HFSE (ang. *high field strength elements*: Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, Th, U), Y i pierwiastki ziem rzadkich (ang. *rare earth elements*, REE) (Craigie, 2018).

Badania minerałów ciężkich znajdują szerokie zastosowanie w analizie proveniencji i chemostratygrafii. Przykładowo, Morton i in. (2007) wykorzystali trzy wskaźniki wrażliwe na zmiany proveniencji: apatyt/turmalin, granat/cyrkon i rutil/cyrkon do korelacji w badaniach triasowych piaskowców

zbiornikowych ze złoża gazu ziemnego Strathmore na Morzu Północnym. W osadach fluwialno-jeziornych złoża Clair Field na Morzu Północnym minerały ciężkie posłużyły do utworzenia schematu stratygraficznego skał dewońsko-karbońskich (Allen i Mange-Rajetzky, 1992; Morton i in., 2010; Morton i Milne, 2012). Znalazły one także zastosowanie w bardzo istotnym dla wydobycia węglowodorów procesie geosteeringu (sterowanie trajektorią wiercenia w strefie produkcyjnej) (Morton i in., 2003; El-Gezeery i Scheibe, 2010). W prekambryjsko-mezozoicznej sekwencji (piaskowiec nubijski) południowego Izraela badania asocjacji minerałów ciężkich pozwoliły na charakterystykę niezgodności stratygraficznej w obrębie analizowanych stref litostratygraficznych (Weissbrod i Nachmias, 1986). W Polsce minerały ciężkie znalazły zastosowanie m.in. do identyfikacji obszaru źródłowego i rekonstrukcji systemów transportu osadów glacieofluwialnych w Kotlinie Orawskiej (Chmielowska i Salata, 2020), a także do określenia źródła osadów wodnolodowcowych w obszarze pomiędzy Piotrkowem Trybunalskim, Radomskiem a Przedborzem (Barczuk i Wachecka-Kotkowska, 2015).

W Zakładzie Geofizyki Wiertniczej INiG – PIB zastosowano minerały ciężkie do analizy chemostratygraficznej piaskowców czerwonego spągowca z obszaru niecki poznańskiej (Zagórka i in., 2023). Analizę wykonano na podstawie badań składu chemicznego skał obejmujących 56 pierwiastków, wykonanych metodą Optycznej Spektrometrii Emisyjnej i Spektrometrii Mas z Indukcyjnie Sprzężoną Plazmą ICP-OES/MS na 120 próbkach z dwóch otworów wiertniczych. Wskaźniki takie jak: Zr/Ti, Zr/Y, Zr/La, Zr/U, La/Ti, La/U i Yb/Ti, dobrane na podstawie analizy zmienności głębokościowej pierwiastków i ich wzajemnych stosunków, posłużyły do wydzielenia chemozon dobrze wpisujących się w wydzielenia sedimentologiczne (Kiersnowski i Buniak, 2016) (rysunek 3). Wskaźniki te opierają się na pierwiastkach o wysokim potencjale jonowym oraz pierwiastkach ziem rzadkich występujących głównie w minerałach ciężkich (Belousova i in., 2002a, 2002b; Mange i Morton, 2007; Morton i Yaxley, 2007; Scott i in. 2014; Craigie, 2018).

Analiza frakcji ciężkiej, wykonana dla sześciu próbek obejmujących cały zakres głębokościowy profilu, umożliwiła powiązanie zmienności wybranych wskaźników ze zróżnicowaniem w składzie minerałów ciężkich. Większość wykorzystanych wskaźników oparta jest na pierwiastkach takich jak Zr, Ti i Th, co znajduje odzwierciedlenie w asocjacji minerałów ciężkich zdominowanych przez minerały ultrastabilne: cyrkon, rutil i turmalin (rysunek 4). Zaobserwowano wyraźny związek między zmiennością wskaźników a rodzajem zidentyfikowanych minerałów. Zróżnicowanie to najbardziej widoczne jest w środkowej części badanego profilu. W strefach reprezentowanych przez osady fluwialne i aluwialne wskaźniki

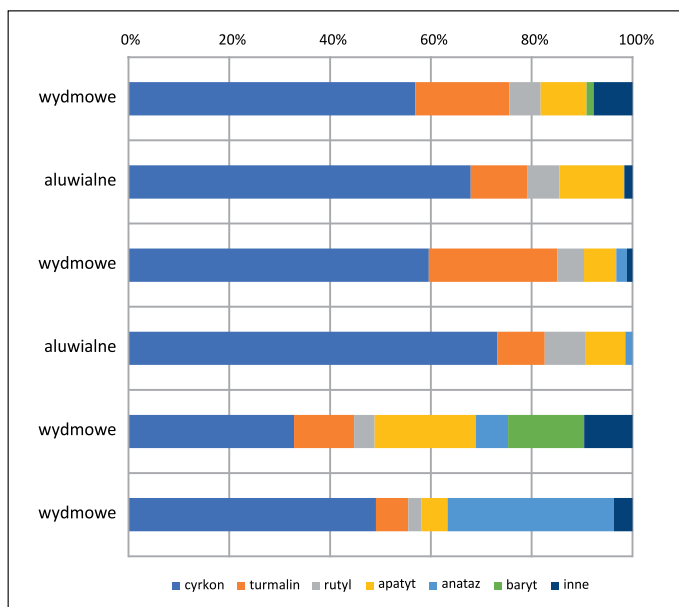


Rysunek 3. Schemat podziału na chemozony z profilami zmienności przykładowych wskaźników (Zr/Ti , Zr/U i La/Ti).

Na rysunku zaznaczono rodzaj środowiska sedymentacji

Figure 3. Chemostratigraphic division with variability profiles of selected geochemical indicators (Zr/Ti , Zr/U , and La/Ti).

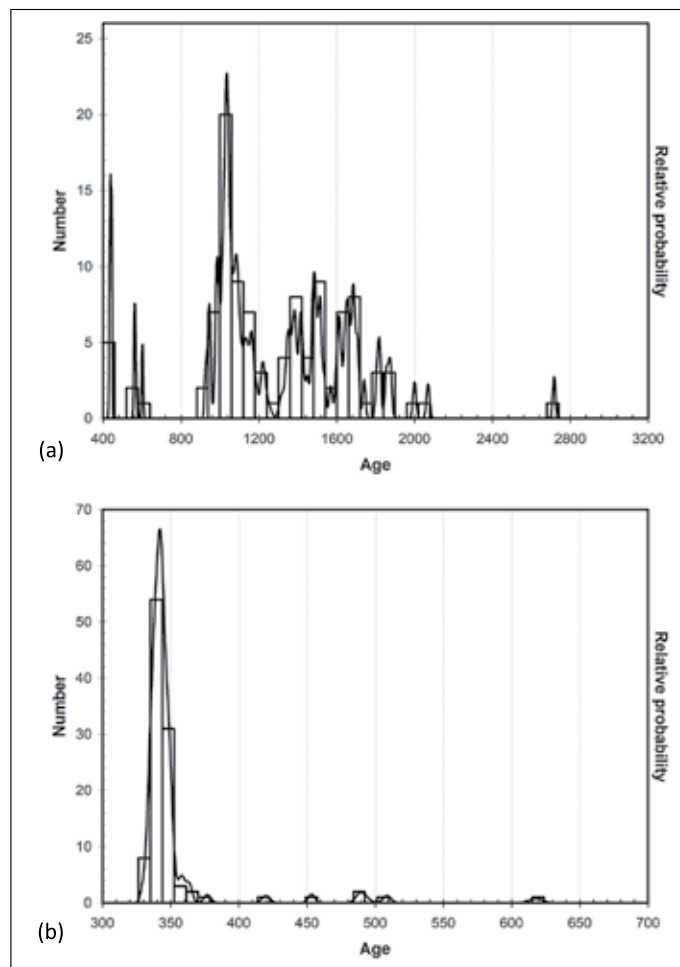
The figure indicates the type of sedimentary environment



Rysunek 4. Zmienność zawartości minerałów ciężkich w wydzielonych chemozonach

Figure 4. Variability of the heavy metal content in the distinguished chemozones

„cyrkonowe” (Zr/Ti , $Zr/Hf/Ti$, Zr/Y , Zr/La , Zr/Th , Zr/U) są podwyższone, co koresponduje z wyższą zawartością cyrkonu. Natomiast w strefach związanych z osadami wydmowymi wskaźniki cyrkonowe wyraźnie się obniżają, ilość cyrkonu spada i jednocześnie zwiększa się ilość takich minerałów jak turmalin i apatyt.



Rysunek 5. Przykładowe diagramy gęstości prawdopodobieństwa dla próbek skał dolnego (a) i górnego (b) karbonu z rejonu Wielkopolski (Zagórska i in., 2020)

Figure 5. Exemplary probability density plots (PDP) of Lower and Upper Carboniferous rock samples from Wielkopolska region (Zagórska et al., 2020)

Analiza minerałów ciężkich realizowana jako badanie wybranego minerału (cyrkonu) to kolejny sposób wykorzystania minerałów ciężkich, którą wykonuje się w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej INiG – PIB. Przykładem takich badań była identyfikacja zmiany obszarów źródłowych karbońskich utworów fliszowych z rejonu Wielkopolski (Zagórska i in., 2020). Wykorzystując metodę datowania U-Pb ziaren cyrkonu, zauważono wyraźną zmianę składu populacji wieków U-Pb cyrkonów detrytycznych występującą na granicy mississippu i pensylwanu. Starsze osady zawierały cyrkonu głównie proterozoiczne i z przełomu ordowiku/syluru, natomiast młodsze zawierały cyrkonu wczesnkarbońskie (wiek: turnej–wizen) (Zagórska i in., 2020). Na rysunku 5 przedstawiono przykładowe zestawy wieków cyrkonowych pochodzących z młodszych i starszych utworów karbonu. Wyniki datowania zinterpretowano jako zapis kolejnego etapu wynoszenia orogenu waryscyjskiego, który wiązał się z rozpoczęciem intensywnej erozji skał wczesnkarbońskich deponowanych w ówczesnym basenie

przedgórskim (Zagórska i in., 2020). Na podstawie danych literaturowych określono obszary źródłowe dla badanych skał karbońskich. Materiał osadowy piaskowców wczesnkarbońskich pochodził zapewne z obszaru platformy wschodnioeuropejskiej, czyli paleokontynentu Baltika (wieki głównie proterozoiczne: 2000–950 Ma) oraz prawdopodobnego „łuku sylurskiego” (wieki: 445–440 Ma). Młodsze osady pochodzą z elementów orogenu waryscyjskiego, najprawdopodobniej najbliższych Sudetów (Zagórska i in., 2020).

Podsumowanie

Minerały ciężkie we współczesnym ujęciu (Garzanti i Ando, 2019) spełniają nie tylko kryterium gęstościowe (gęstość powyżej $2,90 \text{ g/cm}^3$), ale też określane są jako minerały pochodzenia pozabasenowego, transportowane do basenu sedymentacyjnego ze skał źródłowych. Rozwój i udoskonalenie metod instrumentalnych (WDXRF, LA-ICP-MS, SHRIMP) znacznie poszerzyły spektrum zastosowania minerałów ciężkich, między innymi w takich badaniach jak przedstawione w niniejszym artykule analizy chemostratygraficzne i datowania U-Pb. Stanowią one bardzo istotny element wielu interpretacji geologicznych, takich jak analiza proveniencji czy badania basenów sedymentacyjnych ukierunkowane na wydobywanie złóż. Najlepsze rezultaty daje kompleksowa analiza stanowiąca połączenie badań minerałów ciężkich z mineralogią, geochemią, sedymentologią oraz danymi geofizyki otworowej. Przykładowo, zestawienie asocjacji minerałów ciężkich ze składem mineralnym i szczegółowym składem pierwiastkowym pozwoliło na wydzielenie stref chemostratygraficznych w piaskowcach czerwonego spągowca z obszaru niecki poznańskiej. Z kolei datowania U-Pb ziaren cyrkonu z utworów karbońskich w rejonie Wielkopolski i ich dowiązanie do danych biostratygraficznych pozwoliły na identyfikację zmian obszarów źródłowych związanych z wynoszeniem orogenu waryscyjskiego.

Właściwie przeprowadzony dobór próbek i separacja minerałów ciężkich to jedno z kluczowych czynników uzyskania wiarygodnych danych do dalszych analiz. Wdrożona w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej INiG – PIB metodyka wydzielenia minerałów ciężkich stanowi kompilację dostępnej wiedzy oraz zestawu najlepszych praktyk i najwygodniejszych rozwiązań. Zebrane tutaj wskazówki mogą stanowić pomoc dla osób, które rozpoczynają swoją przygodę z analizą minerałów ciężkich lub chciałyby udoskonalić stosowaną metodykę.

Podsumowując, badania minerałów ciężkich znajdują szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach kluczowych dla rozpoznania basenów sedymentacyjnych. W związku z tym planowane jest dalsze rozwijanie metodyki badań, m.in. poprzez wdrożenie dyfrakcji rentgenowskiej jako metody identyfikacji

minerałów ciężkich, oraz poszerzenie analiz chemostratygraficznych o kolejne obszary badań.

Artykuł powstał na podstawie pracy badawczej pt. *Analiza paleośrodowiska utworów czerwonego spągowca na podstawie badań składu chemicznego i mineralnego skał*, praca INiG – PIB; nr zlecenia: 0021/SW/2023, nr archiwalny: DK-4100-0004/2023.

Literatura

- Allen P.A., Mange-Rajetzky M.A., 1992. Sedimentary evolution of the Devonian–Carboniferous Clair Field, offshore northwestern UK: Impact of changing provenance. *Marine and Petroleum Geology*, 9(1): 29–52. DOI: 10.1016/0264-8172(92)90003-W.
- Ando S., 2020. Gravimetric Separation of Heavy Minerals in Sediments and Rocks. *Minerals*, 10(3): 273. DOI: 10.3390/min10030273.
- Artini E., 1891. Intorno alla composizione mineralogica delle sabbie del Ticino. *Giornale di Mineralogia Cristallografia e Petrologia Pavia*, 2: 177–195.
- Barczuk A., Wachecka-Kotkowska L., 2015. Analiza minerałów ciężkich jako metoda określania źródła osadów wodnolodowcowych w obszarze między Piotrkowem Trybunalskim, Radomskiem a Przedborzem. *Acta Geographica Lodziensia*, 103: 9–24.
- Belousova E.A., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Fisher N.I., 2002a. Apatite as an indicator mineral for mineral exploration: Trace-element compositions and their relationship to host rock type. *Journal of Geochemical Exploration*, 76(1): 45–69. DOI: 10.1016/S0375-6742(02)00204-2.
- Belousova E.A., Griffin W.L., O'Reilly S.Y., Fisher N.I., 2002b. Igneous zircon: Trace element composition as an indicator of source rock type. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 143(5): 602–622. DOI: 10.1007/s00410-002-0364-7.
- Chmielowska D., Salata D., 2020. Heavy minerals as indicators of the source and stratigraphic position of the loess-like deposits in the Orava Basin (Polish Western Carpathians). *Minerals*, 10(5): 445. DOI: 10.3390/min10050445.
- Craigie N.W., 2018. Principles of Elemental Chemostratigraphy – a Practical User Guide. *Advances in Oil and Gas Exploration & Production*, Springer Verlag. DOI: 10.1007/978-3-319-71216-1.
- De Filippi F., 1839. Sulla costituzione geologica della pianura e delle colline della Lombardia. *Annali Universali di Statistica Economia Pubblica, Storia, Viaggi e Commercio*, 59: 225–248.
- Derkachev A.N., Nikolaeva N.A., 2013. Possibilities and restrictions of heavy-mineral analysis for the reconstruction of sedimentary environments and source areas. *Geologos*, 19(1–2): 147–158. DOI: 10.2478/logos-2013-0009.
- El-Gezeery T., Scheibe C., 2010. Chemostratigraphic differentiation between fluvial and shore-face sands as a real-time geosteering tool in the Albian Upper Burgan Formation, Minagish Field, West Kuwait. *AAPG GEO Middle East Conference & Exhibition, Manama, Bahrain*. DOI: 10.3997/2214-4609-pdb.248.280.
- Garzanti E., Ando S., 2019. Heavy Minerals for Junior Woodchucks. *Minerals*, 9(3): 148. DOI: 10.3390/min9030148.
- Heavy liquid. <<https://www.heavy-liquid.com/en/>> (dostęp: 4.11.2025).
- Jagodziński R., Sternal B., Szczuciński W., Chague-Goff C., Sugawara D., 2011. Heavy minerals in the 2011 Tohoku-oki tsunami deposits – insights into sediment sources and hydrodynamic. *Sedimentary Geology*, 282: 57–64. DOI: 10.1016/j.sedgeo.2012.07.015.
- Jonkis U., 2016. Zastosowanie analizy minerałów ciężkich w geologii naftowej. *Materiały Konferencyjne Geopetrol 2016, Zakopane*.

- Kiersnowski H., Buniak A., 2016. Sand sheets interaction with aeolian dune, alluvial and marginal playa beds in Late Permian Upper Rotliegend setting (western part of the Poznań basin, Poland). *Geological Quarterly*, 60(4): 771–800. DOI: 10.7306/gq.1336.
- Mange M.A., Morton A.C., 2007. Geochemistry of Heavy Minerals. [W:] Mange M.A., Wright D.T. (red.). Heavy minerals in use. *Developments in Sedimentology*, 58. DOI: 10.1016/S0070-4571(07)58013-1.
- Marcinkowski B., Mycielska-Dowgiało E., 2013. Heavy-mineral analysis in Polish investigations of Quaternary deposits: a review. *Geologos*, 19: 5–23. DOI: 10.2478/logos-2013-0002.
- Mehra O.P., Jackson M.L., 1958. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, 7(1): 317–327. DOI: 10.1346/ccmn.1958.0070122.
- Mitchell W.A., 1975. Heavy minerals. [W:] Gieseking J.E. (red.). Soil components. Volume 2: Inorganic components. *Springer-Verlag*, New York: 449–480. DOI: 10.1007/978-3-642-65917-1_13.
- Morton A., Milne A., 2012. Heavy mineral stratigraphic analysis on the Clair Field, UK West of Shetlands – A unique real-time solution for redbed correlation while drilling. *Petroleum Geoscience*, 18: 115–127. DOI: 10.1144/1354-079311-026.
- Morton A.C., Hallsworth C.R., Kunka J., Laws E., Payne S., Walder D., 2010. Heavy mineral stratigraphy of the Clair Group (Devonian) in the Clair Field, west of Shetland, UK. [W:] Ratcliffe K.T., Zaitlin B.A. (red.). Application of Modern Stratigraphic Techniques: Theory and Case Histories. *SEPM Special Publication, Broken Arrow, OK, USA*, 94: 183–199.
- Morton A.C., Herries R., Fanning C.M., 2007. Correlation of Triassic sandstones in the Strathmore Field, west of Shetland, using heavy mineral provenance signatures. [W:] Mange M., Wright D.T. (red.). Heavy Minerals in Use, *Developments in Sedimentology. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands*, 58: 1037–1072.
- Morton A.C., Spicer P.J., Ewen D.F., 2003. Geosteering of high-angle wells using heavy mineral analysis: The Clair Field, West of Shetland. [W:] Carr T.R., Mason E.P., Feazel C.T. (red.). Horizontal Wells: Focus on the Reservoir; American Association of Petroleum Geologists. *Methods in Exploration, Tulsa, OK, USA*, 14: 249–260.
- Morton A.C., Yaxley G., 2007. Detrital apatite geochemistry and its application in provenance studies. [W:] Arribas J., Critelli S., Johnson M.J. (red.). Sediment provenance and petrogenesis: perspectives from petrography and geochemistry. *Geological Society of America, Special Paper*, 420: 319–344.
- Pearson M., Burton A., Farrant A.R., Watts M.J., 2017. Heavy mineral analysis by ICP-AES a tool to aid sediment provenancing. *Journal of Geochemical Exploration*, 184: 17–18. DOI: 10.1016/j.gexplo.2017.10.007.
- Racinaowski R., 2000. Niektóre problemy interpretacji wyników analiz minerałów ciężkich w badaniach osadów czwartorzędowych. *Przegląd Geologiczny*, 48(4): 354–359.
- Recycling of sodium polytungstate. <<https://www.sometu.de/>> (dostęp: 4.11.2025).
- Scott A.A., Smyth H.R., Morton A.C., Richardson N., 2014. Sediment provenance studies in hydrocarbon exploration and production. *Geological Society London, Special Publication*, 386(1). DOI: 10.1144/SP386.21.
- Weissbrod T., Nachmias J., 1986. Stratigraphic significance of heavy minerals in the Late Precambrian-Mesozoic clastic sequence (“Nubian Sandstone”) in the Near East. *Sedimentary Geology*, 47(3–4): 263–291. DOI: 10.1016/0037-0738(86)90086-2.
- Zagórska U., Kowalska S., Słáma J., Dziubińska B., Wolański K., 2020. Detrital zircon provenance of Carboniferous sandstones of the Variscan Externides (SW Poland) – record of the eastern Variscides exhumation. *International Journal of Earth Sciences*, 109(1): 2169–2187. DOI: 10.1007/s00531-020-01894-w.
- Zagórska U., Przelaskowska A., Kubik B., 2023. Analiza paleośrodowiska utworów czerwonego spągowca na podstawie badań składu chemicznego i mineralnego skał. *Dokumentacja Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego*; nr zlecenia: 0021/SW/2023, nr archiwalny: DK-4100-0004/2023.



Mgr Urszula ZAGÓRSKA
Asystent w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: urszula.zagorska@inig.pl



Mgr Anna PRZELASKOWSKA
Starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25 A
31-503 Kraków
E-mail: anna.przelaskowska@inig.pl