# OSADY KAMBRU GÓRNEGO I TREMADOKU W REJONIE NAROLA (POŁUDNIOWA LUBELSZCZYZNA) – ŹRÓDŁO I NOŚNIK GAZU ŁUPKOWEGO?

# UPPER CAMBRIAN AND TREMADOCIAN SEDIMENTS IN THE NAROL AREA (SOUTHERN LUBLIN REGION) – SOURCE AND RESERVOIR OF SHALE GAS?

#### Magdalena Sikorska-Jaworowska<sup>1</sup>

Abstrakt. Przeprowadzono badania petrologiczne utworów kambru górnego i tremadoku w rejonie Narola (S Lubelszczyzna) w aspekcie poszukiwań złóż gazu łupkowego. Wykonano obserwacje i analizy w mikroskopie polaryzacyjnym, luminoskopie (CL) oraz mikroskopie skaningowym (BSE, SE, EDS i SEM-CL). Przeprowadzono analizy spektralne-CL kwarcu, analizy rentgenostrukturalne frakcji ilastej oraz analizę pirolityczną materii organicznej.

Badane osady są wykształcone głównie w postaci łupków iłowcowo-mułowcowych z przewarstwieniami piaszczystymi. Należą do epikontynentalnej asocjacji silikoklastycznej powstałej na rozległym szelfie poddanym działaniu pływów i sztormów.

Masa ilasta łupków składa się głównie z illitu, a materiał pylasty stanowi kwarc z niewielką domieszką skaleni. Powszechnie występuje cement kwarcowy (narosty i agregaty autogenicznego kwarcu), rzadziej węglanowy (kalcyt, Fe-dolomit/ ankeryt i syderyt), pirytowy, kaolinitowy i fosforanowy. W masie ilastej występuje mikroporowatość w postaci "mikrokanałów" wzdłuż blaszek illitowych i wewnątrz pakietów łyszczykowych. Mikropory (1–2 μm) są obecne w cemencie węglanowym i materii organicznej.

W wyniku głębokiego pogrzebania i intensywnej diagenezy osadów materia organiczna uległa silnym przeobrażeniom (maks.  $R_o = 2,5\%$ ). Wskaźnik refleksyjności witrynitu oraz analiza pirolityczna materii organicznej, a także wysoki stopień uporządkowania struktury illitu wskazują na maksymalne paleotemperatury rzędu 120–150°C.

W skałach są liczne spękania wypełnione węglanami i/albo kwarcem. Część spękań biegnąca wzdłuż laminacji (rzadziej prostopadle lub pod dużym kątem) pozostała otwarta i stanowi potencjalną drogę migracji węglowodorów.

Analiza pirolityczna wykazała, że badane łupki nie mają charakteru skał macierzystych. W skałach tych nie należy spodziewać się niekonwencjonalnych złóż węglowodorów.

Slowa kluczowe: łupki, gaz łupkowy, petrologia, kambr górny, tremadok, rejon Narola.

Abstract. Petrologic investigations of Upper Cambrian and Tremadocian deposits were carried out in the Narol region (southern Lublin region) in prospecting for shale gas accumulations. The observations and analyses were made using a polarizing microscope, luminoscope (CL) and scanning microscope (BSE, SE, EDS, SEM-CL). The following analyses were performed: CL-spectral analysis of quartz, X-ray structural analysis of clay fraction, and pyrolytic analysis of organic matter. The rocks under study are represented mainly by clay-silt shales with sandy interbeds. They belong to the epicontinental siliciclastic association deposited on an extensive shelf subjected to tidal and storm action.

The shales consist largely of illite, and the silt fraction is represented by quartz with a small admixture of feldspars. Quartz cement is common (growths and aggregates of authigenic quartz), while carbonate cement (calcite, Fe-dolomite/ ankerite and siderite), as well as pyrite, kaolinite and phosphate cements are rare.

The shales reveal microporosity in the form of "microchannels" paralleling illite plates, and within mica packets. The micropores  $(1-2 \mu m \text{ in size})$  are observed in both the carbonate cement and organic matter.

As a result of deep burial and intense diagenetic processes, the organic matter has undergone strong alteration (max.  $R_o = 2.5\%$ ). The vitrinite reflectance index and pyrolitic analysis of organic matter, as well as the highly ordered illite structure, indicate the maximum palaeotemperatures in the range of 120–150°C.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa;

e-mail: magdalena.sikorska-jaworowska@pgi.gov.pl.

The rocks show numerous fractures healed with carbonates and/or quartz. Some of the fractures that run parallel to the lamination (or more rarely those running perpendicular or at a high angle) have remained open and are potential pathways of hydrocarbon migration.

Pyrolytic analysis shows that the shales do not represent source rocks. It is supposed that they do not represent reservoirs for unconventional hydrocarbon accumulations.

Key words: shale, shale gas, petrology, Upper Cambrian, Tremadocian, Lublin region.

# WSTĘP

Projekt zbadania łupków kambru górnego i tremadoku w rejonie Narola powstał w okresie największego zainteresowania formacjami łupkowymi w Polsce, a także w całej Europie w związku z poszukiwaniem niekonwencjonalnych złóż węglowodorów. W tym czasie w Ameryce Północnej odnotowano boom związany z wydobyciem gazu ziemnego z silnie zdiagenezowanych skał iłowcowo-mułowcowych (shale gas). Państwowa Służba Geologiczna podjęła zadanie zbadania formacji łupkowych występujących w Polsce pod kątem ich potencjału gazo- i roponośnego. Przedmiotem badań miały być w szczególności dolnopaleozoiczne łupki na kratonie wschodnioeuropejskim, ale także inne obszary, a między innymi strefa Biłgoraj–Narol. Rejon Narola wydawał się interesujący także z punktu widzenia wyjątkowego położenia i słabego rozpoznania petrologiczno-sedymentologicznego.

Badania petrologiczne kambru i ordowiku wykonane wcześniej dla profili Narol IG 1 i Narol PIG 2 miały wąski zakres i nie podejmowały tematyki węglowodorowej. Były to opracowania ekspertyzowe (Sikorska, 1989, 1992). Wyniki tych badań, wzbogacone przez niektóre elementy zawarte w niniejszej pracy, są częścią zeszytu nr 143 "Profile Głębokich Otworów Wiertniczych PIG – Narol IG1 i Narol PIG 2" (Sikorska, 2015). Zagadnienia litologicznego wykształcenia utworów ordowiku zawiera praca litostratygraficzna Modlińskiego i Szymańskiego (2005) dotycząca strefy Biłgoraj–Narol.

#### **TŁO GEOLOGICZNE**

W rejonie Narola wykonano dotychczas dwa otwory wiertnicze sięgające kambru: Narol IG 1 i Narol PIG 2 (fig.1). Badania wskazały na różne usytuowanie ich względem jednostek tektonicznych. Modliński i Szymański (2005) oraz Szymański i Pacześna (2010) umieszczają oba otwory na zachód od linii Teissevre'a-Tornquista. Według Jaworowskiego i Sikorskiej (2006) na zachód od tej linii (tj. w jednostce łysogórskiej) jest położony jedynie otwór wiertniczy Narol PIG 2, natomiast Narol IG 1 znajduje się na wschód od niej, tj. w brzeżnej części kratonu wschodnioeuropejskiego. W rejonie Narola osady górnokambryjsko-tremadockie osiągają bardzo duże miąższości niespotykane dotychczas w obrębie kratonu wschodnioeuropejskiego - 731 m w otworze wiertniczym Narol PIG 2. Osady górnokambryjsko-tremadockie nawiercono na głębokościach 3205,0-3404,0 m w Narolu IG 1 i 2919,0-3650,0 m w Narolu PIG 2. W obu otworach osady kambru górnego nie zostały przebite. W profilu Narol PIG 2 stwierdzono ciągłe przejście pomiędzy kambrem i ordowikiem (tremadokiem), natomiast w Narolu IG 1 rozdziela je powierzchnia erozyjna (Modliński, Szymański, 2005).

Aktualne poglądy na budowę tektoniczną południowowschodniej Polski zawarto w pracy Narkiewicza i in. (2014), prezentującej interpretację profilu sejsmicznego POLCRUST-01. Autorzy sytuują otwory wiertnicze Narol IG 1 i Narol PIG 2 poza obszarem kratonu wschodnioeuropejskiego.

Dyrka (2015) wykonał modelowanie historii termicznej i warunków pogrzebania dla osadów w profilu wiertniczym Narol IG 1 (fig. 2). Wynika z niego, że historia pogrzebania utworów górnokambryjsko-tremadockich obejmuje kilka faz zwiększonego pogrzebania i szybkiego tempa depozycji. Maksymalny poziom pogrążenia badanych osadów przypada na wczesny paleogen i te warunki utrzymały się do obecnych czasów. W trakcie faz wypiętrzania osady te wydźwignięte były maksymalnie do głębokości ok. 1400 m (karbon/ perm).

Dla uniknięcia nieporozumień należy wyjaśnić, że osady kambru górnego i tremadoku, rozpoznane omawianymi otworami, Jaworowski i Sikorska (2006) opisali jako nieformalne jednostki litostratygraficzne o nazwach – odpowiednio – "warstwy z Narola 1" oraz "warstwy z Narola 2". W Tabeli Stratygraficznej Polski ujęto je razem jako "warstwy z Narola" obejmujące wyłącznie utwory kambru górnego. Osady tremadoku, z obu opisywanych otworów, w tejże tabeli zaliczono do opisanej przez Modlińskiego i Szymańskiego (2005) formacji "piaskowców i iłowców z Biłgoraja" reprezentującej tremadok dolny (pakerort).



# tektonicznych Polski (wg Gutercha i in., 1996, zmodyfikowane) HCM - G. Świętokrzyskie, HCF - uskok święto-

krzyski, GF - uskok Grójca, KF - uskok Kazimierza, USM – masyw Górnośląski

Location of the boreholes under study on the background of the main tectonic units of Poland (modified after Guterch et al., 1996)

HCM - Holy Cross Mts, HCF - Holy Cross Fault, GF - Grójec Fault, KF - Kazimierz Fault, USM -Upper Silesia Massif

linia Teisseyre'a-Tornquista Teisseyre-Tornquist line





Reconstruction of the burial history of sediments from the Narol IG 1 borehole (Dyrka, 2015)

#### **METODY BADAŃ**

Wykonano badania 50 płytek cienkich w mikroskopie polaryzacyjnym analizując skład mineralny skał oraz porowatość. W tym celu płytki cienkie nasączono żywicą zabarwioną na niebiesko. Oprócz standardowych badań mikroskopowych przeprowadzono obserwacje płytek cienkich w katodoluminescencji, które pozwalają odczytać pierwotne cechy teksturalne oraz lepiej poznać i zinterpretować procesy diagenetyczne, jakim były poddane skały. Badania te uzupełniono obserwacjami w mikroskopie elektronowym, w celu zobrazowania przestrzeni porowej, a w szczególności mikroporowatości (obrazy w świetle elektronów rozproszonych - SE i elektronów wtórnie rozproszonych - BSE). Badania prowadzono na odłupkach i na płytkach cienkich. W przypadkach watpliwych identyfikowano minerały wykonując analizy składu chemicznego (EDS) przy pomocy mikrosondy energetycznej. W celu identyfikacji materii organicznej obserwacje obrazów BSE i SEI potwierdzono analizami EDS wykonanymi na płytce cienkiej napylonej złotem.

Badania mikroskopowe w całości wykonano na aparaturze znajdującej się w Państwowym Instytucie Geologicznym – Państwowym Instytucie Badawczym w Warszawie. Do analizy CL wykorzystano tzw. zimną katodę – aparat CCL 8200 mk3 firmy Cambridge Image Technology współpracujący z mikroskopem polaryzacyjnym Optiphot 2 firmy NI-KON. Zdjęcia CL wykonywano aparatem cyfrowym typu EOS 600D.

Badania na mikroskopie elektronowym wykonano przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego LEO 1430 wyposażonego w detektor dyspersji energii (EDS) Oxford ISIS 300. Podczas badań stosowano napięcie przyspieszające 20 kV o natężeniu 50  $\mu$ A i prądzie na powierzchni próbki 171– 348 Pa. Zakres próżni wynosił 6 × 10<sup>-5</sup> – 7 × 10<sup>-6</sup> Torr.

Wykorzystano spektrometr katodoluminescencji współpracujący z mikroskopem elektronowym: SEM-CL VIS View firmy SIM GmbH – do otrzymywania obrazów wraz z monochromatorem Zeiss-VIS do pomiaru długości pasma luminescencji w zakresie 0–1000 nm. Podczas badań SEM--CL stosowano napięcie przyspieszające 20 kV o natężeniu 50 µA i prądzie próbki 348–707 pA.

Rentgenostrukturalne badania (XRD) minerałów ilastych przeprowadzono dla 40 próbek skał ilastych. Analizowano zarówno skład mineralny sproszkowanych całych próbek, jak i wydzielonych frakcji <2 µm i <0,2 µm. Wydzielanie wykonano na podstawie metodyki zawartej w pracy Moora i Reynoldsa jr. (1989). Analizy rentgenostrukturalne minerałów ilastych przeprowadzono w PIG-PIB przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego firmy Philips PW 1840 z lampą Cu i detektorem półprzewodnikowym. Aparat wyposażony jest w komputerowy system identyfikacji proszkowej APD 1877. Skład fazowy próbek określono na podstawie położenia pików i porównania ich z wzorcami JCPDS. Badania przeprowadzono w preparatach orientowanych w stanie powietrzno-suchym oraz po glikolowaniu i po prażeniu do temperatury ok. 550°C, rejestrując refleksy w zakresie kątowym 0–30  $\Delta^{\circ}2\theta$  CuK<sub>2</sub>.

Wartość indeksu Küblera (KI) obliczano poprzez pomiar na dyfraktogramie szerokości refleksu 10 Å illitu w połowie jego wysokości. Piki, na które nakładał się refleks pochodzący od struktury mieszanopakietowej I/S odrzucono, ponieważ wyniki pomiarów uległyby zawyżeniu w wyniku deformacji refleksu 10 Å illitu.

Charakterystykę sedymentologiczną badanych osadów kambru górnego i tremadoku w profilach Narol IG 1 i Narol PIG 2 wykonał Jaworowski (2015), na podstawie obserwacji rdzeni wiertniczych.

Badania pirolityczne Rock-Eval zostały wykonane przez Karcza (2015) w PIG-PIB, przy użyciu aparatu Rock Eval 6 w wersji Turbo. Polegały one na termicznym rozkładzie rozdrobnionej próbki skały o naważce rzędu 35–100 mg, w dwóch cyklach, kolejno pirolitycznym i oksydacyjnym. Wartości mierzone i przeliczane przez aparat Rock Eval odnoszono do próbki wzorcowej IFP 160000.

Analizę porozymetryczną wykonała Włodarczyk (2015) w Instytucie Nafty i Gazu w Krakowie. Dla każdej skały przeprowadzono badania metodą piknometrii helowej dla próbki sproszkowanej i granulowanej, piknometrii rtęciowej dla próbki pobranej w całości oraz oznaczenia porozymetrii rtęciowej.

#### MATERIAŁ BADAWCZY

Materiał skalny do badań petrologicznych stanowiły próbki rdzeni wiertniczych z profili Narol IG1 i Narol PIG 2. W przypadku skał górnokambryjskich wykorzystano fragmenty rdzeni z zasobów archiwalnych (kolekcje Sikorskiej i Jaworowskiego) pobrane w latach 1989–1992 do badań ekspertyzowych. Nowe fragmenty rdzeni pobrano w 2013 r. z Magazynu Rdzeni Wiertniczych w Hołownie (Narodowe Archiwum Geologiczne PIG-PIB) i były to próbki skał tremadockich z obu profili wiertniczych (19 próbek).

Z uwagi na stan zachowania rdzeni oraz na fakt ich silnego "złupkowania" w wielu przypadkach nie udało się pobrać odpowiednio dużych próbek do badań porozymetrycznych, a w szczególności na potrzeby wykonania analizy przepuszczalności.

Rdzenie wiertnicze przechowywane są już ok. 25 lat i dla prowadzonych badań nie stanowi to przeszkody. Jednak trzeba pamiętać, że niektóre parametry mierzone drogą analizy pirolitycznej (np. S1) mogą być lekko zaniżone (Matyasik, Słoczyński, 2010).

Zdecydowana większość badanych próbek reprezentuje skały łupkowe, a tylko pojedyncze skały piaskowcowe. Z profilu Narol IG 1 pochodzi 8 próbek rdzeni górnokambryjskich i 13 tremadockich, natomiast Narol PIG 2 reprezentuje 6 próbek z tremadoku i 23 z kambru górnego (razem 50 próbek z obu otworów wiertniczych).

# PETROGRAFIA KAMBRU GÓRNEGO I TREMADOKU

Omawiane utwory mają postać łupków iłowcowo-mułowcowych z przewarstwieniami piaszczystymi. Zdaniem Jaworowskiego (2015) należą one do epikontynentalnej asocjacji silikoklastycznej powstałej na rozległym szelfie poddanym działaniu pływów i sztormów. Wykształcone są jako muły z piaskami sztormowymi i pływowymi (Jaworowski, Sikorska, 2006).

W badaniach mikroskopowych wyodrębniono następujące typy skał: piaskowce reprezentowane przez arenity kwarcowe, pyłowce kwarcowe, ilaste, dolomityczne oraz iłowce właściwe i pylaste. Do skał łupkowych, będących zasadniczym przedmiotem badań, zaliczono wszystkie typy iłowców i pyłowców. Często, z uwagi na gęsto przewarstwiające się laminy pylaste i ilaste, a także wkładki, soczewki materiału piaszczystego, trudno było jednoznacznie sklasyfikować dany typ skały, zarówno makroskopowo jak i pod mikroskopem. Powszechnie stosowanemu określeniu "mułowiec" w przyjętej klasyfikacji odpowiadają iłowce pylaste i pyłowce ilaste.

#### PIASKOWCE

Piaskowce występują znacznie częściej w osadach kambru górnego niż tremadoku. Mają szarą barwę, są silnie scementowane i masywne. Skałę przecinają cienkie żyłki kwarcowe, rzadziej węglanowe oraz nieliczne szwy mikrostylolitowe. Większość piaskowców należy do arenitów drobno- i bardzo drobnoziarnistych o charakterze ortokwarcytów. Materiał okruchowy jest w nich bardzo dobrze wysortowany i obtoczony. Należą do skał dojrzałych mineralogicznie i teksturalnie (Folk, 1968). Piaskowiec tremadocki (Narol PIG 2, głęb. 2978,3 m) wyróżnia się znaczną zawartością cementu ankerytowego, większą zawartością skaleni oraz obecnością glaukonitu. W otworze Narol IG 1 w kambrze górnym (głęb. 3368,2 m) występuje nietypowy piaskowiec zlepieńcowaty, bardzo źle wysortowany, z licznymi fosfoklastami frakcji psefitowej.

Kwarc jest głównym składnikiem szkieletu ziarnowego wszystkich piaskowców. Skalenie są obecne w śladowych ilościach. W CL rozpoznano zalbityzowane skalenie (brunatna barwa CL), skalenie potasowe (niebieska barwa CL) oraz niezmienione plagioklazy (zielona barwa CL). Obserwuje się zastępowanie skaleni przez węglany. W zmiennych ilościach są obecne łyszczyki (głównie muskowit, rzadziej biotyt), minerały akcesoryczne (cyrkon, anataz, turmalin i minerały nieprzezroczyste) oraz fosfoklasty, peloidy ilaste i sporadycznie okruchy drobnokrystalicznych skał krzemionkowych. Piaskowce są scementowane głównie autogenicznym kwarcem, który nadaje dobrze obtoczonym ziarnom nieregularne kształty (tabl. I, fig. 1, 2). W piaskowcu z głęb. 3363,2 m (Narol IG 1) występuje on bardzo obficie, tworząc nie tylko grube obwódki regeneracyjne o automorficznych kształtach, ale także, wypełnia pozostałe wolne przestrzenie w skale.

Jest to widoczne na obrazach CL dzięki zróżnicowanej barwie luminescencji w obrębie cementu kwarcowego.

Spoiwo ilaste występuje w niewielkich ilościach (maksymalnie kilku procent) i składa się głównie z illitu i chlorytów, częściowo pochodzenia diagenetycznego. Obecność kaolinitu odnotowano w soczewkach piaszczystych w skale iłowcowo-pyłowcowej w postaci cementu. Sporadycznie pojawia się glaukonit w formie bladozielonych owalnych ziaren.

Cement weglanowy o składzie Fe-dolomitu/ ankerytu ma charakter poikilitowy lub tworzy małe gniazda. Sporadycznie występują niewielkie skupienia drobnokrystalicznego syderytu. Fe-dolomit/ ankeryt oraz kalcyt występują także w formie cienkich żył. W żyłach dolomitowo/ ankerytowych spotyka się kwarc oraz skupienia żółtawego sfalerytu. W mikrospękaniach niekiedy jest obecny kaolinit. W próbce dolomitycznego piaskowca z głęb. 3583,9 m (Narol PIG 2) występują liczne skupienia ilaste w postaci peloidów Fe-chlorytowych natomiast w piaskowcu z głęb. 3106,1 m (Narol PIG 2) Fe-chloryt tworzy otoczki na ziarnach kwarcu. Piryt jest pospolitym minerałem diagenetycznym, tworzy drobne ziarna, duże autogeniczne kryształy oraz otoczki wokół ziarn detrytycznych. Oprócz fosfoklastów, fosforany (fluoroapatyt) są obecne w postaci drobnych skupień, szczątków organicznych lub tworzą cienkie otoczki na ziarnach kwarcu. Dzięki typomorficznej luminescencji apatytu (Gorobets, Rogojine, 2002; Gaft i in., 2005; Sikorska, 2005) w CL zaobserwowano (tabl. I, fig. 2) autogeniczne otoczki (bladoróżowa barwa CL) na detrytycznych ziarnach apatytu (żółta barwa CL).

#### SKAŁY ŁUPKOWE

W geologii naftowej pojęcie łupków (shale) odnosi się do całej gamy skał drobnoziarnistych, gdyż w praktyce są to osady gęsto laminowane (heterolity) o zmiennym ilościowym stosunku masy ilastej do detrytu pylastego oraz wykazujące oddzielność.

#### **PYŁOWCE**

Pyłowce stanowią liczną grupę skał, reprezentowaną przez całą gamę odmian: od pyłowców kwarcowych (zbliżonych składem do arenitów kwarcowych) do pyłowców ilastych (mułowców) zawierających do 50% matriksu ilastego. Pyłowce to skały barwy szarej do prawie czarnej z jaśniejszymi partiami materiału piaszczystego. W osadach górnokambryjskich (Narol PIG 2) są obecne partie silnie zaburzone sedymentacyjnie, co widać w płytkach cienkich w postaci "mikrofałdów" (tabl. I, fig. 3) wywołanych podwodnymi osuwiskami, drobnymi osunięciami lub spełznięciami osadu (Jaworowski, 2015).

W materiale detrytycznym zdecydowanie dominuje kwarc. W pyłowcach górnokambryjskich w badaniach CL stwierdzono obecność śladowej ilości skaleni potasowych, natomiast w pyłowcach tremadockich są one znacznie liczniejsze i dodatkowo są obecne też plagioklazy. Licznie występują łyszczyki, najczęściej biotyt, rzadziej muskowit, noszące znamiona przeobrażeń. Część łyszczyków uległa chlorytyzacji (czarna barwa w CL), a część kaolinityzacji (szafirowa barwa CL). Łyszczyki są często powyginane na skutek kompakcji mechanicznej. W SEM są widoczne charakterystyczne wydłużone pory pomiędzy pakietami łyszczykowymi. W pyłowcach, często, choć w niewielkich ilościach, pojawia się glaukonit w formie owalnych ziaren. Jest on zwykle odbarwiony i szarozielonkawy. Minerały akcesoryczne (anataz, cyrkon i turmalin) są zdominowane przez piryt, który jest rozproszony we wszystkich skałach pyłowcowo-iłowcowych. Tworzy skupienia framboidalne widoczne w SEM oraz większe kuliste ziarna, a niekiedy autogeniczne kryształy lub wypełnia spękania. Podobnie są rozpowszechnione fosforany, obecne w formie fragmentów skorupek, rozproszonych drobnych skupień, fosfoklastów, otoczek na ziarnach detrytu oraz pojedynczych ziaren detrytycznego apatytu. W pyłowcu tremadockim z głęb. 3234,3 m (Narol IG 1) występuje lamina, w której wszystkie ziarna (kwarc, skalenie i okruchy skał) mają otoczkę fosforanową, a miejscami fosforany stanowią cement. Liczne są też w niej peloidy fosforanowe o średnicy ok. 100 µm. Powszechnie w pyłowcach występuje materia organiczna, często wraz z pirytem.

W pyłowcach kwarcowych dominuje regeneracyjny cement kwarcowy natomiast w pozostałych przeważa spoiwo ilaste. Kaolinit, który pełni rolę cementu diagenetycznego, wyraźnie jest związany z górnokambryjskimi pyłowcami kwarcowymi. Na obrazach CL obserwuje się kaolinit o szafirowej barwie CL, który tworzy liczne skupienia w laminach (tabl. I, fig. 4) lub pojedynczych soczewkach pylastych. W niewielkiej ilości jest obecny też cement węglanowy, reprezentowany przez dolomit żelazisty/ ankeryt (poikilitowe skupienia), drobnokrystaliczny syderyt, rzadziej kalcyt. Ten ostatni jest obecny najczęściej w formie żyłek od bardzo cienkich (widocznych tylko w CL) do grubych żył kalcytowo-kwarcowych (tremadok, Narol IG 1). Obserwuje się proces zastępowania ziaren skaleni przez węglany. Na głębokości 3452,3 m (Narol PIG 2) odnotowano wyjątkowe wystąpienie syderoplesytowych peloidów nagromadzonych w formie równoległych lamin. Pomiędzy romboedrami syderoplesytu jest obecny chloryt żelazisty (tabl. I, fig. 5, 6). W strefach intensywnie spękanych odnotowano obecność kaolinitu i chlorytów o subnormalnych barwach interferencyjnych. W licznych cienkich żyłkach jest obecny kalcyt, ankeryt, Fe-dolomit i kwarc.

#### IŁOWCE

Czarne iłowce właściwe występują w postaci cienkich lamin dochodzących do 2–3 cm miąższości. Ich barwa jest związana z obecnością materii organicznej oraz pigmentu pirytowego. Iłowcom towarzyszą jaśniejsze laminy pyłowcowe, a niekiedy materiał jest wymieszany na skutek deformacji sedymentacyjnych. W iłowcach tremadockich są częste laminy bogate w cement węglanowy (tabl. II, fig. 1).

Masa ilasta składa się głównie z illitu, któremu towarzyszą chloryty, łyszczyki (muskowit i biotyt, często schlorytyzowany), śladowe ilości minerałów mieszano pakietowych I/S, kaolinit oraz domieszka frakcji pylastej (kwarc, skalenie: potasowe i plagioklazy, piryt i apatyt). W iłowcach są też obecne węglany (ankeryt, syderyt i kalcyt), fosforany, chloryty, substancja organiczna, sfaleryt, glaukonit oraz śladowe ilości anhydrytu. Charakterystyczne jest występowanie kaolinitu w iłowcach laminowanych materiałem pylastym. W CL widać (tabl. I, fig. 4), że jest on obecny tylko w mikrolaminach pyłowcowych (szafirowa barwa CL). Ponadto uwidaczniają się bardzo drobne ziarna węglanowe (pomarańczowoczerwona barwa CL).

W masie ilastej są widoczne w SEM kuliste formy framboidalnego pirytu (tabl. II, fig. 2) oraz pojedyncze automorficzne kryształy. W próbce z głębokości 2918,2 m (tremadok, Narol PIG 2) wokół automorficznych kryształów pirytu występują otoczki chlorytu żelazistego. Sporadycznie odnotowywano nieregularne gniazda sfalerytu o żółtawym zabarwieniu, o średnicy dochodzącej do 2,3 mm (głęb. 2993,6 m, Narol PIG 2). Analiza chemiczna (EDS) wykazała, że sfaleryt zawiera domieszkę żelaza. W kilku próbkach pojawiają się bardzo drobne ziarna syderytowe pokryte wodorotlenkami żelaza, które niekiedy skupiają się w odrębnych mikrolaminach (głęb. 3401,5 m, Narol PIG 2).

Obserwuje się znaczną porowatość w masie ilastej z charakterystycznymi wydłużonymi porami (kanałami) pomiędzy równolegle ułożonymi blaszkami minerałów ilastych (tabl. II, fig. 2) oraz w obrębie pakietów łyszczykowych (tabl. II, fig. 3).

# SZCZEGÓŁOWE BADANIA MINERALOGICZNE

#### FRAKCJA ILASTA

Badania rentgenostrukturalne (XRD) frakcji ilastych <2 μm i <0,2 μm wykazały, że w obu dominującym składnikiem jest illit. Chloryt natomiast przeważa w grubszej frakcji, struktury mieszano pakietowe illit/ smektyt (I/S) w drobniejszej, a obecność kaolinitu nie wykazuje wyraźnej prawidłowości (tab. 1 i 2). Wyniki dla obu profili wiertniczych nieco się różnią. W próbkach z Narola IG 1 jest więcej minerałów mieszanopakietowych natomiast znacznie rzadziej niż w Narolu PIG 2 pojawia się kaolinit (w jednej próbce).

Tabela 1

## Skład mineralny wydzielonych frakcji ilastych w łupkach w otworze wiertniczym Narol IG 1 (% wag.)

Lp.	Głębokość [m]	Numer próbki	Frakcja [µm]	Illit	Chloryt	Kwarc	Skalenie
1	3206,7	1t	<2	88	<5	7	_
2	_	-	<0,2	81 + I/S	<5	12	<2
3	3211,0	2t	<2	89	5	6	_
4	3220,7	4t	<2	87	7	6	-
5	3226,2	5t	<2	91	7	<2	-
6	-	-	<0,2	86	<5	7	<2
7	3230,3	6t	<2	78	7	13	<2
8	3234,3	7t	<2	85	5	8	<2
9	3240,5	8t	<2	88	<5	7	-
10	_	-	<0,2	81 + I/S	<5	12	<2
11	3246,1	9t	<2	64	<5	29	<2
12	_	-	<0,2	53	<5	40	<2
13	3250,2	10t	<2	80 + I/S	<5	15	_
14	_	-	<0,2	75 + I/S	<5	18	<2
15	3255,5	11t	<2	68	<5	25	<2
16	3260,1	12t	<2	89	7	<2	<2
17	_	-	<0,2	87	<5	6	<2
18	3265,4	13t	<2	84	12	_	<2
19	_	-	<0,2	77	<5	_	<2
20	3273,3	4	<2	80	<5	13	<2
21	_	-	<0,2	86 + I/S	<5	11	_
22	3282,4	6	<2	81 + I/S	14	5	_
23	3327,4	13	<2	86	12	<2	_
24	_	-	<0,2	91 + I/S	<5	4	-
25	3363,2	20	<2	88	8	<2	<2
26	_	-	<0,2	91	5	<2	<2
27	3374,3	23	<2	79	16 + K	5	-
28	_	-	<0,2	93 + I/S	<5 + K	<2	-
29	3400,3	29	<2	86	777	_	<2
30	_	_	<0,2	85 + I/S	<5	_	_

Mineral composition of clay fractions separated from shales in the Narol IG 1 borehole (weight %)

W illicie wyodrębniono dwie odmiany politypowe: zdecydowanie dominującą 2M1 pochodzenia detrytycznego oraz, obecną w pojedynczych próbkach, odmianę autogenicznego illitu 1M (Stoch, 1974; Grathoff, Moore, 2002). Zbadano także tzw. stopień krystaliczności illitu, określany jako indeks Küblera (KI), który jest stosowany w geologii naftowej do określenia stopnia diagenezy. Uwzględnione wartości KI dla badanych illitów wahają się od 0,56 (głęb. 3526,6 m; kambr górny) do 1,06  $\Delta$ °20 (głęb. 2993,6 m; kambr górny), ale są to wielkości ekstremalne. Średnie wielkości KI dla illitu w próbkach górnokambryjskich i ordowickich wynoszą odpowiednio 0,86 i 0,83  $\Delta^{\circ}2\theta$ . W pracy dotyczącej badań minerałów ilastych m.in. w łupkach ilastych kambru górnego z wiercenia Narol PIG 2 (Kowalska, 2012), podano analogiczną wartość indeksu KI równą 0,82  $\Delta^{\circ}2\theta$ (głęb. 3018,2 m). Interesujące jest porównanie średnich wartości KI dla całych badanych profili (kambr górny + tremadok) w otworach Narol IG 1 i Narol PIG 2. Okazuje się, że różnica jest wyraźna, gdyż wielkości te kształtują się odpowiednio 0,92 oraz 0,85  $\Delta^{\circ}2\theta$ .

#### Tabela 2

#### Skład mineralny wydzielonych frakcji ilastych w łupkach w otworze wiertniczym Narol PIG 2 (% wag)

Lp.	Głębokość [m]	Numer próbki	Frakcja [µm]	Illit	Chloryt	Kwarc	Skalenie
1	2918,2	1t	<2	86 + I/S	10 + K	_	_
2	2934,7	3t	<2	81	<5	_	<2
3	2981,5	5t	<2	71	<5	_	<2
4	2990,5	6t	<2	78	16	_	<2
5	2993,6	j1	<2	89	8	_	_
6	_	-	<0,2	91 + I/S	<5	<2	<2
7	3161,2	10	<2	87	7 + K	_	<2
8	3306,1	mc9	<2	61	5	34	_
9	_	-	<0,2	67	4	29	-
10	3372,5	j21	<2	68	9 + K	21	<2
11	-	-	<0,2	68	7 + K	25	-
12	3452,3	j28	<2	74	5 + K	21	-
13	-	-	<0,2	60	<5 + K	33	<2
14	3475,5	j32	<2	81	10 + K	7	<2
15	-	-	<0,2	77	6 + K	15	<2
16	3526,6	51/52	<2	41	5	54	-
17	-	-	<0,2	53	9	38	_
18	3563,3	55	<2	72	<5 + K	23	-
19	-	-	<0,2	68	<5 + K	27	-
20	3583,9	j40	<2	88	10 + K	2	-
21	-	-	<0,2	89	6	3	<2
22	3622,3	j43	<2	87	8	3	<2
23	-	-	<0,2	73	9	16	<2

Mineral composition of clay fractions separated from shales in the Narol PIG 2 borehole (weight %)

W części próbek badanej frakcji ilastej stwierdzono obecność minerałów mieszanopakietowych I/S, w których z kolei oszacowano zawartość illitu na ok. 90%. Tylko w kilku przypadkach udział illitu wynosi 85–80%. Zawartość minerałów mieszanopakietowych I/S jest znacznie większa we frakcji <0,2 µm niż we frakcji <2 µm. Wraz ze wzrostem udziału illitu w pakietach I/S zwiększa się w nich stopień uporządkowania od R0 do R3, co zarazem wskazuje na wzrost paleotemperatury. Skład analizowanych minerałów mieszanopakietowych I/S świadczy o wysokim stopniu illityzacji, co potwierdzają badania Kowalskiej (2012), która stwierdziła uporządkowanie typu R3 dla minerałów I/S w górnokambryjskich łupkach z otworu wiertniczego Narol PIG 2.

Analiza EDS kaolinitu wypełniającego mikrospękania oraz tworzącego cement w pyłowcach wykazała, że kaolinit w mikroszczelinach jest "czysty" i nie posiada domieszki żelaza, w przeciwieństwie do kaolinitu występującego w porach. Natomiast skład chemiczny (EDS) chlorytów tworzących peloidy, czy powstałych z przeobrażenia biotytu albo tworzących autogeniczne skupienia lub otoczki na pirycie, jest zbliżony i wskazuje na chloryt żelazisty.

W próbce iłowca pylastego (głęb. 3401,5 m, Narol PIG 2) w matriksie ilastym zaobserwowano (SEM) drobne ziarna anhydrytu o średnicy nieprzekraczającej 10 µm.

#### KWARC

Zbadano ilościowy udział kwarcu w skałach łupkowych oraz formy występowania kwarcu, a w szczególności obecność, oprócz ziaren detrytycznych, autogenicznego kwarcu. Na jego obecność może wskazywać widoczna w mikroskopie nieregularna forma, silnie scementowanych ziaren kwarcu w laminach i soczewkach pylastych. Więcej informacji dostarczają badania w katodoluminescencji (CL), a w szczególności w mikroskopie elektronowym (SEM-CL) dysponującym dużymi powiększeniami oraz z wykorzystaniem obrazów BSE i analiz spektralnych dających widma CL.



Fig. 3. A. Nieregularne kształty ziaren kwarcu z niewidoczną granicą pomiędzy detrytycznym a autogenicznym kwarcem. Narol PIG 2, glęb. 2981,5 m. SEM, obraz BSE. B. Obiekt z figury 3A w SEM-CL. Widoczne detrytyczne kształty ziaren z narostami regeneracyjnego cementu kwarcowego; a, b, c i d – miejsca, w których wykonano analizy spektralne CL (zob. fig. 4)

A. Quartz grains of angular outline with invisible border line between detrital and authigenic quartz. Narol PIG 2, depth 2981.5 m. SEM, BSE image. B. The same object as in Figure 3A – SEM-CL image. Detrital quartz grains with authigenic quartz overgrowths are visible; a, b, c and d – points of CL-spectral analysis (see Fig. 4)

Obraz SEM-CL ziarn kwarcu tylko częściowo pokrywa się z obrazem BSE (fig. 3A, B). Pokazuje on zarysy detrytycznych ziaren i regeneracyjnego kwarcu wokół nich, a także obecność nieregularnych "skupień" – agregatów kwarcowych (ziaren agregatowych?). Niewielkie różnice w odcieniu szarości na tych obrazach są dodatkowo trudne do uchwycenia ze względu na bardzo małe rozmiary ziaren oraz nieregularne (postrzępione) formy narastania kwarcu, które nie mają, tak jak w piaskowcach, automorficznych ścian. W celu precyzyjnego rozróżnienia kwarcu autogenicznego od detrytycznego wykonano widma spektralne CL.

Katodoluminescencja kwarcu charakteryzuje się obecnością w widmie CL kilku zasadniczych pasm emisyjnych: 380, 440–470, ~580 i ~650 nm, które wywołane są różnego rodzaju defektami wewnętrznymi sieci krystalicznej (Götze, 2000). Ziarna kwarcu pochodzenia detrytycznego wykazują różne barwy CL w odcieniach niebieskich, fioletowych, brązowych i tym samym na widmach CL posiadają różną intensywność wspomnianych pików. Kwarc autogeniczny, osadowego pochodzenia, wykazuje natomiast bardzo słabą brunatną luminescencję i charakteryzuje się pasmem emisyjnym ok. 620 nm (Götze, Zimmerle, 2000; Götze i in., 2001; Thyberg i in., 2010). Wykonano widma CL dla trzech próbek pochodzących z obu otworów Narol oraz z kambru górnego i tremadoku. Wszystkie widma wykonane dla obwódek regeneracyjnych, narostów oraz dla "ziaren agregatowych" posiadały szerokie pasmo emisyjne w zakresie czerwonych barw widma, w granicach 600–630 nm, najczęściej z wyraźnym pikiem 620 nm (fig. 4C, D). Nie posiadały natomiast pasma emisyjnego w niebieskim zakresie widma. Dowodzi to, że w obu przypadkach mamy do czynienie z kwarcem autogenicznym w łupkach.

Widma CL dla detrytycznych ziaren kwarcu (fig. 4A, B) mają bardzo wyraźne szerokie pasmo w niebieskim zakresie widma 380–460 nm, na które składają się typowe dla kwarcu piki: 390, 420 i 450 nm.

Obrazy SEM-CL (udokumentowane widmami CL) uwidaczniają jak znaczny udział w badanych łupkach ma kwarc autogeniczny.



Fig. 4. Widma CL kwarcu w pyłowcu ilastym. Narol PIG 2, głęb. 2981,5 m

A – widmo CL detrytycznego ziarna kwarcu o bardzo jasnej luminescencji; B – widmo CL detrytycznego ziarna kwarcu o słabej luminescencji; C – widmo CL regeneracyjnej obwódki kwarcowej na detrytycznym ziarnie; D – widmo CL agregatowego ziarna kwarcowego o jasnej luminescencji

CL spectra of quartz from clayey siltstone. Narol PIG 2, depth 2981.5 m

A - CL spectrum of detrital quartz showing very bright luminescence; B - CL spectrum of detrital quartz showing weak luminescence; C - CL spectrum of quartz overgrowth; D - CL spectrum of quartz aggregate showing bright luminescence

#### WĘGLANY

Węglany są jednym z trzech, obok minerałów ilastych i kwarcu, podstawowych składników skał łupkowych decydujących o ich właściwościach petrofizycznych. Istotne znaczenie ma także różna forma występowania węglanów.

W badanych łupkach najliczniej jest reprezentowany dolomit żelazisty/ ankeryt tworzący gniazda poikilitowego cementu, niewielkie skupienia i żyłki. Jego drobne wystąpienia identyfikowano w katodoluminescencji (brak świecenia), a skład chemiczny potwierdziły analizy EDS. W próbce pyłowca ilastego z głęb. 2978,3 m (tremadok, Narol PIG 2) w mikroskopie skaningowym są widoczne nieregularne kryształy Fe-dolomitu, których brzegi mają skład bardziej żelazisty – ankerytowy (tabl. II, fig. 4).

Kalcyt występuje częściej w łupkach tremadoku niż kambru górnego. Tworzy rozproszone drobne ziarna w ma-

sie ilastej, skupienia cementu w pyłowcach oraz żyłki biegnące prostopadle lub pod dużym kątem do warstwowania. Kalcyt niekiedy zastępuje skalenie. W próbce pyłowca z głębokości 3234,3 m (tremadok, Narol IG 1) w mikroskopie elektronowym na obrazie BS wyraźnie widać żyłkę kalcytową przecinającą starszy cement ankerytowy oraz drobne wrostki kalcytu w cemencie ankerytowym. Analiza EDS ankerytu wykazała, że jest silnie żelazisty i średnio zawiera ok. 13% wag. FeO. Żelazo jest obecne także w kalcycie, w ilości rzędu 1,2% wag., co sprawia, że ma on ciemnopomarańczowe barwy CL.

Syderoplezyt, obecny w opisywanych wcześniej peloidach syderytowo-chlorytowych (tabl. I, fig. 5, 6), stanowi magnezową odmianę syderytu i jak wykazała analiza EDS zawiera domieszkę manganu. W CL nie wykazuje świecenia.

#### MATERIA ORGANICZNA

Obecność materii organicznej w badanych łupkach manifestuje się już przy obserwacjach makroskopowych skał, poprzez ich ciemną, niekiedy czarną barwę (częściowo wywołaną też pigmentem pirytowym). Istotną cechą występowania organiki jest jej duża zmienność związana z laminacją w łupkach: obok siebie występują mikrolaminy bogate i pozbawione organiki. Pod mikroskopem polaryzacyjnym można zidentyfikować jedynie większe nagromadzenia materii organicznej, najczęściej w formie czarnych "nitek" ułożonych zgodnie z laminacją skały. W ciemnoszarym pyłowcu (głęb. 2990,5 m, tremadok, Narol PIG 2) są gęsto ułożone, cienkie czarne laminy bogate w substancję organiczną i pigment pirytowy. Przestrzenie międzyziarnowe tego pyłowca wypełnione są częściowo organiką (?bituminy). W mikroskopie elektronowym zbadano próbkę tremadockiego iłowca z głęb. 2926,2 m (Narol PIG 2), w którym stwierdzono drobne skupienia materii organicznej oraz uwęglone szczątki organiczne (fragmenty graptolitów).

Dojrzałość termiczna materii organicznej (tab. 3) wyrażona wskaźnikiem  $R_o$  jest podobna w obu profilach i waha się od 1,87 do 2,50% w Narolu IG 1 oraz od 1,73 do 2,50% w Narolu PIG 2 (Grotek, 2015). Również E. Swadowska uzyskała bardzo wysoką wartość  $R_o = 2,5\%$  dla próbki tremadockiego łupka ilastego (głęb. 2988,4 m) z otworu Narol PIG 2 (Archiwalne opracowanie ekspertyzowe, 1992).

### Tabela 3

# Wyniki mikroskopowych pomiarów dojrzałości termicznej ( $R_o$ ) materii organicznej

Results of microscopic measurements of vitrinite reflectance index  $(R_o)$ 

Odwiert	Głębokość [m]	Wiek	R <sub>o</sub> [%]	Zakres pomiarów	Liczba pomiarów
Narol PIG 2	2918,4	Ot	1,95	1,70–2,15	40
Narol PIG 2	2976,4	Ot	2,10	1,73–2,30	44
Narol PIG 2	2981,3	Ot	2,50	2,30–2,80	63
Narol PIG 2	3223,0	Cm3	1,73	1,60–2,10	38
Narol PIG 2	3390,0	Cm3	1,78	1,65–2,20	52
Narol PIG 2	3575,0	Cm3	2,36	1,98–2,90	46
Narol IG 1	3219,3	Ot	1,93	1,70–2,20	23
Narol IG 1	3232,0	Ot	1,87	1,72–2,15	64
Narol IG 1	3239,7	Ot	2,23	2,00–2,35	25
Narol IG 1	3269,1	?O	2,50	2,10-2,70	61
Narol IG 1	3275,0	Cm3	1,87	1,72–2,48	45
Narol IG 1	3299,0	Cm3	1,90	1,74–2,43	44
Narol IG 1	3344,0	Cm3	1,90	1,76–2,53	28

Szczegółowe badania pirolityczne materii organicznej (Karcz, 2015) miały na celu określenie jej pochodzenia, stopnia przeobrażeń diagenetycznych i potencjału badanych łupków jako skał macierzystych dla węglowodorów. Analiza pirolityczna wykazała, że zawartość TOC (*Total Organic Carbon*) w próbkach z otworu Narol IG 1 waha się od 0,17 do 3,45% wag., natomiast w próbkach z Narola PIG 2 zmienia się od 0,06 do 1,37% wag. W obu przypadkach wartości średnie TOC dla profili są małe (Narol IG 1 – 1,36% wag., Narol PIG 2 – 0,57% wag.) i w zestawieniu z niskimi wartościami podstawowych parametrów, takich jak potencjał węglowodorowy HI, wielkość S1 i S2 (zawartość węglowodo-

rów w skale uwolnionych w czasie pirolizy) oraz S3 (ilość CO<sub>2</sub> powstała z destrukcji materii organicznej w czasie analizy), tworzą niekorzystny obraz dla badanych łupków. Ponadto materia organiczna jest zdominowana przez kerogen typu III i IV wywodzący się pierwotnie z kerogenu typu I lub II. Należy stwierdzić, że analiza Rock-eval wykazała, że materia organiczna w łupkach kambru górnego i tremadoku z rejonu Narola jest pozbawiona cech macierzystości. Obecnie badane łupki znajdują się w strefie okna gazowego i prawdopodobnie zrealizowały w pełni swój pierwotny potencjał generacyjny (Karcz, 2015).

#### **PROCESY DIAGENETYCZNE**

Osady górnokambryjskie i tremadockie obecnie znajdują się na dużych głębokościach, a ich spąg sięga maksymalnie 3650,0 m. Oznacza to, że podlegać musiały intensywnym procesom diagenetycznym. Zdaniem Katsube i Williamsona (1994) na głęb. 2,5–3,2 km (CDB – *critical depth of burial*) następuje przejście od strefy, w której dominującą rolę w redukcji porowatości odgrywa kompakcja mechaniczna, do strefy gdzie rolę tę przejmują procesy diagenetyczne.

Proces diagenezy rozpoczyna się bezpośrednio po depozycji osadu na dnie zbiornika sedymentacyjnego. Na wczesnym etapie przemian zachodziło tworzenie się otoczek ilastych i fosforanowych na ziarnach detrytycznych. Wraz z postępującym procesem utleniania materii organicznej, prowadzącym do powstawania CO<sub>2</sub>, obniża się pH, co powoduje rozpuszczanie węglanu wapnia i wytrącanie krzemionki. Następnie rozpoczyna się diageneza krzemionki polegająca na przejściu amorficznego opalu (opal-A) w krystobalit i trydymit (opal CT), a na końcu w α-kwarc w temperaturze ok. 50°C. Przeobrażeniu opalu-A w opal-CT towarzyszy uwolnienie związanej wody, co wpływa na podniesienie się ciśnienia porowego i często prowadzi do powstania nadciśnienia (ang. overpressure) (Day-Stirrat i in., 2010). W wyniku redukcji siarczanów wykrystalizował piryt. Również na wczesnym etapie diagenezy rozpoczynało się oddziaływanie kompakcji mechanicznej. Materiał w osadzie ulegał reorientacji, był coraz ściślej upakowany, a plastyczne składniki skały ulegały deformacji, co widać na przykładzie blaszek łyszczyków. Ciśnienie nadkładu powodowało reorientację i równoległe ułożenie minerałów ilastych, szczególnie w partiach pozbawionych pyłu kwarcowego (Curtis i in., 1980). Reorientacja jest nie tylko procesem mechanicznym, ale po części chemicznym, gdyż neomorficzny wzrost minerałów odbywa się prostopadle do działającego ciśnienia nadkładu (Aplin i in., 2006, Day-Stirrat i in., 2008). Potwierdza to, wyrażony wcześniej przez Charpentiera i in. (2003) poglad, że struktura (fabric) skały ilastej powstaje głównie w wyniku diagenezy mineralnej (mineral diagenesis), a nie diagenezy mechanicznej.

Wraz z pogrzebaniem osadu i wzrostem temperatury do ok. 70°C zamierają procesy biologiczne, natomiast zostaje

zainicjowany proces illityzacji smektytu (Środoń, 1996). Zdaniem niektórych badaczy transformacja ta rozpoczyna się już w temperaturze ok. 50°C (Day-Stirrat i in., 2010), a nawet może zachodzić w temperaturze ok. 35°C, przy założeniu długiego czasu geologicznego jej trwania (Kirsimäe i in., 1999). Illityzacja polega na rozpuszczaniu i rekrystalizacji, co wiąże się z jednoczesnym uwalnianiem krzemionki i jej ponowną krystalizacją w otaczających kompleksach skalnych oraz z powstawaniem drobnych ilości chlorytu żelazowego. Oprócz jonów Si, w procesie illityzacji smektytu, są uwalniane Mg i Fe, które stanowią budulec do tworzenia się Fe-dolomitu i ankerytu.

Środoń i in. (2009) przeprowadzili próbę określenia wieku K-Ar procesu illityzacji smektytu w bentonitach w basenie bałtyckim i na tarczy bałtyckiej. Polska część skłonu kratonu wschodnioeuropejskiego leży w południowej strefie wyznaczonej przez autorów, w której illityzacja rozpoczęła się 360–382 mln lat temu, a zakończyła 294–367 mln lat temu. Jest to okres dewońsko-karbońskiego głębokiego pogrzebania utworów dolnopaleozoicznych.

Obecność znacznej ilości autogenicznego kwarcu w badanych łupkach potwierdziły obserwacje w CL. Można przyjąć, że uwalniana w procesie illityzacji krzemionka nie była eksportowana poza formację łupkową. Analogiczne interpretacje zawiera praca Thyberga i in. (2010) w odniesieniu do cementacji kwarcowej w kredowych skałach mułowcowych z rejonu Morza Północnego.

Na dalszym etapie diagenezy krzemionki dostarczał również proces rozpuszczania pod wpływem ciśnienia i temperatury (kompakcja chemiczna), zachodzący na styku ziaren kwarcu w soczewkach i laminach pylastych oraz w trakcie tworzenia się szwów stylolitowych. Źródłem niewielkiej ilości SiO<sub>2</sub> było zastępowanie skaleni przez węglany oraz tworzenie się kaolinitu kosztem skaleni (van de Kamp, 2008).

Stopniowe pogrążanie osadów powodowało wzrost temperatury i przejście do procesów charakterystycznych dla głębokiej diagenezy. Bardzo istotne jest określenie wartości maksymalnej paleotemperatury w jakiej zachodziła diageneza. Przeprowadzone badania dostarczyły kilku przesłanek do oszacowania jej wielkości. Wykonana analiza dojrzałości termicznej materii organicznej, która jest prostą, a zarazem najbardziej precyzyjną z metod, wykazała, że średnie wartości refleksyjności materii organicznej dla badanych osadów kambr górny/ tremadok w otworach Narol IG 1 i Narol PIG 2 wynoszą odpowiednio 2,0 i 2,2%. Są to dość wysokie wartości, które odpowiadają znacznym maksymalnym paleotemperaturom, rzędu 150°C.

Przeprowadzona analiza pirolityczna materii organicznej w badanych łupkach ilastych wykazała, że obecnie znajdują się one w oknie gazowym, co odpowiada paleotemperaturom rzędu 120–150°C.

Wykonane badania frakcji ilastej, a w szczególności określenie zawartości illitu w pakietach I/S i wysoki stopień uporządkowania struktury, określony przez Kowalską (2012) na R3, wskazują także na wysokie wartości maksymalnej paleotemperatury i potwierdzają wskazaną wcześniej wartość ok. 150°C. Należy rozpatrzeć w tym kontekście uzyskane wartości wskaźnika krystaliczności illitu Kublera (KI), średnio rzędu 0,92 (Narol IG 1) i 0,85  $\Delta^{\circ}2\theta$  (Narol PIG 2). Niestety parametr ten nie jest czułym wskaźnikiem paleotemperatury, jedynie określa jej zakres. Ogólnie można stwierdzić, że w przypadku badanych skał zdecydowanie wskazuje na maksymalne paleotemperatury wyraźnie powyżej 100°C.

Potwierdzeniem poprawności, dyskutowanych wartości maksymalnych paleotemperatur, są wyniki badań dojrzałości termicznej skał ordowiku w profilach Narol IG 1 i Narol PIG 2 na podstawie barw konodontów (Nehring-Lefeld i in., 1997). Wartość CAI określono na równą 3, co przekłada się na paleotemperatury rzędu 110–140°C. Autorzy przypuszczają, że pierwotnie osady ordowiku były pogrzebane na większą głębokość niż obecnie, czego nie potwierdziły ostatnie badania Dyrki (2015).

Efekty sylifikacji najlepiej są widoczne w piaskowcach i pyłowcach, w formie grubych regeneracyjnych obwódek kwarcowych, a także w postaci licznych żył i mikrożyłek kwarcowych oraz kwarcowo-weglanowych. Najlepiej rozwinięte obwódki regeneracyjne powstały na dużych psamitowych ziarnach kwarcu. W CL są widoczne płaszczyzny wzrostu automorficznych ścian kwarcowych (I etap sylifikacji) oraz późniejszy cement kwarcowy wypełniający pozostałe wolne przestrzenie międzyziarnowe (II etap sylifikacji). W profilu Narol PIG 2, w kambrze górnym, występują strefy niezwykle gęsto spękane, tworzące sieć równoległych mikrospękań, zabliźnionych diagenetycznym kwarcem. Niekiedy w żyłkach występuje także kaolinit. W iłowcach natomiast diagenetyczna krzemionka ma formę narostów na detrytycznych ziarnach kwarcu oraz nieregularnych skupień "agregatowych ziren" tkwiących w masie ilastej.

W wyniku cementacji diagenetycznej powstały skupienia i żyły węglanowe głównie Fe-dolomitowe/ ankerytowe, w mniejszym stopniu kalcytowe (tabl. II, fig. 5, 6). Analiza zdjęć katodoluminescencyjnych oraz z mikroskopu elektronowego (BSE) wskazuje, że kalcyt jest fazą późniejszą od Fe-dolomitu/ ankerytu. W próbce z głęb. 3234,3 m (Narol IG 1) żyła kalcytowa wyraźnie przecina skupienie ankerytu, a w próbce z głęb. 2993,6 m (Narol PIG 2) w CL są widoczne drobne wtrącenia kalcytu w dwóch żyłkach ankerytowych i pomiędzy nimi, natomiast brak ich w pozostałej części skały.

Katsube i Williamson (1994) zwracają uwagę na wyjątkową rolę cementacji dolomitowej (szczególnie gdy nie towarzyszy jej znacząca ilość kaolinitu) w zamykaniu nano--porów w łupkach. Podobny, lecz znacznie słabszy, wpływ ma diagenetyczny kalcyt i syderyt.

Najbardziej istotnymi procesami diagenetycznymi w badanych skałach były sylifikacja i karbonatyzacja, natomiast mniej powszechne to kaolinityzacja i fosfatyzacja. Krystalizowały też nowe fazy takie jak: piryt, sfaleryt (tabl. III, fig. 1), baryt, anhydryt, anataz i chloryty tworząc oddzielne gniazdowe skupienia, wypełniając szczeliny skalne lub w postaci pojedynczych ziaren.

Oprócz dominującego procesu cementacji obserwuje się także efekty rozpuszczania, zastępowania i przeobrażania niektórych składników skał. Skalenie uległy rozpuszczaniu i zastępowaniu przez węglany, część łyszczyków została schlorytyzowana, szczątki organiczne w większości uległy fosfatyzacji. W CL obserwuje się narosty autogenicznego fosforanu na detrytycznych ziarnach apatytu, odróżniających się barwą CL (tabl. I, fig. 2).

Opisane przemiany diagenetyczne skał w rejonie Narola są analogiczne jak w wielu profilach kambryjskich w polskiej części brzeżnej strefy kratonu wschodnioeuropejskiego (Sikorska, 1998).

Przeprowadzone przez Dyrkę (2015) modelowanie warunków pogrzebania osadów w profilu Narol IG 1 pokazuje, że badane utwory ulegając inwersji tektonicznej nie znalazły się na powierzchni, a jedynie na głębokości ok. 1400 m (fig. 2). Zatem nie były poddane procesom telodiagenezy.

Omawiając przemiany diagenetyczne jakim podlegały badane skały należy dodać wpływ procesów tektonicznych. Obserwowane różnej grubości spękania są wypełnione węglanami lub kwarcem, rzadko kaolinitem. Pod mikroskopem w skałach łupkowych są widoczne cienkie otwarte spękania wypełnione w szlifie niebiesko zabarwioną żywicą (tabl. III, fig. 2). Badania w katodoluminescencji pokazały obecność w górnokambryjskich piaskowcach i pyłowcach (Narol PIG 2) strefy silnie spękanej (tabl. III, fig. 3, 4). Na obrazach CL ujawnia się niezwykle gęsta sieć równoległych mikrospękań, zabliźnionych diagenetycznym kwarcem. Te mikrospękania przecinają ziarna w jednym kierunku, a wypełniający je kwarc diagenetyczny powoduje zwiększenie ich rozmiaru w innym kierunku – prostopadle do powstałych mikrożyłek.

# POROWATOŚĆ

W badanych profilach dominują skały typu łupków ilastych i mułowcowych, silnie zdiagenezowane, a więc utwory o bardzo małej porowatości. Jednak i grubiej ziarniste skały – piaskowce wykazują minimalną porowatość, która pod mikroskopem polaryzacyjnym jest niewidoczna. Obserwacje w mikroskopie elektronowym ujawniają obecność porów w piaskowcach mimo silnej cementacji kwarcowej. Obwódki regeneracyjne nie zawsze szczelnie zamykają wolne przestrzenie międzyziarnowe. Są to zwykle izolowane pory, które nie łączą się wzajemnie i nie sprzyjają tworzeniu się przepuszczalności w tych skałach.

Inny rodzaj porowatości obserwuje się w skałach mułowcowych/ iłowcowych, w których główną masę stanowią minerały ilaste. W skaningowym mikroskopie elektronowym są widoczne charakterystyczne mikropory kanałowe (ang. microchannel *sensu* Slatt i in., 2011), równoległe do ułożenia blaszek illitowych i łyszczykowych (tabl. II, fig. 2, 3). Ich długość dochodzi do kilkudziesięciu µm. Badania eksperymentalne jakie przeprowadzili O'Brien i in. (1996) wskazują, że te wydłużone mikrokanały mogły stanowić drogi wczesnej migracji molekuł węglowodorowych. Dodatkowo wpływają one na właściwości geomechaniczne skały i związaną z tym reakcją na naprężenie.

W wolnych przestrzeniach porowych krystalizuje często piryt w postaci pojedynczych automorficznych kryształów lub kulistych form framboidalnych, wewnątrz których są widoczne mikropory. Użycie bardzo dużych powiększeń mikroskopowych pozwoliło na zarejestrowanie nanoporowatości (pory <0,75  $\mu$ m) we framboidach pirytowych w łupkach formacji Barnett (Loucks i in., 2009).

Oprócz względnie dużych mikroporów kanałowych są obecne liczne nieregularne mikropory, pomiędzy blaszkami ilastymi, o średnicy pojedynczych mikronów.

Obserwuje się też mikropory w cementach węglanowych (tabl. II, fig. 4), rzadziej kwarcowych, których rozmiary są

rzędu 1–3 μm. W skupieniach materii organicznej (tabl. III, fig. 5, 6) zarejestrowano pory o średnicy <1 μm. Niewidoczne w SEM nanopory w materii organicznej mogą stanowić nawet 50% całkowitej porowatości (Arthur, Cole, 2014). Mają one zdolność sorbowania i zatrzymywania wolnego gazu powstającego w procesie termicznego dojrzewania materii organicznej. Zdaniem Loucks'a i Reed'a (2014) większy wpływ na przepuszczalność i możliwość uwolnienia gazu, mają pory w materii organicznej pochodzącej z migracji niż materii będącej pierwotnym (synsedymentacyjnym) składnikiem łupków.

Eksperymentalne badania Dewhursta i Aplina (1998) wykazały jak istotny wpływ na zachowanie porowatości, wraz z postępującą kompakcją mechaniczną, ma udział frakcji pylastej w łupkach. Próbki bogate w minerały ilaste miały wyższą porowatość przy danym ciśnieniu niż próbki bogate w pył. Charakteryzowały się także większą podatnością na ściskanie oraz znacznie mniejszą przepuszczalnością.

Na wielkość porowatości i przepuszczalności skał dodatkowy wpływ ma obecność, wspomnianych wcześniej, otwartych mikrospękań. W płytkach cienkich widać system spękań równoległych do laminacji i drugi, mniej lub bardziej, prostopadły do niej, które miejscami przecinają się wzajemnie (tabl. III, fig. 2).

Przepuszczalność w łupkach jest wyjątkowo zmienna i to niezależnie od porowatości. Według Yanga i Aplina (2010), przy danej porowatości, zmiany w składzie mineralnym łupków (zawartość frakcji ilastej) mogą powodować zmianę ich przepuszczalności sięgającą 2–5 rzędów wielkości.

Z badań porozymetrycznych wynika, że porowatość całkowita w badanych łupkach waha się od 0,5 do 5,7%, a średnie wartości wynoszą 1,64% dla Narola IG 1 i 1,90% dla Narola PIG 2. Przepuszczalność zmierzona tylko w pojedynczych próbkach rdzenia, wynosi poniżej 0,4 mD.

# ŁUPKI JAKO POTENCJALNE ŹRÓDŁO WĘGLOWODORÓW – PODSUMOWANIE

Rejon Narola znajduje się na mapie skonstruowanej na potrzeby PSG przez Dyrkę, zamieszczonej w pracy Kiersnowskiego (2013), przedstawiającej obszary potencjalnie zawierające niekonwencjonalne złoża węglowodorów, jako rejon "o wstępnie udokumentowanym potencjale występowania gazu łupkowego w dolnym paleozoiku". Prezentowane w niniejszym opracowaniu wyniki badań pozwalają uszczegółowić dane petrologiczne i na ich podstawie bliżej scharakteryzować potencjał badanych skał jako nośnika węglowodorów.

Dyrka (2015) przeprowadził analizę tempa depozycji oraz modelowanie historii termicznej i warunków pogrzebania osadów dla całego profilu otworu wiertniczego Narol IG 1. Z badań tych wynika, że utwory kambru górnego po górną część jury górnej znajdują się w obrębie okna gazowego. Zdaniem autora generowanie gazu z tych skał rozpoczęło się prawdopodobnie z początkiem paleogenu.

Aby dany kompleks skał łupkowych stanowił przedmiot szczegółowych badań petrologicznych powinien spełniać podstawowe kryteria dotyczące warunków zalegania oraz miąższości. Powinny to być połogo leżące warstwy na głębokości rzędu 1000 do 4500 m, a miąższość poszczególnych kompleksów łupkowych powinna wynosić minimum 30–60 m zależnie od wartości parametru TOC. Badane kompleksy w rejonie Narola spełniają wymienione wyżej kryteria: osady leżą płasko, obecnie znajdują się na głębokości od ok. 2900 do 3650 m, a miąższość kompleksów łupkowych, z zawartością TOC w zakresie 1–2 % wag., wynosi 50 (Narol IG 1) i 70 m (Narol PIG 2).

Punktem odniesienia dla badanych łupków może być najbardziej znana w świecie formacja, w której odkryto gaz łupkowy i wydobywa się go na dużą skalę, a mianowicie formacja Barnett w Teksasie (USA). Jest to kompleks łupków dolnokarbońskich zalegających na głębokości rzędu 2000–2600 m. W jego obrębie wyróżniono dziewięć litofacji (typów skał): mułowce silikoklastyczne, mułowce, mułowce silikoklastyczne wapniste, mułowce dolomityczne, mułowce mikrytowe/ wapniste, konkrecje, osad wapienny laminowany, pylasto-łupkowy osad denny, osad fosforytowy i osad organodetrytyczny (Slatt i in., 2011). W praktyce geolodzy naftowi wydzielają tylko pięć litofacji: czarne łupki, greinstony wapienne, wapniste czarne łupki, dolomityczne czarne łupki i fosforytowe czarne łupki (Jarvie i in., 2007; Breyer i in., 2012).

Kompleks łupkowy z rejonu Narola jest wykształcony w postaci analogicznych litofacji ilastych. Nie stwierdzono natomiast występowania w nich skał w formie konkrecji i typowych greinstonów. Osady organodetrytyczne mają niewielki udział i przyjmują formę cienkich lamin, z dużą ilością szczątków organicznych.

W zakresie cech petrologicznych łupków bardzo ważnym parametrem jest skład mineralny, a w szczególności wzajemny stosunek ilościowy zawartości minerałów ilastych - kwarcu - węglanów. Ilościowy udział kwarcu w skałach łupkowych jest jednym z kluczowych parametrów wpływajacych na właściwości technologiczne tych skał (Day-Stirrat i in., 2010; Thyberg i in., 2010). Na trójkącie o narożach: minerały ilaste - kwarc - weglany, prezentującym łupki z formacji Barnett (Passey i in., 2010), umieszczono odpowiednie dane otrzymane dla łupków z rejonu Narola (fig. 5). Średnia zawartość tych trzech składników w zbadanych łupkach wynosi: minerały ilaste -60%, kwarc - 39%, węglany - 1%. Podstawowym parametrem do określenia kruchości łupków jest udział kwarcu, który w badanych skałach w dużej mierze stanowi kwarc autogeniczny. Obecność kwarcu ma kluczowe znaczenie do oceny podatności skał łupkowych na hydrauliczne rozkruszanie.

W mniejszym stopniu wpływa na nie udział skaleni i węglanów. W przypadku badanych łupków z rejonu Narola niska zawartość tych dwu składników (odpowiednio: średnio 1% i <2% w próbkach) pozwala pominąć ich rolę w kształtowaniu podatności tych skał na kruszenie.

Większość punktów projekcyjnych, reprezentujących łupki z rejonu Narola, mieści się w polu odpowiadającym formacji Barnett, jakkolwiek skupiają się wzdłuż boku trójkąta: kwarc – minerały ilaste. Odpowiednie proporcje składników mineralnych gwarantują podatność skały na kruszenie: sprzyja większa ilość kwarcu (>30%), a negatywnie oddziaływuje zbyt duży udział minerałów ilastych. W obecnie eksploatowanych amerykańskich złożach gazu łupkowego skały zawierają do 50% tych minerałów (Passey i in., 2010). Najefektywniejsze otwory eksploatacyjne dostarczające gaz łupkowy z kompleksu Barnett Shale, czerpią go ze skał mających 45% kwarcu, 28% węglanów i tylko 27% minerałów ilastych (Bowker, 2003). W składzie mineralnym istotnym elementem jest udział minerałów pęczniejących we frakcji ilastej. W badanych łupkach występują one w śladowych ilościach, co stanowi pozytywną ich cechę. Zbyt duża zawartość minerałów pęczniejących stwarza technologiczne problemy w trakcie procesu hydraulicznego szczelinowania skał.

W łupkach z formacji Barnett wyróżniono litofację fosforytową bogatą w peloidy fosforanowe i fosforanowo-kalcytowe. Obserwacje pod mikroskopem FE-SEM (Slatt i in., 2011) ujawniły obecność licznych mikro- i nanoporów wewnątrz peloidów. Szczegółowe badania porowatości pozwoliły przypuszczać, że pierwotnie w tych porach był generowany gaz w procesie dojrzewania materii organicznej, a następnie przedostawał się do sieci porów na zewnątrz (Slatt i in., 2011). W ten sposób litofacje bogate w peloidy mogły być uprzywilejowanymi strefami generowania gazu. W badanym kompleksie łupkowym, w otworze wiertniczym Narol IG 1, napotkano podobną skałę fosforytową (głęb. 3234,3 m), z pewną ilością peloidów fosforanowych. W płytce cienkiej stanowi ona jedynie mikrolaminy w skale pyłowcowej z bogatym cementem ankerytowym.

Tylko część spękań w badanych łupkach ma charakter otwarty (tabl. III, fig. 2) i stanowi potencjalne drogi do migracji węglowodorów. Większość jest wypełniona węglanami lub kwarcem. Strefy z takimi spękaniami będą natomiast bardziej podatne na technologiczny proces rozkruszania skał.



Fig. 5. Skład mineralny badanych łupków przedstawiony na trójkącie o narożach: I – mineraly ilaste, Q – kwarc, W – węglany

Trójkąty – łupki kambru górnego; czerwone kółka – łupki tremadoku; niebieskie kółko – skład mineralny łupków z najbardziej produktywnej strefy w złożu Barnett Shale

Mineral composition of the analysed shales plotted on a triangular diagram: I – clay minerals, Q – quartz, W – carbonates

Triangles – Upper Cambrian shales; red rings – Tremadocian shales, blue ring – mineral composition of the most productive zone in the Barnett Shale deposit

Pory obserwowano w masie ilastej (tabl. II, fig. 2, 3), węglanach (tabl. II, fig. 4) oraz w materii organicznej (tabl. III, fig. 6), która jest uznawana za główny nośnik gazu ziemnego w złożach niekonwencjonalnych. Wielkość tych porów jest rzędu jednego mikrometra. Jednak zasadnicze znaczenie ma tu nanoporowatość, która nie ujawnia się w standardowych obserwacjach w mikroskopie skaningowym.

Szczegółowe badania materii organicznej, a przede wszystkim analiza pirolityczna, stanowią kluczowy element w określaniu potencjalnej obecności węglowodorów w danym kompleksie łupkowym. Podstawową informacją jest średnia wartość TOC, która nie powinna być mniejsza niż 1–2% wag. W badanych skałach właśnie takie minimalne wielkości uzyskano dla dwóch interwałów o miąższości 50 i 70 m.

Dojrzałość termiczna materii organicznej ( $R_o$ ) w badanych łupkach wynosząca średnio 2,0% mieści się w przyjętych kryteriach, wynoszących 1,1–3,5%, dla potencjalnych gazonośnych kompleksów łupkowych.

Analiza pirolityczna łupków z rejonu Narola wykazała, że w skład materii organicznej wchodzi głównie węgiel rezydualny (nieproduktywny). Niestety specjalistyczne parametry otrzymane w analizie substancji organicznej (w szczególności wartości S1, S2 i S3) są tak niskie, że nie pozwalają na wiarogodne obliczenia poszczególnych wskaźników. Należy przyjąć, że skały te nie mają cech macierzystości. Otrzymane wyniki wpisują się w szersze badania Karcza (2015). Przeprowadził on szczegółowe analizy pirolityczne łupków górnokambryjskich, ordowickich i sylurskich w otworach Narol IG 1 i Narol PIG 2. Wynika z nich, że materia organiczna występująca w tej grupie próbek jest mieszaniną zdegradowanego kerogenu typu III i IV wywodzących się pierwotnie z kerogenu typu I lub II.

Stopień przeobrażeń termicznych materii organicznej wskazuje, że znajdują się one w fazie generowania węglowodorów gazowych i prawdopodobnie zrealizowały w pełni swój pierwotny potencjał generacyjny.

Ostateczna ocena jest zatem negatywna: badana formacja łupków górnokambryjsko-tremadockich z rejonu Narola obecnie nie posiada charakteru skał macierzystych. W skałach tych nie należy spodziewać się niekonwencjonalnych złóż węglowodorów.

**Podziękowania.** Autorka składa podziękowania recenzentkom Paniom dr hab. inż. Irenie Matyasik prof. nadzw. INiG-PIB oraz dr hab. Annie Świerczewskiej prof. nadzw. AGH za wnikliwe i konstruktywne uwagi dotyczące manuskryptu. Panu Tadeuszowi Grudniowi dziękuję za wykonane prace graficzne.

# LITERATURA

- APLIN A.C., MATENAAR I.F., McCARTY D.K., VAN DER PLUIJM B.A., 2006 — Influence of mechanical compaction and clay mineral diagenesis on the microfabric and pore-scale properties of deep-water Gulf of Mexico mudstones. *Clays* and Clay Minerals, 54, 4: 500–514.
- ARTHUR M. A., COLE D. R., 2014 Unconventional hydrocarbon resources: prospects and problems. *Elements*, 10, 4: 257–264.
- BOWKER K.A., 2003 Recent development of the Barnett Shale play, Fort Worth Basin: West Texas Geological Society Bull., 42, 6: 1–11.
- BREYER J.A., BUNTING P.J., MONROE R.M., STEED M.B., 2012 — Lithologic and stratigraphic variation in a continuous shale gas reservoir: The Barnett Shale (Mississippian), Fort Worth Basin, Texas. Book of Abstracts, GeoShale. Recent Advances in Geology of Fine-Grained Sediments. PIG-PIB, Warsaw.
- CHARPENTIER D., WORDEN R.H., DILLON C.G., AP-LIN A.C., 2003 — Fabric development and the smectite to illite transition in Gulf of Mexico mudstones: an image analysis approach. *Journ. Geochemical Exploration*, 78/79: 459–463.
- CURTIS C.D., LIPSHIE S.R., OERTEL G., PEARSON M.J., 1980 — Clay orientation in some Upper Carboniferous mudrocks, its relationship to quartz content and some inferences about fissility, porosity and compactional history. *Sedimentology*, 27, 3: 333–339.
- DAY-STIRRAT R.J., APLIN A.C., ŚRODOŃ J., Van der PLUIJM B.A., 2008 — Diagenetic reorientation of phyllosilicate minerals in Paleogene mudstones of the Podhale Basin, Southern Poland. *Clays and Clay Minerals*, 56, 1: 100–111.

- DAY-STIRRAT R.J., McDONNELL A., WOOD L.J., 2010 Diagenetic and seismic Concerns Associated with Interpretation of Deeply Buried "Mobile Shales". *AAPG*, **93**: 5–27.
- DEWHURST D.N., APLIN A.C., 1998 Compaction-driven evolution of porosity and permeability in natural mudstones: An experimental study. *Journ. Geophysical Research*, **103** (B1): 651–661.
- DYRKA I., 2015 Analiza tempa depozycji oraz modelowanie historii termicznej i warunków pogrzebania. W: Narol IG 1, Narol PIG 2 (red. J. Pacześna, K. Sobień). Profile Głęb. Otw. Wiertn. Państ. Inst. Geol., 136: 201–204.
- FOLK R.L., 1968 Petrology of sedimentary rocks. The University of Texas. Austin.
- GAFT M., REISFELD R., PANCZER G., 2005 Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials. Springer.
- GOROBETS B.S., ROGOJINE A.A., 2002 Luminescent spectra of minerals.(Reference-book). RPC VIMS, Moscow.
- GOTZE J., 2000 Cathodoluminescence microscopy and spectroscopy in applied mineralogy. C 485, Geowissenschaften, Freiberg.
- GOTZE J., ZIMMERLE W., 2000 Quartz and silica as guide to provenance in sediments and sedimentary rocks. Contrib. to Sedimentary Geol., 21. Stuttgart.
- GOTZE J., PLOTZE M., HABERMANN D., 2001 Origin, spectral characteristics and practical applications of the cathodoluminescence (CL) of quartz – a review. *Mineral. Petrol.*, 71: 225–250.
- GRATHOFF G.H., MOORE D.M., 2002 Characterization of the Waukesha Illite: A mixed-polytype illite in the Clay Mineral Society repository. *Amer. Mineral.*, 87, 11/12: 1557–1563.

- GROTEK I., 2015 Charakterystyka petrograficzna oraz dojrzałość termiczna materii organicznej rozproszonej w utworach kambru–syluru. W: Narol IG 1, Narol PIG 2 (red. J. Pacześna, K. Sobień). Profile Glęb. Otw. Wiertn. Państ. Inst. Geol., 136: 160–167.
- GUTERCH A., LEWANDOWSKI M., DADLEZ R., POKOR-SKI J., WYBRANIEC S., ŻYTKO K., GRAD M., KUTEK J., SZULCZEWSKI M., ŻELAŹNIEWICZ A., 1996 — Podstawowe problemy głębokich badań geofizycznych i geologicznych obszaru Polski. Publ. Inst. Geophys. Pol. Acad. Sc., M-20 (294).
- JARVIE D.M., HILL R.J., RUBLE T.E., POLLASTRO R.M., 2007 — Unconventional shale-gas systems: The Mississippian Barnett Shale of north-central Texas as one model for thermogenic shale-gas assessment. AAPG Bull. 91, 4: 475–499.
- JAWOROWSKI K., 2015 Charakterystyka sedymentologiczna osadów kambru górnego i tremadoku w rejonie Narola. W: Łupki kambru górnego i tremadoku w rejonie Narola (S Lubelszczyzna) – potencjalne źródło i nośnik węglowodorów (red. M. Sikorska). Narod. Arch. Geol. PIG--PIB, Warszawa.
- JAWOROWSKI K., SIKORSKA M., 2006 Łysogóry Unit (Central Poland) versus East European Craton – application of sedimentological data from Cambrian siliciclastic association. *Geol. Quart.*, **50**: 77–88.
- KARCZ P., 2015 Charakterystyka pirolityczna badanych utworów. W: Narol IG 1, Narol PIG 2 (red. J. Pacześna, K. Sobień). Profile Glęb. Otw. Wiertn. Państ. Inst. Geol., 136: 185–192
- KATSUBE T.J., WILLIAMSON M.A., 1994 Effects of diagenesis on shale nano-pore structure and implications for sealing capacity. *Clay Minerals*, 29: 451–461.
- KIERSNOWSKI H., 2013 Łupki gazonośne w Polsce. W: Państwowa Służba Geologiczna o gazie w łupkach. PIG-PIB, Warszawa.
- KIRSIMÄE K., JØRGENSEN P., KALM V., 1999 Low-temperature diagenetic illite-smectite in Lower Cambrian clays in North Estonia. *Clay Minerals*, 34: 151–163.
- KOWALSKA S., 2012 Granica diageneza/ anchimetamorfizm w skałach najwyższego proterozoiku i kambru ze wschodniej części bloku małopolskiego wyznaczona na podstawie badań minerałów ilastych. Pr. Nauk. INiG, 187.
- LOUCKS R.G., REED R.M., RUPPEL S.C., JARVIE D.M., 2009 — Morphology, genesis, and distribution of nanometer-scale pores in siliceous mudstones of the Mississippian Barnett Shale. *Jour. Sedim. Research*, **79**: 848–861.
- LOUCKS R.G., REED R. M., 2014 Scanning-Electron-Microscope petrographic evidence for distinguishing organic-matter pores associated with depositional organic matter versus migrated organic matter in mudrocks. *GCAGS Journ.*, 3: 51–60.
- MATYASIK I., SŁOCZYŃSKI T., 2010 Niekonwencjonalne złoża gazu – shale gas. *Nafta-Gaz*, **66**: 167–177.
- MODLIŃSKI Z., SZYMAŃSKI B., 2005 Litostratygrafia ordowiku strefy Biłgoraj-Narol (SE Polska). *Biul. Państw. Inst. Geol.*, **416**: 45–79.
- MOORE D.M., REYNOLDS R.C.Jr., 1989 X-Ray diffraction and identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press, Oxford.
- NARKIEWICZ M., MAKSYM A., MALINOWSKI M., GRAD M., GUTERCH A., PETECKI Z., PROBULSKI J., JANIK T., MAJDAŃSKI M., ŚRODA P., CZUBA W., GACZYŃSKI E., JANKOWSKI L., 2014 — Transcurrent nature of the Teisseyre-Tornquist Zone in Central Europe: results of the POLCRUST-01 deep reflection seismic profile. *Int. J. Earth Sci.* (Geol. Rundsch.), **104**: 775–796.

- NEHRING-LEFELD M., MODLIŃSKI Z., SWADOWSKA E., 1997 — Thermal evolution of the Ordovician in the western margin of the East-European Platform: CAI and R<sub>o</sub> data. Geol. Quart., 41, 2: 129–137.
- O'BRIEN N. R., THYNE G., SLATT R.M., 1996 Morphology of hydrocarbon droplets during migration: Visual example from the Monterey (Miocene), California. AAPG Bull., 80: 1710–1718.
- PASSEY Q.R., BOHACS K.M., ESCH W.L., KLIMENTIDIS E.R., SINHA S., 2010 — From Oil-Prone Source Rock to Gas-Producing Shale Reservoir – Geologic and Petrophysical Characterization of Unconventional Shale-Gas Reservoirs. *Society of Petroleum Engineers*, SPE 131350: 1–29.
- SIKORSKA M., 1998 Rola diagenezy w kształtowaniu przestrzeni porowej piaskowców kambru z polskiej części platformy wschodnioeuropejskiej. *Prace Państw. Inst. Geol.*, 164: 1–66.
- SIKORSKA M., 1989 Petrografia kambru górnego z otworu wiertniczego Narol IG 1 (oprac. ekspertyzowe nr 13.01.05.02). Arch. Petrobałtyk.
- SIKORSKA M., 1992 Petrografia kambru z otworu wiertniczego Narol PIG 2 (oprac. ekspertyzowe nr 1.13.0105.03.0). Arch. Petrobałtyk.
- SIKORSKA M., 2005 Badania katodoluminescencyjne minerałów. Instrukcje i Metody Badań Geologicznych, z. 59. PIG Warszawa.
- SIKORSKA M., 2015 Petrologia utworów furongu. W: Narol IG 1, Narol PIG 2 (red. J. Pacześna, K. Sobień). Profile Glęb. Otw. Wiertn. Państ. Inst. Geol., 136: 105–109.
- SLATT R.M., PHILP P.R., ABOUSLEIMAN Y., SINGH P., PER-EZ R., PORTAS R., MARFURT K.J., MADRID-ARROYO S., O'BRIEN N., ESLINGER E.V., BARUCH E.T., 2011 — Poreto-regional-scale Integrated Characterization Workflow for Unconventional Gas Shales. AAPG Memoir, 97: 1–24.
- STOCH L., 1974 Minerały ilaste. Wydaw. Geol., Warszawa.
- SZYMAŃSKI B., PACZEŚNA J., 2010 Mapa litofacjalno paleomiąższościowa kambru górnego. W: Atlas paleogeologiczny podpermskiego paleozoiku kratonu wschodnioeuropejskiego w Polsce i na obszarach sąsiednich (red. Z. Modliński). Warszawa.
- ŚRODOŃ J., 1996 Minerały ilaste w procesach diagenezy. Prz. Geol. 44, 6: 604–607.
- ŚRODOŃ J., CLAUER N., HUFF W., DUDEK T., BANAŚ M., 2009 — K-Ar dating of the Lower Palaeozoic K-bentonites from the Baltic Basin and the Baltic Shield: implications for the role of temperature and time in the illitization of smectite. *Clay Minerals*, 44: 361–387.
- THYBERG B., JAHREN J., WINJE T., BJORLYKKE K., FA-LEIDE J.I., MARCUSSEN O., 2010 — Quartz cementation in Late Cretaceous mudstones, northern North Sea: Changes in rock properties due to dissolution of smectite and precipitation of micro-quartz crystals. *Marine and Petrol. Geol.* 27: 1752–1764.
- VAN DE KAMP, 2008 Smectite-illite-muskovite transformations, quartz dissolution, and silica release in shales. *Clay and Clays Minerals*, 56, 1: 66–81.
- WŁODARCZYK M., 2015 Badania porozymetryczne dla oceny własności kolektorskich łupków. W: Łupki kambru górnego i tremadoku w rejonie Narola (S Lubelszczyzna) – potencjalne źródło i nośnik węglowodorów, Sikorska M., 2015. Narod. Arch. Geol. PIG-PIB, Warszawa.
- YANG Y., APLIN A.C., 2010 A permeability-porosity relationship for mudstones. *Marine and Petrol. Geol.*, 27: 1692–1697.

#### SUMMARY

Petrologic investigations of Upper Cambrian and Tremadocian deposits were carried out in the Narol region (southern Lublin region) in prospecting for shale gas accumulations. The observations and analyses were made using a polarizing microscope, luminoscope (CL) and scanning microscope (BSE, SE, EDS, SEM-CL). The following analyses were performed: CL-spectral analysis of quartz, X-ray structural analysis of clay fraction, and pyrolytic analysis of organic matter. The rocks under study are represented mainly by clay-silt shales with sandy interbeds. They belong to the epicontinental siliciclastic association deposited on an extensive shelf subjected to tidal and storm action.

The clay groundmass of the shales consists largely of illite (with subordinate kaolinite, chlorite, I/S mixed-layered minerals), and the silt fraction is represented by quartz with a small admixture of feldspars. Quartz cement is common (growths and aggregates of authigenic quartz), while carbonate cement (calcite, Fe-dolomite/ankerite, siderite), as well as pyrite, kaolinite and phosphate cements are rare.

Dyrka (2015) carried out an analysis of deposition rate and modelling of thermal history and burial conditions of deposits for the whole section in the Narol IG 1 borehole. The results show that the interval of Upper Cambrian through upper Upper Jurassic falls within the gas generation window. That author is of the opinion that gas generation from these rocks probably started at the beginning of the Palaeogene. The vitrinite reflectance index and pyrolitic analysis of organic matter, as well as the highly ordered illite structure, indicate the maximum palaeotemperatures in the range of 120–150°C.

For a given shale rock complex to be a subject of detailed petrologic investigations, basic criteria regarding its geological position and thickness should be met. The strata should lie horizontally at depths between 1000 and 4500 m, and the thicknesses of the individual shale complexes should be at least 30–60 m, depending on the TOC value. The shale complexes from the Narol region meet these criteria: the strata are in a horizontal position and currently occur at depths of about 2900–3650 m. Their thicknesses (TOC = 1–2 wt%) are 50 m (Narol IG 1) and 70 m (Narol PIG 2).

The reference point for the shales can be the world's famous formation in which shale gas has been discovered and produced on a large scale, namely the Barnett Formation in Texas (USA). Those are Lower Carboniferous shales occurring at depths of 2000–2600 m. The shale complex from the Narol region is represented by a similar clay lithofacies. However, neither concretions nor typical grainstones have been observed within it. The proportion of organodetrital deposits is small and they occur as thin laminae with abundant faunal remains.

As regards the petrologic features of the shales, an important parameter is their mineral composition, especially the quantitative relationship between clay minerals, quartz and carbonates. Data obtained for the Narol region shales have been plotted on the triangle clay minerals – quartz –

carbonates, presenting the Barnett Formation shales (Passey *et al.*, 2010) (Fig. 5). The average content of these three components in the analysed shales is as follows: clay mine-rals -60%, quartz -39%, carbonates -1%.

Most of the projection points that represent the Narol region shales are plotted in a field corresponding to the Barnett Formation, however they cluster along the triangle side quartz – clay minerals. Specific proportions of mineral components ensure susceptibility of the rock to fracturing which is favoured by a greater amount of quartz (>30%), and hampered by an excessive amount of clay minerals. In the currently extracted US shale gas deposits, the rocks contain up to 50% of these minerals (Passey *et al.*, 2010). The most productive exploratory wells extract shale gas from the Barnett Shale complex consisting of rocks that contain 45% of quartz, 28% of carbonates and merely 27% of clay minerals (Bowker, 2003).

The SEM-CL images (with CL spectra) have proven a significant proportion of authigenic quartz in the studied shales, which greatly affects the hardness of the rock. The presence of quartz is crucial for the assessment of susceptibility of the rocks to hydraulic fracturing.

An important element of the mineral composition is the presence of swelling minerals in the clay fraction. They occur in trace amounts in the analysed shales, which is their advantageous feature. Too high amounts of swelling minerals generate technological problems during the process of hydraulic fracturing.

In the shales, only some of these fractures are open (Pl. III B), being potential pathways for hydrocarbon migration. Most of them are healed with carbonates or quartz. Zones of such fractures are more susceptible to the process of hydraulic fracturing.

"Microchannel"-type pores have been observed within the clay groundmass and mica packets (Pl. II B, C). In carbonates (Pl. II D) and organic matter (Pl. III F), which are considered the main reservoir of natural gas in unconventional hydrocarbon accumulations, the pores are 1–2 micrometres in size. However, the most important is nanoporosity that is identifiable in standard scanning microscopy observations.

Detailed investigations of organic matter, but primarily the pyrolytic analysis, are the key elements in determining the potential presence of hydrocarbons in a given shale complex. The basic data is the average TOC value that should not be smaller than 1-2 wt%. The investigations of the rocks have provided exactly such results, but it should be emphasised that these are very low values.

Thermal maturity of organic matter ( $R_o$ ) in the shales averages 2.0% and falls within the preferable limit of 1.1–3.5%.

The pyrolytic analysis of shales from the Narol region shows that the organic matter contains mainly residual carbon (nonproductive). Unfortunately, the values of specific parameters, obtained by the organic matter analysis (in particular the values of S1, S2 that determine the content of hydrocarbons released during pyrolysis, and the values of S3 - amount of CO<sub>2</sub> released by destruction of organic matter during the analysis), are so low that they do not allow for reliable calculations of individual indices.

It should be assumed that these rocks do not show features of source rocks. The results of investigations well correlate with those of Karcz (2015) who carried out detailed pyrolytic analyses of Upper Cambrian, Ordovician and Silurian shales in the Narol IG 1 and Narol PIG 2 boreholes. They indicate that the degree of thermal alteration of organic matter corresponds to the phase of gas hydrocarbon generation and the rocks have probably fully completed their original generation potential. Organic matter found in this group of samples is a mixture of degraded type II and type IV kerogen, which originated from type I kerogen or type II.

The ultimate assessment of the rocks is thus negative: the analysed formation of Upper Cambrian-Tremadocian shales from the Narol region does not show features of source rocks. No unconventional hydrocarbon deposits are expected to be discovered in these rocks.

## **TABLICA I**

- Fig. 1. Arenit kwarcowy bardzo drobnoziarnisty scementowany autogenicznym kwarcem (obwódki regeneracyjne). Narol PIG 2, głęb. 3106,1 m. PL, nikole skrzyżowane
  Very fine-grained quartz arenite strongly cemented by authigenic quartz (quartz overgrowths). Narol PIG 2, depth 3106.1 m; crossed polars
  Fig. 2. Ten sam obiekt, co na fig. 1 obraz CL. Widoczne liczne mikrospękania zabliźnione autogenicznym kwarcem (ciemnobrunatna
- Fig. 2. Ten sam obiekt, co na fig. 1 obraz CL. Widoczne liczne mikrospękania zabliznione autogenicznym kwarcem (ciemnobrunatna barwa CL). W prawym górnym rogu detrytyczne ziarno apatytu (zielona barwa CL) z narostem autogenicznego apatytu (różowa barwa CL)

The same object as in Fig. 1 – CL image. Numerous microfractures healed with authigenic quartz (dark brown CL colour). Detrital apatite grain (green CL colour) with authigenic apatite growth (bright pink CL colour) in the top right-hand corner

Fig. 3. Mikrofałd w iłowcu powstały w wyniku podwodnych osunięć nieskonsolidowanego osadu. Narol PIG 2, głęb. 3143,6 m. PL, bez analizatora

Microfold in claystone, resulting from subaqueous slumping of unconsolidated sediment. Narol PIG 2, depth 3143.6 m; plain light

- Fig. 4. Laminy pylaste w iłowcu bogate w cement kaolinitowy (szafirowa barwa CL). Narol PIG 2, głęb. 3401,5 m. CL Silty lamina with kaolinite cement (blue CL colour) in claystone. Narol PIG 2, depth 3401.5 m. CL image
- Fig. 5. Pyłowiec z peloidami syderoplezytowymi (S). Narol PIG 2, głęb. 3452,3 m. PL, nikole skrzyżowane Siltstone with sideroplesite pelloides (S). Narol PIG 2, depth 3452.3 m; crossed polars
- Fig. 6. Peloid składający się z romboedrów syderoplezytu i Fe-chlorytu. Narol PIG 2, głęb. 3452,3 m. SEM, obraz BSE Pelloid consisting of sideroplesite rhombohedrons and Fe-chlorite. Narol PIG 2, depth 3452.3 m. SEM BSE image



Magdalena Sikorska-Jaworowska — Osady kambru górnego i tremadoku w rejonie Narola (południowa Lubelszczyzna) – źródło i nośnik gazu łupkowego?

#### **TABLICA II**

Fig. 1. Iłowiec pylasty z laminami wapnistymi. Narol PIG 2, głęb. 2934,7 m. PL, nikole skrzyżowane Silty claystone with carbonate laminae. Narol PIG 2, depth 2934.7 m; crossed polars

Narol IG 1, depth 3400.3 m; SEM - SE image

- Fig. 2. Howiec: masa ilasta złożona z illitu. Widoczne wydłużone mikropory "kanałowe". P piryt framboidalny. Narol IG 1, głęb. 3400,3 m. SEM, obraz SE
   Claystone: clayey groundmass consisting of illite. "Microchannels" (elongated micropores) are visible. P framboidal pyrite.
- Fig. 3. Pakiet łyszczykowy w masie ilastej. Obecne wydłużone mikropory pomiędzy blaszkami łyszczyku. Narol PIG 2, głęb. 3341,2 m. SEM, obraz SE
   Mica in clayey groundmass. Elongated micropores between mica flakes are visible. Narol PIG 2, depth 3341.2 m. SEM SE image
- Fig. 4. Kryształ Fe-dolomitu (szary) zastępowany przez ankeryt (jasnoszary) w pyłowcu ilastym. Widoczna mikroporowatość wewnątrzkrystaliczna (czarne punkty). Narol PIG 2, głęb. 2978,3 m. SEM, obraz BSE
   Fe-dolomite crystal (grey) partly replaced by ankerite (light grey) in clayey siltstone. Intracrystalline microporosity (black spots). Narol PIG 2, depth 2978.3 m. SEM – BSE image
- Fig. 5. Mikrożyłki kalcytowo-kwarcowe w czarnym iłowcu z laminami pylastymi. Narol IG 1, głęb. 3206,1 m. PL, nikole skrzyżowane

Calcite-quartz microveins in black claystone with silty laminae. Narol IG 1, depth 3206.1 m; crossed polars

Fig. 6. Ten sam obiekt co na fig. 5 – obraz CL. Wyraźnie widoczne kalcytowe (pomarańczowa barwa CL) i kwarcowe (czarne – brak luminescencji) fragmenty mikrożyłek. Zwraca uwagę duży udział K-skaleni (niebieska barwa CL) w materiale pylastym
 The same object as in Fig. 5 – CL image. Calcite (orange CL colour) and quartz (black colour – no luminescence) segments of microveins are clearly visible. Note high contents of K-feldspars (blue CL colour) in the silt fraction



Magdalena Sikorska-Jaworowska — Osady kambru górnego i tremadoku w rejonie Narola (południowa Lubelszczyzna) – źródło i nośnik gazu łupkowego?

#### TABLICA III

- Fig. 1. Soczewkowe skupienie sfalerytu w laminie pylastej. Narol PIG 2, głęb. 2993,6 m. PL, bez analizatora Lenticular concentration of sphalerite in silty lamina. Narol PIG 2, depth 2993.6 m; plain light
- Fig. 2. Przecinające się otwarte mikrospękania (niebieska barwa) biegnące równolegle i prostopadle do laminacji w pyłowcu kwarcowym. Narol PIG 2, głęb. 3563,3 m. PL, bez analizatora. Próbka nasączona niebieską żywicą Crosscutting open microfractures (blue colour) which run parallel and perpendicular to the lamination in siltstone. Narol PIG 2, depth 3563.3 m; plain light. Sample impregnated with blue resin
- Fig. 3. Pyłowiec ze zdeformowanymi (wydłużonymi) ziarnami kwarcu. Narol PIG 2, głęb. 3161,2 m. PL, nikole skrzyżowane Siltstone with mis-shapen (elongate) quartz grains. Narol PIG 2, depth 3161.2 m; crossed polars
- Fig. 4. Ten sam obiekt co na fig. 3 obraz CL. Widoczna bardzo gęsta sieć równoległych mikrospękań zabliźnionych autogenicznym kwarcem (ciemnobrunatna barwa CL)
   The same object as in Fig. 3 CL image. Fine network of parallel microfractures healed with authigenic quartz (dark brown CL colour)
- Fig. 5. Strzępy materii organicznej (kolor czarny) w pyłowcu z peloidami syderoplezytowymi (kolor biały). Narol PIG 2, głęb. 3452,3 m. SEM, obraz BSE
   Organic matter fragments (black) in siltstone with sideroplesite pelloids (white). Narol PIG 2, depth 3452.3 m. SEM BSE image
- Fig. 6. Fragment materii organicznej (kolor ciemnoszary) z widocznymi mikroporami. Narol PIG 2, głęb. 3452,3 m. SEM, obraz BSE Organic matter fragment (dark grey) with micropores. Narol PIG 2, depth 3452.3 m. SEM BSE image



Magdalena Sikorska-Jaworowska — Osady kambru górnego i tremadoku w rejonie Narola (południowa Lubelszczyzna) – źródło i nośnik gazu łupkowego?