

Punktowe mikroanalizy izotopowe tlenu w kwarcu diagenetycznym

Katarzyna Jarmołowicz-Szulc*

Cementacja kwarcowa stanowi jedną z głównych przyczyn redukcji porowatości i przepuszczalności w basenach osadowych. Chemizm autigenicznego kwarcu odzwierciedla skład fluidów, z których wykrył się spoiwo kwarcowe. W celu oszacowania go przebadano punktowo stosunki izotopowe tlenu w kwarcu piaskowca z otworu wiertniczego Żarnowiec IG 1 (arenit kwarcowy). Punktowa analiza $\delta^{18}\text{O}$ w kwarcu autigenicznym i detrytycznym przy pomocy spektrometru wtórnych jonów (SIMS) wykazała wartości: 25,6–28,7‰ i 15–18‰_(SMOW). Przeprowadzone porównanie z wcześniejszymi oznaczeniami izotopowymi na badanym obszarze pozwoliły na oszacowanie warunków tworzenia wczesnego cementu.

Słowa kluczowe: cementacja kwarcowa, analiza izotopowa tlenu, kwarc autigeniczny, kambr

Katarzyna Jarmołowicz-Szulc — Point oxygen isotope microanalyses of diagenetic quartz. *Prz. Geol.*, 48: 898–901.

Summary. Quartz cementation is one of the most important causes of the reduction of the porosity and permeability in sedimentary basins. The chemical composition of the authigenic quartz reflects the composition of the fluids responsible for the quartz crystallization. Aiming at the estimation of the isotope composition of the paleofluids the isotope ratios were determined in the quartz cement from the Lower Cambrian sandstone (quartz arenite) from the borehole Żarnowiec IG 1 (north Poland). Oxygen isotope analysis ($\delta^{18}\text{O}$) in the authigenic and detrital quartz performed at the exact points within the cement by means of the secondary ion mass spectrometer (SIMS) resulted in the values of 25.6–28.7‰ and 15–18‰_(SMOW), respectively. The comparison with the earlier "bulk analyses" in the studied area enabled the estimation of the formation conditions of the early cement.

Key words: quartz cementation, oxygen isotope analysis, authigenic quartz, Cambrian

Cementacja kwarcowa jest jedną z głównych przyczyn redukcji porowatości i przepuszczalności w basenach osadowych, toteż zrozumienie procesów warunkujących ją jest konieczne dla przewidywania jakości potencjalnych zbiorników ropy. Chemizm kwarcu autigenicznego odzwierciedla skład fluidów, z których wykrył się ten minerał. W celu oszacowania go istotna jest znajomość stosunku izotopowego tlenu, gdyż zmienia się on z temperaturą w warunkach diagenetyzacji i może odzwierciedlać zmiany w reakcjach minerałów, które dostarczają krzemionkę do fluidu. Źródło krzemionki, temperatura wytrącania i objętość wody koniecznej do utworzenia cementu kwarcowego są w literaturze szeroko dyskutowane (np. Houseknecht, 1984; McBride, 1989; Schleicher i in., 1998; Sikorska, 1999).

Niniejsza praca prezentuje punktową mikroanalizę $\delta^{18}\text{O}$ w kwarcu z piaskowca dolnokambryjskiego z otw. wiert. Żarnowiec IG 1 przy pomocy spektrometru wtórnych jonów (SIMS) i porównanie z wcześniejszymi oznaczeniami (tzw. *bulk analysis*) w tym rejonie (Schleicher i in., 1997). Jej celem jest przybliżenie nowej, ciekawej metody i pokazanie zastosowania na znanym przykładzie (otw. wiert. Żarnowiec IG 1).

Charakterystyka petrologiczna skały

Dokładny opis sytuacji geologicznej regionu Żarnowca jest prezentowany w literaturze szeroko przez różnych autorów (np. Bojarski, 1972; Witkowski, 1976; Karnkowski, 1993). Piaskowce kambryjskie polskiej części platformy wschodnioeuropejskiej szczegółowo badała petrologicznie Sikorska (1992, 1996, 1998).

Przeważnie są to osady prawie monomineralne, skały zbudowane głównie z kwarcu jako materiału detrytycznego i spoiwa. Pozostałe minerały są podrzędne.

Dominuje spoiwo kwarcowe w postaci syntaksjalnych autigenicznych obwódek wokół ziarn detrytycznych. Poza tym kwarc stanowi wypełnienie mikrospekań. Zgodnie z badaniami katodoluminescencyjnymi Sikorskiej (1992, 1996, 1998) wyróżnić można dwa rodzaje cementu — starszy (o ciemnobrązowej luminescencji) i młodszy (nieluminizujący). Pierwsza faza jest uważana za wynik wczesnej cementacji kwarcowej, podczas gdy druga — jest związana z głównym procesem sylikacji w czasie głębokiego pogrzebienia i diagenetyzacji.

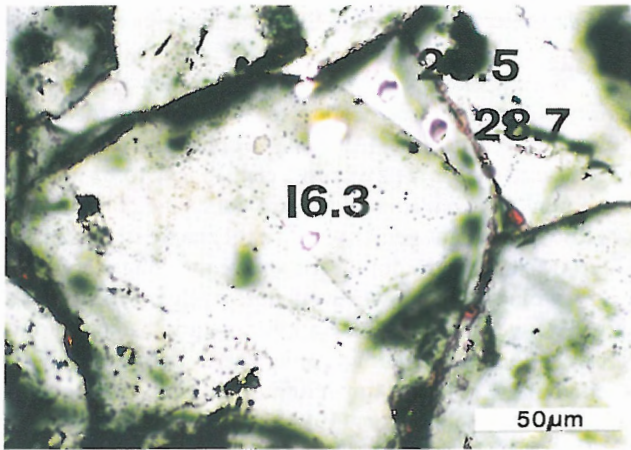
Badania inkluzji fluidalnych (Jarmołowicz-Szulc, 1995, 1997, 1998) w obrębie spoiwa kwarcowego w arenitach kwarcowych regionu Żarnowca świadczą o występowaniu w tych skałach inkluzji węglowodorowych i wodnych, w różnym jednakże położeniu, relacji do typu spoiwa i o różnym charakterze.

Metodyka oznaczeń izotopowych

Analizy izotopowe tlenu zostały przeprowadzone na spektrometrze masowym wtórnych jonów Cameca IMS 3 f (SIMS) w Tempe (Arizona, USA) przy użyciu techniki opisananej przez Hervig i in. (1992).

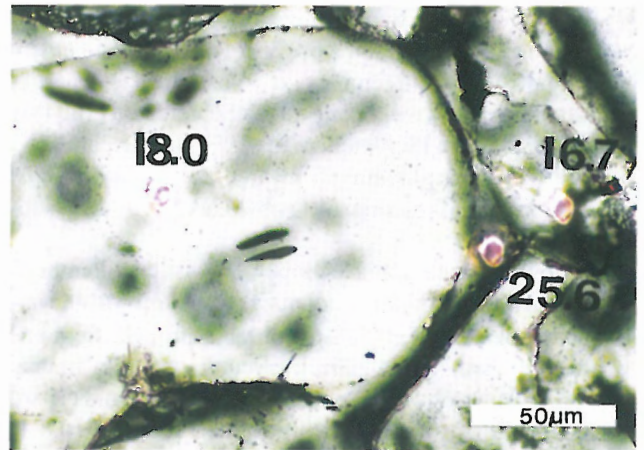
Pierwotny strumień jonów Cs^{2+} o natężeniu 0,5–1,5 nA i średnicy ok. 15 μm został skierowany na wybraną powierzchnię kwarcu w obrębie okrągłego preparatu o średnicy 1 cala. Przed włożeniem do komory badawczej płytkę napyłono złotem. Doboru miejsca analizy dokonano mikroskopowo, w oparciu o wnikliwe obserwacje petrograficzne dwustronnie polerowanych preparatów do badań inkluzji fluidalnych i ustalenie relacji ziarno-spoivo kwarcowe-mikrowrostki. Pomiar był dokonywany przy nastawieniu „ręcznym” każdego punktu. Zgodnie z opisem zawartym w Hervig i in. (1992) ujemne wtórne jony o energii kinetycznej 350 ± 20 eV zostały następnie przyspieszone do spektrometru. Do rejestracji izotopów tlenu włączono pole magnetyczne pomiędzy masami 16 i

* Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa



Ryc. 1. Mikrofotografia kwarcu detrytycznego i obwódki autigenicznej — obszar I. Próbką 101 z otw. wiert. Ża IG 1. Widoczne są punkty analizy izotopowej tlenu (SIMS), przy których podano poszczególne wartości $\delta^{18}\text{O}$ (‰) zamieszczone w tabeli (tab. 1)

Fig. 1. Microphotograph of detrital and authigenic quartz — area I. Sample 101 from borehole Ża IG 1. Craters of oxygen point analysis (SIMS) seen being described with $\delta^{18}\text{O}$ (‰) values from the table (tab. 1)



Ryc. 2. Mikrofotografia kwarcu detrytycznego i obwódki autigenicznej — obszar II. Próbką 101 z otw. wiert. Ża IG 1. Widoczne są punkty analizy izotopowej tlenu, przy których podano poszczególne wartości $\delta^{18}\text{O}$ (‰) zamieszczone w tabeli (tab. 1)

Fig. 2. Microphotograph of detrital and authigenic quartz — area II. Sample 101 from borehole Ża IG 1. Craters of oxygen point analysis (SIMS) seen being described by $\delta^{18}\text{O}$ (‰) values from the table (tab. 1)

18, z czasem zliczeń odpowiednio 4 i 20 sek (Hervig i in., 1992). Liczba cykli pomiarowych wynosiła od 46 (standard) do 94 (próbka). Czas oznaczeń w jednym punkcie pomiarowym wahał się tym samym od ok. 30 do 50 minut.

Jedno odchylenie standardowe pojedynczej analizy oscylowało od ok. 1,5‰ do około 3‰. Obserwowany błąd (wewnętrzna precyzja) był bliski zakładanemu lub nieco wyższy. Zdaniem Herviga i in. (1992) mikroanalizy mają zredukowaną precyzję w stosunku do zwykłych, pełnych analiz, jest to jednak do przyjęcia z racji wysokiej frakcjonacji izotopowej w niskich temperaturach w systemach diagenetycznych i jest zbalansowane przez większą dokładność w stosunku do tzw. *bulk analysis*.

Stosunki izotopowe ($\delta^{18}\text{O}$) były wyliczone w odniesieniu do wewnętrznego standardu. Do bieżących oznaczeń użyto kwarcu Arkansas (Q ARK), który jest pojedynczym kryształem o średnicy ok. 1,5 cm i wykazuje homogeniczność izotopową (Hervig i in., 1992; Williams i in., 1997). W czasie sesji analitycznej zmierzona frakcjonacja instrumentalna (IMF) wynosiła — 65,4 (0,4)‰.

Tab. 1. Wyniki punktowych analiz izotopowych kwarcu z piaskowca dolnego kambriu z otworu wiertniczego Żarnowiec IG 1 metodą spektrometrii mas wtórnych jonów (SIMS)*

Ża IG 1. pr. 101 (kwarc)	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	Błąd stand.	Odchylenie [‰]	$\delta^{18}\text{O}$ [‰]	Uwagi
Detrytyczny	1,9133	0,0037	1,9	16,3	ryc. 1
Autigeniczny	1,9338	0,0032	1,7	28,7	ryc. 1
Autigeniczny	1,9379	0,0031	1,6	28,5	ryc. 1
Detrytyczny	1,9168	0,0028	1,5	18,0	ryc. 2
Autigeniczny	1,9320	0,0030	1,6	25,6	ryc. 2
Detrytyczny	1,9141	0,0032	1,7	16,7	ryc. 2

*Badania wykonano na Uniwersytecie Stanu Arizona, Tempe, USA

Izotopy — wyniki

Tabela 1 przedstawia zakres $\delta^{18}\text{O}$ dla mikroanaliz w obrębie kwarcu detrytycznego i autigenicznego w punktach widocznych na mikrofotografiach (ryc. 1, 2). Diagnoza rodzaju kwarcu została przeprowadzona mikroskopowo w preparatach do badań inkluzji — przed oznaczeniami izotopowymi i potwierdzona katodoluminescencyjnie po wykonaniu analiz.

Wartości $\delta^{18}\text{O}$ dla ziarn detrytycznych z piaskowca dolnokambryjskiego (Witkowski, 1976) są dość spójne i mieszczą się w przedziale 15–18‰. Wyniki dla obwódek kwarcu autigenicznego są wyraźnie wyższe i odpowiadają wartościom w zakresie 25–30‰_(SMOW) (średnia: 27,6‰).

Diagnoza kwarcu detrytycznego i neogenicznego dokonana na podstawie obserwacji mikroskopowych i rozmieszczenia inkluzji fluidalnych została także potwierdzona katodoluminescencyjnie. Ziarna detrytyczne wykazują jaśniejszą luminescencję, kwarc autigeniczny jest nieświecący (Zinkernagel, 1978). Obwódki autigeniczne zaznaczają się wyraźnie, toteż po analizie SIMS było możliwe dokładne prześledzenie położenia poszczególnych kraterów analitycznych (ryc. 1, 2), co daje podstawę do szczegółowej interpretacji wyników $\delta^{18}\text{O}$. Znakomite efekty „trafienia” uzyskano dzięki wcześniejszemu, precyzyjnemu oznaczeniu obwódek i ręcznemu (acz żmudnemu) nastawianiu obiektów do analizy punktowej (miejsc „strzałów” w obrębie obwódek).

Dyskusja

Informacje uzyskane z badań izotopowych cementu mogą stanowić wręcz wideograficzny zapis historii izotopowej poprzez pogrzebanie do warunków współczesnych (Williams i in., 1997).

Przeprowadzone w pracy oznaczenia stanowią pierwsze dane izotopów lekkich z obszaru Polski badane *in situ* w obrębie kwarcu autigenicznego. Wcześniejsze oznaczenia izotopowe były wykonane przez Schleichera (1994) w obszarze lądowym (Schleicher i in., 1998) inną techniką — metodą oznaczeń globalnych kwarcu tzw. *bulk analysis*, rozpuszczania i określania $\delta^{18}\text{O}$ obwódek na zasadzie subtrakcji.

Cytowane oznaczenia izotopowe w skałach kambryjskich syneklizy perybałtyckiej mają stosunkowo stałą wartość $\delta^{18}\text{O}$ ok. 10,5 ($\pm 0,5$)‰ w obrębie próbek. Podobne izotopowe wartości dla ziarn kwarcu dla techniki trawienia, która usuwa obwódki, podawali Fischer i Land (1986) od 10,2 do 13‰_(SMOW) oraz Milliken i in. (1981) od 10,6 do 12,6‰. Skład izotopowy fazy kwarcu autigenicznego był wyliczony z pomiarów całych skał na próbkach, których skład ogólny (ziarna, cement, porowatość itp.) był znany z badań CL. Udział minerałów innych niż kwarc był poniżej 1% (Schleicher, 1994). Z wzajemnej relacji kwarcu detrytycznego i cementu kwarcowego w obrębie próbek, jak też *bulk analysis* wyliczono dla spoiwa jako +19,8 do 26,1‰_(SMOW). Zdaniem Schleichera (1994) odpowiada to temperaturom pomiędzy 53 a 78°C, średnio 63°C.

Wartości $\delta^{18}\text{O}$ dla kwarcu autigenicznego tworzącego obwódki wokół ziarn detrytycznych oznaczone punktowo metodą SIMS mieszczą się w przedziale 25,6–28,7‰, co odpowiada średnio wartości 27,6‰_(SMOW) (tab. 1). Wyniki te są więc nieco wyższe niż dane prezentowane przez Schleichera (1994), ale zbliżone do nich.

Biorąc pod uwagę uzyskane wartości $\delta^{18}\text{O}$ w przedziale 25–30‰ oraz zależny od temperatury związek składu izotopowego wód w równowadze z kwarcem, skonstruować można krzywe frakcjonacji izotopowej (Friedman & O'Neil, 1977; Williams i in., 1997). W oparciu o te krzywe frakcjonacji można odtworzyć skład paleofluidów, o ile dysponuje się niezależną komponentą temperaturową lub temperaturę krystalizacji cementu znając ewolucję składu izotopowego wód.

Autorka nie dysponuje własnymi wartościami odpowiadającymi składowi izotopowemu współczesnych wód formacyjnych, który wykorzystać by można do interpretacji krzywych frakcjonacji izotopowej tlenu. Aby zatem szerzej zinterpretować wyniki analizy punktowej w obrębie kwarcu autigenicznego skłania się do zastosowania danych literaturowych podanych przez Schleichera i współautorów w cytowanych pracach (Schleicher, 1994; Schleicher i in., 1998). W zakresie temperatur 20–80°C na podstawie badań izotopowych dla ankerytu autorzy ci kreślą rozwój izotopowy wód porowych w przedziale od ok. 0 do -5‰. Adaptując te wartości do interpretacji prezentowanych wyników punktowej analizy izotopowej można powiedzieć, że temperatury wczesnej cementacji byłyby nieco niższe aniżeli te podane przez cytowanych autorów. Zdecydowanie zamknęłyby się w przedziale 40–60°C dla wód porowych o składzie od około 0 do -5‰. Podobny wynik uzyskuje się wykorzystując czytelniejszy i lepiej omówiony niż u Schleichera wykres prezentowany przez Williams i in. (1997). Niniejszy zakres temperaturowy krystalizacji wczesnego cementu również w swych wartościach zbliża się do danych uzyskanych przez tych ostatnich autorów.

Dla stwierdzonej metodą SIMS zmienności $\delta^{18}\text{O}$ wczesnego cementu kwarcowego (25,6 do 28,7‰) fluidy porowe miałyby więc skład izotopowy odpowiadający nieco zmienionej wodzie meteorycznej pogrzebanej wraz z osadem.

Zdaniem Sikorskiej (1997, 1998) obwódki autigenicznego kwarcu wiążą się z wczesną cementacją, toteż w oparciu o punktowe badania izotopowe dokonane dokładnie w obrębie kwarcu autigenicznego wokół ziarn detrytycznych i cytowane poglądy dotyczące sekwencji diagenetycznej oraz ewolucji izotopowej wód porowych można powiedzieć, że wczesna cementacja kwarcowa w badanym piaskowcu dolnego kambru z otw. wiert. Żarnowiec IG 1 zachodziła w niskich temperaturach bliskich tym sugerowanym przez Schleichera (1994).

W świetle tych faktów bardzo dużego znaczenia nabierają sygnalizowane wcześniej, niewielkie inkluzje fluidalne, zaobserwowane przez autorkę w obrębie obwódki autigenicznej w próbce piaskowca środkowego kambru w tym samym otworze wiertniczym, na mniejszej głębokości (Jarmołowicz-Szulc, 1995). Są one bardzo drobne, na ogół jednofazowe. Uznane były za generację Q2 inkluzji, opisane a zarazem pominięte w rozważaniach temperaturowych z racji swej wielkości prawie nieczytelnej dla obserwacji wnętrza. Poza tymi mikrotworami — jak dotąd — brak inkluzji w pozycji w spoiwie i w skale analogicznej do oznaczanych punktowo fragmentów. Wcześniejsze oznaczenia inkluzji fluidalnych (wodnych i węglowodorowych) przeprowadzane w rejonie Żarnowca (Jarmołowicz-Szulc, 1995, 1997, 1998) wykazały wysoką temperaturę homogenizacji dwufazowych wrostków wodnych, przewyższającą temperaturę homogenizacji inkluzji ropy. Dotyczyło to jednak próbek znajdujących się na innej głębokości w otworze i innego wieku, jak też innej pozycji inkluzji w spoiwie kwarcowym (generacja Q3 inkluzji — Jarmołowicz-Szulc (1998) w obrębie kwarcowego wypełnienia mikroszczeliny — drugiej generacji cementu kwarcowego (Sikorska, 1998)). Wartości temperatur homogenizacji łącznie — dla nielicznych inkluzji węglowodorowych i bardzo rzadkich wodnych — mieszczą się w ogólnie relacjonowanym w literaturze przedziale 70–130°C (Walderhaug, 1994a, b). Pomimo tej zgodności interpretacja tych wartości wydaje się być bardziej złożona, niż to się początkowo wydawało.

Pozycja i charakter zbadanych dotychczas inkluzji wymaga dokładnego uściślenia, jak też należy zwrócić szczególną uwagę na te drobne jednofazowe. W świetle przedstawionych w niniejszej pracy wyników punktowych badań izotopowych właśnie one wydają się być istotne i znalezione w badanym izotopowo spoiwie w obrębie piaskowców kambryjskich mogłyby dostarczyć niezależnej informacji temperaturowej do interpretacji składu paleofluidów i temperatury krystalizacji wczesnego cementu na skalę regionalną.

Szczególne wyrazy wdzięczności są kierowane do R. L. Herviga z Uniwersytetu Stanu Arizona w Tempe za umożliwienie autorce wykonania analiz izotopowych tlenu metodą SIMS oraz za ogromną pomoc i nieustającą życzliwość.

Literatura

BOJARSKI L. (red.) 1972 — Dokumentacja wynikowa głębokiego wierceń Żarnowiec IG 4. CAG Państw. Inst. Geol. nr arch. 117037.

- FISCHER R. S. & LAND L. S. 1986 — Diagenetic history of Eocene Wilcox sandstones, South-Central Texas. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50: 551–561.
- FRIEDMAN I. & O'NEIL J.R. 1977 — Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. [In:] *Data of Geochemistry* (ed. M. Fleischer). US Geol. Sur. Prof. Pap., 440 K: 1–12.
- HERVIG R.L., WILLIAMS P., THOMAS R.M., SCHAUER S. N. & STEELE I. M. 1992 — Microanalysis of oxygen isotopes in insulators by secondary ion mass spectrometry. *Intl. J. Mass. Spec. Ion Proc.*, 120: 45–63.
- HERVIG R. L., WILLIAMS L. B., KIRKLAND I. D. & LONGSTAFFE F. I. 1995 — Oxygen isotope microanalyses of diagenetic quartz: Possible low temperature occlusion od pores. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 2537–2543.
- HOUSEKNECHT L. 1984 — Influence of grain size and temperature on intergranular pressure solution, quartz cementation and porosity in quartzose sandstone. *J. Sed. Petrol.*, 34: 348–361.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K. 1995 — Fluid inclusions in diagenesis of the Cambrian sandstones. *Boll. Soc. Espanola Min.*, 18/1, Annex, 13, ECROFI, Barcelona, Sitges.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K. 1997 — Wykorzystanie inkluzji fluidalnych w spoiwach skał paleozoicznych Niżu Polskiego dla poszukiwań ropy naftowej i gazu ziemnego. *CAG Państw. Inst. Geol.*, nr arch. 2/98.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K. 1998 — Quartz cements in the Cambrian sandstones, Żarnowiec region, N Poland: a fluid inclusion study. *Geol. Quart.*, 42: 311–318.
- KARNKOWSKI P. 1993 — Złoża gazu ziemnego i ropy naftowej w Polsce. T. 1. Niż Polski. Geos, AGH, Kraków.
- McBRIDE E. F. 1989 — Quartz cement in sandstones: a review. *Earth Sc. Rev.*, 26: 69–112.
- MILLIKEN K. L., LAND L. S. & LOUCHS R. G. 1981 — History of burial diagenesis determined from isotopic geochemistry, Frio Formation, Brazoria Country, Texas. *AAPG Bull.*, 69: 1397–1413.
- SCHLEICHER M. 1994 — Sedimentologie, Diagenese und Muttergesteinsbewertung der kambrischen Silizifiklastika in Nord- und Sudpolen. *Clausthaller Geowiss. Diss.*, 43: 1–251.
- SCHLEICHER M., KOSTER J., KULKE H. & WEIL W. 1998 — Reservoir and source — rock characterisation of the early Paleozoic interval in the Peribaltic Syncline, Northern Poland. *J. Petrol. Geol.*, 21: 33–56.
- SIKORSKA M. 1992 — Silicifications of the Cambrian sandstones from the Polish part of the Peribaltic Syncline in results of the cathodoluminescence studies. *Prz. Geol.*, 40: 99–101.
- SIKORSKA M. 1996 — Rola procesów diagenetycznych w kształtowaniu własności kolektorskich skał kambru na obszarze polskiej części platformy prekambryjskiej. *CAG Państw. Inst. Geol.*, nr arch. 464/97.
- SIKORSKA M. 1998 — Charakterystyka petrograficzna, [In:] *Modliński Z. (red.)*, Ocena perspektyw poszukiwawczych złóż ropy naftowej i gazu ziemnego w utworach kambru syneklizy bałtyckiej na podstawie analizy basenów sedimentacyjnych starszego paleozoiku. *CAG Państw. Inst. Geol.*, nr arch. 2903/98.
- WALDERHAUG O. 1994 a — Temperatures of quartz cementation in Jurassic sandstones from the Norwegian continental shelf — evidence from fluid inclusions. *J. Sed. Res.*, A 64: 311–323.
- WALDERHAUG O. 1994 b — Precipitation rates for quartz cement in sandstones determined by fluid inclusion microthermometry and temperature — history modeling. *J. Sed. Res.*, A 64: 324–333.
- WILLIAMS L. B., HERVIG R. L. & BJORLYKKE K. 1997 — New evidence for the origin of quartz cements in hydrocarbon reservoirs revealed by oxygen microanalyses. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 2529–2538.
- WILLIAMS L. B., HERVIG R. L. & DUTTON S. P. 1997 — Constraints on paleofluid compositions in the Travis Peak Formation, E Texas: evidence from microanalyses of oxygen isotopes in diagenetic quartz. *SEPM Special Publ.*, 57: 269–280.
- WITKOWSKI A. 1976 (red.) — Żarnowiec IG 1. Profile głębokich otworów wiertniczych Instytutu Geologicznego. *Wyd. Geol.*
- ZINKERNAGEL U. 1978 — Cathodoluminescence of quartz and its application to sandstone petrology. *Contrib. Sediment.* 8: 1–70.