

Spoiva węglanowe skał klastycznych czerwonego spągowca w kujawsko-pomorskim segmencie strefy T-T

Marta Kuberska*

Wypełnienia przestrzeni porowych, w piaskowcach i zlepieńcach przez minerały węglanowe, stanowią jeden z ważniejszych składników spoiw skał czerwonego spągowca. Najpospolitszymi minerałami węglanowymi są kalcyt i dolomit, sporadycznie ankeryt. Analiza katodoluminescencyjna i zastosowanie mikrosondy elektronowej pozwoliło na wyróżnienie dwóch odmian kalcytu (ryc. 2–5): czysty — nie wykazujący luminescencji i nie zawierający domieszek innych pierwiastków oraz kalcyt manganonośny. Wyniki oznaczeń izotopowych w tych minerałach pozwoliły określić przybliżone temperatury ich krystalizacji: 26°–38°C i 40°–62°C. Sugerują one istnienie co najmniej dwóch epizodów cementacji badanych osadów czerwonego spągowca. Również spoivo dolomitowe (ryc. 6–9) tworzyło się głównie w dwóch przedziałach temperatur: 1) 39°–44°C i 2) 58°–82°C. Dolomity krystalizujące w wyższych temperaturach zaliczono do późnodiagenetycznych, co wydaje się potwierdzać obecność dolomitu barokowego w osadach z otworu wiertniczego Budziszewice IG1. Cement ankerytowy powstawał również w późnej fazie cementacji węglanowej.

Słowa kluczowe: czerwony spągowiec, diagenеза, spoiva węglanowe, oznaczenia izotopowe

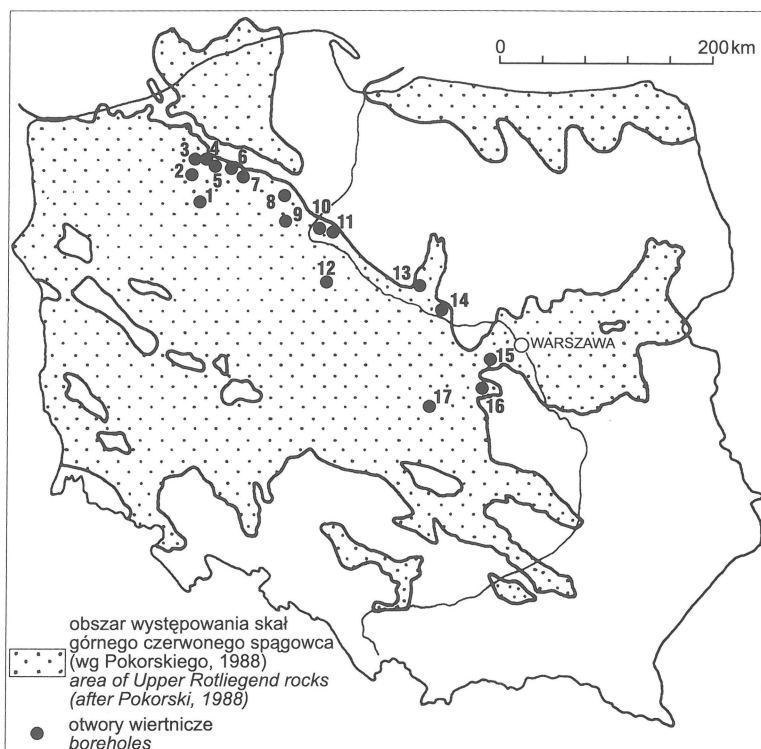
Marta Kuberska — Carbonate cements of the Rotliegend clastic rocks in the Kujavian-Pomeranian segment of the T-T zone. *Prz. Geol.* 47: 159–162.

S u m m a r y. Carbonate filling of the pore space in sandstones and conglomerates represents one of the most important constituents of cements in the Rotliegend rocks. The following minerals are the most common: calcite and dolomite, sporadically ankerite. Two calcite varieties (Figs. 2–5) have been distinguished as a result of the cathodoluminescence analysis and microprobe studies, namely: pure calcite — nonluminescent and without impurities; Mn-bearing calcite. Isotope determinations allowed to indicate approximate temperatures of mineral crystallization which were: 26°–38°C; 40°–62°C. These facts suggest at least two cementation episodes of the Rotliegend rocks. In general, the dolomite cement (Figs. 6–9) also formed in two temperature ranges: 39°–44°C and 58°–82°C. The dolomites that crystallized in the higher temperatures are late diagenetic. This is confirmed by the presence of a baroque dolomite in the rocks recorded in the Budziszewice IG1 borehole. The ankerite cement formed in the late phase of carbonate cementation, too.

Key words: Rotliegend, diagenesis, carbonate cements, isotope determinations

Przedmiotem analizy petrologicznej były skały osadowe czerwonego spągowca górnego, nawiercone w siedemnastu wybranych otworach głębokich: Bielica 2, Bodzanów IG1, Budziszewice IG1, Buczyna 1, Bydgoszcz IG1, Czarne 3,5, Debrzno IG1, Kamionki IG3, Mszczonów IG2, Nadarzyn IG1, Okonek 1, Olszanowo 1, Sokole 1, Unisław IG1, Unisław 4, Wilcze IG1 (ryc. 1). Przy interpretacji wyników badań petrograficznych korzystano z podziału litostratygraficznego czerwonego spągowca opracowanego przez Hoffmanna i in. (1997). Analizowane osady są reprezentowane przez zlepienie, piaskowce, mułowce i iłowce. Zaliczono je głównie do utworów fluwialnych, aluwialnych i osadzonych w środowisku playi (Kiersnowski, 1995, 1996). Szczególną uwagę zwrócono na piaskowce i zlepienie, a zwłaszcza na składniki ich spoiw. Rozpatrzono wpływ cementacji na cechy petrofizyczne, a także

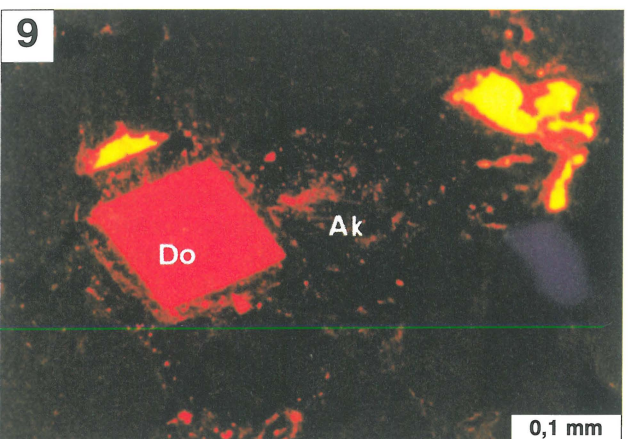
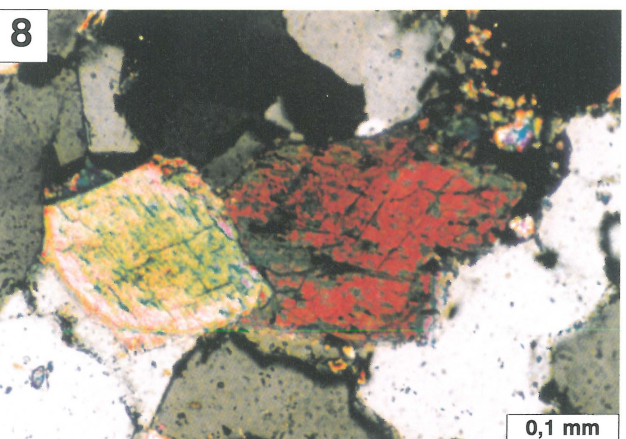
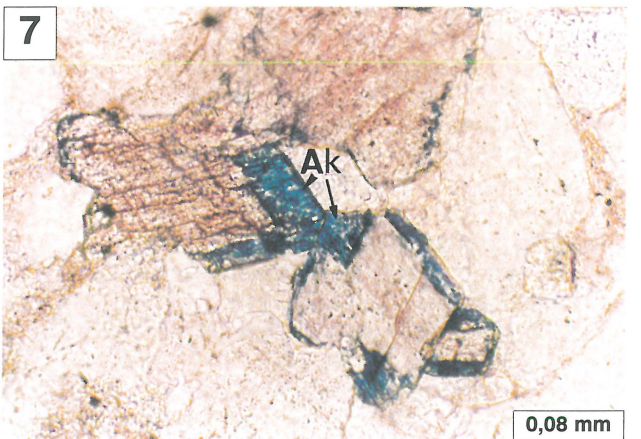
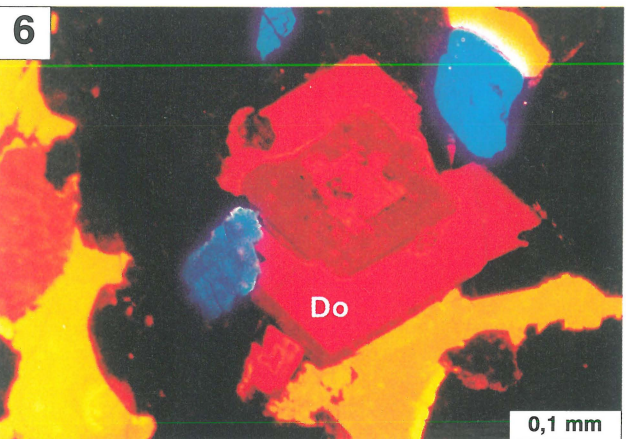
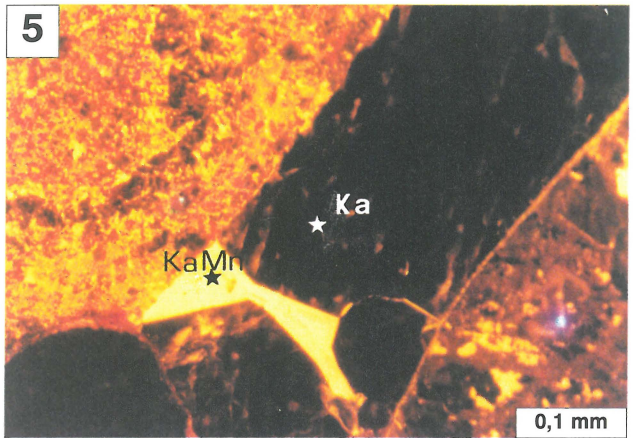
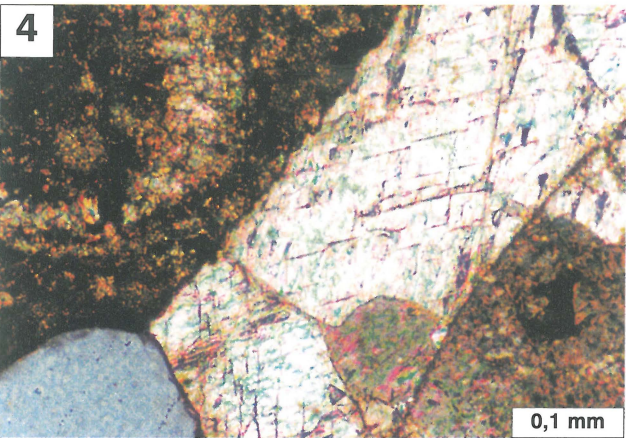
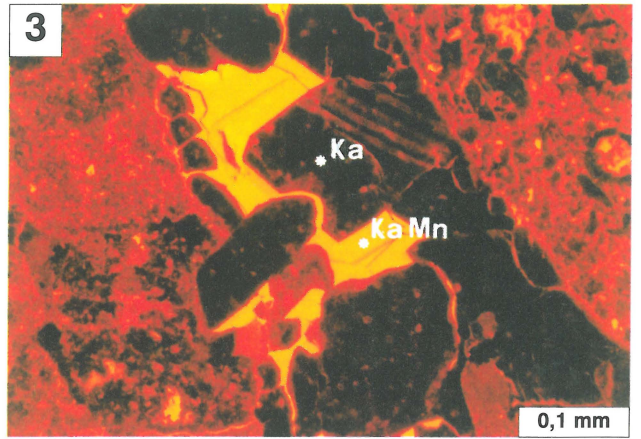
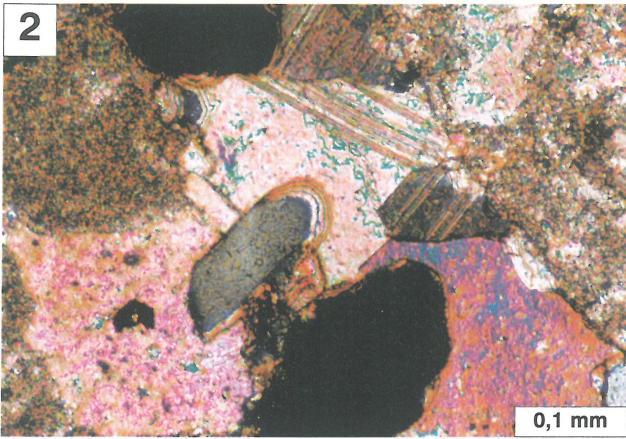
ogólne problemy rozwoju diagenезы we wspomnianych osadach. W niniejszym artykule skoncentrowano się na zagadnieniu dotyczącym wypełnienia przestrzeni porowej piaskowców i zlepieńców przez minerały węglanowe.



Ryc. 1. Lokalizacja otworów wiertniczych na badanym obszarze: 1 — Czarne 5, 2 — Czarne 3, 3 — Bielica 2, 4 — Okonek 1, 5 — Sokole 1, 6 — Olszanowo 1, 7 — Debrzno IG1, 8 — Wilcze IG1, 9 — Bydgoszcz IG1, 10 — Unisław IG1, 11 — Unisław 4, 12 — Buczyna 1, 13 — Kamionki IG3, 14 — Bodzanów IG1, 15 — Nadarzyn IG1, 16 — Mszczonów IG2, 17 — Budziszewice IG1

Fig. 1. Location of boreholes in the studied area

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



Metodyka badań

Szczegółowe badania petrograficzne wykonano na płytkach cienkich przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego JENAPOL oraz przy zastosowaniu aparatury — CCL 8200 mk3 firmy Cambridge Image Technology Ltd. sprzężonej z mikroskopem Optiphot 2 firmy Nikon, za pomocą której obserwowano zjawisko luminescencji minerałów. W celu wstępnego rozpoznania węglanów zastosowano analizę barwnikową, zgodnie z zaleceniem Migaszewskiego i Narkiewicza (1983). Identyfikacji składników spoiw, ich chemizmu oraz sposobu zabudowy przestrzeni porowej dokonano przy użyciu mikroskopu elektronowego JSM-35 firmy JEOL przy współdziałaniu mikrosondy energetycznej EDS-ISIS w Pracowni Mikroskopii Elektronowej Zakładu Petrologii PIG. Oprócz tego wykonano wskaźnikowe badania chemiczne, rentgenostrukturalne, a także badania inkluzji fluidalnych za pomocą urządzenia Fluid Inc. System (USA). W Pracowni Spektrometrii Mas Instytutu Fizyki Uniwersytetu im. M. Curie-Skłodowskiej w Lublinie oznaczono stabilne izotopy węgla i tlenu w cemencie kalcytowym i dolomitowym. Dodatkowo w Instytucie Technologii Energetycznej w Kjeller w Norwegii w cemencie kalcytowym oznaczono izotopy węgla i tlenu metodą laserowej analizy punktowej, przy zastosowaniu urządzenia Nd: YAG high-power laser model Quantronix 116 SRO/QS, zgodnie z metodą Smalleya i in. (1989). Próbkę do badań izotopowych zostały precyzyjnie wyselekcjonowane pod względem chemizmu węglanów i ich pozycji w sekwencji diagenetycznej osadów czerwonego spagowca.

Spoiwa węglanowe

Minerały węglanowe stanowią jedno z ważniejszych składników spoiw skał czerwonego spagowca. Zawartość procentowa cementu węglanowego waha się od 0,3 do 40,6%. Maksymalne ilości zanotowano w osadach z otworów Wilcze IG1, Unisław IG1, Sokole 1, Olszanowo 1. Spoiwo to ma najczęściej charakter porowy, miejscami podstawowy. Najpospolitszymi minerałami węglanowymi są: kalcyt i dolomit, miejscami także ankeryt.

Kalcyt. W osadach czerwonego spagowca kalcyt występuje przeważnie w postaci subhedralnych ziarn spar lub jako agregaty mikrosparu. Euhedralne kryształy występują rzadziej i można je obserwować głównie w mikroskopie elektronowym. Dzięki analizie katodoluminescencyjnej i badaniom

z zastosowaniem mikrosondy elektronowej wyróżniono dwie zasadnicze odmiany omawianego minerału:

- 1) tzw. kalcyt czysty — nie wykazujący luminescencji, w EDS nie zawierający domieszek innych pierwiastków;
- 2) kalcyt manganonośny (ryc. 2–5).

Kalcyt czysty tworzy zazwyczaj delikatne, różnokształtne skupienia w obrębie kalcytu manganonośnego. Niejednokrotnie występuje w postaci euhedralnych lub subhedralnych kryształów, narastających na ziarnach detrytycznych, szczególnie na okruskach skał węglanowych (ryc. 2, 3). Wyniki oznaczeń izotopowych dla tego rodzaju kalcytu, uzyskane metodą analizy laserowej wynoszą: $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ od 1,0 do 2,4‰, a $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ od -3,1 do -1,4‰. Wstępna interpretacja tych danych pozwoliła na określenie przybliżonych temperatur krystalizacji wspomnianego kalcytu na 23°–31° C (przy założeniu, że $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}}$ wynosiła 0‰) i potwierdziła przypuszczenia, że jest to składnik wczesnodiagenetyczny.

Najbardziej rozpowszechnioną odmianą kalcytu jest kalcyt manganonośny, wykazujący luminescencję żółtą lub żółtopomarańczową. Zbliżone wielkości promienia jonowego manganu i wapnia stwarzają możliwość tworzenia kryształów mieszanych $(\text{CaMn})\text{CO}_3$ (Borkowska & Smulikowski, 1973). Zawartość członu MnCO_3 w badanych kalcytach waha się w granicach od 0,09 do 5,00% mol. Kalcyt manganonośny tworzy formy anhedralne, rzadziej sub- i euhedralne, wypełniające przestrzenie porowe w piaskowcach i zlepieńcach. Bardzo często zastępuje on ziarna detrytyczne, tworząc częściowe lub całkowite pseudomorfozy, które niejednokrotnie są widoczne tylko w CL. Świadczą one o bardziej zwartym szkielecie ziarnowym przed cementacją. W kalcytach zawierających domieszkę manganu oznaczone wartości $\delta^{13}\text{C}$ wahają się od -1,97 do 2,20‰, a $\delta^{18}\text{O}$ od -8,39 do -4,41‰. Krystalizacja tego cementu zachodziła w temperaturach 38°–62°C ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 0\text{‰}$). Bardziej negatywne wartości $\delta^{18}\text{O}$ pojawiają się wraz ze wzrostem pogrzebania osadu. Istnieje pogląd (Bjørlykke i in., 1988), że cementy kalcytowe w skałach zbiornikowych wykazujące bardziej negatywne wartości $\delta^{18}\text{O}$ utworzyły się w obecności wód meteorycznych. Ze względu na swoją nietrwałość uległy one rozpuszczeniu, a na ich miejscu, w późniejszych etapach diagenetyki powstały odmiany trwalsze, zachowujące pierwotne wartości izotopowe. Nie wyklucza się również powstawania tego rodzaju kalcytów w strefie mieszania wód porowych, przy wzrastającej głębokości pogrzebania osadu.

Sporadycznie zanotowano również kalcyty zawierające niewielką domieszkę Fe^{2+} . Rozmieszczenie żelaza

←

Ryc. 2–9. Mikrofotografie płytek cienkich bez analizatora (PL), w nikolach skrzyżowanych (XP) i w katodoluminescencji (CL); 2 — XP, spoiwo węglanowe w zlepieńcowatym arenicie litycznym, Wilcze IG1, głęb. 4728,8 m; 3 — CL, obiekt z ryc. 2, Ka — czysty kalcyt, KaMn — kalcyt manganonośny; 4 — XP, cement kalcytowy w arenicie sublitycznym, Sokole 1, głęb. 3978,1 m; 5 — CL, obiekt z ryc. 4, Ka — czysty kalcyt, KaMn — kalcyt manganonośny; 6 — CL, pojedyncze romboedry dolomitu (Do) w spoiwie arenitu sublitycznego, Wilcze IG1, głęb. 4670,8 m; 7 — PL, płytka cienka barwiona płynem Evamyego, widoczne ankerytowe (Ak) niebiesko zabarwione, zewnętrzne partie kryształów dolomitu, Budziszewice IG1, głęb. 4582,5 m; 8 — XP, węglanowe wypełnienie przestrzeni porowej w arenicie sublitycznym, Budziszewice IG1, głęb. 4564,3 m; 9 — CL, obiekt z ryc. 8, Do — dolomit; Ak — ankeryt

Figs. 2–9. Microphotographs of thin sections without analyzer (PL), in crossed nicols (XP), in cathodoluminescence (CL); 2 — XP, carbonate cement in conglomeratic lithic arenite, Wilcze IG1, depth 4728.8 m; 3 — CL, object as in fig. 2, Ka — pure calcite, KaMn — Mn-bearing calcite; 4 — XP, calcite cement in sublithic arenite, Sokole 1, depth 3978.1 m; 5 — CL, object as in fig. 4, Ka — pure calcite, KaMn — Mn-bearing calcite; 6 — CL, individual dolomite rhombohedrons in cement of sublithic arenite, Wilcze IG1, depth 4670.8 m; 7 — PL, blue-stained (with Evamy solution) thin section, blue, ankerite external parts of dolomite are visible, Budziszewice IG1, depth 4582.5 m; 8 — XP, carbonate filling of the pore space in sublithic arenite. Budziszewice IG1, depth 4564.3 m; 9 — CL, object as in fig. 8, Do — dolomite, Ak — ankerite

bywa zazwyczaj równomierne i nie wpływa na strefowość budowy kryształów. Zawartość członu FeCO_3 wynosi od 0,03 do 2,60% wag.

Na podstawie wszystkich uzyskanych wyników badań (głównie w CL) można wyróżnić co najmniej dwa etapy krystalizacji kalcytu, co odpowiada dwóm epizodom cementacji badanych osadów czerwonego spągowca.

Dolomit i ankeryt. Dolomit i ankeryt są ważnymi składnikami spoiw piaskowców, szczególnie pochodzących z otworów wiertniczych Budziszewice IG1, Nadarzyn IG1, Czarne 3 i 5; w pozostałych otworach notuje się je podrzędnie.

Dolomit tworzy różnej wielkości romboedry (ryc. 6), rzadziej ziarna anhedralne, wypełniające przestrzenie porowe. Badania chemiczne w mikroobszarach wykazały w dolomitach obecność manganu i żelaza. Szczególnie żelazo, skupiając się przy krawędziach kryształów, podkreśla ich budowę pasową (ryc. 7). Dolomity o jednolitym składzie chemicznym, a więc bez domieszki członu ankerytowego, zostały wytypowane do oznaczenia w nich stabilnych izotopów węgla i tlenu. Uzyskane wartości grupują się w dwóch przedziałach:

1) dla próbek z otworów Unisław IG1 i Unisław 4 — $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ waha się od 0,62 do 1,88‰, a $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ od -2,59 do -1,58 ‰;

2) dla wszystkich pozostałych wytypowanych próbek: $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ odpowiednio od -3,26 do -1,00‰ a $\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}}$ od -8,06 do -4,89‰. Zgodnie z tym, iż skład izotopowy tlenu może być wskaźnikiem temperatury krystalizacji minerałów (Migaszewski i in., 1995), okazało się, że spoiwo dolomitowe, podobnie jak kalcyt, tworzyło się w przedziałach temperatur $43^\circ\text{--}50^\circ\text{C}$ i $58^\circ\text{--}82^\circ\text{C}$ ($\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 0$ ‰). Wiąże się to z co najmniej dwoma głównymi epizodami cementacji osadu. Dolomity krystalizujące w wyższych temperaturach zalicza się do późnodiagenetycznych. Teorię tę potwierdzają obserwacje mikroskopowe. W spoiwie piaskowców z otworu wiertniczego Budziszewice IG1 zidentyfikowano dolomit barokowy. Jest on uznawany za składnik cementów węglanowych krystalizujących powyżej 100°C (Tucker i in., 1990), a więc między innymi związany z głębszym pogrzebaniem osadu.

Temperaturę krystalizacji dolomitu, określoną przy zastosowaniu „termometru tlenowego” na około 80°C , potwierdziły także badania inkluzji gazowo-ciekłych. Temperatura homogenizacji wrostków w romboedrach dolomitu w spoiwie piaskowca z otworu wiertniczego Bydgoszcz IG1 wynosi $80^\circ\text{--}85^\circ\text{C}$. Jest to zatem dowód na istnienie drugiej fazy cementacji węglanowej w czasie trwania mezodiagenety. Zgodność obu skal — izotopowej i homogenizacji inkluzji — świadczy o tym, że czynnikiem dolomityzującym był gorący roztwór wody morskiej o $\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 0$ ‰ (Migaszewski i in., 1995).

Ankeryt to odmiana dolomitu, gdzie stosunek $\text{Mg} : \text{Fe} > 4$ (Borkowska & Smulikowski, 1973). W spoiwie badanych osadów ankeryt występuje głównie w piaskowcach z otworu Budziszewice IG1. Tworzy on zewnętrzne partie kryształów dolomitowych (ryc. 8, 9), sporadycznie występuje w postaci automorficznych osobników. Zawartość ankerytu w spoiwie

nie przekracza 2% objętości. W osadach, w których odnotowano tę wysoko żelazistą odmianę dolomitu zauważono znaczny udział chlorytów o podwyższonej zawartości Fe. Asocjacja ta potwierdzona zdaniem Gauppa i in. (1993) późną fazą tworzenia cementu ankerytowego. Jest to także zgodne z wynikami obserwacji mikroskopowych.

Podsumowanie

Badania mineralogiczno-petrograficzne i izotopowe spoiw węglanowych skał klastycznych czerwonego spągowca w kujawsko-pomorskim segmencie strefy T-T, pozwalają na wyciągnięcie następujących wniosków:

1) Podstawowymi składnikami spoiw węglanowych są: kalcyt „czysty”, kalcyt manganonośny, dolomit i ankeryt.

2) Na podstawie oznaczeń temperatur krystalizacji minerałów węglanowych stwierdzono istnienie co najmniej dwóch głównych etapów cementacji badanych osadów, związane z wczesną i późną fazą diagenety (eo- i mezodiagenety).

3) Dolomit (i prawdopodobnie ankeryt) krystalizował z ogrzanego do temperatury około 80°C roztworu wody morskiej, krążącej w częściowo zdiagenezowanym osadzie.

Dla identyfikacji cementów kalcytowych niezwykle ważne okazały się badania katodoluminescencyjne (CL), które w połączeniu z analizą chemiczną w mikroobszarze, dały możliwość rzetelnego wytypowania próbek do oznaczenia stabilnych izotopów węgla i tlenu.

Literatura

- BORKOWSKA M. & SMULIKOWSKI K. 1973 — Minerale skałotwórcze. Wyd. Geol.
- BJØRLYKKE K., RAMM M. & SAIGAL G. C. 1989 — Sandstone diagenesis and porosity modification during basin evolution. *Geol. Rundschau*, 78: 243–268.
- GAUPP R., MATTER A., PLATT J., RAMSEYER K. & WAZEBUCK J. 1993 — Diagenesis and fluid evolution of deeply buried Permian (Rotliegende) gas reservoirs, Northwest Germany. *AAPG Bull.*, 77: 1111–1128.
- HOFFMANN N., POKORSKI J., LINDERT W. & BACHMANN G. H. 1997 — Rotliegend stratigraphy, paleogeography and facies in the eastern part of the Central European Basin. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, 157: 75–86.
- KIERSNOWSKI H. 1995 — Stop 5/2. Wilcze IG1 (a sedimentological profile). Excursion A3 guide XIII ICCP. Kraków.
- KIERSNOWSKI H. 1996 — Architektura depozycyjna. [W:] Projekt badawczy zamawiany KBN PBZ 02-03 „Analiza basenów sedymentacyjnych”. Basen czerwonego spągowca. *Pr. Państw. Inst. Geol.*, 165: 113–128.
- MIGASZEWSKI Z. & NARKIEWICZ M. 1983 — Identyfikacja pospolitych minerałów węglanowych przy użyciu wskaźników barwiących. *Prz. Geol.*, 31: 258–261.
- MIGASZEWSKI Z., HAŁAS S. & DURAKIEWICZ T. 1995 — Paleotemperature minerałów węglanowych i barytów na przykładzie Gór Świętokrzyskich. *Prz. Geol.*, 43: 1011–1016.
- POKORSKI J. 1988 — Mapy paleotektoniczne czerwonego spągowca w Polsce. *Kwart. Geol.*, 25: 41–58.
- SMALLEY P. C., STIJFHOORN D. E., RAHEIM A., JOHANSEN H. & DICKSON J. A. D. 1989 — The laser microprobe and its application to the study of C and O isotopes in calcite and aragonite. *Sedimentary Geology*, 65: 211–221.
- TUCKER M. E. & WRIGHT V. P. 1990 — Carbonate Sedimentology. Oxford.