

Analiza inkluzji fluidalnych w wypełnieniach przestrzeni porowej skał czerwonego spągowca w wybranych rejonach Nizy Polskiego

Katarzyna Jarmołowicz-Szulc¹



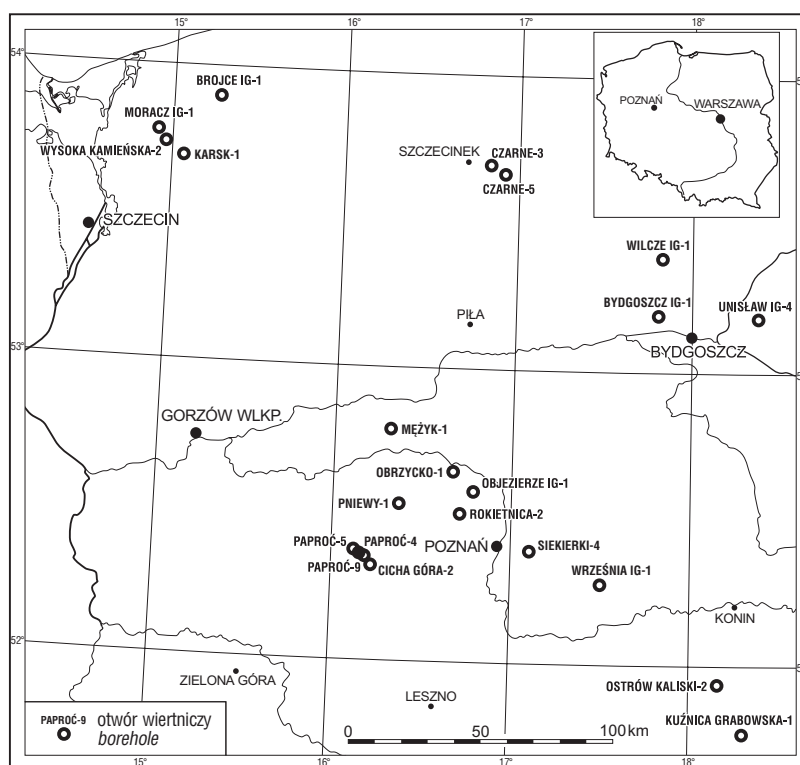
Fluid inclusion analysis of pore space fillings in Rotliegend rocks from selected regions of the Polish Lowlands. *Prz. Geol.*, 57: 343–349.

Abstract. Fluid inclusions — tiny portions of palaeofluids trapped in minerals filling pore space in sedimentary rocks — were analysed. The studies covered carbonate, quartz and anhydrite cements in the Rotliegend rocks from several boreholes in north, north-western, central and south-west parts of the Polish Lowlands. They aimed at obtaining characteristics of fluid inclusions in the specific geological material, microthermometric measurements and use of fluid inclusions as geothermometer with reference to main petrological research conducted by A. Maliszewska and M. Kuberska in the above mentioned regions. Fluid inclusion studies comprised microscopic characteristics of these forms, fluorescence and cathodoluminescence observations and microthermometry. Due to different types of cements, different features of these inclusions have been observed. In general, the inclusions are two- or one-phase ones, primary and/or secondary, small, rare and hard to distinguish. Homogenisation temperatures of inclusions obtained in the studied samples lie in different intervals due to inclusion type and position. Generally they are above 100°C. Densities of fluids are differentiated and the systems are found to represent generally NaCl brines of changeable chemical systems. The microthermometric results have been compared with effects of analyses of light isotopes (carbon, oxygen) from the same cements. Data show presence of low- and high-temperature generations of cements.

Keywords: fluid inclusions, Rotliegend, sandstones, pore space

Minerały wypełniające przestrzeń porową skał osadowych mogą w trakcie krystalizacji zamykać w swych mikroszczelinach niewielkie ilości fluidów krążących w basenie sedymentacyjnym (Roedder, 1984). Takie inkluzje stanowią relikty nieistniejących już rozтворów. Badając je termicznie, można się starać zrekonstruować pierwotne warunki tworzenia minerałów, określić skład i gęstość paleofluidów, przy czym podstawą stosowania metody badań inkluzji fluidalnych jest niezmiennosc ich pierwotnych parametrów objętości i składu. Ten warunek jest szczególnie trudny do spełnienia w skałach osadowych, które mogły ulec głębokiemu pogrzebaniu. Różne minerały wypełniające przestrzeń porową w skałach w różnym stopniu są podatne na wpływ czynników zewnętrznych.

Analiza inkluzji fluidalnych w wypełnieniach przestrzeni porowej skał osadowych czerwonego spągowca zachodniej części Nizy Polskiego była prowadzona na przestrzeni lat w Państwowym Instytucie Geologicznym w ramach kompleksowych badań petrologicznych skał osadowych realizowanych przez A. Maliszewską i M. Kuberską (Maliszewska & Kuberska, 1993, 1996; Maliszewska i in., 1997, 1998, 2008; Kuberska, 1997, 2004). Prace obejmowały region północno-zachodni (otwory wiertnicze: Brojce IG-1, Moracz IG-1, Karsk-1, Wysoka Kamieńska-2; Jarmołowicz-Szulc, 1993), północny (otwory wiertnicze Czarne-3, Czarne-5, Wilcze IG-1, Unisław IG-4, Bydgoszcz IG-1; Jarmołowicz-Szulc,



Ryc. 1. Lokalizacja otworów wiertniczych
Fig. 1. Location of boreholes

1997), środkowy (Mężyk-1, Obrzycko-1, Pniewy-1, Objezierze IG-1, Kuźnica Grabowska-1, Ostrów Kaliski-2, Rokietnica-2, Siekierki-4, Września IG-1; Jarmołowicz-Szulc, 1997, Maliszewska i in., 2008) oraz południowo-zachodni (Paproć-4, Paproć-5, Paproć-9, Cicha Góra-2; Jarmołowicz-Szulc, 1995, 1997) (ryc. 1).

Celem prac badawczych prowadzonych w inkluzjach fluidalnych pochodzących ze spoiw skał czerwonego spągowca była analiza tych wrostków w konkretnym mate-

¹Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; katarzyna.jarmolowicz-szulc@pgi.gov.pl

riale geologicznym, pomiar temperatury homogenizacji, użycie inkluzji jako termometru geologicznego oraz ocena skuteczności metody w ramach zadania. W niniejszej pracy znalazło się zestawienie dotychczasowych wyników uzyskanych dla spoiw skał czerwonego spągowca i ich analiza krytyczna.

Metodyka, aparatura i prace badawcze

Prace badawcze były prowadzone według przyjętego wcześniej schematu (Jarmołowicz-Szulc, 1993) i obejmowały zarówno analizy wstępne (mikroskopowa ocena materiału i selekcja próbek badawczych) oraz charakterystykę inkluzji wraz ze studium fluorescencji, jak i zasadnicze badania temperaturowe (zamrażanie i podgrzewanie). Badania inkluzji fluidalnych przeprowadzano mikroskopowo w specjalnych dwustronnie polerowanych płytkach („grubych”) głównie z użyciem aparatury zamrażająco-grzewczej *Fluid Inc. System* i zestawów fluorescencyjnych *Leitz* (światło niebieskie) oraz *Nikon* (nadfiolet i światło niebieskie), a ostatnio także przy użyciu stolika *Linkam*. Do sporządzenia wymienionych preparatów w Państwowym Instytucie Geologicznym zastosowano standardową procedurę przygotowawczą na zimno (Goldstein & Reynolds, 1994; Jarmołowicz-Szulc, 1997). Początkowo stosowano technikę klejenia obustronnie polerowanych preparatów na szkiełkach i cięcia próbek do badań na stoliku wraz ze szkiełkiem na mniejsze fragmenty. Ta technika przygotowawcza ustąpiła procedurze oddzielnych płytek polerowanych z dwóch stron.

Grzanie i zamrażanie próbek na stolikach zamrażająco-grzewczych przeprowadzano w zakresie temperatury od pokojowej (23°C) do +220°C, a następnie do -120°C. Dokładność pomiarów dla obu stolików kalibrowano względem powszechnie stosowanych standardów *Syn-Flinc* i wynosi ona w zakresie dodatnim 1°C, a w zakresie ujemnym 0,1°C. Tempo grzania i zamrażania w urządzeniu *Fluid Inc. System* kontrolowano manualnie. Na stoliku *Linkam* wynosiło ono 10°C/min podczas zamrażania i grzania, a w pobliżu charakterystycznych temperatur diagnostycznych (eutektyku i homogenizacji) przechodziło w grzanie w tempie 0,5°C/min.

Do obliczenia zasolenia i gęstości fluidów korzystano z programu *Flincon* (Brown, 1989) i *Fluids* (Bakker, 2003). Interpretację prezentowanych danych oparto na wykresach wg Goldsteina i Reynoldsa (1994) oraz Bakker i Browna (2003).

Wytypowane do badań inkluzji fluidalnych próbki skał czerwonego spągowca obejmują trzy zasadnicze typy wypełnień przestrzeni porowej: cementy węglanowe, cement kwarcowy, cement siarczanowy.

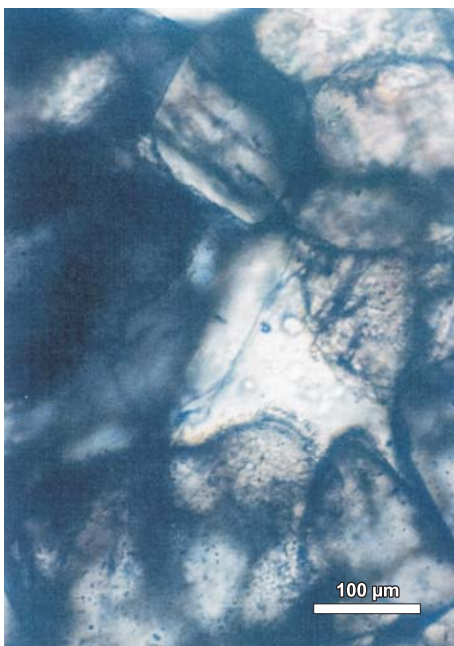
Kwarc jest zaliczany do cementów bardziej odpornych na zmiany niż węglany czy siarczany, toteż uzyskiwane dla niego wyniki można często uznać za najbardziej miarodajne (Goldstein & Reynolds, 1994; Jarmołowicz-Szulc, 1995, 1997), pod warunkiem jednak, że powstanie obwódki kwarcowych nie jest wynikiem rekrytalizacji mniej stabilnych faz kwarcowych czy krzemionkowych (Goldstein & Rossi, 2002).

W cementach węglanowych (ryc. 2–3) poza analizą inkluzji fluidalnych przeprowadzano również badania izotopowe.

Charakterystyka inkluzji fluidalnych w spoiwach skał czerwonego spągowca

Sposób występowania inkluzji fluidalnych w wytypowanych przez A. Maliszewską (Maliszewska i in., 1997, 2008) i M. Kuberską (1997, 1999) próbkach skał czerwonego spągowca z otworów wiertniczych, jak też próbkach skał opracowanych przez K. Jarmołowicz-Szulc (Jarmołowicz-Szulc, 1995, 1997) można przedstawić w następujący sposób:

- inkluzje są bardzo liczne w ziarnach detrytycznych,
- w niektórych spoiwach trudno jest przeprowadzać obserwacje wrostków,
- jeśli inkluzje są obecne w spoiwie, to występują nieznacznie i rzadko osiągają wielkość kilku mikrometrów,
- brak jest jakiegokolwiek prawidłowości w rozmieszczeniu, częstości występowania oraz cech charakterystycznych wrostków (Jarmołowicz-Szulc, 1999b).



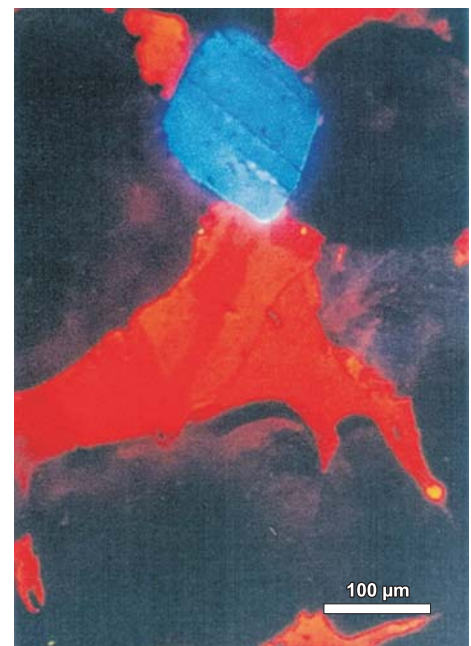
Ryc. 2. Spoiwo kalcytowe. Otwór wiertniczy Paproć-5, głęb. 2627,5 m. Światło przechodzące, 1 nicol

Fig. 2. Calcite cement. Borehole Paproć-5, depth 2627.5 m. Transmitted light, 1 nicol



Ryc. 3. Spoiwo kalcytowe (barwa czerwono-żółta). Otwór wiertniczy Paproć-5, głęb. 2627,5 m. Obraz w luminoskopie. W polu widzenia skałek (niebieska luminescencja)

Fig. 3. Calcite cement (red-yellow colour). Borehole Paproć-5, depth 2627.5 m. CL image. Feldspar — blue luminescence





Ryc. 4. Jednofazowe inkluzje w cementie anhydrytowym. Otwór wiertniczy Paproć-9, głęb. 2634,1 m. Światło przechodzące, 1 nikol

Fig. 4. One phase inclusions in anhydrite cement. Borehole Paproć-9, depth 2634.1 m. Transmitted light, 1 nicol



Ryc. 5. Jednofazowe inkluzje w cementie anhydrytowym. Otwór wiertniczy Paproć-9, głęb. 2634,1 m. Światło odbite, nadfiolet

Fig. 5. One phase inclusions in anhydrite cement. Borehole Paproć-9, depth 2634.1 m. Reflected light, ultraviolet



Ryc. 6. Inkluzje pierwotne w cementie kalcytowym. Otwór wiertniczy Paproć-9, głęb. 2706,5 m. Światło przechodzące, 1 nikol

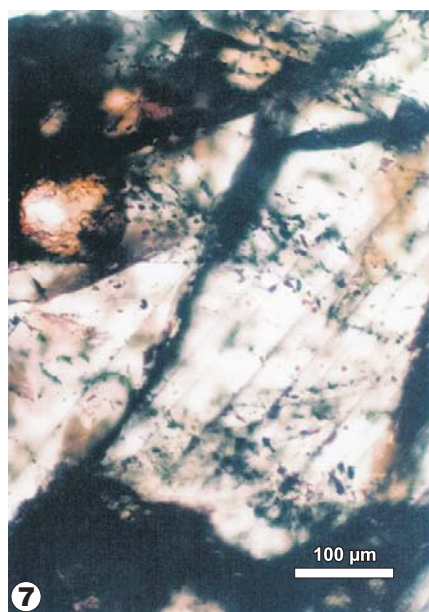
Fig. 6. Primary inclusions in calcite cement. Borehole Paproć-9, depth 2706,5 m. Transmitted light, 1 nicol

Występujące w cementach inkluzje fluidalne podczas badań fluorescencji w promieniach lampy rtęciowej nie wykazywały znaczącej luminescencji w świetle niebieskim, a w nadfiolecie zaobserwowano minimalne świecenie tylko w przypadku próbek z obszaru złożowego gazu Paproć-Cicha Góra.

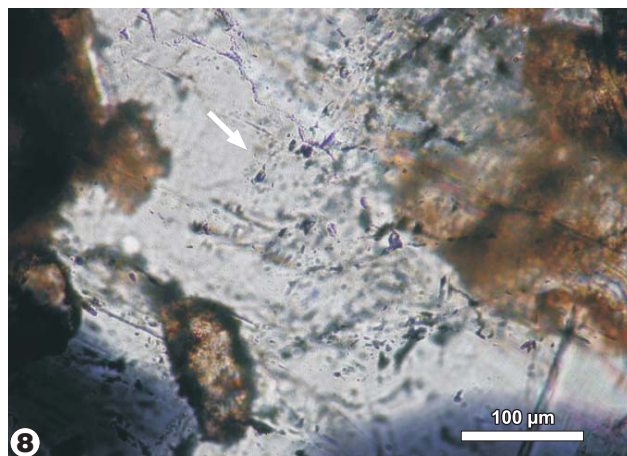
Niezależnie od tego, w którym z trzech typów wypełnień przestrzeni porowej występują inkluzje fluidalne — cementie anhydrytowym (ryc. 4–5), węglanowym (ryc. 6) czy kwarcowym — wrostki ciekło-gazowe mają małą liczebność (wyjątek Karsk-1) i są niewielkie. Ich przeciętna wielkość wynosi 1–3 μm, co stanowi podstawową trudność podczas obserwacji procesów zachodzących we wnętrzu inkluzji w trakcie grzania czy zamrażania. Dlatego badania temperaturowe z konieczności objęły tylko niewielką liczbę próbek skał z otworów wiertniczych — w stosunku do liczby wytypowanych do badań, jak też nielicznej grupy pojedynczych pierwotnych inkluzji w spoiwach.

Kształt inkluzji jest bardzo zróżnicowany i poza anhydrytem nie zaobserwowano żadnej uprzywilejowanej formy. Niektóre inkluzje są owalne, inne bardziej lub mniej regularne czy też całkowicie bezkształtne. Tylko w cementie anhydrytowym występują wrostki o zdecydowanie geometrycznym kształcie — zbliżonym do prostokątnego. Natomiast ich zmienne ułożenie — raz wydłużenie równoległe do kierunków krystalograficznych, raz prostopadłe — nie pozwala na wyciągnięcie wniosków o istnieniu jakiegokolwiek prawidłowości pomiędzy kształtem a położeniem wrostków w kryształach.

Zaobserwowane inkluzje fluidalne są zarówno pierwotne, jak i wtórne (ryc. 6–8). Pod względem fazowości są one dwu- i jednofazowe. Stosunek ilości fazy ciekłej (L) do gazowej (V) w inkluzjach dwufazowych jest



7



8

Ryc. 7, 8. Wtórne inkluzje w kryształach kalcytu. Otwór wiertniczy Paproć-9, głęb. 2706,5 m. Światło przechodzące, 1 nikol

Fig. 7, 8. Secondary inclusions in calcite. Borehole Paproć-9, depth 2706,5 m. Transmitted light, 1 nicol

zazwyczaj zróżnicowany z racji występowania w odmiennych typach cementów, na ogół jednak ze zdecydowaną przewagą cieczy. Pozycja inkluzji względem spoiw jest często trudna do określenia z powodu braku jednoznacznych relacji względem płaszczyzn krystalograficznych. Nie wydzielono bezspornych zespołów inkluzji dwufazowych pierwotnych (*Fluid Inclusion Association* — patrz Goldstein & Reynolds, 1994), a jedynie inkluzje pojedyncze. Zaobserwowane zespoły inkluzji jednofazowych mają na ogół charakter wtórny lub pseudowtórny.

Charakterystykę inkluzji fluidalnych można przedstawić bardziej szczegółowo:

Cement anhydrytowy — otwory wiertnicze: Objezierze IG-1, Września IG-1, Brojce IG-1 i Paproć-9 — inkluzje o wymiarach 1–10 mm, dwufazowe, zdecydowanie geometryczne. Stosunek faz ($L : V$) w cemencie skał z tych otworów jest zbliżony, przy czym w inkluzjach przeważa faza ciekła, a pęcherz gazowy jest stosunkowo niewielki. Szczególnym typem wrostków w tym spoiwie są inkluzje jednofazowe o odmiennej charakterystyce temperaturowej, właściwej dla metanu z domieszką azotu (Paproć–Cicha Góra) (ryc. 4–5).

Cementy węglanowe (ryc. 2–3, 6–8) — otwory wiertnicze: Mężyk-1, Karsk-1, Pniewy-1, Brojce IG-1, Paproć-5, Cicha Góra-2, Bydgoszcz IG-1, Czarne-3 i Czarne-5. Inkluzje występują w cementach węglanowych w próbkach skał zarówno drobno-, jak i gruboziarnistych. Obserwuje się je w obrębie anhedralnych kryształów wypełniających przestrzeń porową (Czarne-3, głęb. 3978,4 m, Czarne-5, głęb. 3789,4 m) oraz romboedrów dolomitu (Bydgoszcz IG-1, głęb. 4253,7 m). Inkluzje pierwotne w obrębie wymienio-

nych typów cementu są na ogół pojedyncze, dwufazowe i charakteryzują się niewielkimi wymiarami (2–3 μm). Próbkę z wiercenia Karsk-1 charakteryzują się zdecydowaną odmiennością polegającą na większej liczbie i wielkości inkluzji w obrębie tego typu cementu. Inkluzje wtórne w spoiwach węglanowych charakteryzuje zmienny kształt — owalny do lekko wydłużonego, czasem nieregularny, silnie postrzępiony ($L : V$ — zróżnicowany).

Cementy kwarcowe — otwory wiertnicze: Mężyk-1, Pniewy-1, Brojce IG-1 i Wysoka Kamińska-2. Inkluzje występują głównie na granicy pomiędzy kwarcem detrytycznym a neogenicznym oraz w obrębie żyłek kwarcowych. Otoczka kwarcowa jest podkreślona bardziej przez tzw. obwódkę kurzu (*dust rim*) aniżeli przez same inkluzje. Pojedyncze inkluzje zaobserwowano także w cemencie kwarcowym w skałach z otworu Paproć-5. Ich pozycja i charakter są nie do końca jasne.

Wyniki badań inkluzji fluidalnych

Jak już wspomniano, omówione trzy typy cementów w skałach osadowych czerwonego spagowca tylko w niewielkim stopniu zawierają pierwotne inkluzje fluidalne nadające się do badań temperaturowych. W pełni ilustruje to tabela 1. Większą liczbę próbek zbadano w otworach wiertniczych Brojce IG-1 i Karsk-1, w których dzięki analizie inkluzji można było określić temperaturę homogenizacji inkluzji w całych, dużych odcinkach profilu wiercenia, w przedziale głębokości odpowiednio 3620,5–3636,5 m i 3960,9–4021,9 m. Wartości oznaczeń w pozostałych obszarach zostały przedstawione w kolejnych tabelach

Tab. 1. Wyniki badań temperaturowych inkluzji fluidalnych w spoiwach skał czerwonego spagowca z obszaru Wielkopolski (strefa Pniewy–Ostrów Kaliski)

Table 1. Results of fluid inclusion studies in cements of Rotliegend sandstones in the Wielkopolska region (the Pniewy–Ostrów Kaliski zone)

Otwór <i>Borehole</i>	Próbka ¹⁾ <i>Sample¹⁾</i>	Głębokość <i>Depth</i> (m)	Rodzaj spoiwa ²⁾ <i>Type of cement²⁾</i>	Temperatura homogenizacji ³⁾ <i>Homogenisation temperature³⁾</i> (°C)	Temperatura topnienia <i>Ice melting temperature</i> (°C)	Zasolenie (% równ. NaCl) <i>Salinity NaCl</i> (eq. %)	Temperatura ⁴⁾ (°C) / głębokość (m) <i>Temperature⁴⁾ (°C)</i> / <i>depth (m)</i>
Objezierze IG-1	1	4161,8	anhydryt/ <i>anhydrite</i>	140–148	(-18)–(-13)	20	133/4000
	2	4164,8	anhydryt/ <i>anhydrite</i>
Mężyk 1	15	4317,5	węglanowe/ <i>carbonate</i>	140	(-2)–(-1)	2–3	.
	30	4359,6	kwarc epigenetyczny <i>epigenetic quartz</i>
Pniewy-1	1	3589,3	węglanowe/ <i>carbonate</i>	130–132	.	.	.
	5	3593,5	kalcyt/ <i>calcite</i>	128–133	(-4)	*	.
Moracz IG-1	2	3505,5	obwódki kwarcowe <i>quartz rims</i>	138–140	(-1,5)–(-1,3)	2	104,8/3977
Września IG-1	37	4537,7	anhydryt/ <i>anhydrite</i>	190–192	.	.	.
Rokietnica-2	3	3565,0	dolomit/ <i>dolomite</i>	138–140	.	.	.
Ostrów Kaliski-2	1	2304,5	dolomit/ <i>dolomite</i>	105	(-6,4)–(-7,1)	9,7–10,6	.
Siekierki-4	2	3693,9	obwódki kwarcowe <i>quartz rims</i>	119–122	-21,5	*	.
Kuźnica Grabowska-1	1	2314,0	dolomit/ <i>dolomite</i>	99–102	-1,6	*	.

¹⁾Opróbowanie i numeracja wg Maliszewskiej (Maliszewska & Kuberska, 1993)

²⁾Rodzaj spoiwa wg Maliszewskiej i in. (2008)

³⁾Wartości temperatury zamieszczone w Maliszewskiej i in. (2008)

⁴⁾Współczesna temperatura w otworze (mat. archiwalne; patrz Maliszewska & Kuberska, 1993)

*Wieloskładnikowe układy chemiczne fluidu: $\text{H}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{NaCl}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$

¹⁾*Sampling and description after Maliszewska (Maliszewska & Kuberska, 1993)*

²⁾*Types of cements after Maliszewska et al. (2008)*

³⁾*Temperatures as given in Maliszewska et al. (2008)*

⁴⁾*Present bottom temperature in the borehole (archive data, see Maliszewska & Kuberska, 1993)*

**Complex chemical systems of fluids: $\text{H}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{NaCl}$, $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CO}_2$*

(tab. 2 — obszar Pomorza Zachodniego; tab. 3 — rejon Paproć–Cicha Góra). Mikrofotografie prezentują spoiwa oraz inkluzje w wybranych próbkach skał (Paproć-9, ryc. 4–8).

Wobec licznych, obiektywnych trudności tylko w niektórych próbkach badania inkluzji fluidalnych zostały zakończone pełnymi oznaczeniami temperaturowymi. W większości dotyczy to badań temperatury homogenizacji (T_h), natomiast w nielicznych przypadkach było możliwe określenie temperatury topnienia lodu po uprzednim zamrożeniu inkluzji (T_m).

Temperatura homogenizacji jest na omawianych obszarach zróżnicowana i w tym samym rodzaju spoiwa wydaje się mieć na ogół coraz wyższe wartości wraz z rosnącą głębokością, z której pobrano próbki w poszczególnych otworach wiertniczych (np. Brojce IG-1, Karsk-1). Wartości T_h zmieniają się w przybliżeniu następująco:

80–110°C, cement kalcytowy, Brojce IG-1 (głęb. 3620,5–3636,5 m), cement kalcytowy, Czarne-3 (głęb. 399,4 m), romboedry dolomitu, Bydgoszcz IG-1 (głęb. 4253,7 m); 90–120°C, anhydryt, rejon Paproć–Cicha Góra;

Tab. 2. Wyniki badań temperaturowych inkluzji fluidalnych w skałach Pomorza Zachodniego

Table 2. Results of fluid inclusion studies in cements of rocks from the Western Pomerania region

Otwór <i>Borehole</i>	Próbka ¹⁾ <i>Sample¹⁾</i>	Głębokość <i>Depth</i> (m)	Rodzaj spoiwa ²⁾ <i>Type of cement²⁾</i>	Temperatura ³⁾ (°C) <i>Temperature³⁾ (°C)</i>				Temperatura ⁴⁾ (°C) / głębokość (m) <i>Temperature⁴⁾</i> (°C) / <i>depth (m)</i>	Gęstość fluidu w inkluzjach <i>Fluid density</i> <i>in inclusions</i> (g/cm ³)
				T_h	T_e	T_c	T_m		
Czarne-3	1	399,4	kalcyt/ <i>calcite</i>	95	-22,5	.	-4,5	.	1,011
	12	3978,4	kalcyt/ <i>calcite</i>	175	-35	.	-5,5	.	1,063
Czarne-5	4	3789,4	kalcyt/ <i>calcite</i>	101	.	.	-4,0	.	1,002
Bydgoszcz IG-1	5	4253,7	dolomit/ <i>dolomite</i>	80,5	-30	-24,5	.	.	.
	5	4253,7	dolomit/ <i>dolomite</i>	83,4	.	-25,0	.	.	.
	5	4253,7	dolomit/ <i>dolomite</i>	85,0	-35
Wilcze IG-1	4	4651,2	anhydryt/ <i>anhydrite</i>	jednofazowe < 1 µm <i>one-phase inclusions < 1 µm</i>				.	.
Wysoka Kamińska-2	2	3344,8	obwódki kwarcowe <i>quartz rims</i>	131
Karsk-1	7	3960,9	kalcyt/ <i>calcite</i>	140	.	.	-15	105,4/2704	.
	23	4020,0	kalcyt/ <i>calcite</i>	100–130	.	.	(-18)–(-14)	165,3/5091	.
	25	4021,9	kalcyt/ <i>calcite</i>	115–120
Brojce IG-1	5	3610,8	obwódki kwarcowe <i>quartz rims</i>	160–165	.	.	(-6)–(-5)	79/3600	.
	15	3620,5	kalcyt/ <i>calcite</i>	82–109
	16	3620,9	kalcyt/ <i>calcite</i>	80–100
	26	3636,5	kalcyt/ <i>calcite</i>	102–110	.	.	-15,2	.	.

¹⁾Opróbowanie i oznaczenia: w otworach Czarne-3, Czarne-5, Bydgoszcz IG-1 oraz Wilcze IG-1 wg Kuberskiej (1997); w otworach Wysoka Kamińska-2, Karsk-1, Brojce IG-1 wg Maliszewskiej (Maliszewska i in., 2008)

²⁾Rodzaj spoiwa wg Maliszewskiej (Maliszewska i in., 2008)

³⁾Wartości temperaturowe oznaczeń zamieszczone w Kuberskiej (2004) oraz Maliszewskiej i in. (2008)

⁴⁾Współczesna temperatura w otworze (mat. archiwalne; patrz Maliszewska & Kuberska, 1993); T_h — temperatura homogenizacji; T_e — temperatura eutektyku (pierwszy zaobserwowany moment topnienia po zamrażaniu); T_c — temperatura kotektyku (topnienia drugiej porcji roztworu); T_m — temperatura topnienia lodu po zamrożeniu; wyniki podano w postaci oryginalnego pomiaru, nie stosowano poprawek

¹⁾Sampling and description: in boreholes Czarne-3, Czarne-5, Bydgoszcz IG-1 and Wilcze IG-1 after Kuberska (1997); in boreholes Wysoka Kamińska-2, Karsk-1, Brojce IG-1 after Maliszewska (Maliszewska et al., 2008)

²⁾Types of cements after Maliszewska (Maliszewska et al., 2008)

³⁾Temperatures as given in Kuberska (2004) and Maliszewska et al. (2008)

⁴⁾Present bottom temperature in the borehole (archive data, see Maliszewska & Kuberska, 1993); T_h — homogenisation temperature; T_e — eutectic temperature (first moment of melting observed after freezing); T_c — cotectic temperature (melting of second portion of solution); T_m — ice melting temperature; results presented as raw data, no correction

Tab. 3. Zgeneralizowane wyniki badań temperaturowych inkluzji fluidalnych w cementach węglanowych w rejonie Paproć–Cicha Góra

Table 3. Generalized temperature results of fluid inclusions from carbonate cements in the Paproć–Cicha Góra region

Otwór <i>Borehole</i>	Próbka ¹⁾ <i>Sample¹⁾</i>	Głębokość <i>Depth</i> (m)	Rodzaj spoiwa <i>Type of cement</i>	Temperatura ²⁾ (°C) <i>Temperature²⁾ (°C)</i>		
				T_h	T_e	T_m
Paproć-5	10	2688,3	węglanowe/ <i>carbonate</i>	116–138	-49	(-9,6)–(-9,0)
	13	2706,5	węglanowe/ <i>carbonate</i>	99–103	-40	(-9,6)–(-9,0)
	19	3055,0	węglanowe/ <i>carbonate</i>	97–127	-49	(-9,6)–(-9,0)

¹⁾Opróbowanie i oznaczenia wg Jarmołowicz-Szulc (1997)

²⁾ T_h — temperatura homogenizacji; T_e — temperatura eutektyku; T_m — temperatura topnienia lodu po zamrożeniu; wyniki podano w postaci oryginalnego pomiaru, nie stosowano poprawek

¹⁾Sampling and description after Jarmołowicz-Szulc (1997)

²⁾ T_h — homogenisation temperature; T_e — eutectic temperature; T_m — ice melting temperature; results presented as raw data, no correction

99–138°C, cement dolomitowy, Rokietnica (głęb. 3565,0 m), Ostrów Kaliski-2 (głęb. 2304,5 m), Kuźnica Grabowska-1 (głęb. 2314,0 m);

100–130°C, cement kalcytowy, Karsk-1 (głęb. 4020,0–4021,9 m); cement kalcytowy, Czarne-5 (głęb. 3789,4 m);

130–148°C, cement kalcytowy, kwarcowy, anhydrytowy, Pniewy-1 (głęb. 3593,5 m), Moracz IG-1 (głęb. 3505,5 m), Objezierze IG-1 (głęb. 4161,8 m);

190–192°C, cement anhydrytowy, Września IG-1 (głęb. 4537,7 m), inkluzje wtórne (?).

Temperatura eutektyku w próbkach (tab. 1, 2) jest zróżnicowana i odpowiada wartościom bliskim (-25)–(-22,5)°C oraz (-35)–(-30)°C, co sugeruje istnienie w inkluzjach układów chemicznych o składzie oscylującym od rozpuszczonego chlorku sodu do bardziej skomplikowanych systemów, np. zawierających jony potasowe czy magnezowe. Temperatura topnienia lodu jest także zróżnicowana. Zaznaczają się trzy grupy wartości, a mianowicie:

(-18)–(-13)°C, cement kalcytowy, Brojce IG-1, Karsk-1; cement anhydrytowy, Objezierze IG-1,

(-6)–(-4)°C, cement kwarcowy, Brojce IG-1; cement kalcytowy, Czarne-3, Czarne-5;

(-2)–(-1)°C, cement kwarcowy, Moracz IG-1; cement kwarcowy, Mężyk-1.

Na podstawie uzyskanych wyników temperaturowych przeprowadzono przeliczenia w programie komputerowy *Flincon* (Brown, 1989) oraz nowszym pakiecie *Fluids* (Bakker, 2003). Uzyskane gęstości fluidów w inkluzjach są zamieszczone przykładowo w tabeli 2. W niektórych próbkach z wymienionych otworów wiertniczych możliwe jest porównanie temperatury homogenizacji inkluzji z temperaturą obecnie panującą w otworze (Objezierze IG-1, Moracz IG-1, Karsk-1, Brojce IG-1; dane archiwalne, patrz Maliszewska & Kuberska, 1993; tab. 1–2).

Dyskusja i podsumowanie

Przebadany materiał jest bardzo trudny w interpretacji. Pierwotne inkluzje występują rzadko, pojedynczo i nie mają jednoznacznej pozycji w obrębie minerałów, co utrudnia ich klasyfikację i wskazanie genezy. Bardzo istotnym czynnikiem komplikującym przeprowadzenie badań temperaturowych jest wielkość inkluzji. W osobnikach o przeciętnych wymiarach oscylujących w przedziale 1–3 μm (rzadko więcej) trudno jest przeprowadzać miarodajne obserwacje (które dodatkowo są czasochłonne) zmian zachodzących w ich wnętrzu w trakcie zamrażania i podgrzewania. Wyraźniej procesy te są widoczne na stoliku *Linkam* aniżeli w zestawie *Fluid Inc. System*.

Temperatura homogenizacji na ogół przekracza wartość 100°C. Jej interpretacja w odniesieniu do diagenety jest trudna. Znaczna obecnie głębokość występowania badanych skał wraz z wysokimi wartościami temperatury homogenizacji inkluzji skłaniają do sugestii, iż otrzymane dane odzwierciedlają etap pogrzebienia, nie świadczą zaś o pierwotnych warunkach powstawania cementów.

Uzyskane wyniki pomiarów temperatury topnienia lodu badanych inkluzji implikują wniosek o zmiennym zasoleniu fluidów w poszczególne próbki — od wysokich wartości równoważnika NaCl pomiędzy 18–22% ekw. do niskich — 2–3% ekw. Temperatura eutektyku bliska -30°C, a nawet poniżej -40°C, sugeruje istnienie

w inkluzjach układów solankowych bardziej złożonych niż system NaCl-H₂O, jak na przykład H₂O-NaCl-MgCl₂ (Bodnar, 2003). W niektórych inkluzjach notowano także temperaturę eutektyku (tab. 2).

Ciekawym aspektem badań inkluzji fluidalnych w cementach skał czerwonego spągowca strefy Teisseyre'a-Tornquista są niektóre inkluzje jednofazowe. Poza inkluzjami typu „wodnego” pojawiają się wzrostki ciekłe o innym charakterze. Chociaż w cemencie anhydrytowym z wiercenia Wilcze IG-1 (próbka 4, Kuberska, 1999) miały one zbyt małe rozmiary, by można było przeprowadzić oznaczenia temperaturowe pozwalające na jednoznaczną diagnozę, wydaje się, że te właśnie inkluzje mogą odpowiadać wzrostkom metanu obserwowanym w rejonie złożowym gazu ziemnego na obszarze Paproć-Cicha Góra (Jarmołowicz-Szulc, 1997).

Zakres temperatury uzyskany dzięki analizie inkluzji fluidalnych różni się od wartości temperaturowych otrzymanych w wyniku przeliczeń oznaczeń izotopowych. W czystym kalcytynie wyniki izotopowe, uzyskane metodą punktowej analizy laserowej (Smalley i in., 1989), wynoszą w skałach części północnej: δ¹³C_{PDB} 1,0–2,4‰, δ¹⁸O_{PDB} (-3,1)–(1,4)‰ (Kuberska, 1997), co odpowiada temperaturze 23–31°C. W kalcytynie manganowej wartości izotopowe są odpowiednio: δ¹³C_{PDB} (-2,2)–(-1,97)‰ oraz δ¹⁸O_{PDB} (-8,39)–(-4,41)‰, co odpowiada temperaturze 38–62°C (Kuberska, 1999).

W przypadku dolomitu uzyskane przez M. Kuberską wartości δ¹³C_{PDB} mieszczą się w dwóch przedziałach: 0,62–1,88‰ i (-3,26)–(-1,00)‰, natomiast δ¹⁸O_{PDB}: (-2,59)–(-1,59)‰ i (-8,06)–(-4,89)‰ (Kuberska, 1999). Na podstawie tych danych temperaturę zalicza się do dwóch przedziałów: 43–50°C (Unisław IG-1) i 58–82°C (m.in. Bydgoszcz IG-1).

W części północnej i zachodniej obszaru (Brojce IG-1, Mężyk-1, Objezierze IG-1) wartości δ¹³C_{PDB} w kalcytynie mieszczą się w przedziale (-3,05)–(-1,65)‰, podczas gdy δ¹⁸O_{PDB} wahają się pomiędzy (-10,47)–(-0,48)‰. Na podstawie tych danych, uwzględniając temperaturę homogenizacji inkluzji w kalcytynie, można przyjąć wartość δ¹⁸O_{SMOW} w przedziale 4,29–9,35‰ (przeliczenia wg M. Kuberskiej, w Maliszewskiej i in., 2008).

W otworach wiertniczych rejonu Paproć-Cicha Góra dane izotopowe oznaczone w węglanach wykazują maksymalną częstość występowania w przedziale (-5)–(-3)‰ (δ¹³C_{PDB}) i (-12)–(-7)‰ (δ¹⁸O_{PDB}) (Jarmołowicz-Szulc, 1998; 1999a), co sugeruje wzbogacenie cementu w lżejsze izotopy. Dane temperaturowe dotyczące tlenu sugerują istnienie dwóch temperaturowych generacji cementów węglanowych — wyżej temperaturowego w zakresie 90–125°C i niskotemperaturowego 45–60°C. Wyższy zakres temperatury jest bliski wartościom oznaczeń dwufazowych inkluzji fluidalnych, podczas gdy niższy — inkluzji jednofazowych. Współczesna temperatura dna otworu wynosi ok. 100°C.

Zmienność wyników badań temperatury homogenizacji inkluzji fluidalnych w cementach skał osadowych czerwonego spągowca zachodniej części Niżu Polskiego wykazuje podobieństwo do trendu zmian współczesnej temperatury otworów (z ang. zwanej *bottom temperature*). Te zależności obserwowano w rejonie północno-zachodnim i środkowym badanego obszaru. Temperatura homo-

genizacji jest przy tym na ogół wyższa niż współczesna temperatura dna otworu.

Ze względu na prognostykę poszukiwań gazu ziemnego na Niżu Polskim omówiony w artykule materiał wiertniczy czerwonego spągowca nie spełnił oczekiwań. W obszarach pozazłożowych nie zaobserwowano i nie zbadano wzrostów metanu, nie można więc było prześledzić migracji gazu na podstawie inkluzji fluidalnych.

Prace badawcze prowadzone pod kątem inkluzji fluidalnych były intensywne i czasochłonne. Spoiwa przebadanych skał czerwonego spągowca pochodzące z dużej obecnie głębokości zawierają pierwotne inkluzje fluidalne występujące pojedynczo (nie jako zespoły) i bez wyraźnych relacji względem kształtu minerałów wypełniających przestrzeń porową. Z powodu niewielkich wymiarów wzrostów ciekło-gazowych trudno jest w ich wnętrzu przeprowadzać obserwacje procesów w trakcie prac eksperymentalnych, a uzyskane wyniki nie stanowią dużych, reprezentatywnych populacji.

Wnioski

1. W cementach węglanowych, siarczanowych i kwarcowych skał czerwonego spągowca zachodniej części Niżu Polskiego pierwotne, dwufazowe inkluzje fluidalne są nieliczne.

2. Temperatura homogenizacji inkluzji w skałach czerwonego spągowca waha się zazwyczaj w granicach 100–130°C w cementach anhydrytowych, 90–120°C w cementach węglanowych oraz 131–133°C w cementach kwarcowych.

3. Wartości temperatury uzyskane w inkluzjach nie korelują się z wynikami izotopowymi. Tylko w obrębie cementów węglanowych z rejonu Paproć–Cicha Góra wyniki wykazują zbieżność.

4. Zasolenie fluidów inkluzji solankowych jest zmienne, w granicach 2–10% wag. ekw. NaCl, przy czym temperatura eutektyku — (-40°C)–(-30°C) — sugeruje bardziej złożone układy solne — np. H₂O–NaCl–MgCl₂.

5. Solanka w inkluzjach regionu Paproć–Cicha Góra i w cementach skał otworów Czarne-3, Karsk-1 i Brojce IG-1 ma gęstość nieco powyżej 1 g/cm³, podobnie jak bardziej złożone fluide inkluzji w otworze Pniewy-1 ($\gamma = 1,0298 \text{ g/cm}^3$) czy Ostrów Kaliski-2.

6. Inkluzje lekkich węglowodorów występują w cemencie anhydrytowym na obszarze Paproć–Cicha Góra w wyższej — cechsztyńskiej części profilu. Jest to metan z domieszką azotu.

7. Obecność inkluzji węglowodorowych w cemencie wieku cechsztyńskiego świadczy o napływie i uwieżnieniu gazu jako inkluzji w cemencie w cechsztylinie.

Literatura

BAKKER R.J. 2003 — Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modeling bulk fluid properties. *Chem. Geol.*, 194: 3–23.
 BAKKER R.J. & BROWN P.E. 2003 — Computer modeling in fluid inclusion research. [In:] Samson I., Anderson A. & Marshall D. (eds.) *Fluid inclusions: analysis and interpretation. Short Course, 32. Mineralogical Association of Canada: 185–203.*

BODNAR R.J. 2003 — Interpretation of data from aqueous-electrolyte fluid inclusions. [In:] Samson I., Anderson A., Marshall D. (eds.) *Fluid inclusions: analysis and interpretation. Short Course, 32. Mineralogical Association of Canada: 81–101.*
 BROWN P.E. 1989 — Flincor: A microcomputer program for the reduction and investigation of fluid inclusion data. *Am. Min.*, 74: 1390–1393.
 GOLDSTEIN R.H. & REYNOLDS T.J. 1994 — Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. *SEPM Short Course, 31.*
 GOLDSTEIN R.H. & ROSSI 2002 — Recrystallization in quartz overgrowths. *J. Sediment. Res.*, 72: 432–440.
 JARMOŁOWICZ-SZULC K. 1993 — Wstępne badania inkluzji fluidalnych w skałach czerwonego spągowca. [W:] Maliszewska A. & Kuberska M. *Analiza petrograficzna wypełnienia przestrzeni porowej w skałach osadowych czerwonego spągowca zachodniej części Niżu Polskiego. Arch. Państwowego Instytutu Geologicznego, Warszawa, 1/94: 31–39.*
 JARMOŁOWICZ-SZULC K. 1995 — Fluid inclusions in the studies of the Permian sedimentary rocks from the Polish Lowland. [In:] XIII International Congress on Carboniferous-Permian (XIII ICC-P), 28.08–2.09.1995, Kraków, Poland. *Abstracts. Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa: 61.*
 JARMOŁOWICZ-SZULC K. 1997 — Zastosowanie inkluzji fluidalnych w cementach skał paleozoiku Niżu Polskiego w poszukiwaniach ropy i gazu. *Arch. Państwowego Instytutu Geologicznego, Warszawa, 2/98: 1–36.*
 JARMOŁOWICZ-SZULC K. 1998 — Studies on the filling of the pore space in the Rotliegendes sedimentary rocks, SW Poland: fluid inclusions, luminescence, isotopes. [In:] Pan-American Conference on Research on Fluid Inclusions. PACROFI VII. Las Vegas, Nevada, USA, 1–4.06.1998. *Programs and abstracts. Las Vegas: 36.*
 JARMOŁOWICZ-SZULC K. 1999a — Izotopowo-inkluzyjne badania spoiw diagenetycznych w obrębie złoża gazu Paproć–Cicha Góra. *Prz. Geol.*, 47, 5: 476–477.
 JARMOŁOWICZ-SZULC K. 1999b — Systematyka inkluzji fluidalnych w wypełnieniach przestrzeni porowej skał osadowych paleozoiku Niżu Polskiego. *Prz. Geol.*, 47, 6: 542–546.
 KUBERSKA M. 1997 — Wpływ procesów diagenetycznych na własności kolektorskie osadów czerwonego spągowca w kujawsko-pomorskim segmencie strefy T-T (Budziszewice–Szczecinek). *Arch. Państwowego Instytutu Geologicznego, Warszawa, 4/98: 1–54.*
 KUBERSKA M. 1999 — Etapy cementacji piaskowców czerwonego spągowca w świetle badań izotopowych. *Prz. Geol.*, 47, 5: 477–478.
 KUBERSKA M. 2004 — Diagenetyka osadów czerwonego spągowca w strefie Szczecinek–Bydgoszcz (Pomorze Zachodnie). *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 411: 87–168.
 MALISZEWSKA A., KIERSNOWSKI H., KUBERSKA M., KOZŁOWSKA A., SIKORSKA M. & JARMOŁOWICZ-SZULC K. 2008 — Litofacje i właściwości zbiornikowe piaskowców czerwonego spągowca na obszarze monokliny przedsudeckiej. *Arch. Państwowego Instytutu Geologicznego, Warszawa.*
 MALISZEWSKA A. & KUBERSKA M. 1993 — Analiza petrograficzna wypełnienia przestrzeni porowej w skałach osadowych czerwonego spągowca zachodniej części Niżu Polskiego. *Arch. Państwowego Instytutu Geologicznego, Warszawa, 1/94: 1–53.*
 MALISZEWSKA A. & KUBERSKA M. 1996 — Cementacja piaskowców czerwonego spągowca a ich porowatość i przepuszczalność. *Nafta-Gaz*, 9: 365–373.
 MALISZEWSKA A., KUBERSKA M., KIERSNOWSKI H., JARMOŁOWICZ-SZULC K., JACKOWICZ E., LANGIER-KUŹNIAROWA A. & BORKOWSKA B. 1997 — Modele diagenetyki osadów czerwonego spągowca w zachodniej części Niżu Polskiego. *Arch. Państwowego Instytutu Geologicznego, Warszawa, 3/98: 1–92.*
 MALISZEWSKA A., KUBERSKA M., SUCH P. & LEŚNIAK G. 1998 — Ewolucja przestrzeni porowej utworów czerwonego spągowca. [W:] Narkiewicz M. (red.) *Analiza basenów sedimentacyjnych Niżu Polskiego. Pr. Państw. Inst. Geol.*, 165: 177–194.
 ROEDDER E. 1984 — Fluid inclusions. *Reviews in mineralogy, 12. Mineralogical Society of America, Washington: 1–254.*
 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. *Sediment. Geol.*, 65: 211–221.