

Sylvia Kowalska

Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Anna Lewandowska

Instytut Nauk Geologicznych UJ, Kraków

Arkadiusz Buniak

PGNiG S.A., Oddział w Zielonej Górze

Przyczyny powstawania anomalnych wskazań profilowania gamma (sPG) w skałach czerwonego spągowca z rejonu wyniesienia wolsztyńskiego

Wstęp

Naturalna promieniotwórczość skał wiąże się w przeważającej mierze z występowaniem w nich ^{238}U , ^{232}Th i ^{40}K [4, 15]. Wskazania sondy sPG zależą zatem od obecności w skałach minerałów i substancji będących nośnikami powyższych pierwiastków. W przypadku potasu tymi nośnikami są główne minerały skałotwórcze, takie jak skalenie potasowe i miki. Th i U występują w strukturze specyficznych minerałów akcesorycznych oraz przechwytywane są przez minerały ilaste oraz substancje organiczną. Zwykle zawartości promieniotwórczego izotopu ^{40}K są wyraźnie większe, w stosunku do zawartości izotopów Th i U.

Sposób występowania U i Th w skałach związany jest z ich cechami geochemicznymi [16]. W skałach magmowych pierwiastki te, ze względu na zbliżoną wielkość promieni jonowych (oba należą do grupy aktynowców), występują razem w wielu minerałach akcesorycznych. Minerały będące nośnikami Th i U dzielone są na dwie grupy, według stosunku Th/U. Do pierwszej grupy należą takie minerały jak: cyrkon, apatyt, tytanit czy ksenotym, w których stosunek Th/U jest niższy od 1–2. Do drugiej grupy, dla której stosunek Th/U jest bardzo wysoki i wynosi powyżej 15–20, zalicza się np.: monacyt, allanit i epidot. Th i U występują w skałach magmowych również w formie rozproszonej: w submikroskopowej wielkości wrostkach wyżej wymienionych minerałów akcesorycznych, w sieci

krystalicznej minerałów skałotwórczych lub jako luźno związane jony, zaabsorbowane na powierzchni ziaren mineralnych i wzdłuż szczelin skalnych.

W wyniku wietrzenia skał magmowych występujące w nich w postaci rozproszonej Th i U ulegają uruchomieniu. W skałach osadowych pierwiastki te występują w następującej postaci [16]:

- we fragmentach minerałów akcesorycznych (minerały ciężkie), takich jak: cyrkon, apatyt, tytanit, ksenotym, monacyt, allanit czy epidot (rzadziej również jako minerały własne, np. toryt czy uraninit),
- jako zawiesina najdrobniejszych mikrolitonów wyżej wymienionych minerałów akcesorycznych (wrostki z minerałów skałotwórczych),
- w formie rozproszonej – we fragmentach skał magmowych i metamorficznych tworzących litoklasty,
- w formie zaabsorbowanej – w substancji organicznej (głównie U) lub w minerałach ilastych (głównie Th).

Skały ilaste – zawierając w swym składzie zarówno minerały ilaste, jak i substancję organiczną – z reguły są wzbogacone w Th i U, w stosunku do innych typów skał klastycznych. Wyjaśnia to fakt, że w geofizyce otworowej na podstawie pomiaru naturalnej promieniotwórczości skał (sPG) standardowo wyznacza się poziomy o podwyższonym zaileniu [4, 15]. W przypadku skał

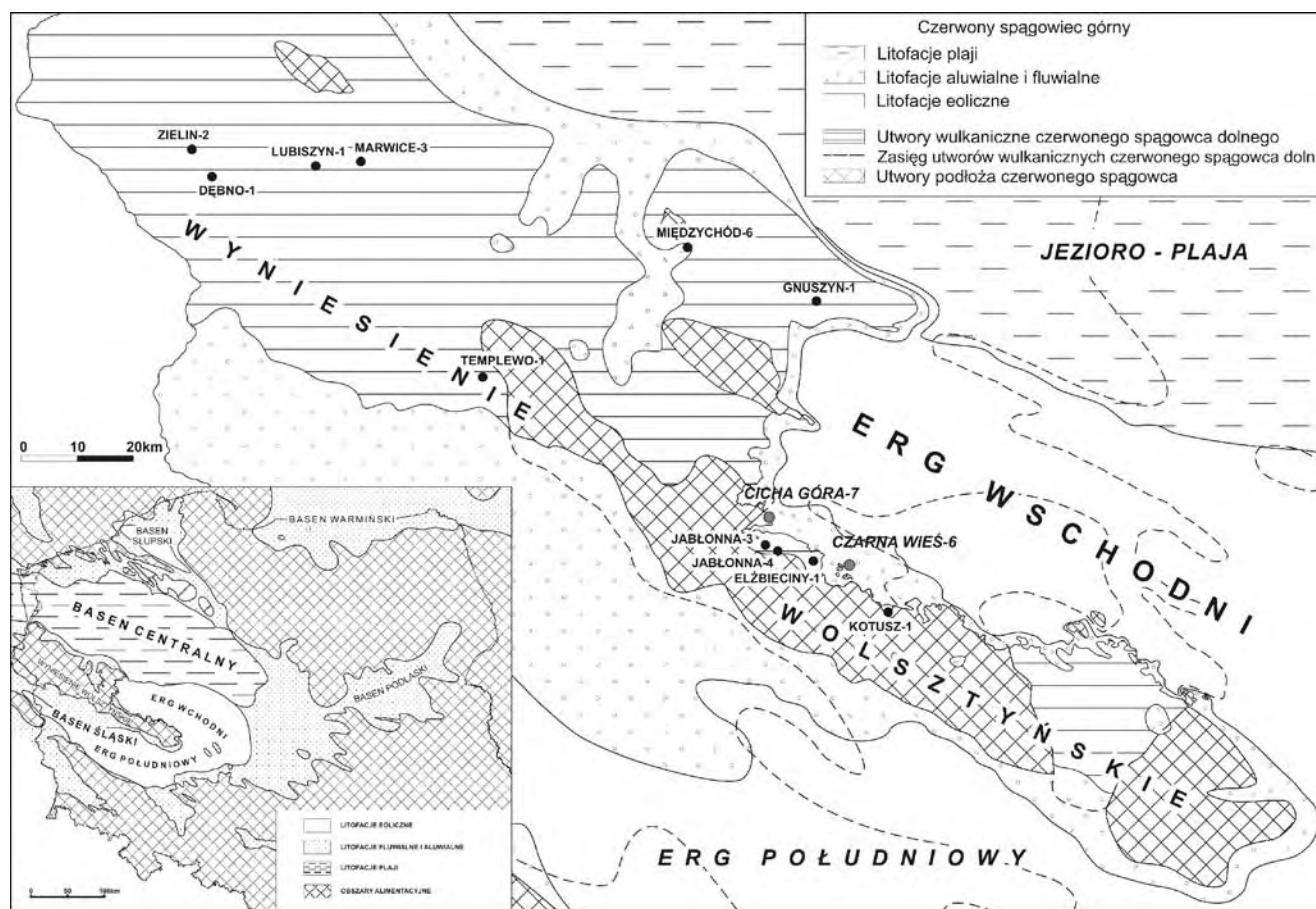
czereownego spagowca z rejonu pólnocnego obrzeżenia wyniesienia wolsztyńskiego, podobnie wysokie (jak dla łowców) wskazania sondy sPG otrzymuje się również dla zlepieńców. Stanowi to poważny problem interpretacyjny, gdyż rozróżnienie poziomów łowców i zlepieńców

ma swoje znaczenie zarówno pod względem określenia petrofizycznych parametrów ośrodka, jak też dla rekonstrukcji depozycji utworów czereownego spagowca górnego. Wykonane badania miały na celu wyjaśnienie genezy tego zjawiska.

Material badawczy

Obecność anomalii torowej w skałach czereownego spagowca zaobserwowano na profilowaniach sPG wyko-

nanych w otworach w rejonie Cichej Góry i Czarnej Wsi (rysunek 1). Wstępna analiza makroskopowa (rysunek 2)



Rys. 1. Lokalizacja otworów, z których pochodzą próbki badanych skał osadowych i wulkanitów permskich, na tle mapy paleogeograficznej górnego czereownego spagowca, według Kiersnowskiego i in. [9]



- A)** mułowiec, facja aluwialna, (Cicha Góra-7, 2744,50 m)
- B)** piaskowiec, facja eoliczna, (Cicha Góra-7, 2632,0 m)
- C)** zlepieniec, facja aluwialna, (Cicha Góra-7, 2645,00 m)
- D)** piaskowiec zlepieńcowaty, facja aluwialna, (Cicha Góra-7, 2617,15 m)

Rys. 2. Obraz makroskopowy różnych typów litologicznych skał czereownego spagowca występujących w otworze Cicha Góra-7

wykazała, że klasty zlepieńców o podwyższonej zawartości Th stanowią fragmenty permskich skał wulkanicznych występujących w otoczeniu wyniesienia wolsztyńskiego. Badaniami objęto więc dwie grupy skał: skały klastyczne czerwonego spągowca z rejonu Cichej Góry-Czarnej Wsi oraz występujące w otoczeniu wyniesienia wolsztyńskiego wulkanity.

Skały klastyczne

Polski basen permski (czerwony spągowiec i cechsztyń) stanowił wschodnią część południowego basenu permskiego. Basen czerwonego spągowca był kontynentalnym basenem aluwialnym, o asymetrycznym rozkładzie facji osadowych (rysunek 1) [9]. Sedymentacja w basenie czerwonego spągowca górnego była zdominowana przez osady terygeniczne, reprezentowane przez iłowce, mułowce, piaskowce i zlepieńce. Utwory klastyczne reprezentują trzy główne systemy depozycyjne związane z sedymentacją pustynną: system depozycyjny fluwialny (facje stożków aluwialnych, facje fluwialne korytowe i pozakorytowe), system depozycyjny eoliczny (facje wydmowe i międzywydmowe) oraz system depozycyjny jeziorny (facje plaji ilastej, piaszczystej i marginalnej).

Zespół osadów eolicznych składa się głównie z utworów drobno- i średniookruchowych. Przeważają piaskowce drobno- i średnioziarniste, choć podrzędnie występują także mułowce oraz piaskowce grubo- i bardzo gruboziarniste. Depozycja tych utworów zachodziła na obszarach pól wydmowych. Zespół osadów fluwialnych składa się z osadów średnio- i drobnookruchowych: piaskowców – od bardzo drobnoziarnistych do gruboziarnistych – oraz mułowców. Utwory piaszczyste należy zaliczyć do osadów powstałych w korytach pustynnych rzek i potoków roztokowych, stanowiących część pośrednią (transferu) oraz część dystalną stożków aluwialnych. Zespół utworów jeziornych to w przewadze osady drobnookruchowe: iłowce i mułowce (osady plaji ilastej) oraz osady średniookruchowe: piaskowce bardzo drobno- i drobnoziarniste, barwy od czerwono-brunatnej do brązowej (osady plaji piaszczystej). Generalnie utwory mułowcowo-ilaste dominują w obrębie facji plaji ilastej, a w pozostałych facjach występują w podrzędnych ilościach. Zlepieńce są charakterystycznym elementem stożków aluwialnych oraz osadów fluwialnych.

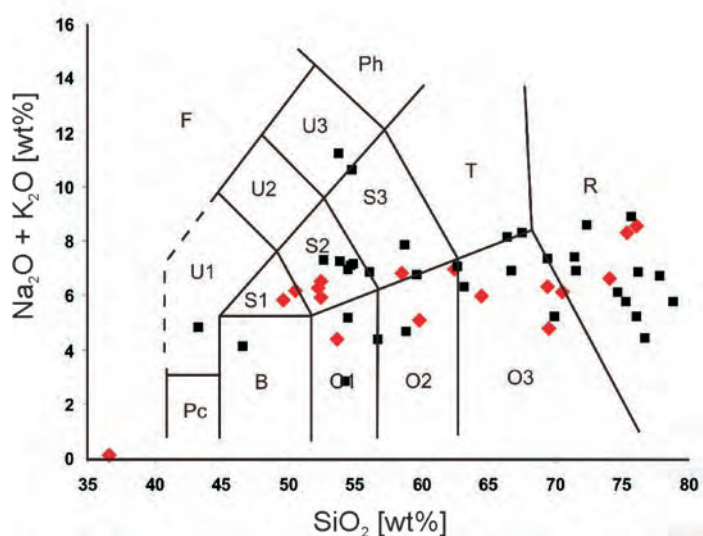
Przy analizie zawartości Th i U w skałach klastycznych czerwonego spągowca wykorzystano wyniki pomiarów archiwalnych naturalnej promieniotwórczości i składu mineralnego skał wykonanych na zlecenie PGNiG. Szcze-

gółową korelację zmienności zawartości Th i U z litologią przeprowadzono dla dwóch otworów: Cicha Góra-7 i Czarna Wieś-6 [20, 21] (rysunek 1). Analizę statystyczną zawartości pierwiastków promieniotwórczych oraz szczegółową analizę składu mineralnego materiału ilastego występującego w piaskowcach i iłowcach czerwonego spągowca zaczerpnięto z opracowania wykonanego dla pięciu otworów: CW-6, P-2, WG-1, G-2 i R-3 [10].

Skały wulkaniczne

Dolnopermski kompleks wulkaniczny występuje w całej Europie [1, 7, 19]. Obecne badania przeprowadzone zostały na skałach wulkanicznych występujących w polskiej części basenu permskiego w rejonie wyniesienia wolsztyńskiego (lokalizacja opróbowanych otworów zaznaczona została na rysunku 1). Skały wulkaniczne i piroklastyczne są określane jako wielkopolska formacja wulkanogeniczna (formacja z Wyrzeka) [7]. Miąższość tego kompleksu w Polsce przekracza miejscami 1000–1500 m (na zachód od wyniesienia wolsztyńskiego), ale z reguły zawiera się w przedziale 100–200 m. We wschodnich Niemczech osiąga ona nawet 2500 m [8]. Zjawiska wulkaniczne związane były z fazą saalską i datowane są na 296–298 Ma (± 3 Ma) metodą $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ [1]. Wulkanizm ujawnił się w depresjach ukierunkowanych wzdłuż waryscyjskich lub starszych trendów strukturalnych. Pokrywy wulkaniczne utworzyły się w dwóch lub trzech cyklach [5]. Następujące po nich ruchy tektoniczne doprowadziły do powstania szeregu zrębów i rowów tektonicznych, a ich erozja dostarczyła drobno- i gruboziarnistego materiału detrytycznego w trakcie sedymentacji młodszych ogniów czerwonego spągowca.

Omawiana asocjacja wulkaniczna składa się ze skał wulkanicznych, piroklastycznych, hipabisalnych i intruzywnych [5]. Wulkanity wykazują znaczne zróżnicowanie składu mineralnego i chemicznego, co demonstruje projekcja ich składu chemicznego na diagramie TAS [13] (czarne punkty na rysunku 3). Muszyński i in. [14] stwierdzili bimodalny, kwaśno-zasadowy charakter wulkanizmu, z przewagą odmian kwaśnych. We wczesnych fazach aktywności wulkanicznej dominowały skały zasadowe (maficzne), a w fazie schyłkowej – kwaśne (sialiczne) [5]. Według opinii Muszyńskiego i in. [14] poszczególne typy skał wyewoluowały z tego samego, maficznego stopu macierzystego na drodze frakcjonalnej krystalizacji, a zróżnicowanie wywołały dodatkowe procesy, takie jak asymilacja i mieszanie magm. Wszystkie wulkanity w większym lub mniejszym stopniu uległy zmianom pomagmowym.



Rys. 3. Pozycja klasyfikacyjna przebadanych próbek skał wulkanicznych (czerwone punkty na wykresie) na diagramie TAS, na tle dolnopermjskich skał wulkanicznych z rejonu wału wolsztyńskiego, przebadanych przez Jackowicz [5] (punkty zaznaczone kolorem czarnym). Diagram skonstruowany według zaleceń Le Maitre i in. [12]

Objaśnienia: F – foidyt, Pc – pikrobazalt, B – bazalt, O1 – bazaltowy andezyt, O2 – andezyt, O3 – dacyt, U1 – bazanit (oliwin > 10%) i tefryt (oliwin < 10%), U2 – fenotefryt, U3 – tefryfonolit, Ph – fonolit, S1 – trachybazalt, S2 – bazaltowy trachyandezyt, S3 – trachyandezyt, T – trachit, R – ryolit.

Metodyka pomiarowa

Rentgenowska ilościowa analiza składu mineralnego skał została przeprowadzona metodą wzorca wewnętrznego, zgodnie z procedurą zaproponowaną przez Środonia i in. [17], opracowaną specjalnie dla skał zawierających dużą ilość minerałów ilastych. W procedurze tej, jako refleksy diagnostyczne wykorzystywane są refleksy niewrażliwe lub mało wrażliwe na zmienność struktury i składu chemicznego. Wzorcem wewnętrznym wykorzystywanym w tej metodzie jest tlenek cynku (ZnO). Analiza ilościowa składu mineralnego przeprowadzona została przy pomocy programu RockJock [4], napisanego w oparciu o metodykę Środonia i in. [17]. Ilościowa zawartość szukanych minerałów określana jest poprzez porównanie integralnych intensywności poszczególnych minerałów w próbce, do intensywności standardu wewnętrznego (ZnO). Program tworzy dyfraktogram syntetyczny z sumy dyfraktogramów czystych minerałów wzorcowych, dobranych w odpowiednich proporcjach i porównuje go do dyfraktogramu mierzzonej próbki. Coraz lepsze dopasowanie obu dyfraktogramów uzyskiwane jest poprzez zmianę udziału poszczególnych składników (minerałów wzorcowych) – program wykorzystuje w tym celu funkcję Solver Excela.

Ponieważ poszczególne minerały mierzone są niezależnie, jakość analizy można kontrolować poprzez sumę składników zidentyfikowanych w próbce. Przy założeniu, że w próbce nie ma lub jest niewielka ilość substancji amorficznej, suma ta powinna wynosić około 100%. Ze względu na to, że przy analizie wykorzystano standardy pomierzone przez autora programu, przyjęto błąd pomiarowy $\pm 10\%$ – większy niż zakładany przez autorów metody ($\pm 5\%$).

Analizę składu mineralnego frakcji ilastej metodą rentgenowską wykonano dla dwóch frakcji ziarnowych: $< 2 \mu\text{m}$ lub $< 0,2 \mu\text{m}$, wydzielonych zgodnie z procedurą Jacksona [6, 13]. Wstępnie rozdrobnione próbki zostały poddane odpowiedniej obróbce chemicznej: usuwaniu węglanów, związków żelaza i substancji organicznej oraz wymianie kationowej na Na^+ . Frakcje ziarnowe $< 2 \mu\text{m}$ lub $< 0,2 \mu\text{m}$ wydzielono poprzez odwirowywanie w odpowiedniej wirówce wysokoobrotowej. Dla obu frakcji wykonano preparaty sedymentowane, a pomiary przeprowadzono w stanie powietrzno-suchym oraz glikolowanym. Identyfikacji składników materiału illitowego wydzielonego z próbek dokonano przy pomocy wykresów Środonia [2, 18]. Wybór refleksów diagnostycznych zależy od typu uporządkowania oraz od składu materiału illitowego; od tego czy jest to czysty I/S, czy też I/S współwystępuje z I. Przy założeniu dokładności pomiaru położenia refleksów $\pm 0,02^\circ (2\theta)$, szacunkowa wielkość błędu wynosi około $\pm 5\%$ S [2, 18]. Położenie refleksów wyznaczono przy pomocy programu PC-APDW 4.0b Philipsa.

Badania rentgenowskie wykonano na dyfraktometrze X³Pert MPD firmy Philips (lampa rentgenowska – Cu), wyposażonym w: wysokostabilizowany generator wysokiego napięcia, goniometr w układzie θ - θ z elektroniczną kontrolą położenia (o promieniu 20 cm), gięty monochromator grafitowy oraz ksenonowy detektor proporcjonalny. Zastosowano następujący układ optyczny: optyka wiązki pierwotnej składa się ze szczeliny Solera 0,04 rad i szczeliny dywergencyjnej 1° , a optyka wiązki wtórnej – ze szczeliny antyrozproszeniowej $1/4^\circ$, szczeliny odbiorczej 0,15 mm, szczeliny Solera 0,04 rad i giętego monochroma-

tora grafitowego. Przy wszystkich pomiarach stosowano napięcie wzbudzenia 40 kV, natężenie prądu anodowego 34 mA oraz krok pomiarowy $0,02^\circ 2\theta$. Zakres pomiarowy przyjmowany jest w zależności od celu przeprowadzania analizy i wynosi odpowiednio:

- przy oznaczaniu składu ilościowego całej próbki – od 5 do $65^\circ 2\theta$,
- przy analizie jakościowej frakcji ilastej wykonywanej na preparatach sedymentowanych – od 2 do $50^\circ 2\theta$.

Zawartość naturalnych pierwiastków promieniotwórczych: uranu, toru i potasu – pomierzono przy pomocy trójkanałowego spektrometru promieniowania gamma, typu MAZAR, wyposażonego w sondę scyntylicyjną z kryształem NaJ/Tl oraz kalibracyjne źródło izotopowe Cs-137. Badanie to wykonuje się dla skał w postaci rozdrobnionej. Zasada metody polega na pomiarze częstości zliczeń fotonów promieniowania gamma, rejestrowanych oddzielnie w trzech kanałach pomiarowych dla badanej próbki i trzech objętościowych wzorców promieniotwórczych: potasowego, radowego i torowego.

W celu sprawdzenia ilości monocyfów w badanych

skalach przeprowadzono obserwacje w mikroskopie skaningowym FEI QUANTA-200 FEG (Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH). Zastosowany mikroskop skaningowy wyposażony był w mikrosondę EDX, co dało możliwość równoczesnego pomiaru składu chemicznego badanych monocyfów. Pomiary EDX wykonano stosując napięcie wzbudzenia 15 i 20 kV. Rozdzielczość uzyskiwana przy odległości roboczej 12 mm i przy napięciu 15 kV wynosi ok. 1,5 nm. Analiza składu chemicznego została wykonana również w celu potwierdzenia poprawności identyfikacji faz mineralnych występujących w badanych skałach. Obserwacje przeprowadzono na płytkach cienkich, napylnych węglem.

Analizy składu chemicznego skał wulkanicznych wykonane zostały metodą spektrometrii mas ze wzbudzeniem, w indukcyjnie sprzężonej plazmie ICP-MS (ang. inductively coupled plasma mass spectrometry) oraz spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w indukcyjnie sprzężonej plazmie ICP-ES (ang. inductively coupled plasma emission spectroscopy), w ACME Analytical Laboratories LTD. w Vancouver, w ramach badań statutowych ING UJ.

Dyskusja

Korelacja wyników pomiarów naturalnej promieniotwórczości ze składem mineralnym

W celu sprawdzenia zależności pomiędzy zawartością pierwiastków promieniotwórczych Th, U i K oraz wykształceniem litologicznym badanych skał i ich składem mineralogicznym, przeprowadzono analizę dostępnych danych dla próbek skał czerwonego spągowca z otworu Cicha Góra-7 [20]. W tablicy 1 przedstawiono wyniki po-

miarów naturalnej promieniotwórczości Th, U i K próbek skał czerwonego spągowca (o różnej litologii) z otworu Cicha Góra-7: piaskowców, piaskowców z klastami skał wulkanicznych oraz zlepieńców. Skały o podwyższonej zawartości Th zostały zaznaczone w tablicy 1 pogrubionym drukiem. Analiza tych wyników wykazała, że wszystkie skały – bez względu na litologię – mają podobne zawartości U i K, a różnią się jedynie zawartością Th. Podwyższoną zawartością Th charakteryzują się: mułowiec, zlepienie oraz zawierające duże klasty wulkanitów piaskowce (rysunek 2).

W celu zobrazowania zależności zawartości pierwiastków promieniotwórczych Th, U i K od wykształcenia litologicznego skał klastycznych czerwonego spągowca, z uwzględnieniem również zróżnicowania facjalnego piaskowców, przedstawiono wyniki analizy statystycznej pomiarów wykonanych dla próbek skał z otworów CW-6, P-2, W-1, G-2 i R-3 (tablica 2) [10]. Zróżnicowanie zawartości powyższych pierwiastków dla różnych litologii, w zestawieniu z danymi dla otworu Cicha Góra-7, prezentuje rysunek 4. Wyraźnie widać na

Tablica 1. Zestawienie wyników pomiarów naturalnej promieniotwórczości próbek skał czerwonego spągowca o różnej litologii z otworu Cicha Góra-7 [20]

Głębokość [m]	Litologia	Zawartość K [%]	Zawartość U [ppm]	Zawartość Th [ppm]
2617,30	p-c dr.	2,10	3,12	3,75
2619,35	p-c dr.	1,75	< 3,21	3,97
2620,40	p-c dr.	1,86	1,64	2,58
2621,40	p-c dr.	2,01	< 2,41	5,07
2622,40	p-c z klastami wulkanitów	1,84	2,34	4,13
2624,30	p-c dr.	1,89	< 2,48	4,13
2626,55	p-c z klastami wulkanitów	2,18	2,20	5,14

cd. Tablica 1. Zestawienie wyników pomiarów naturalnej promieniotwórczości próbek skał czerwonego spągowca o różnej litologii z otworu Cicha Góra-7 [20]

Głębokość [m]	Litologia	Zawartość K [%]	Zawartość U [ppm]	Zawartość Th [ppm]
2627,75	p-c dr.	1,77	1,89	4,39
2630,50	p-c z klastami wulkanitów	2,99	3,53	12,08
2632,00	p-c dr.	1,53	2,40	3,40
2635,25	p-c z klastami wulkanitów	2,63	6,38	11,31
2636,10	p-c z klastami wulkanitów	1,81	2,62	7,84
2638,20	zlepieniec	3,24	4,09	11,18
2642,15	p-c dr.	1,74	< 2,58	5,21
2643,55	p-c z klastami wulkanitów	2,41	2,15	9,34
2647,20	p-c dr.	1,79	3,07	7,93
2652,70	p-c z klastami wulkanitów	1,84	2,82	6,05
2654,40	p-c z klastami wulkanitów	2,18	4,14	12,00
2663,60	zlepieniec	3,48	2,21	15,98
2670,00	zlepieniec	3,19	3,75	12,23
2721,50	m-c z klastami wulkanitów	3,55	3,31	13,93
2728,40	p-c dr.	1,38	2,53	4,81
2732,90	p-c dr.	1,90	< 2,90	6,87
2734,60	p-c dr.	1,18	1,98	7,04
2736,70	p-c dr.	1,13	< 2,29	4,39
2738,90	p-c dr.	1,23	2,01	< 4,78
2739,90	p-c dr.	1,14	< 2,17	2,52
2741,10	p-c dr.	0,96	< 1,47	3,04
2744,50	mułowiec	2,04	4,33	10,01
2745,00	zlepieniec	3,07	3,90	16,49

* Kolorem szarym zaznaczono próbki, których zdjęcia zamieszczono na rysunku 2

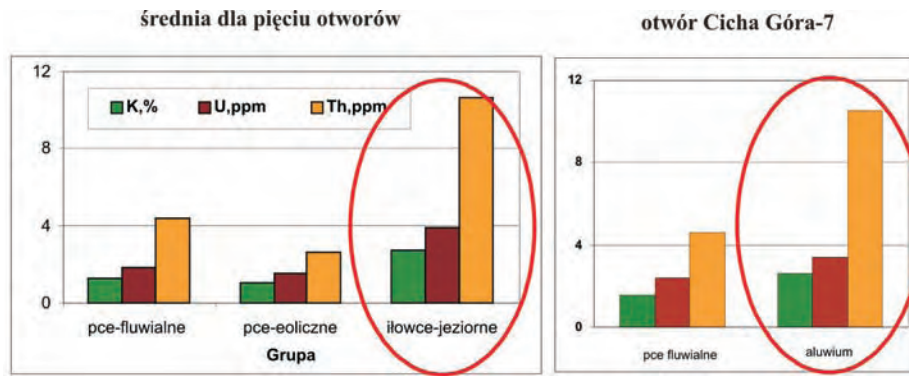
nim, że ilość Th jest znacząco podwyższona dla iłowców facji jeziornych (R-3) i zlepieńców stożków aluwialnych (Cicha Góra-7), i co ciekawe – dla obu tych skał uzyskuje się podobne zawartości tego pierwiastka.

Wyniki analizy składu mineralnego skał klastycznych

Porównano skład mineralny różnych typów litologicznych skał klastycznych występujących w otworze Cicha Góra-7: piaskowców o niskiej zawartości Th (rysunek 5B) oraz piaskowców i zlepieńców o podwyższonej ilości tego pierwiastka (rysunek 5C i D). Dla porównania, na rysunku 5A zamieszczono również dyfraktogram dla iłowca z otworu R-3. Wyraźnie na nim widać, że piaskowce i zlepieniec mają bardzo podobny skład mineralny i zawierają zbliżone ilości minerałów ilastych. Szczegółowa analiza składu mineralnego frakcji ilastej została wykonana dla 40 próbek o różnej litologii, z otworów: CW-6, P-2, WG-1, G-2 i R-3 [10], leżących w różnych częściach basenu czerwonego spągowca – co zostało zilustrowane na przykładzie piaskowca eolicznego o niskiej zawartości Th (rysunek 6A) z otworu CW-6 i iłowca facji jeziornej z otworu R-3 o wysokiej zawartości Th (rysunek 6B) – i również nie przyniosła ona odpowiedzi na pytanie, co może być źródłem anomalii torowej. Większość próbek zawierała głównie – w zmiennych proporcjach – illit i wysoko illitowy illit-smektyt oraz chloryt.

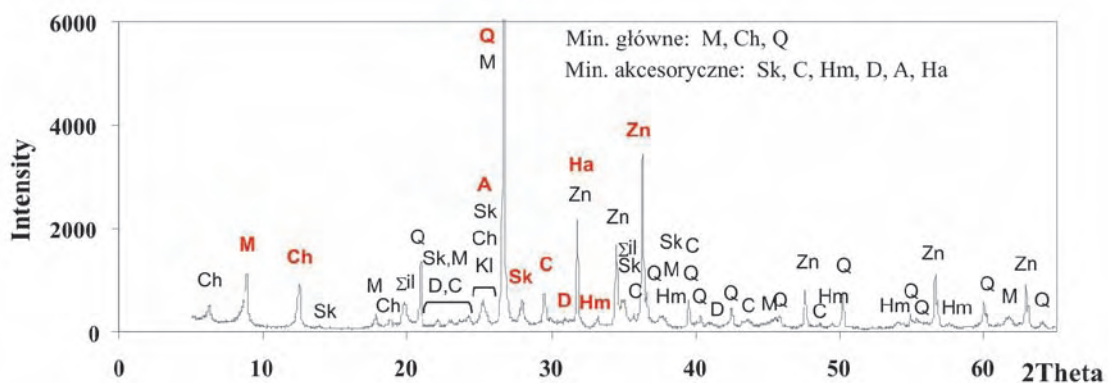
Tablica 2. Zestawienie wyników pomiarów naturalnej promieniotwórczości próbek skał czerwonego spągowca o różnej litologii, wraz z zestawieniem wartości średnich dla poszczególnych facji litologicznych [10]

Parametr	Piaskowce fluwialne				Piaskowce eoliczne				Iłowce jeziorne			
	ilość	zakres zmian parametru		średnia wartość	ilość	zakres zmian parametru		średnia wartość	ilość	zakres zmian parametru		średnia wartość
		od	do			od	do			od	do	
Potas, K [%]	11	0,45	2,00	1,25	23	0,49	1,43	1,05	6	1,98	3,36	2,75
Uran, U [ppm]	11	1,15	2,40	1,84	23	0,77	3,79	1,49	6	3,33	4,49	3,92
Tor, Th [ppm]	11	1,59	7,59	4,39	23	1,28	4,87	2,66	6	7,41	13,66	10,67

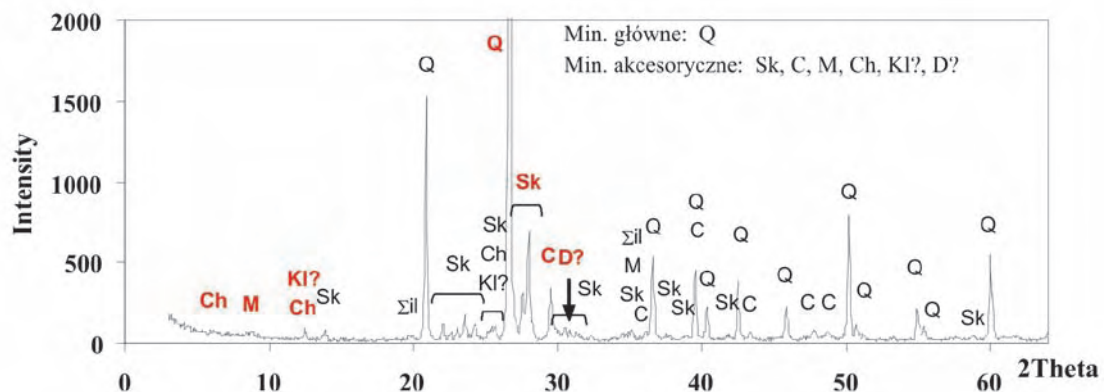


Rys. 4. Średnie zawartości pierwiastków promieniotwórczych: potasu, uranu i toru – w typowych dla czerwonego spagowca grupach facjalnych, dla próbek z pięciu otworów: G-2, WG-1, P-2, CW-6 i R-3 oraz z otworu Cicha Góra-7 [10, 20]

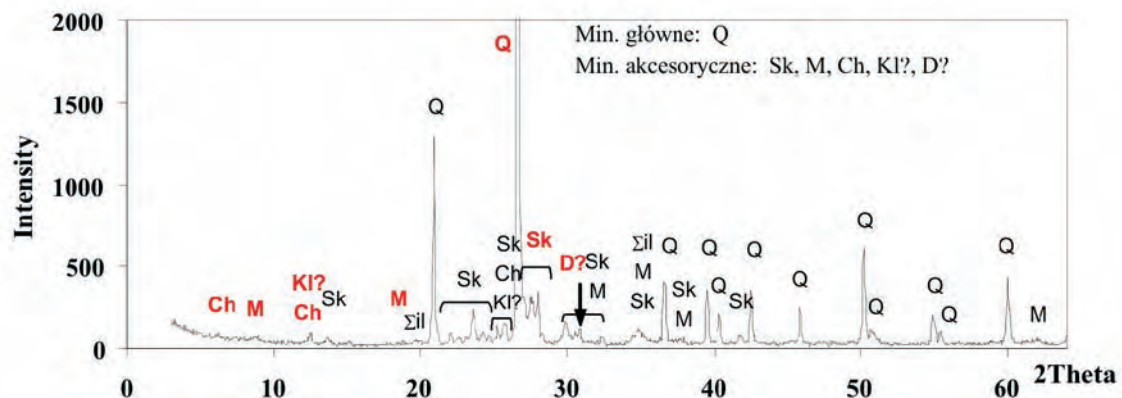
A) iłowiec (R-3, 3113,30 m)



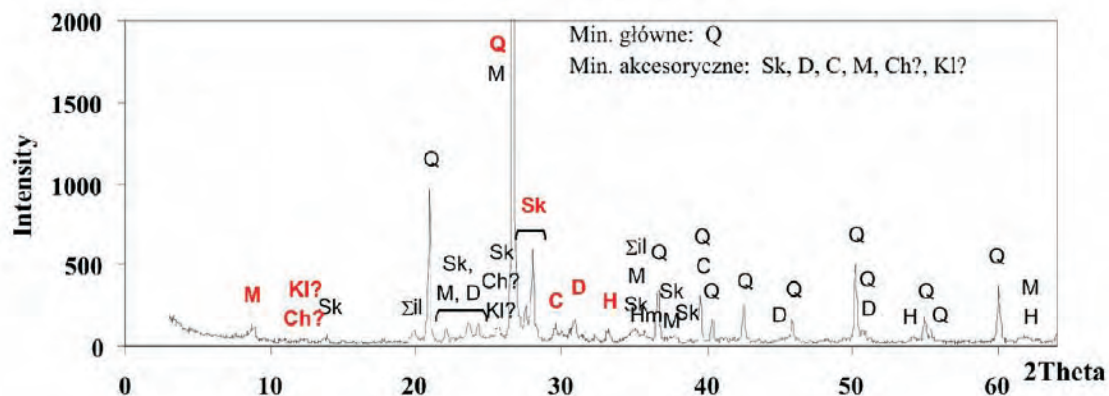
B) piaskowiec (Cicha Góra-7, 2632,00 m)



C) piaskowiec z klastami wulkanitów (Cicha Góra-7, 2630,00 m)



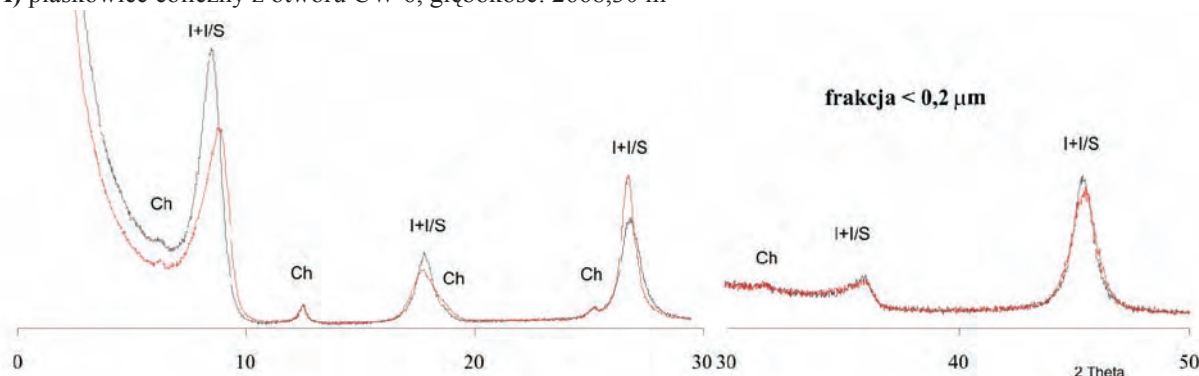
D) zlepieniec (Cicha Góra-7, 2646,00 m)



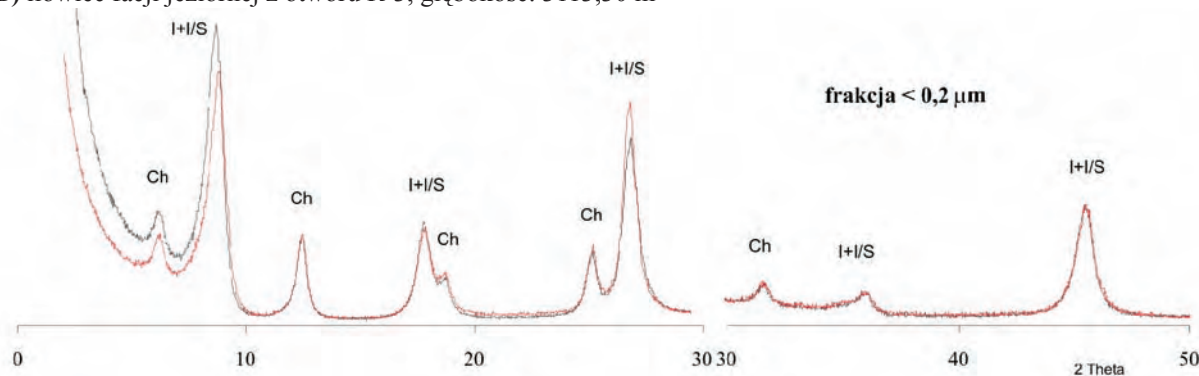
Rys. 5. Analiza rentgenowska przykładowych skał czerwonego spągowca

Objaśnienia: Q – kwarc, 33–1161; C – kalcyt, 5–586; D – dolomit, 36–426; Hm – hematyt, 33–664; A – anhydryt, 37–1496; Ha – halit, 5–628; Sk – skalenie, identyfikacja grupowa; KSk – skalenie potasowe; Pl – plagioklasy; M – miki i min. z grupy illitu; Ch – chloryt; Σil – suma min. ilastych; Zn – cynkit, 36–1451 – wzorzec

A) piaskowiec eoliczny z otworu CW-6, głębokość: 2668,30 m



B) iłowiec facji jeziornej z otworu R-3, głębokość: 3113,30 m



Rys. 6. Przykładowe dyfraktogramy frakcji ilastej skał czerwonego spągowca

Postanowiono również bezpośrednio sprawdzić współzależności pomiędzy zawartością Th, a ilością minerałów ilastych (rysunek 7). Na wykresie korelacyjnym wyraźnie widać, że – o ile dla skał facji jeziornej można założyć istnienie pewnego trendu – dla pozostałych skał facji korelacja rozpatrywanych parametrów jest bardzo słaba. Podsumowując przeprowadzoną analizę składu mineralnego skał

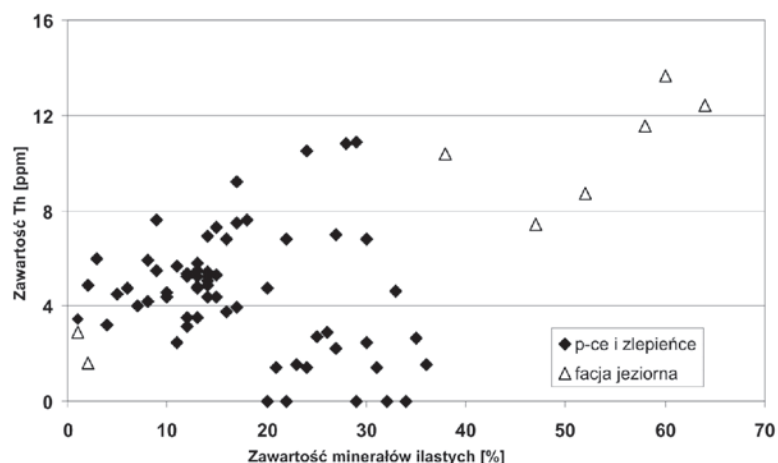
klastycznych stwierdzono, że minerały ilaste same w sobie nie mogą być źródłem obserwowanej anomalii torowej.

Wyniki badań geochemicznych skał wulkanicznych

Wyniki pomiarów zawartości Th, U i K_2O w skałach wulkanicznych zestawiono w tablicy 3. Lokalizacja

otworów, z których pochodzą próbki została zaznaczona na mapie, na rysunku 1. Opróbowanie przeprowadzono tak, by uchwycić różnicowanie litologiczne skał wulkanicznych występujących w rejonie poszukiwań złóż węglowodorów, gdzie stwierdzono obecność anomalii Th. Wstępnie próbki zostały podzielone według klasyfikacji makroskopowej na skały sialiczne, maficzne oraz piroklastyki (tablica 3). Do powyższego podziału nie pasowała próbka z otworu Kotusz-1, którą na podstawie obserwacji makroskopowych zaklasyfikowano jako zserpentyzowaną skałę maficzną typu gabra.

W pierwszej kolejności pozycje badanych próbek naniesiono na diagram klasyfikacyjny TAS (czerwone punkty na rysunku 3), aby sprawdzić z jakimi skałami mamy do czynienia w ujęciu geochemicznym. Stwierdzono, że zbiór pobranych próbek pokrywa się z zakresem zmienności skał wulkanicznych występujących w otoczeniu wyniesienia wolsztyńskiego i reprezentowane są w nim wszystkie główne typy litologiczne stwierdzone przez Jackiewicz [5]. Ze względu na powszechne występowanie w tych skałach procesów pomagmowych (w tym sylifikacji), pozycja niektórych próbek na diagramie TAS



Rys. 7. Wykres prezentujący zależność pomiędzy zawartością minerałów ilastych i Th (dane dla próbek z otworów: CW-6, P-2, WG-1, G-2 i R-3) [10]

może być nieco inna. Również pod względem składu chemicznego skały magmowe nawiercone w otworze Kotusz-1 wyraźnie odbiegają od pozostałych badanych próbek.

Najwyższe zawartości Th, ponad 20 ppm, uzyskano dla ryolitów i tufów ryolitowych z otworów Jabłonna-3, Jabłonna-4 i Elźbieciny-3. Generalnie wszystkie skały sialiczne, wg klasyfikacji TAS ryodacyty, charakteryzują się wyższymi zawartościami Th w stosunku do skał maficznych (tablica 3).

Tablica 3. Zawartości Th, U i K w wytypowanych do badań geochemicznych próbkach wulkanitów permskich

Nazwa otworu	Głębokość [m]	Zawartość Si ₂ O [%]	Zawartość K ₂ O [%]	Zawartość Th [ppm]	Zawartość U [ppm]	Klasyfikacja makroskopowa	Klasyfikacja TAS	
Jabłonna-4	2409,80	75,38	8,01	20,9	4,1	Skały sialiczne	Ryolit	
Jabłonna-3	2417,80	76,09	8,21	20,6	4,2			
Elźbieciny-1	2479,90	64,46	3,02	11,4	3,1	Piroklastyki	Dacyt	
	2548,70	74,06	4,84	20,1	4,3		Ryolit	
Międzychód-6	3546,90	62,45	3,15	14,4	3,5		Andezyt	
	3615,00	70,51	2,33	12,1	3,3		Ryodacyt	
Gnuszyn-1	3703,00	69,51	3,33	12,0	2,8		Skały maficzne	Dacyt
	3715,00	69,36	3,65	12,2	3,3			
Lubiszyn-1	3498,70	58,50	3,60	7,6	2,0	Trachyandezyt		
	3502,00	59,85	2,73	7,6	1,9	Andezyt		
Zielin-2	3390,40	52,22	4,31	6,8	2,0	Bazaltowy trachyandezyt		
Marwice-2	3428,60	52,41	3,60	7,0	1,7			
	3434,20	52,42	2,71	5,9	1,7			
Dębno-1	3497,20	53,64	1,38	6,9	1,8			Trachyandezyt
Templewo-1	3059,80	50,50	2,03	10,7	3,0	Trachybazalt		
	3072,60	49,66	1,48	10,6	2,5			
Kotusz-1	2354,80	36,61	< 0,01	0,6	0,2	Skała maficzna typu gabra	Skała przeobrażona	

Następnie wykonano wykresy korelacyjne pomiędzy Th i U oraz innymi pierwiastkami śladowymi (rysunek 8). Najlepszą pozytywną korelację uzyskano pomiędzy Th i U, co świadczy o wspólnym występowaniu tych pierwiastków w badanych skałach. Wzrostowi zawartości Th towarzyszy także wzrost zawartości pierwiastków takich jak: Nd, Ce, La, Pr i Sm. Ponieważ są to pierwiastki występujące w składzie monacytów, obecnych w badanych skałach

(patrz tekst poniżej), można pokusić się o stwierdzenie, że w tym przypadku są one głównymi nośnikami powyższych pierwiastków.

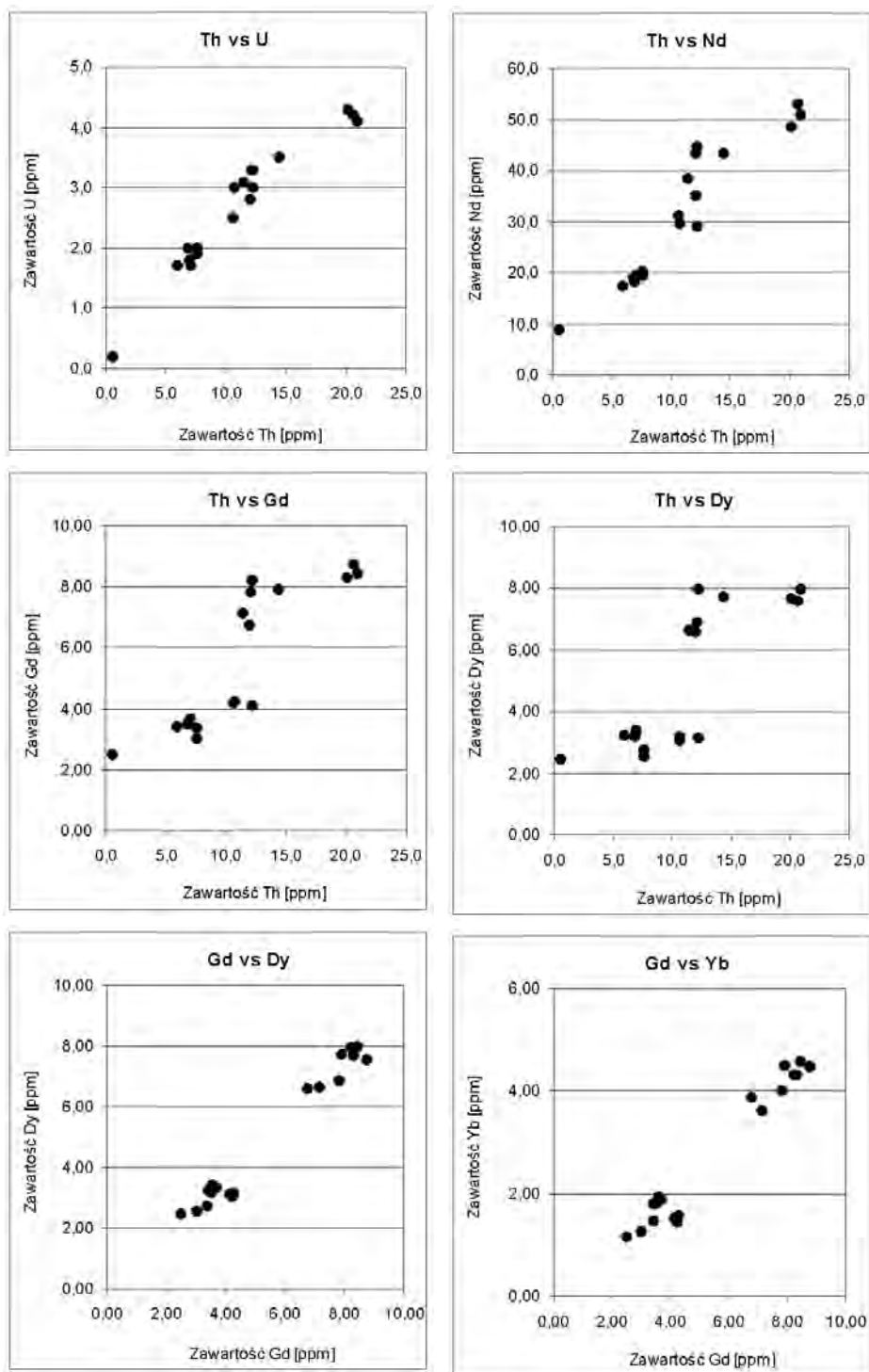
Kolejną grupę pierwiastków stanowią: Gd, Dy, Er oraz Yb (rysunek 8), dla których korelacja z Th jest słabsza. Punkty grupują się w dwóch zbiorach, wewnątrznie dość zróżnicowanych. Bardzo dobra korelacja zawartości tych pierwiastków wzajemnie ze sobą (rysunek 8, np. Gd vs.

Dy i Gd vs. Yb) oraz z Zr (rysunek 9) wskazuje na powiązanie ich występowania z innym minerałem akcesorycznym – cyrkonem.

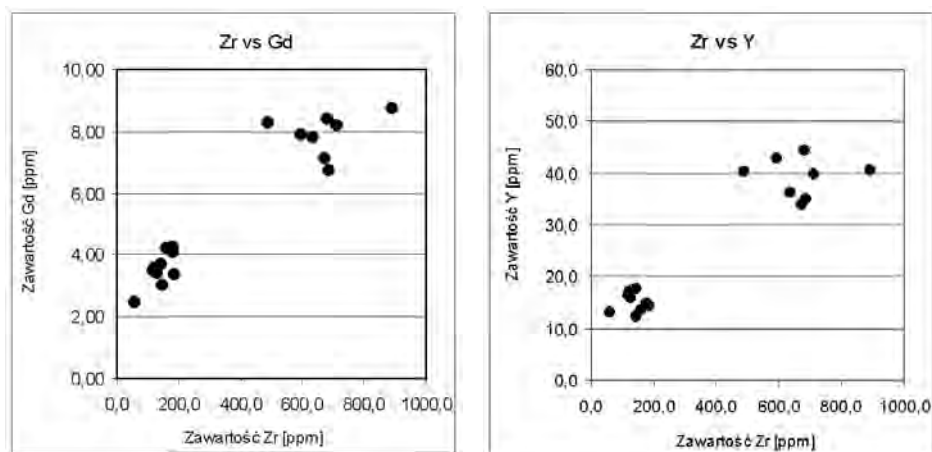
Monacyt jako nośnik Th i U w skałach klastycznych czerwonego spągowca

W celu określenia źródła Th w skałach klastycznych czerwonego spągowca występujących w rejonie Cicha Góra-Czarna Wieś wykonano również obserwacje w mikroskopie skaningowym, wraz z możliwością punktowej analizy składu chemicznego przy pomocy mikrosondy. Obserwacje te potwierdziły, że podwyższone zawartości toru w zlepniach związane są z występowaniem w nich klastów wulkanitów. W klastach tych stwierdzono obecność monacytu, zawierającego w swym składzie zarówno Th, jak i U (fotografia 1). Analiza składu chemicznego EDS monacytu wykazała, że Th i U towarzyszą także inne pierwiastki ziem rzadkich: Nd, Ce, La, Pr i Sm. Przykładowe widmo monacytu przedstawiono na rysunku 10.

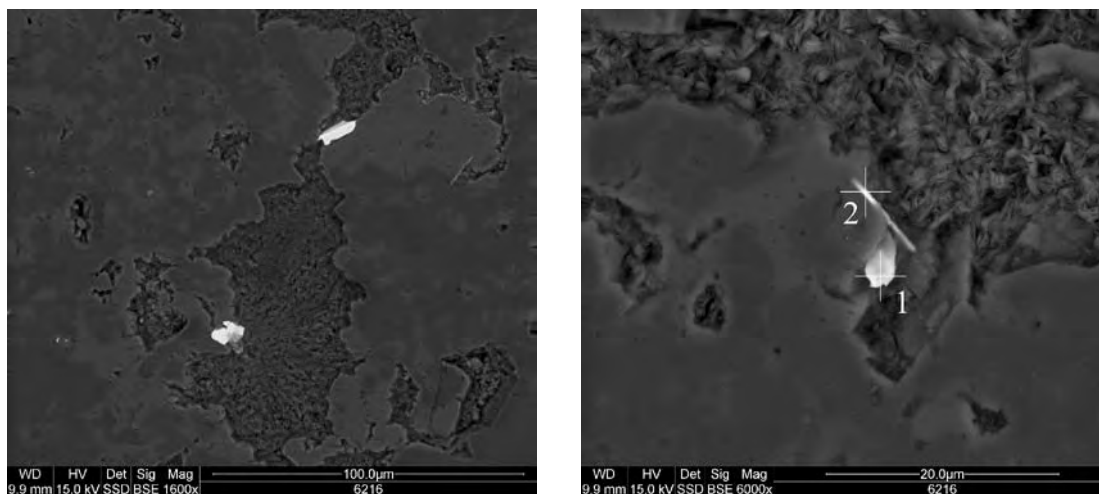
Monacyt jest fosforanem ceru, lantanu i toru, o wzorze chemicznym $(Ce, La, Th) [PO_4]$ [11]. Suzuki i in. [vide 12] sformułowali następujący ogólny wzór „typowego” monacytu: $(Ce_{0,41-0,45} La_{0,20-0,23} Nd_{0,15-0,18}) [PO_4] + \text{inne REE} < 6 \text{ mol \%} + Y + Th + U + Ca$. Skład monacytów zmienia się w zależności od środowiska krystalizacji. Zawartość toru w tym mineralu może dochodzić do 33%



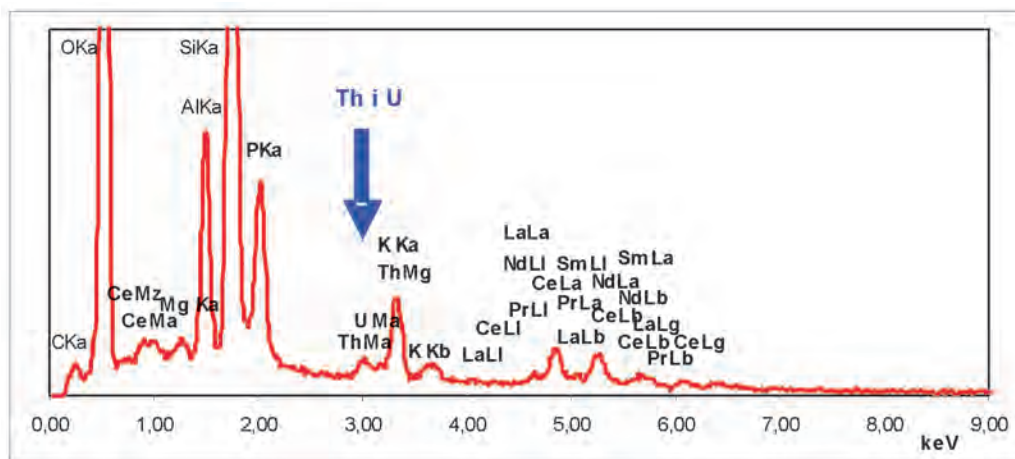
Rys. 8. Korelacje zawartości Th i U oraz pierwiastków ziem rzadkich REE



Rys. 9. Korelacje zawartości Gd (REE) i Y z Zr



Fot. 1. Monacyt (jasne ziarna na zdjęciu) występujący w klastach skał wulkanicznych ze zlepieńca nawierzonego w otworze Cicha Góra-7, głębokość: 2617,15 m



Rys. 10. Wyniki analizy składu chemicznego (mikrosonda EDS) – punkt 1 na fot. 1

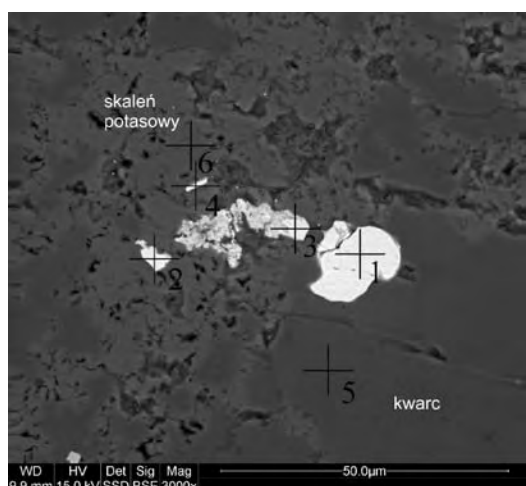
(**cheralit**), a uranu – do 6%. W przypadku skał osadowych zawartość tego pierwiastka zależy od procesów sedymentacyjnych, w wyniku których dana skała powstawała oraz od składu mineralnego skał źródłowych dla materiału detrytycznego.

W celu sprawdzenia zmienności składu chemicznego monacytów oraz ich liczebności w różnych skałach klastycznych, a także towarzyszących im wulkanitach, występujących w analizowanym rejonie basenu czerwonego spągowca, dla wybranych próbek przeprowadzono szcze-

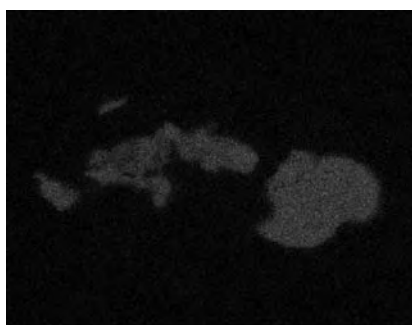
Tablica 4. Plan analizy składu chemicznego monacytów przy użyciu mikrosondy EDS
– próbki wybrano na podstawie wstępnej oceny ilości monacytów w preparatach

Otwór	Numer próbki	Litologia	Mapa ilościowa	Uwagi
KLASTYKI				
Czarna Wieś-6	8830	Piaskowiec drobnoziarnisty	Tło*	Brak monacytów
Cicha Góra-7	6096			
	6095	Zlepieniec	Monacyt + tło*	Monocyty – liczne
	6116			
WULKANITY				
Jabłonna-4	9458	Ryolity	Monacyt + tło*	Monocyty – liczne
Jabłonna-3	9460			
Elźbieciny-1	9464	Piroklastyki		Monocyty – pojedyncze
Gnuszyn-1	9471			
	9472			
Templewo-1	9480	Trachybazalty	Tło*	Brak monacytów
	9481			

*Tło – obszar otaczający kryształy monacytów



A) zdjęcie z mikroskopu skaningowego, lokalizacja punktów pomiarowych



B) mapa zawartości fosforu (P)

Fot. 2. Ilustracja zmienności składu chemicznego monacytów. Wyniki analizy składu chemicznego monacytu w zestawieniu z otaczającym go tłem skalnym z ryolitu, z otworu Jabłonna-4 (głębokość: 2409,80 m)

gólwe obserwacje w mikroskopie skaningowym, wraz z analizą składu chemicznego poszczególnych kryształów. Przyjęto schemat pomiarów przedstawiony w tablicy 4. Dla wybranych osobników, oprócz widm EDS, wykonano mapy rozkładu ilości Th i U oraz pierwiastków ziem rzadkich; w samych monacytach i w ich bezpośrednim otoczeniu, w tle skalnym.

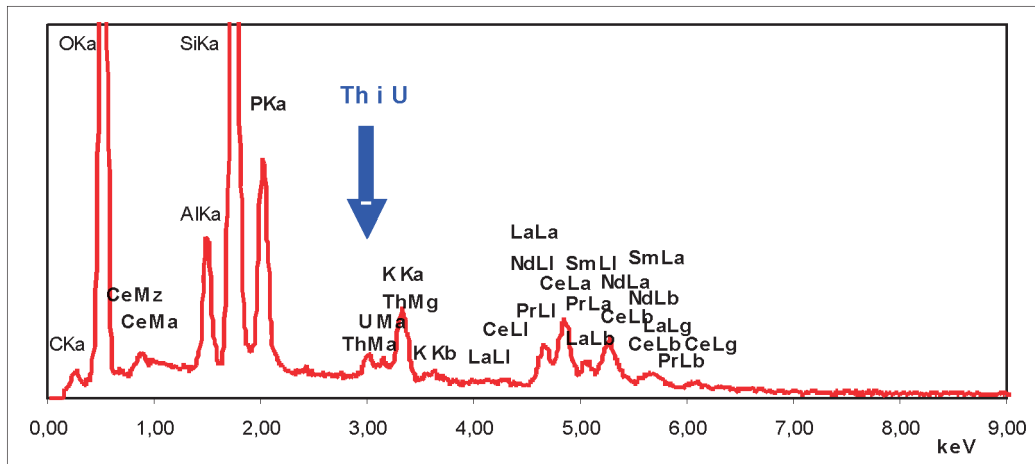
W pierwszej kolejności sprawdzono czy badane skały różnią się pod względem ilości monacytów, biorąc za podstawę porównania zróżnicowanie zawartości Th, podane w tablicach 1 i 3. Uzyskano wyraźną, pozytywną korelację zawartości monacytu i Th. Obecność dużej ilości monacytów stwierdzono w próbkach ryolitów i piroklastyków z otworów Jabłonna-3 i 4 oraz Elźbieciny-1, w których zawartości Th były najwyższe. Podobnie dużą ilość monacytów zawierają zlepieniec z otworu Cicha Góra-7. W płytkach cienkich wykonanych ze skał piroklastycznych z otworu Głuszyn-1, o nieco mniejszej zawartości Th w stosunku do ryolitów, znaleziono jedynie pojedyncze ziarna monacytowe. W próbkach piaskowców drobnoziarnistych o niskiej zawartości Th z otworów Czarna Wieś-6 i Cicha Góra-7 oraz trachybazaltów z otworu Templewo-1 monocyty praktycznie nie występują.

W próbkach ryolitów i piroklastyków z otworów Jabłonna-3 i 4 oraz Elźbieciny-1, gdzie monocyty występują najliczniej, niejednokrotnie spotyka się osobniki bardzo duże, o średnicy ponad 20 μm (fotografia 2). Analiza składu chemicznego wykazała jednak, że większe agregaty monacytowe mają najczęściej niską zawartość Th

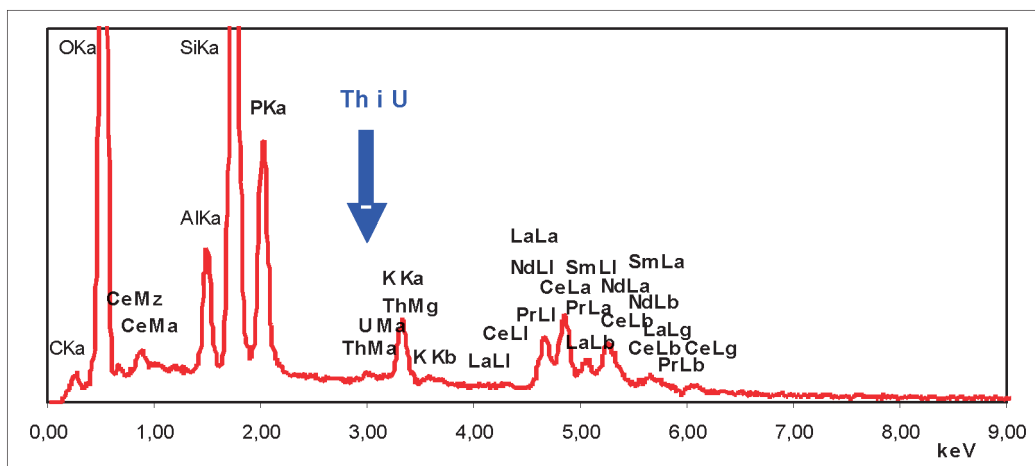
(punkt 1 na fotografii 2a). Analizę zmienności składu chemicznego takiego dużego skupienia monacytowego prezentuje rysunek 11.

Wykonane mapy rozkładu pierwiastków REE w monacytach (fotografia 3) wykazały istnienie pozytywnej korelacji pomiędzy Th i U oraz pierwiastkami ziem rzadkich

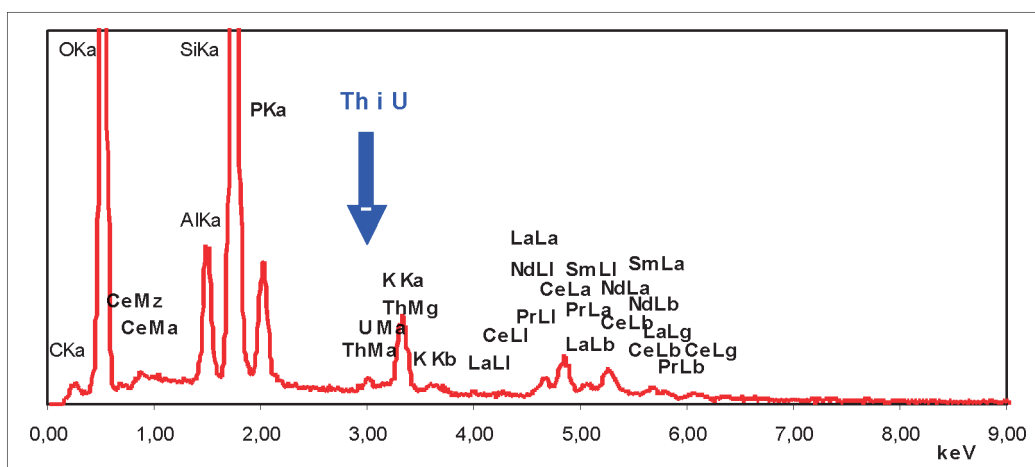
A) widmo EDS – PUNKT 2 – monacyt



B) widmo EDS – PUNKT 3 – monacyt



C) widmo EDS – PUNKT 4 – monacyt



Rys. 11. Ilustracja zmienności składu chemicznego monacytów. Wyniki analizy składu chemicznego monacytu w zestawieniu z otaczającym go tłem skalnym – lokalizacja punktów pomiarowych przedstawionych na fot. 2

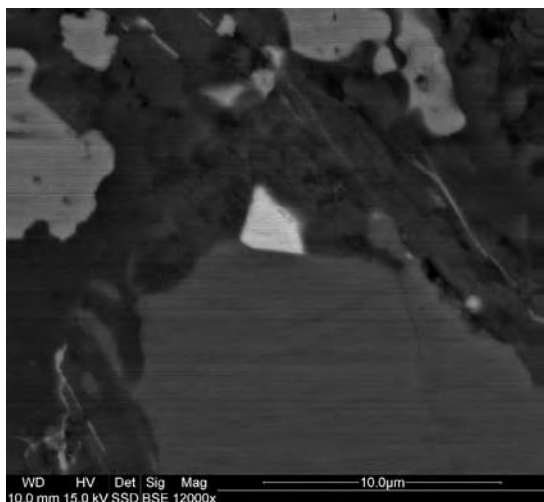
REE. Praktycznie pierwiastki powyższe w tle skalnym nie występują (wyjątek stanowi tu U, który występuje również w formie rozproszonej w otoczeniu ziarna monacytowego). Tak wyraźna korelacja miejsca występowania Th, U i pier-

wiastków REE potwierdza obserwacje, jakie poczyniono na podstawie analizy geochemicznej skał wulkanicznych (rysunek 8). Występowanie tych pierwiastków w wulkanitach należy łączyć z obecnością monacytów.

ZLEPIENIEC

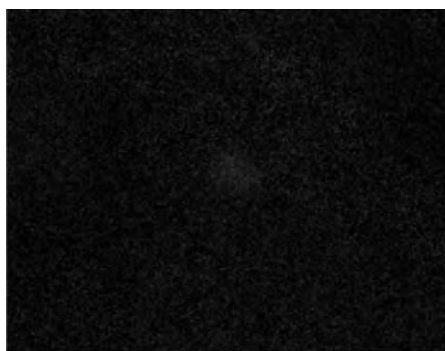
Otwór: Cicha Góra-7, głębokość: 2745,00 m

A) zdjęcie z mikroskopu skaningowego



B) mapa zawartości

U: 0,00–11,90 ZAF %wt (20 kV)



C) mapa zawartości

Th: 0,00–12,95 ZAF %wt (20 kV)



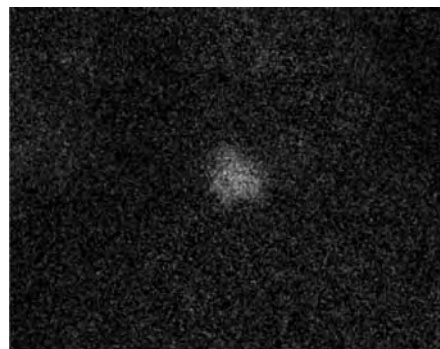
D) mapa zawartości Nd



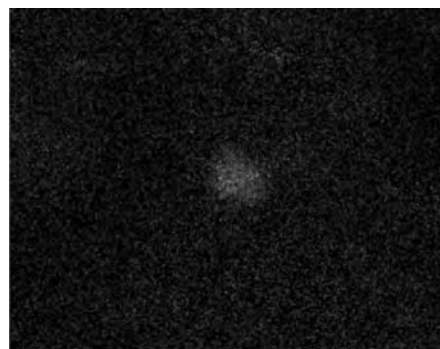
E) mapa zawartości Ce



F) mapa zawartości La



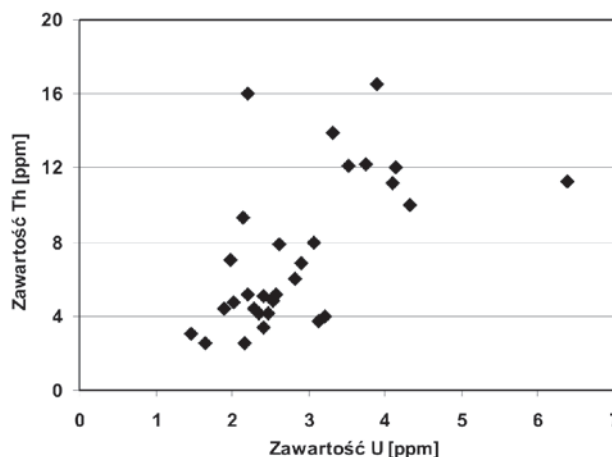
G) mapa zawartości Pr



Fot. 3. Mapa ilościowa składu chemicznego przykładowego monacytu, w zestawieniu z otaczającym go tłem skalnym

Sprawdzono, czy dla skał klastycznych występuje podobnie dobra korelacja pomiędzy zawartością Th i U, jak miało to miejsce dla wulkanitów (rysunek 8). Korelację taką wykonano dla otworu Cicha Góra-7 (rysunek 12). Stwierdzono, że w tym przypadku zawartości Th i U nie korelują się ze sobą jednoznacznie. Być może więc w skałach klastycznych mamy do czynienia z różnymi źródłami Th i U, nie tylko z monacytem.

Rys. 12. Zależność pomiędzy zawartością Th i U w próbkach z otworu Cicha Góra-7



Podsumowanie

Szczegółowa analiza składu mineralnego skał czerwonego spągowca z rejonu Cicha Góra-Czarna Wieś wykazała, że sama zmienność zawartości minerałów ilastych nie może być źródłem występowania podwyższonych zawartości Th w zlepieńcach. Podwyższone zawartości Th w skałach klastycznych czerwonego spągowca dobrze korelują się z obecnością klastów skał wulkanicznych i obserwowane są w zlepieńcach oraz piaskowcach zawierających wkładki zbudowane z klastów skał wulkanicznych.

Źródłem anomalii Th w skałach klastycznych czerwonego spągowca w wyżej wspomnianym rejonie są klasty wulkanitów typu ryolitu, zawierające duże ilości monacytów torowych. Analiza ilościowa zawartości Th w wulkanitach pozwoliła stwierdzić występowanie niewielkiej populacji skał sialicznych typu ryolitu w okolicy otworów Jabłonna-3 i 4 oraz Elźbieciny-1, z wyraźnie podwyższonymi zawartościami Th. Zarówno w tych skałach wulkanicznych, jak i w skałach klastycznych o podwyższonej zawartości

Th, w trakcie obserwacji w mikroskopie skaningowym znaleziono znaczące ilości monacytów, zawierających w swym składzie tak Th, jak i U. Skały maficznych zawierają z reguły Th i U w znacznie mniejszych ilościach, w formie rozproszonej.

Wykonane mapy rozkładu pierwiastków Th, U i REE w monacytach wykazały istnienie silnej, pozytywnej korelacji pomiędzy nimi. Pierwiastki te praktycznie nie występują w tle skalnym otaczającym ziarna monacytowe. Dobra korelacja zawartości Th i U dla wszystkich wulkanitów może świadczyć o tym, że – nawet w ubogich w mikroskopowo rozpoznawalne skupieniach monacytu – to właśnie monacyt, w formie submikroskopowych wrostków, jest nośnikiem tych pierwiastków. Brak wyraźnych trendów korelacji zawartości Th z ilością minerałów ilastych dla skał klastycznych wskazuje na występowanie w nich dwóch różnych nośników tego pierwiastka: minerałów ilastych i monacytu.

Artykuł nadesłano do Redakcji 04.11.2009 r. Przyjęto do druku 27.04.2010 r.

Recenzent: prof. dr hab. inż. Andrzej Kostecki

Literatura

- [1] Bretkreuz C.H., Kennedy A., Geissler M., Ehling B., Kopp J., Muszynski A., Protas A., Stouge S.: *Far Eastern Avalonia: It's chronostratigraphic structure revealed by SHRIMP zircon ages from Upper Carboniferous to Lower Permian volcanic rocks (drill cores from Germany, Poland, and Denmark)*. In Linnemann U., Nance R.D., Kraft P., Zulauf G., eds., *The evolution of the Rheic Ocean: From Avalonian-Cadomian active margin to Alleghenian-Variscan collision*: Geological Society of America Special Paper 423, 173–190, 2007.
- [2] Dudek T., Środoń J.: *Identification of illite/smectite by X-ray powder diffraction taking into account the lognormal distribution of crystal thickness*. *Geol. Carpathica-Clays* 5, 21–32, 1996.
- [3] Eberl D.: *User's guide to RockJock – a program for determining quantitative mineralogy from powder X-ray diffraction data*. Open – File Report 03–78, U.S. Geological Survey. Boulder, Colorado, 2003.
- [4] Ellis D., Singer J.: *Well Logging for Earth Scientists*. Springer, Netherlands 2007.
- [5] Jackowicz E.: *Permskie skały wulkaniczne północnej części monokliny przedsudeckiej*. *Prace PIG*, 145, p. 47, 1994.
- [6] Jackson M. L.: *Soil chemical analysis – Advanced course: 2nd ED*. Published by the author. University of Wisconsin, Madison, USA, 1969.
- [7] Karnkowski P.H.: *Origin and evolution of the Polish Rotligend Basin*. *Polish Geol. Inst. Sp. Papers*, 3, p. 93, 1999.

- [8] Karnkowski P.H.: *Permian Basin as a main exploration target in Poland*. Prz. Geol. 55, 1003–1015, 2007.
- [9] Kiersnowski H., Peryt T.M., Buniak A., Mikołajewski Z.: *From the intra-desert ridges to the marine carbonate island chain: middle to late Permian (Upper Rotliegend – Lower Zechstein) of the Wolsztyn-Pogorzela high, West Poland*. Geol. J. Published on-line in Wiley InterScience, 2010.
- [10] Kowalska i in.: *Charakterystyka materiału ilastego oraz zagadnienie podwyższonej zawartości pierwiastków promieniotwórczych w skałach zbiornikowych czerwonego spągowca z rejonu wału wolsztyńskiego celem wyznaczenia parametrów niezbędnych do właściwej interpretacji profilowań geofizyki otworowej*. Archiwum INiG, 2008.
- [11] Kusiak M.A., Bakun-Czubarow N.: *Chemistry of monacites as provenance indicator – case study from the Upper Silesia Coal Basin (Poland)*. Studia Geologica Polonica 129, 107–130, 2008.
- [12] Le Maitre R. W. (editor), Streckeisen A., Zanettin B., Le Bas M.J., Bonin B., Bateman P., Bellieni G., Dudek A., Efremova S., Keller J., Lamere J., Sabine P.A., Schmid R., Sorensen H., Woolley A.R.: *Igneous Rocks: A Classification and Glossary of Terms, Recommendations of the International Union of Geological Sciences, Subcommittee of the Systematics of Igneous Rocks*. Cambridge University Press, 2002.
- [13] Moore D.M., Reynolds R.C.: *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford, University Press, Second Edition, 1997.
- [14] Muszyński A., Słaby E., Sadowski K.: *Volcanism and magma genesis of Permian volcanics from the Fore Sudetic Monocline, Poland*. Third VENTS Field workshop, Freiberg, 2008.
- [15] Plewa M., Plewa St.: *Petrofizyka*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1992.
- [16] Polański A.: *Podstawy geochemii*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1988.
- [17] Środoń J., Drits V., McCarty D., Hsieh J., Eberl D.: *Quantitative X-ray analysis of clay-bearing rocks from random preparations*. Clays and Clay Miner. 49, 514–521, 2001.
- [18] Środoń J.: *X-ray powder diffraction identification of illitic materials*. Clays Clay Miner. 32, 337–349, 1984.
- [19] Wilson B.M., Neumann E.R., Davies G.R., Timmerman M.J., Heeremans M., Larsen B.T.: *Permo-Carboniferous magmatism and rifting in Europe*, Geological Society of London Special Publication, Geological Society of London, 2004.
- [20] Zalewska i in.: *Specjalistyczne badania geofizycznych parametrów rdzeni wiertniczych wraz z interpretacją wyników dla otworu: Cicha Góra-7*. Archiwum INiG, 2006.
- [21] Zalewska i in.: *Specjalistyczne badania geofizycznych parametrów rdzeni wiertniczych wraz z interpretacją wyników dla otworu: Czarna Wieś-6*. Archiwum INiG, 2007.



Dr Sylwia KOWALSKA – ukończyła studia na wydziale Biologii i Nauk o Ziemi Uniwersytetu Jagiellońskiego, na kierunku Geologia, specjalizacji Mineralogia i Geochemia. W Instytucie Nafty i Gazu w Krakowie zajmuje się analizą rentgenowską składu mineralnego skał, ze szczególnym uwzględnieniem identyfikacji minerałów ilastych, oraz badaniem własności petrofizycznych skał.



Mgr Arkadiusz BUNIAK – absolwent Wydziału Nauk Geograficznych i Geologicznych UAM w Poznaniu, specjalizacja: Geologia stratygraficzno-poszukiwawcza. Pracownik PGNiG S.A. Oddział Zielona Góra, specjalista-geolog z zakresu sedimentologii i petrografii.



Dr Anna LEWANDOWSKA – mineralog/petrolog, zatrudniona w Instytucie Nauk Geologicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego, prowadzi badania procesów wulkanicznych i hydrotermalnych rejonu krakowskiego.