

Ważne i użyteczne fakty dotyczące inkluzji fluidalnych w minerałach w kontekście rozpoznawania systemów naftowych

Katarzyna Jarmołowicz-Szulc¹



Important and useful facts on fluid inclusions in minerals in the context recognition of hydrocarbon systems. Prz. Geol., 71: 184–187; doi: 10.7306/2023.12

Abstract. Samples of minerals, solid bitumen and rocks from different localities and different basins have been an object of mineralogical, petrographic and geochemical analyses. Their microfissures (microfractures) are often filled with fluids forming “fluid inclusions” (FI). Such inclusions are small portions of palaeofluids that existed in the basin during the mineral formation, which may be a significant record from the geological past. Analytical procedures comprised several stages: preparation of thin and thick sections, microscopic evaluation of the material (organic matter, minerals, inclusions), FI microthermometric determinations, geochemical analyses, and auxiliary studies. General microscopic observations were conducted using a polarization microscope, cold cathode, and the special heating-freezing stage. Fluid inclusions in minerals were studied aiming at the characterization of fluids that fill these micro-volumes in crystals. The undertaken analytical steps have led to determination of the fluids trapped in inclusions as brine and/or hydrocarbons (based on fluorescence abilities). Furthermore, they have resulted in the measurement of the homogenization temperatures of inclusions (values positive for, e.g., oil, negative for methane, pure or with admixtures), and determinations of the eutectic and ice-melting temperatures of the aqueous inclusions. Thermometric studies in the heating mode generally lead to determination of temperatures of mineral crystallization since it has been assumed that the homogenization temperature of the primary aqueous inclusions represents a minimum temperature of fluid trapping during mineral precipitation. Complementary analyses, as the Raman spectrum analysis and studies on the organic matter, lead to the interpretation of the results richer, clearer and meaningful for the hydrocarbon systems context, what has been proved on some examples.

Keywords: minerals, fluid inclusions, analytical studies, microthermometry

Minerały, bituminy i skały pochodzące z basenów osadowych Polski często zawierają inkluzje w różnym stanie skupienia, w tym inkluzje fluidalne. W inkluzjach tych są uwięzione małe porcje płynów krążących w osadach w czasie krystalizacji minerałów. Fluidy te są analizowane pod względem mineralogicznym, petrograficznym i geochemicznym, ponieważ są w nich zapisane informacje na temat procesów, jakim osady podlegały w trakcie diagenety i późniejszej historii geologicznej. Istotne jest, aby dane te można było prawidłowo odczytać i zinterpretować.

OBSZAR BADAŃ

Badania inkluzji prowadzono w skałach różnego wieku, pochodzących z rdzeni głębokich wierceń na terenie kraju i wychodni na powierzchni Ziemi (por. Jarmołowicz-Szulc, 2021 i literatura tamże). Ze względu na obecność węglowodorów w inkluzjach wyniki badań zaprezentowano w podziale na trzy obszary (ryc. 1): szelf i wybrzeże Bałtyku (np. Jarmołowicz-Szulc, 2016); Niż Polski (np. Jarmołowicz-Szulc i in., 2019; Jarmołowicz-Szulc i in., 2020) oraz Karpaty zewnętrzne (np. Dudok, Jarmołowicz-Szulc, 2000; Jarmołowicz-Szulc i in., 2012; Jarmołowicz-Szulc, Jankowski, 2021).

METODYKA

Procedury analityczne, stosowane do badania minerałów, bitumin i skał, obejmują kilka etapów prac, takich jak: specjalistyczna preparatyka płytek cienkich i dwustronnie polerowanych płytek grubych, ocena mikroskopowa materiału badawczego (materia organiczna, minerały



Ryc. 1. Lokalizacja obszarów, w których są prowadzone badania inkluzji w minerałach: **A** – szelf i wybrzeże Bałtyku; **B** – Niż Polski (Wielkopolska); **C** – Karpaty zewnętrzne (w granicach Polski i Ukrainy)

Fig. 1. Location of areas where mineral inclusion studies are conducted: **A** – shelf and coast of the Baltic Sea; **B** – Polish Lowlands (Wielkopolska); **C** – Outer Carpathians (within Poland and Ukraine)

i inkluzje), oznaczenia mikrotermometryczne inkluzji fluidalnych, analizy geochemiczne i oznaczenia pomocnicze.

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00–975 Warszawa; katarzyna.jarmolowicz-szulc@pgi.gov.pl; ORCID ID: 0000-0001-7927-1820

Płytki do mikroskopowych badań inkluzji w kwarcu, kalcycie i innych przezroczystych minerałach występujących w skałach są przygotowywane z użyciem standardowych technik (Shepherd i in., 1985; Jarmołowicz-Szulc, 1998). Dwustronnie polerowane przekroje o grubości 0,1–0,2 mm uzyskuje się poprzez osadzenie pojedynczo wyseparowanych kryształów w pierścieniu, zalanie ich żywicą i stopniowe polerowanie celem odsłonięcia wnętrza. Wszystkie kryształy mogą być przyklejone do szkiełka i uporządkowane wedle różnych wielkości frakcji. W Państwowym Instytucie Geologicznym – Państwowym Instytucie Badawczym (PIG-PIB) główne obserwacje petrograficzne są prowadzone pod mikroskopem polaryzacyjnym, w świetle przechodzącym lub odbitym (nadfiolet, światło niebieskie), w tzw. zimnej katodzie. Są też wykonywane analizy mikrotermometryczne w trybie podgrzewania i zamrażania na stoliku grzewczo-mrozącym w zakresie temperatur od +200°C do –196°C. Szczegółowe opisy proceduralne są zamieszczone w wielu pracach, np. Dudok, Jarmołowicz-Szulc (2000), Jarmołowicz-Szulc, Dudok (2000, 2005). Kalibrację przeprowadza się w odniesieniu do temperatur czystych składników chemicznych i przemian fazowych zachodzących w syntetycznych inkluzjach fluidalnych (wzorce SYNFLINC; Reynolds, 1993) z dokładnością oznaczenia do:

- 0,2°C poniżej –100°C;
- 0,1°C pomiędzy –100°C i +100°C;
- 0,2°C powyżej 100°C.

WYNIKI

Na podstawie wyników badań fluorescencji inkluzji w minerałach pochodzących ze skał osadowych polskich basenów sedymentacyjnych wyróżniono następujące typy inkluzji fluidalnych (tab. 1):

- jednofazowe nie wykazujące fluorescencji;
- dwufazowe wykazujące wzbudzenie;
- dwufazowe nie wykazujące wzbudzenia.

W efekcie badań mikrotermometrycznych inkluzji używano (tab. 1): temperaturę homogenizacji (T_h), temperaturę eutektyku (T_e) i temperaturę topnienia lodu (T_m). Na podstawie zdolności fluorescencyjnych płynów uwięzionych w inkluzjach rozpoznano, że są to solanki lub też węglowodory (ryc. 2 i 3).

INTERPRETACJA WYNIKÓW BADAŃ MIKROTERMOMETRYCZNYCH

Wynikiem badań termometrycznych inkluzji fluidalnych są temperatury homogenizacji (np. dodatnie, gdy inkluzja zawiera ropę naftową, ujemne, gdy mamy do czynienia z metanem, czystym lub z domieszkami) oraz temperatury topnienia eutektyku, a w przypadku inkluzji wodnych topnienia lodu (Roedder, 1984; Shepherd i in., 1985). Badania termometryczne w trybie grzania prowadzą na ogół do wyznaczenia temperatur krystalizacji

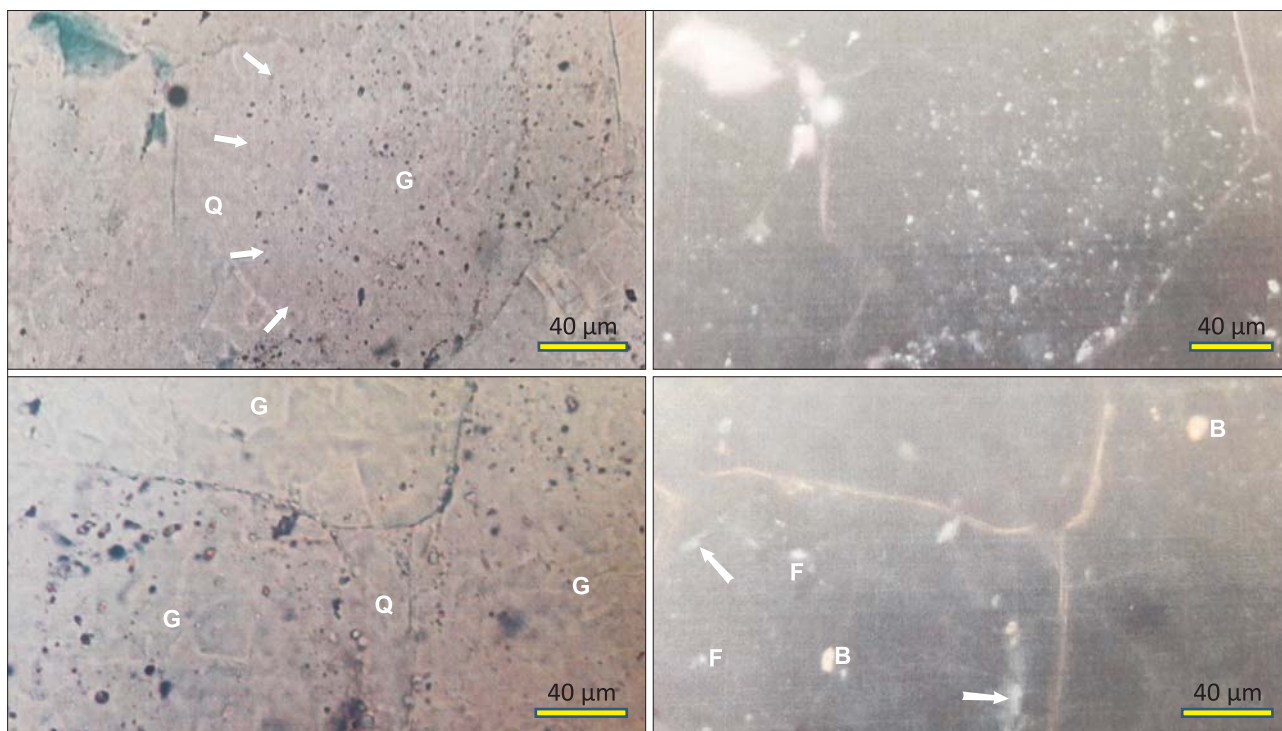
Tab. 1. Przykładowe wyniki badań mikrotermometrycznych inkluzji fluidalnych w różnych minerałach
Table 1. Microthermometric results for fluid inclusions in different minerals – examples

Otwór <i>Well</i>	Próbka; głębokość [m] <i>Sample; depth [m]</i>	Minerał <i>Mineral</i>	Fluorescencja; inkluzje <i>Fluorescence; inclusions</i>	Mikrotermometria [°C] <i>Microthermometry [°C]</i>	Bibliografia <i>Bibliography</i>
Obszar A (kambr) – szelf i wybrzeże Bałtyku / Region A (Cambrian) – Baltic shelf and coast					
B3 10	1; 1415	kwarc <i>quartz</i>	brak fluorescencji i fluorescencja białoniebieska; inkluzje dwufazowe <i>no and white-blue fluorescence; two-phase incs</i>	$T_h = 60-78$ $T_h = 80-92$	Jarmołowicz-Szulc (1998, 2001)
B 8-1	23; 2211,60	kwarc <i>quartz</i>	fluorescencja białoniebieska; inkluzje dwufazowe <i>white-blue fluorescence; two-phase incs</i>	$T_h = 84-88$	
Obszar B (perm) – Niż Polski (Wielkopolska) / Region B (Permian) – Polish lowland (Greater Poland)					
Mo 1	Ch 13; 3031,5	dolomit <i>dolomite</i>	brak fluorescencji; inkluzje dwufazowe, bezkształtne <i>no fluorescence; two-phase incs, shapeless</i>	$T_h = +133$ $T_m = -3,8$	Jarmołowicz-Szulc i in. (2020)
	Ch 15; 3039,3	anhydryt <i>anhydrite</i>	brak fluorescencji; inkluzje pozornie jednofazowe, porożciagane <i>no fluorescence; monophasic incs, stretched</i>	$T_h = -138,5$ $T_h = -138$ $T_h = +166$ $T_h = +166,9$	
Obszar C (paleogen) – Karpaty zewnętrzne (w granicach Polski i Ukrainy) / Region C (Paleogene) – Outer Carpathians (within Poland and Ukraine)					
Rejon Jabłonek <i>Jablonki region</i>	Ja; 8	kwarc <i>quartz</i>	brak fluorescencji; inkluzje porożciagane jednofazowe i dwufazowe <i>no fluorescence; stretched monophasic, two-phase incs</i>	$T_h = -80$ do -75 $T_h = +156$ do $+184$	Jarmołowicz-Szulc, Jankowski (2010)
	B; 2002	kwarc <i>quartz</i>	brak fluorescencji; inkluzje porożciagane, jednofazowe, dwufazowe <i>no fluorescence; stretched monophasic, two-phase incs</i>	$T_h = -92$ do -90 $T_h = +150$ do $+178$	

Objaśnienia: T_h – temperatura homogenizacji; T_e – temperatura eutektyku; T_m – temperatura topnienia
Explanations: T_h – homogenization temperature; T_e – eutectic temperature; T_m – melting point

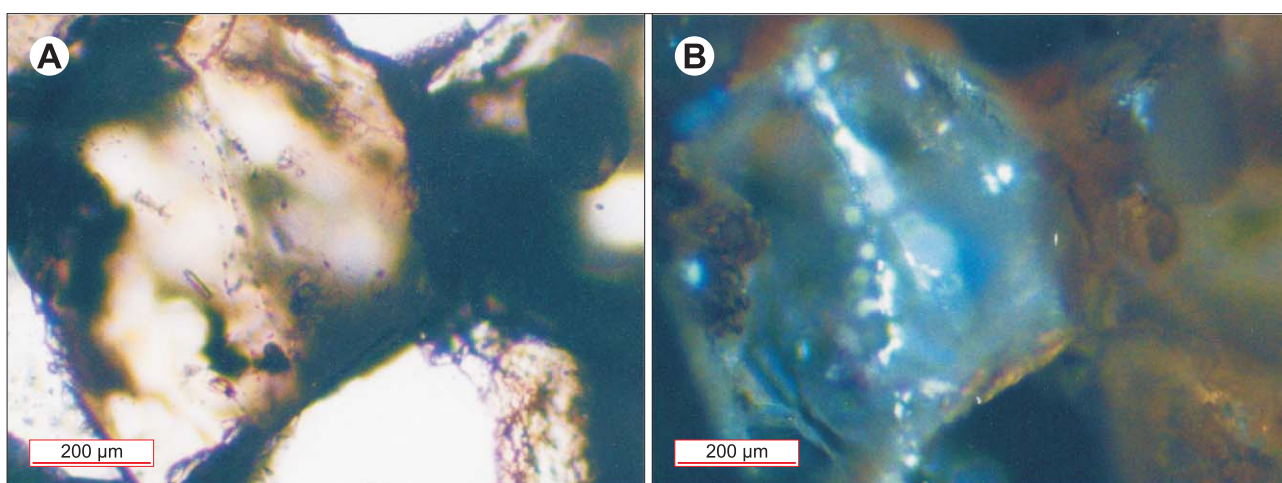
minerałów, ponieważ przyjęto, że temperatura homogenizacji pierwotnych inkluzji wodnych jest minimalną temperaturą zatrzymywania płynu podczas wytrącania minerałów (Roedder, 1984; Jarmołowicz-Szulc, 2016). Bardzo istotne jest jednak ustalenie, czy inkluzje na pewno są pierwotne i czy były zamknięte przez całą historię geologiczną minerałów lub też skał, w których występują.

Na podstawie wyników badań minerałów pochodzących z Karpat i Wielkopolski, za sprawą współwystępowania w nich inkluzji wodnych i zawierających lekkie węglowodory (metan), określono warunki ciśnienia i temperatury uwięzienia fluidów. Interpretacja ta opiera się na technice tzw. przecinających się izochor, wprowadzonej przez Kałużnego (np. Kałużnyi, 1982; Jarmołowicz-Szulc,



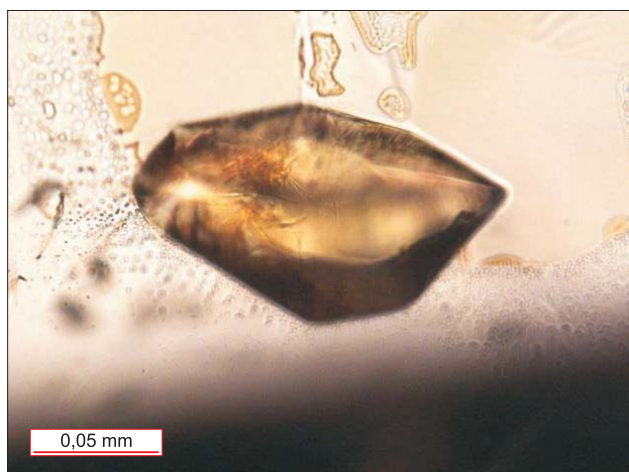
Ryc. 2. Inkluzje fluidalne w kwarcu z piaskowca basenu lubelskiego (wg Tobin, 1999, zmodyfikowane): **G** – ziarno detrytyczne; **Q** – cement kwarcowy; **F** – słaba fluorescencja na granicy kwarcu detrytycznego i neogenicznego; **B** – intensywna fluorescencja. Strzałki pokazują granicę pomiędzy kwarcem detrytycznym i cementem kwarcowym

Fig. 2. Fluid inclusions in quartz in the sandstones in the Lublin basin (acc. to Tobin, 1999, modified): **G** – detrital grain; **Q** – quartz cement; **F** – faint fluorescence at the boundary between detrital and neogenic quartz; **B** – intensive fluorescence. Arrows point to the boundary between detrital quartz and quartz cement



Ryc. 3. Fluorescencja inkluzji w minerałach. Dwufazowe inkluzje ropy naftowej o wtórnej genezie wykazują świecenie w barwach białoniebieskich: **A** – linia wtórnych, dwufazowych inkluzji w ziarnie kwarcu (światło przechodzące spolaryzowane); **B** – ta sama linia inkluzji ma białoniebieskie świecenie w nadfiolecie, co sugeruje, że jest wypełniona ropą naftową (światło odbite, nadfiolet). Fot. K. Jarmołowicz-Szulc

Fig. 3. Fluorescence analysis of fluid inclusions in minerals. Secondary two-phase oil inclusions in quartz display fluorescence in white-blue colours: **A** – a line of secondary two-phase inclusions in the quartz grain (polarized transparent light); **B** – the same line display white-blue UV fluorescence that suggests oil as inclusion filling (reflected light, ultraviolet). Photo by K. Jarmołowicz-Szulc



Ryc. 4. Jednofazowa, pierwotna inkluzja w kwarcu zwanym diamentem marmaroskim (Wetlina, Karpaty) z organiczną fazą stałą, obserwowana w temperaturze pokojowej. Badania inkluzji są prowadzone w celu wykrywania obecności węglowodorów w regionie. Fot. K. Jarmołowicz-Szulc

Fig.4. Monophase (liquid) primary fluid inclusion in quartz called the Marmarosh diamond (Wetlina, Carpathians) with an organic solid phase, observed at room temperature. Study of the inclusions has revealed presence of different types of hydrocarbons in the region. Photo by K. Jarmołowicz-Szulc

Jankowski, 2021). Izochory są wykresami przemiany izochorycznej gazów, w której zmieniają się ich temperatura i ciśnienie, ale objętość układu pozostaje stała (czyli stosunek ciśnienia do temperatury jest taki sam). Stosując różne programy komputerowe, np. *FlinCor* (Brown, 1989) albo pakiet *FLUIDS* (Bakker, 2003), na podstawie obrazu izochor można wyliczyć zawartość czystego metanu (ryc. 4) i solanki w inkluzjach fluidalnych. Gdy oba fluidy współwystępują w inkluzji, ich izochory przecinają się, a parametry punktu przecięcia odpowiadają wartościom ciśnienia i temperatury uwięzienia tych fluidów w mineralu.

Do analizowania inkluzji zawierających ropę naftową można stosować program *VTfInC* (Applin i in., 1999). Dodatkowymi narzędziami, dostarczającymi informacji potrzebnych do interpretacji danych z basenów naftowych, są analizy widma Ramana i badania materii organicznej współwystępującej z minerałami zawierającymi inkluzje fluidalne (por. Tobała, Jarmołowicz-Szulc, 2023). Warto zatem równolegle stosować różne rodzaje badań analitycznych, ponieważ interpretacja wyników staje się wówczas bardziej klarowna i znacząca, a rozpoznanie systemów węglowodorowych dokładniejsze, czego przykładem są wyniki badań uzyskane w Karpatach (Jarmołowicz-Szulc, Tobała, 2021; Jarmołowicz-Szulc, Jankowski, 2021).

Serdecznie dziękuję dr. hab. Piotrowi Suchowi za recenzję pracy i cenne wskazówki korekcyjne.

LITERATURA

- APPLIN C.A., MACLEOD G., LARTER S.R., PEDERSEN K.S., SOERENSEN H., BOOTH T. 1999 – Combined use of Confocal laser Scanning Microscopy and pVT simulation for estimating composition and physical properties of petroleum in fluid inclusions. *Marine Petrol. Geol.* 16: 97–110.
- BAKKER R. 2003 – Package FLUIDS 1. Computer programs for analysis of fluid inclusion data and for modeling bulk fluid properties. *Chem. Geol.*, 194: 3–23.
- BROWN P. 1989 – FLINCOR: a microcomputer program for the reduction and investigation of fluid inclusion data. *Amer. Miner.*, 74: 1390–1393.
- DUDOK I.V., JARMOŁOWICZ-SZULC K. 2000 – Hydrocarbon inclusions in vein quartz (the “Marmarosh diamonds”) from the Krosno and Dukla zones of the Ukrainian Carpathians. *Geol. Quart.*, 44: 415–423.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K. 1998 – Quartz cements in the Cambrian sandstones, Żarnowiec region, N Poland: a fluid inclusion study. *Geol. Quart.*, 42 (3): 311–318.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K. 2001 – Badania inkluzji fluidalnych w spoiwie kwarcowym piaskowców kambryu środkowego na obszarze bloku Leby w Morzu Bałtyckim. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 399.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K. 2016 – Inkluzje węglowodorowe w cementach osadowych i minerałach żyłowych – charakterystyka i znaczenie. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 466: 87–102.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K. 2019 – Wybrane elementy badań petrologicznych w obrębie złoża BMB. *Prz. Geol.*, 67 (3): 161–163.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K. 2021 – Hydrocarbon and aqueous inclusions in minerals: a review of analyses and interpretations for Paleozoic rocks in Poland. *Geol. Quart.*, 65 (1) : 56–74.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., DUDOK I.V. 2000 — Fluid inclusion studies in vein minerals of the Carpathians, Poland-Ukraine. [W:] Abstracts of XIth Congress of Regional Committee in Mediterranean Neogene Stratigraphy, Fes, Morocco, 132.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., DUDOK I.V. 2005 – Migration of paleofluids in the contact zone between the Dukla and Silesian units., Western Carpathians – evidence from fluid inclusions and stable isotopes in quartz and calcite. *Geol. Quart.* 49: 291–304.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., JANKOWSKI L. 2010 – Results of advanced Mineralogical and geochemical Studies in the Carpathian melange zone and selected units (Polish-Ukrainian-Slovak triangle). [W:] XIX Congress of Carpathian-Balkan Geological Association, Thessaloniki. Abstracts volume: 173.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., JANKOWSKI L. 2021 – Interpretation of Mineralization in the Western Carpathians (Polish Segment) – a Tectonic Mélange Approach. *Minerals*, 11 (11): 1171; <https://doi.org/10.3390/min-11111171>
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., TOBOLA T. 2021 – Badania mikrotermometryczne i ramanowskie inkluzji w minerałach w rejonie Rabego (Karpaty) – praktyka eksperymentalna. *Prz. Geol.*, 69 (6): 361–364.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K., KOZŁOWSKA A., KUBERSKA M., MATYASIK I. 2020 – Studium petrologiczno-mineralogiczno-geochemiczne skał w profilu dolomitu głównego w otworze Mo-1. *Prz. Geol.*, 68 (10): 726, 780–793.
- KALYUZHNYI V.A. 1982 – Principy issledovaniy minieraloobrazuiuszcich fluidov. Kiev, Nauk. Dumka.
- REYNOLDS T.J. 1993 – Temperature calibration standards by SYNFLINC. Fluid Inc. Denver, USGS, Denver, Colorado.
- ROEDDER E. 1984 – Fluid inclusions. *Reviews in Mineralogy*, 12: 644.
- SHEPHERD T.J., RANKIN A.H., ALDERTON D.H.M. 1985 – A practical guide to fluid inclusion studies. Blackies, Glasgow and London.
- TOBIN R. 1999 – Fluid inclusion expertise in the Polish Lowlands. Denver, USGS, Denver, Colorado.
- TOBOLA T., JARMOŁOWICZ-SZULC K. 2023 – Badania ramanowskie i mikrotermometria inkluzji a możliwości metodyczne i interpretacyjne. *Prz. Geol.*, 71 (4): 235–244.

Praca wpłynęła do redakcji 4.04.2023 r.
Akceptowano do druku 6.04.2023 r