

Aleksandra KOZŁOWSKA¹

**DIAGENEZA PIASKOWCÓW KARBONU GÓRNEGO WYSTĄPIAJĄCYCH
NA POGRANICZU ROWU LUBELSKIEGO I BLOKU WARSZAWSKIEGO**

(z 24 fig. i 6 tablicami)

**DIAGENESIS OF THE UPPER CARBONIFEROUS SANDSTONES
OCCURRING AT THE BORDER OF THE LUBLIN TROUGH
AND THE WARSAW BLOCK**

(with 24 Figs. and 6 Plates)

Abstract. The main components of cements of the Upper Carboniferous sandstones from the north-western part of the Lublin Trough and the Warsaw Block are represented by detrital clay minerals and authigenic minerals such as quartz, kaolinite and carbonates. Authigenic illite, authigenic chlorite, iron hydroxides and hematite also locally occur in considerable amounts. Sulphates and pyrite represent a small percentage of the cement. Compaction and cementation were the major diagenetic processes that affected the sandstones studied. These processes reduced the primary porosity of sandstones by about 41 and 36% on the average, respectively. Another important diagenetic process which influenced the sandstone porosity was dissolution. It has resulted in the formation of secondary porosity (up to 7% at a maximum). Diagenetic history of the Upper Carboniferous sandstones includes two stages: eo- and mesodiagenesis, the suggested boundary of which corresponds to temperatures of about 50°C. The pore water isotopic composition of oxygen gradually changed through time towards higher ¹⁸O values, and at the final stage of diagenesis it returned to a lower value. The Carboniferous deposits underwent diagenesis at a maximum temperature of approximately 120°C.

Key words: sandstones, cements, porosity, isotopes, fluid inclusions, Carboniferous, Lublin Trough, Warsaw Block.

¹ Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa

Abstrakt. Głównymi składnikami spoiwa piaskowców karbonu górnego, występujących w północno-zachodniej części rowu lubelskiego oraz w bloku warszawskim, są detrytyczne minerały ilaste oraz minerały autigeniczne, takie jak: kwarc, kaolinit i węgla. Lokalnie w znacznych ilościach występują: illit autigeniczny, chloryt autigeniczny, wodorotlenki żelaza i hematyt. Siarczany i piryt stanowią nieznaczny procent spoiwa. Najważniejszymi procesami diagenetycznymi zachodzącymi w badanych piaskowcach były: kompaktacja, która zredukowała porowatość pierwotną przeciętnie o około 41% i cementacja — o około 36%. Do ważnych procesów diagenetycznych wywierających wpływ na porowatość piaskowców należą również rozpuszczanie, którego efektem jest powstanie wtórnej porowatości w skale (maksymalnie około 7%). W historii diagenetyki piaskowców karbonowych wyróżniono dwa etapy: eo- i mezodiagenetyczny, których umowna granica odpowiada temperaturze około 50°C. Na przestrzeni czasu skład izotopowy tlenu wody porowej zmieniał się stopniowo w kierunku wyższych wielkości ^{18}O i dopiero w końcowym etapie diagenetyki powrócił do niższej wartości. Osady karbonu w czasie diagenetyki poddane były działaniu maksymalnej temperatury wynoszącej około 120°C.

Słowa kluczowe: piaskowce, cementy, porowatość, izotopy, inkluzje fluidalne, karbon, rów lubelski, blok warszawski.

WSTĘP

Celem pracy było odtworzenie historii diagenetyki piaskowców karbonu górnego (namur, westfal), występujących w północno-zachodniej części rowu lubelskiego, na pograniczu z blokiem warszawskim. Wykorzystano materiały i dane uzyskane przez autorkę w ramach badań petrograficznych osadów karbonu, występujących między Warszawą a Lublinem, prowadzonych w Państwowym Instytucie Geologicznym w latach 1993–2002. Były to tematy finansowane przez Komitet Badań Naukowych oraz Narodowy Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej.

Badaniami objęto materiał skalny z dziesięciu otworów wiertniczych, wykonanych przez PIG i PGNiG, między Warszawą a Lublinem: Stężyca 2, Maciejowice IG 1, Magnuszew IG 1, Rębaków 1, Wilga IG 1 i Potycz 1 usytuowane w północno-zachodniej części rowu lubelskiego oraz otwory: Czachówek 1, Nadarzyn IG 1, Mszczonów IG 2 i Korabiewice PIG 1, położone w obrębie bloku warszawskiego (fig. 1).

W pracy przedstawiono szczegółowo charakterystykę minerałów, które tworzyły się w czasie diagenetyki. Rozpoznano efekty głównych procesów diagenetycznych działających w osadach, takich jak: kompaktacja, cementacja, rozpuszczanie, zastępowanie oraz przeobrażenie i neomorfizm. Określono wpływ tych procesów na zabudowanie przestrzeni porowej w badanych piaskowcach. Przedstawiono sekwencję działających tu przemian diagenetycznych oraz prześledzono ewolucję składu izotopowego tlenu w wodzie porowej na tle historii diagenetyki. Oceniono zakresy temperatur, w jakich badane procesy diagenetyczne miały miejsce.

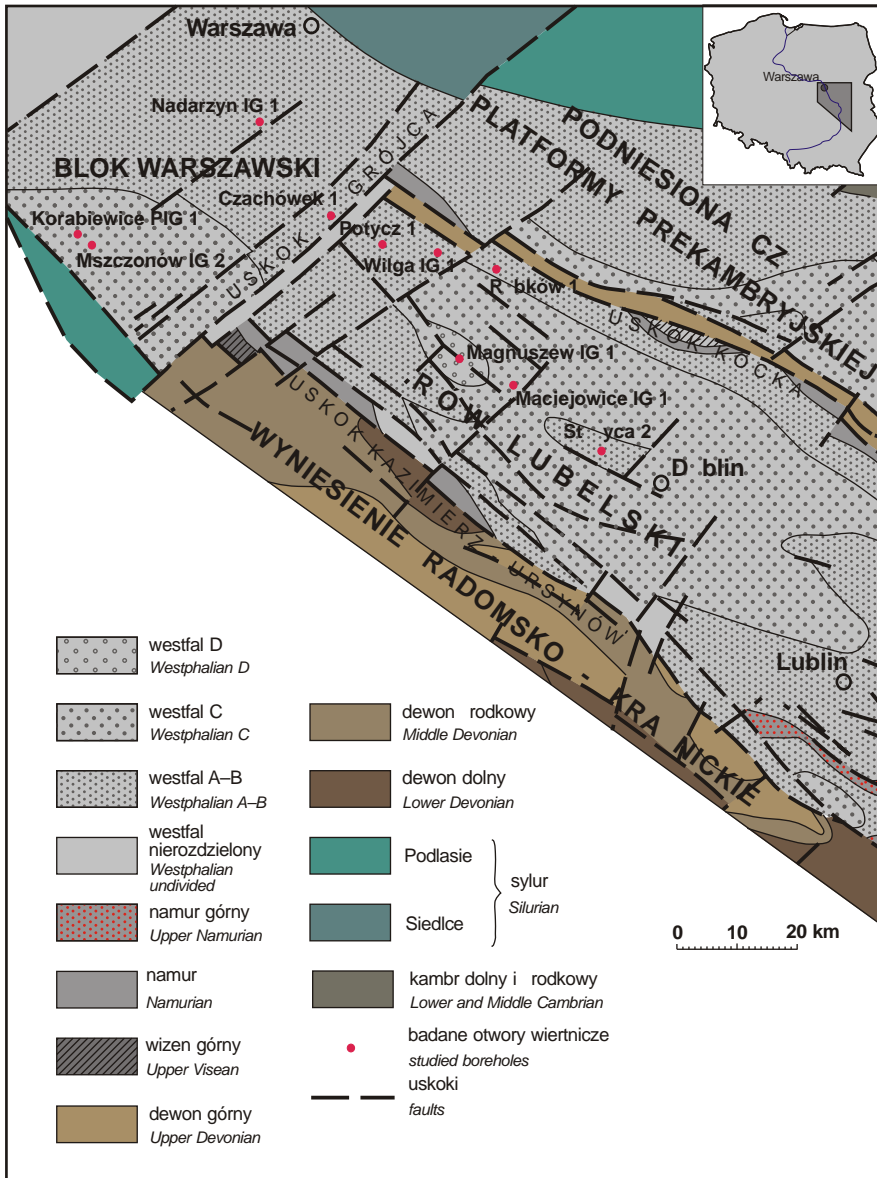


Fig. 1. Mapa strukturalno-geologicznabasenu lubelskiego bez utworów młodszych od karbonu (wg: elichowski, Porzycki, 1983; Po aryski, Dembowski, 1983; nieco zmienione)

Structural geological map of the Lublin Basin, without deposits younger than Carboniferous (after elichowski, Porzycki, 1983; Po aryski, Dembowski, 1983; slightly modified)

HISTORIA BADA

Utwory karbonu w basenie lubelskim zostały odkryte dzięki badaniom prowadzonym od 1922 przez Samsonowicza na Wołyniu (Samsonowicz, 1939). Historia badań petrograficzno-mineralogicznych osadów karbonu w basenie lubelskim sięga początku lat pięćdziesiątych XX wieku. Wiąże się z pracami dotyczącymi ogólnej charakterystyki petrograficznej skał karbonowych (Bocheński i in., 1955; Korejwo, 1958; Budkiewicz i in., 1960).

Pod koniec lat pięćdziesiątych odwiercono pierwszy głębiak w północno-zachodniej części rowu lubelskiego — Magnuszew IG 1. Badaniami petrograficznymi osadów karbonu w tym otworze wiertniczym zajmował się Cebulak (1973), który jest autorem kilku prac ujmujących w sposób kompleksowy stan wiedzy petrograficznej o karbonie lubelskim (Bojkowski i in., 1962; Cebulak, Porzycki, 1966; Cebulak, 1974, 1988). Podsumowaniem badań Cebulaka była opracowana przez niego charakterystyka petrograficzna utworów karbonu w Lubelskim Zagłębieniu Włocławskim (Cebulak, 1988). W pracy zamieszczono wyniki analiz próbek skalnych pobranych ze 120 otworów wiertniczych oraz wyniki badań uzyskanych przez innych autorów. Przedstawiona charakterystyka nie obejmowała osadów formacji Magnuszewska.

Studia petrograficzne utworów karbonu prowadzili również Chlebowski i Kowalski (Kowalski i in., 1982), którzy przedstawili wyniki szczegółowych badań mineralogiczno-petrograficznych w rowie mazowiecko-lubelskim.

W latach siedemdziesiątych badaniami skał okruszowych i w glaukoniowych z Lubelskiego Zagłębienia Włocławskiego zajmował się również Ratajczak. Kilka z jego prac dotyczyło karbonowych utworów w glaukoniowych (Ratajczak, 1969, 1972, 1974a, 1975). Charakterystyk mineralogiczno-petrograficznych skał klastycznych przedstawiono w publikacjach z 1970, 1973 i 1974 roku (Ratajczak, 1970, 1973, 1974b). W monografii Ratajczaka z 1974 roku (1974b) znalazły się wyniki badań z kilkunastu otworów wiertniczych z obszaru Lubelskiego Zagłębienia Włocławskiego.

W latach 1970–1990 powstały w Państwowym Instytucie Geologicznym liczne opracowania archiwalne dotyczące standardowej charakterystyki petrograficznej skał karbonu z jednego lub kilku otworów wiertniczych oraz stanowiące podsumowanie wyników kilkuletnich badań petrograficznych. Należy tu wymienić m.in. prace Łoszewskiej (1972), Połosińskiej (1975) i Popek (1978, 1990).

Badania petrograficzne osadów karbonu w rejonie uskoku Grójca prowadzili Połosińska, Chlebowski i Kowalski oraz Kozłowska. W 1979 roku Połosińska przedstawiła standardową charakterystykę petrograficzną utworów karbonu w południowej części niecki warszawskiej z dwóch otworów wiertniczych — Nadarzyn IG 1 i Mszczonów IG 2. Praca Chlebowskiego i in. (1983) zawiera charakterystykę mineralogiczno-petrograficzną osadów karbonowych formacji Huczwy, Terebina, Dębina, lubelskiej i Magnuszewska, z otworów wiertniczych położonych na południowy zachód i południe od Warszawy. Kozłowska (1995a) omówiła wykształcenie mikrolitofacjalne osadów karbonu w poszczególnych formacjach, z otworów wiertniczych usytuowanych po obu stronach uskoku Grójca.

Kilkanaście prac poświęconych składnikom spoiwa w piaskowcach karbonowych. Część publikacji zawiera wyniki badań odnoszące się do jednego minerału w skale. Problematykę minerałów ilastych poruszali Rochewicz, Łabacki i Kozłowska. Rochewicz (1982) opisał występowanie i genezę kaolinitu w spoiwie piaskowców karbonowych z rejonu Dębina i stwierdził oprócz kaolinitu obecność dickitu. Wyniki badań minerałów podgrupy kaolinitu przedstawiła Kozłowska (1999a, 2001a). Łabacki (1982) ocenił wpływ diagenetycznych przeobrażeń minerałów ilastych na własności kolektorskie skał. Autor wyróżnił allogeniczne i autogeniczne minerały ilaste: chloryt, kaolinit i illit. Autogenicznym minerałem ilastym w piaskowcach poświęcona jest publikacja

Kozłowskiej (2000a). Cementy w glaukonolity zostały scharakteryzowane przez Kozłowską (1997b, 2003a), a wśród nich oddzielne publikacje dotyczą syderytu (Kozłowska 1998, 2001b). Informacje o kilku minerałach diagenetycznych zawierają prace Kozłowskiej (1995b, 1995c, 1997a, 1997c, 1999b, 2000b). Wyników badań inkluzji fluidalnych w cementach piaskowców dotyczy publikacja Wywieckiego (2002).

W ostatnich latach pojawiły się prace poświęcone w szczególności zbiornikowym karbonatycznym osadom klastycznym, m.in. ich porowatości (Kozłowska, 1996; Kozłowska i in., 1998; Wywiecki i in., 1997). Ocenę wpływu środowiska depozycji i procesów diagenetycznych na porowatość i przepuszczalność skał karbonatycznych zajmowały się Baszkiewicz (Chabiera, 1997), Waksmundzka i Kozłowska (2000) oraz Kozłowska (2003b).

TŁO GEOLOGICZNE

Rów lubelski, zwany również mazowiecko-lubelskim, wydzielił w obrębie basenu karbonatycznego Elichowski (1972) jako wydmuch jednostki strukturalnej o kierunkach NW–SE. Granice rowu wyznaczają uskoki o kierunku NW–SE: uskoki Kazimierz–Ursynów na południowym zachodzie i uskoki Kocka na północnym wschodzie. Rów lubelski leży między podniesieniami platformy prekambryjskiej a wyniesieniem radomsko-krańskim (fig. 1). Pierwotnie Elichowski (1972) przyjął, że rów lubelski rozciąga się w kierunku północno-zachodnim aż do rejonu Warszawy, lecz później zrewidował ten pogląd, stwierdzając, że zasięg rowu kończy się na uskoku Grójca (Elichowski, 1977). Powstanie rowu lubelskiego, który rozwinął się na platformie staropaleozoicznej (Porzycki, 1988), zostało zapoczątkowane już we franie i trwało do późnego westfalu, przy udziale ruchów przesuwczych w trakcie jego ewolucji (Elichowski, 1972; Narzekiewicz i in., 1998). Na północny zachód od uskoku Grójca rozciąga się strefa o charakterze podniesionego bloku skorupowego, określanego jako „megablok” (blok warszawski) (Marek, Znosko, 1983). Profil osadów karbonu w tym rejonie rozpoczynają utwory westfalu stwierdzone w otworach wiertniczych Korabiewice PIG 1, Mszczonów IG 2 i Nadarzyn IG 1, natomiast w otworze Czachówek 1 położonym w pobliżu uskoku Grójca odnotowano występowanie utworów starszych — namurskich, podobnie jak w otworach wiertniczych usytuowanych na południowy wschód od tego uskoku, w rowie lubelskim (Potycz 1, Wilga IG 1, Rbków 1, Maciejowice IG 1 i Stępa 2). Miąższość utworów karbonu wzrasta w kierunku południowo-wschodnim od około 370 m w otworze wiertniczym Nadarzyn IG 1 do ponad 1600 m w rejonie otworu Maciejowice IG 1.

W pracy przyjęto podział litostratygraficzny wprowadzony przez Porzyckiego i Elichowskiego (Porzycki, 1979). Wydzielili oni w profilu karbonu pięć formacji: Huczwy, Terebina, Dębina, lubelska i Magnuszewa. Na figurze 2 przedstawiono schematyczne profile litologiczno-stratygraficzne karbonu w analizowanych otworach wiertniczych. Zbadane piaskowce karbonu górnego, wraz z towarzyszącymi im mułowcami i iłowcami, lokalnie zlepiają się, należą do formacji: Terebina, Dębina, lubelskiej i Magnuszewa. W obrębie osadów formacji Terebina, stwierdzonych w otworach wiertniczych: Czachówek 1, Potycz 1, Wilga IG 1, Rbków 1, Maciejowice IG 1 i Stępa 2, dominują skały mułowcowo-ilaste z przerostami piaskowców. Osady formacji Dębina, lubelskiej i Magnuszewa występują we wszystkich badanych otworach wiertniczych. Formacja Dębina reprezentowana jest przez piaskowce i mułowce, podzielną przez iłowce. W szeregu tej formacji w profilu otworów wiertniczych: Korabiewice PIG 1, Mszczonów IG 2 i Nadarzyn IG 1 wyróżniono zlepiające się piaskowce wulkanoklastyczne. Osady formacji lubelskiej

PÓŁNOCNO-ZACHODNIA CZĘŚĆ ROWU LUBELSKIEGO

BLOK WARSZAWSKI

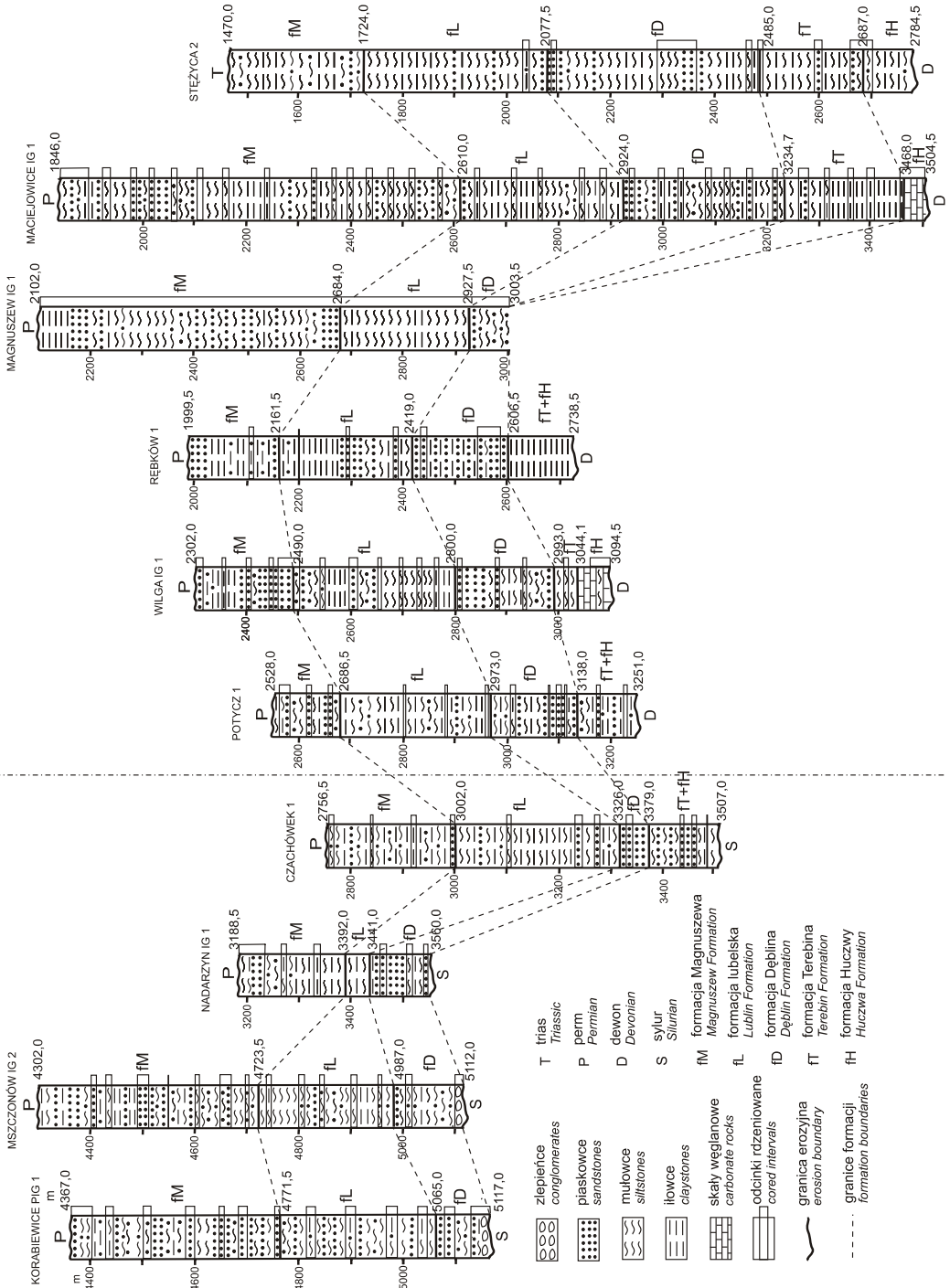
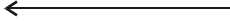


Fig. 2. Schematyczne profile litologiczno-stratygraficzne badanych otworów wiertniczych

Schematic lithology-stratigraphical profiles of study boreholes



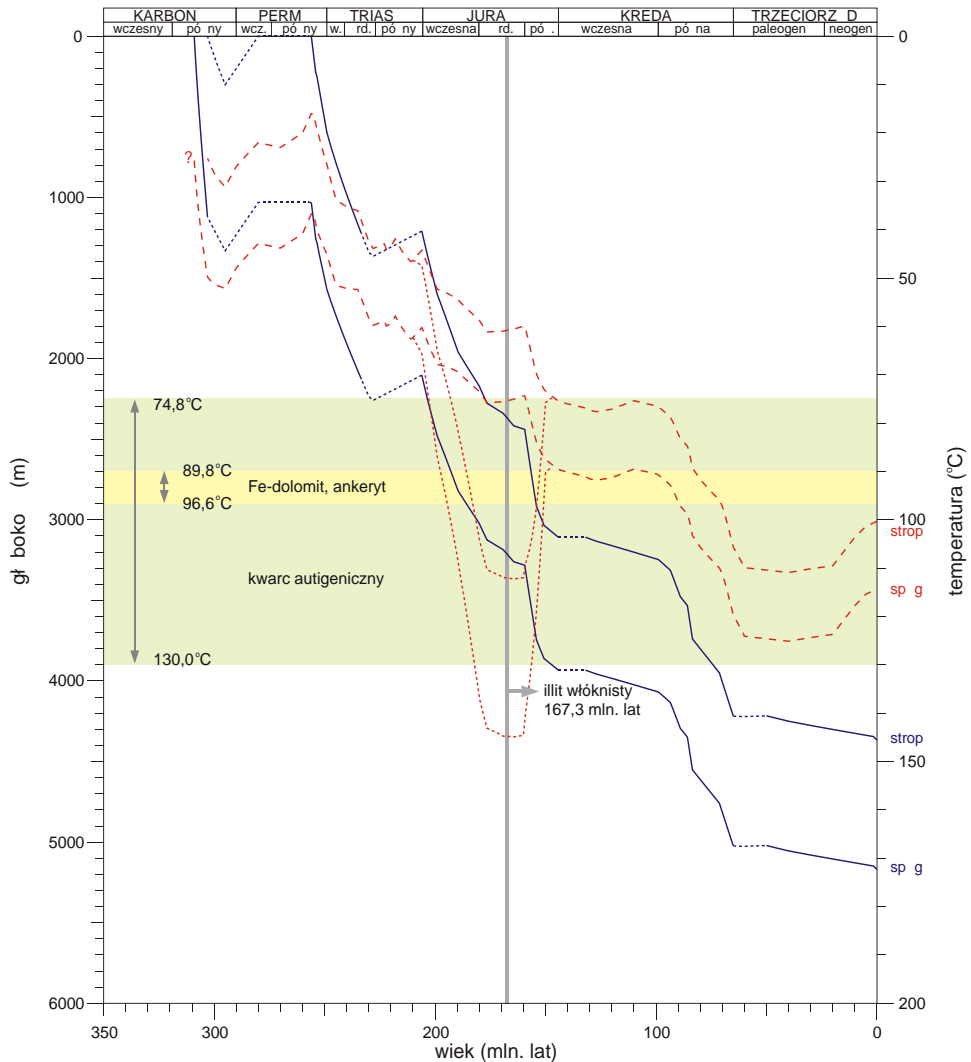
wykształcone są w postaci mułowców i iłowców z przeławieniami piaskowców. W ród utworów formacji lubelskiej stwierdzono najwi ksze w profilu całego karbonu nagromadzenie materiału fitogenicznego oraz silny rozwój syderytyzacji. W formacji Magnuszewa piaskowce przewa aj nad mułowcami i iłowcami.

Według Waksmundzkiej (1998), utwory karbonu w basenie lubelskim tworzyły si w trzech systemach depozycyjnych: płytkiego szelfu, deltowym i fluwialnym. Osady wyró nionych systemów depozycyjnych zast biaj si obocznie oraz zast puj w pionie, co jest tłumaczone przemieszczaniem si rodowisk sedymentacji. Profil utworów karbonu basenu lubelskiego wykazuje typowe cechy regresywnej sekwencji osadowej. Charakteryzuje si ona przej ciem od osadów o re imie morskim i deltowym, przez utwory o dominacji deltowej do interwału l dowego z przewag osadów rzecznych. W basenie lubelskim utwory płytkiego szelfu dominuj w formacji Huczwy oraz s cz ste w formacji Terebina. Osady deltowe przewa aj w formacji Terebina, a nast pnie ich ilo maleje a do ostatniego interwału w formacji lubelskiej. Utwory rzeczne odnotowuje si w formacji Terebina. W formacji D blina liczba cyklotemów rzecznych wzrasta, a w formacji Magnuszewa wyst puj wył cznie one. Wyniki bada profilu utworów karbonu z brze nej cz ci rowu lubelskiego (rejon otworu wiertniczego Wilga IG 1) na tle całego basenu lubelskiego sugeruj , e na obszarze tym dominowały warunki l dowe o re imie rzecznym, natomiast wpływ rodowiska deltowego i morskiego był niewielki (Waksmundzka, Kozłowska, 2000). W rejonie bada osady karbonu górnego tworzyły si w rodowisku rzecznym i deltowym.

Z krzywych pogrzebania, zrekonstruowanych przez Popraw za pomoc programu BasinMod 1-D™, wynika, e historia pogr eniowa osadów karbonu w badanych otworach wiertniczych, zarówno w bloku warszawskim jak i w rowie lubelskim, jest jako ciowo zbli ona (fig. 3, 4). Na wykresach wyst puj podobne fazy przyspieszonej subsydencji, które ró ni si intensywno ci . Główne fazy o podobnej intensywno ci zaznaczaj si w pó nym karbonie, wczesnym triasie, pó nej jurze i pó nej kredzie. Ponadto, w rejonie Korabiewic i Mszczonowa, lokalne fazy przy pieszonej subsydencji przypadaj na pó ny trias i wczesn jur . Etap wynoszenia i denudacji miał miejsce w pó nym karbonie — wczesnym permie. Najślabiej widoczne jest to na krzywych subsydencji otworów wiertniczych położ onych w południowo-wschodniej cz ci obszaru bada : Magnuszew IG 1, Maciejowice IG 1 i St yca 2.

METODY BADA

Standardow analiz mikroskopow plytek cienkich autorka pracy wykonała za pomoc mikroskopu polaryzacyjnego typu Optiphot 2 firmy Nikon w 522 płytkach cienkich. 385 próbek piaskowców poddano analizie planimetrycznej metod punktow , licz c do 300 punktów, przy u yciu stolika integracyjnego angielskiej firmy Prior (Jaworowski, Juskowiak, 1973). Rozkład liczby badanych próbek w poszczególnych otworach wiertniczych przedstawia si nast puj co: Korabiewice PIG 1 — 38, Mszczonów IG 2 — 42, Nadarzyn IG 1 — 45, Czachówek 1 — 20, Po-



Temperatura stropu i sp gu utworów westfału przy założeniu:
Temperature of the top and base of the Westphalian deposits, if assumed:

--- stałego w czasie strumienia ciepłego
heat flow value constant through time

..... wczesnojurskiego przegrzania, poza tym j.w.
early Jurassic overheating, the remaining as above

89,8°C
96,6°C przedział temperatur krystalizacji Fe-dolomitu i ankerytu na podstawie wyników badań inkluzji fluidalnych
temperatures of Fe-dolomite and ankerite crystallisation inferred from fluid inclusion studies

74,8°C
130,0°C przedział temperatur krystalizacji kwarcu autogenicznego na podstawie wyników badań inkluzji fluidalnych
temperature of authigenic quartz crystallisation inferred from fluid inclusion studies

Pogranicze stropu i sp gu utworów westfału:
Burial of the top and base of the Westphalian deposits:

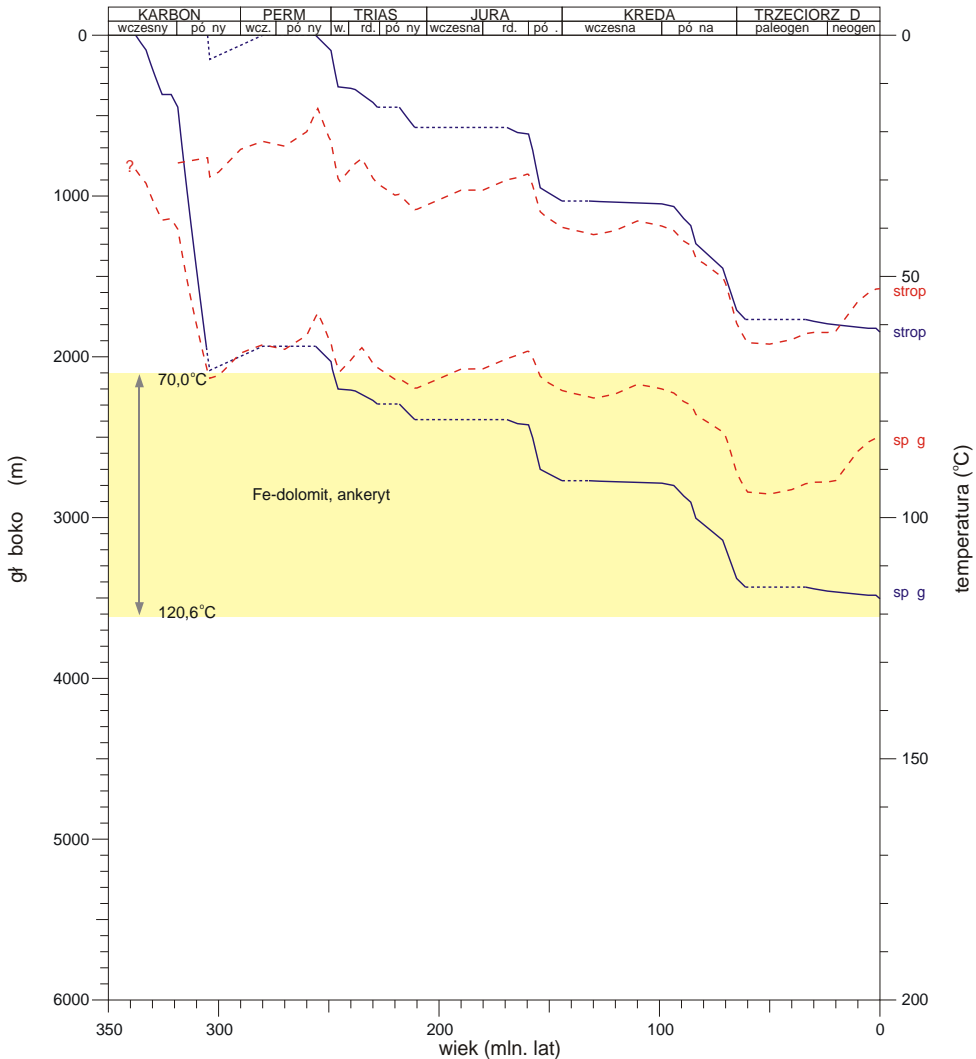
— stwierdzone
certain

..... hipotetyczne
hypothetical

→ początek krystalizacji illitu włóknistego
beginning of crystallisation of fibrous illite
167,3 mln. lat

Fig. 3. Historia pograniczenia oraz historia termiczna utworów westfału, nawierconych w otworze Korabiewice PIG 1

Burial and thermal history of Westphalian deposits drilled in the Korabiewice PIG 1 borehole



temperatura stropu i sp gu utworów karbonu przy założeniu stałego w czasie strumienia ciepłego

temperature of the top and base of the Carboniferous deposits, if assumed heat flow value constant through time

przedział temperatur krystalizacji Fe-dolomitu i ankerytu na podstawie wyników badań inkluzji fluidalnych
 70,0°C
 80,0°C
temperatures of Fe-dolomite and ankerite crystallisation inferred from fluid inclusion studies

Pogrubienie stropu i sp gu utworów karbonu:
Burial of the top and base of the Carboniferous deposits:

— stwierzone
 certain
 hipotetyczne
 hypothetical

Fig. 4. Historia pogrubienia oraz historia termiczna utworów karbonu, nawierconych w otworze Maciejowice IG 1

Burial and thermal history of Carboniferous deposits drilled in the Maciejowice IG 1 borehole

tycz 1 — 27, Wilga IG 1 — 30, R bków 1 — 34, Magnuszew IG 1 — 49, Maciejowice IG 1 — 55, St yca 2 — 45. Najwi cej próbek reprezentuje piaskowce formacji Magnuszewska — 172 i D bli na — 145, znacznie mniej formacji lubelskiej — 51 i tylko 17 formacji Terebina. Wydzielenia mikrolitofajalne piaskowców wykonano na podstawie klasyfikacji Dotta, zmodyfikowanej przez Pettijohna i in. (1972), z dalszymi zmianami Jaworowskiego (1987), rozszerzaj c podział wak na sublityczne i subarkozowe, podobnie jak w arenitach.

Analiz barwnikow zastosowano w celu okre lenia rodzajów cementów w glanowych w badanych skałach. Analiz obj to 410 płytek cienkich odkrytych, które barwiono roztworem Evamy'ego (Migaszewski, Narkiewicz, 1983).

Analiz katodoluminescencyjn (CL) autorka wykonała na angielskiej aparaturze z zimn katod , model CCL 8200 mk 3, firmy Cambridge Image Technology Ltd., zamontowanej na mikroskopie polaryzacyjnym firmy Nikon. Analizie poddano 200 płytek cienkich.

Analiz porowato ci autorka przeprowadziła na 213 próbkach piaskowców, które nas czono niebiesk ywic w naczyniu pró niowym, a nast pnie wykonano z nich płytki cienkie. Tego typu preparaty ułatwiaj wyró nienie przestrzeni porowej (barwa niebieska) w skale. Przy u yciu stolika integracyjnego angielskiej firmy Prior, zamontowanego na stoliku mikroskopu polaryzacyjnego Optiphot 2 (Nikon), oznaczono zawarto procentow porów. Wyró niono pory pierwotne i wtórne.

Badania w elektronowym mikroskopie skaningowym (SEM) i mikrosondzie energetycznej EDS ISIS wykonano na aparaturze typu JSM-35 firmy JEOL oraz współpracuj c z ni mikrosondy energetycznej EDS ISIS firmy Oxford Instruments. Dodatkowo przeprowadzono obserwacje na nowym skaningowym mikroskopie elektronowym typu LEO 1430. Zbadano 152 próbki okruskowe napyłone w glem, a nast pnie złotem. Dla cz ci minerałów wykonano punktowe, jako ciowe analizy rentgenowskie za pomoc programu VSP. Ponadto przy u yciu wy ej wymienionej aparatury zbadano 74 preparaty w postaci szlifów odkrytych, polerowanych, napyłonych w glem uzyskuj c obrazy elektronów wstecznie rozproszonych (BEI). Wykonano 180 analiz składu chemicznego minerałów, głównie w glanów. Przy badaniu mikroobszarów do ilo ciowej analizy rentgenowskiej stosowano program SEM Quant. Dodatkowo, dla niektórych badanych obszarów sporz dzono mapy rozkładu głównych pierwiastków chemicznych. Wszystkie analizy ilo ciowe w glanów wykonane z dokładno ci do 0,5% zostały przeliczone na skład cz steczkowy.

Badaniom chemicznym wska nikowym poddano 48 próbek w Centralnym Laboratorium Chemicznym PiG. Oznaczenia zawarto ci Ca, Mg, Mn i Fe wykonano metod płomieniowej absorpcji atomowej po rozpuszczeniu próbek w kwasie solnym, a Ba metod rentgenowskiej spektrometrii fluorescencyjnej. Zawarto w glanów i siarczanów w skałach wyliczono z zawarto ci CaO, MgO, FeO, Fe₂O₃, MnO, BaO, SO₃ i CO₂ (według Radlicza, 1974).

Badania rentgenostrukturalne 48 próbek proszkowych wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim firmy Philips PW 1840 z lamp Cu i detektorem półprzewodnikowym. Aparat wyposażony był w automatyczny, komputerowy system identyfikacji proszkowej APD 1877 umo liwiaj cy bezpo redni wydruk warto ci odst pów płaszczyzn sieciowych i warto ci zlicze (w impulsach) odpowiadaj cych im pików. Skład fazowy próbek został okre lony na podstawie położenia pików i porównania ich z wzorcami JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Próbki były kruszone, a nast pnie z odszlamowanej frakcji ilastej wykonano preparaty orientowane. Były one analizowane w zakresie k towym 0–20° w stanie powietrzno-suchym oraz po glikolowaniu i po pra eniu do temperatury około 550°C. Dodatkowo wykonano badania rentgenostrukturalne minerałów ilastych wyseparowanych z piaskowców za pomoc metod opisanych w pracy Moora i Reynoldsa jr. (1989). Z uzyskanego materiału zawieraj cego mine-

rały podgrupy kaolinitu (frakcje $<0,2 \mu\text{m}$ i $>0,2 \mu\text{m}$) wykonano preparaty prasowane, które były analizowane w zakresie k towym $3-60^\circ 2$. Próbkі zawieraj ce illit (frakcje $<0,2$, $<0,3$ i $<2 \mu\text{m}$) były analizowane w preparatach orientowanych w stanie powietrzno-suchym oraz po glikolowaniu i po praniu z rejestracją refleksów w zakresie k towym $0-30^\circ 2$. W 65 próbkach piaskowców, przewidzianych do oznaczenia izotopów w glą i tlenu, zidentyfikowano minerały w glanowe. Z próbek pokruszonych i utartych do frakcji poniżej $0,063 \text{ mm}$ wykonano preparaty prasowane, które były badane w zakresie k towym $3-60^\circ 2$.

Badania w podczerwieni minerałów podgrupy kaolinitu wykonano przy użyciu spektrometru jednowiązkowego FT-IR FTS135, w zakresie od 400 do 4000 cm^{-1} , ze szczególnym zwróceniem uwagi na zakres $3000-4000 \text{ cm}^{-1}$ (rejon drgań rozciągających grup OH). Preparaty sporządzono metodą pastylkową zgodnie z techniką opisaną m.in. w pracy Stocha (1974). Metodę polecał m.in. Ehrenberg i in. (1993) jako najbardziej czuły w odróżnieniu kaolinitu od dickitu.

Badania inkluzji fluidalnych wykonano na 48 preparatach dwustronnie polerowanych, przy zastosowaniu urządzenia Fluid Inc. System produkcji amerykańskiej, zamontowanego na mikroskopie Leitz-Orthoplan. W próbkach zawierających inkluzje dwufazowe pomierzono temperaturę homogenizacji (T_h). Ponadto, przeprowadzono wymiaranie w celu oznaczenia temperatury eutektyku (T_e) oraz temperatury ostatecznego topnienia fazy zamrożonej (T_m). Precyzyjne oznaczenia wynoszą $\pm 0,1^\circ \text{C}$ w odniesieniu do standardów międzynarodowych.

Oznaczenia izotopów tlenu i wodoru wykonano w 10 próbkach zawierających kaolinit autogeniczny, w laboratorium izotopowym na Uniwersytecie w Nowym Meksyku, w Stanach Zjednoczonych. Pomiar składu izotopowego tlenu przeprowadzono na uzyskanym gazowym O_2 (Sharp, 1990) przy pomocy spektrometru mas Finnigan Celta Plus XL. Błąd analityczny wynosi $\pm 0,1\%$. Na tym samym aparacie wykonano pomiary wydzielonego wodoru z próbek kaolinitu przy użyciu m.in. reaktora grafitowego urządzenia TC/EA firmy Thermoquest-Finigan. Błąd analityczny wynosi $\pm 2\%$. Uzyskane wyniki badań izotopów tlenu i wodoru wyrażono w skali SMOW.

Badania izotopowe tlenu i w glą w cementach w glanowych wykonano w 64 próbkach piaskowców. W 36 próbkach oznaczeniami objęto syderyt, w 25 dolomit, elazysty i ankeryt oraz w 2 kalcyt. Badania składu izotopowego tlenu i w glą prowadzono na gazowym CO_2 , uzyskanym z próbek w glanów według standardowych procedur reakcji kwasem fosforanowym dla czystych w glanów (McCrea, 1950) i dla mieszanin w glanów (Al-Aasm i in., 1990). Pomiar składu izotopowego w glą i tlenu w CO_2 wykonano na zmodyfikowanym spektrometrze MI1305 (Hałas, 1979; Durakiewicz, 1996). Dokładne oznaczenia w glą i tlenu wynoszą $\pm 0,08\%$. Uzyskane wyniki ^{13}C wyrażono w skali PDB, natomiast wyniki ^{18}O w skali PDB przeliczono na skalę SMOW według wzoru Friedmana i O'Neila (1977).

Badania izotopowe tlenu i siarki w anhydrycie przeprowadzono w 3 próbkach. Uzyskany SO_2 (Hałas, Szaran, 1999) analizowano na 3-kolektorowym spektrometrze mas. Wartości ^{34}S podano w skali CDT z dokładnością do $\pm 0,07\%$. Tlen do pomiarów pochodził z CO i CO_2 uzyskanych w wyniku reakcji siarczanu baru z grafitem, gdzie CO był konwertowany do CO_2 . Wartości izotopów tlenu w skali SMOW oznaczono z dokładnością do $\pm 0,08\%$.

Oznaczenia wieku izotopowego K/Ar we włóknistym illicie wykonano w 3 próbkach za pomocą metod opisanych w pracach Hałasa (1995, 2001) oraz Hałasa i Durakiewicza (1997). Uzyskane niepewności względne wyznaczania zawartości argonu wynoszą od $0,2$ do $0,5\%$ a potaszu do $0,1\%$.

Zawartość całkowitego w glą (TOC) oznaczono metodą miareczkowania kulometrycznego na aparacie Strohleina. Następnie próbki skał poddane były ekstrakcji bituminów (składniki la-

bilne) z zastosowaniem aparatu Soxhleta. Badania mikroskopowe rozproszonej materii organicznej przeprowadzono w wietle odbitym białym oraz we fluorescencji, która umo liwia identyfikację, cz sto nierozróżnialnych w wietle białym, składników maceralnych grupy liptynit (Teichmüller, 1982). Analizy wykonano na mikroskopie polaryzacyjnym typu Axioskop firmy Zeiss, wyposażonym w przystawkę mikrofotometryczną MPM 200, umo liwiając pomiar zdolności refleksyjnej materii organicznej.

CHARAKTERYSTYKA PETROGRAFICZNA PIASKOWCÓW

Piaskowce s reprezentowane przez arenity subarkozowe i kwarcowe, miejscami sublityczne oraz przez waki subarkozowe, sublityczne i kwarcowe. Lokalnie, w formacji D blina, występują arenity lityczne i arkozowe oraz waki lityczne (fig. 5).

Arenity s skałami o strukturze od drobno- do gruboziarnistej i teksturze bezładnej. Waki s reprezentowane przez piaskowce bardzo drobno- i drobnoziarniste, sporadycznie rednioziarniste. Piaskowce bardzo cz sto mają teksturę kierunkową, podkreślając ułożeniem materii organicznej, syderytu i blaszek łyszczyków. Lokalnie w dolnych częściach profili otworów wiertniczych: Korabiewice PIG 1, Mszczonów IG 2 i Nadarzyn IG 1, w formacji D blina, stwierdzono obecność piaskowców wulkanoklastycznych. Wśród nich wyróżniono arenity lityczne oraz waki sublityczne i lityczne.

Głównym składnikiem mineralnym szkieletu ziarnowego badanych piaskowców jest kwarc. Przeciwnie stanowi on około 60–70% obj. skały. Dominują ziarna kwarcu monokrystalicznego. Powszechnie s również ziarna kwarcu polikrystalicznego, których zawartość waha się najczęściej między 10 a 30% obj. wszystkich ziarn kwarcu. Do grupy ziarn kwarcu polikrystalicznego zaliczono także okruchy kwarcytów, łupków kwarcowych oraz czertów (Pettijohn i in., 1972). Skalenie reprezentowane s głównie przez skalenie potasowe, a tylko lokalnie przez plagioklasy stwierdzone w osadach deltowych formacji Terebina (Maciejowice IG 1, Stężyca 2). Zawartość skaleni jest zmienna, przeciwnie wynosi około 6% obj., wisk (powyżej 10% obj., lokalnie około 20% obj. skały) zaobserwowano w piaskowcach formacji D blina w otworach wiertniczych Wilga IG 1, Rbków 1 i Maciejowice IG 1. Ziarna skaleni potasowych badane metodą katodoluminescencji wykazują wiecenie w barwach niebieskich, sporadycznie w ołtobrzo- wych i ołtozielonych, a plagioklasy w zielonych (tabl. I, fig. 1, 2). Najczęściej obserwowano pozostałości ziarn skaleni, które ulegały procesowi rozpuszczania (fig. 6), przeobrażenia lub zastąpienia przez minerały wtórne. Ponadto stwierdzono obecność blaszek łyszczyków, głównie muskowitu i biotyty oraz chlorytu, który cz sto jest produktem przeobrażenia biotyty. Zawartość łyszczyków w piaskowcach jest zmienna. W arenitach wynosi od 0 do 2% obj. skały, natomiast w wakach jest znacznie wyższą i przekracza 10% obj. Bardzo cz sto blaszki łyszczyków s powyginane (tabl. I, fig. 3), co jest skutkiem działania kompaktacji mechanicznej w skale. W badanych piaskowcach stwierdzono również obecność minerałów ciężkich: cyrkonu, tytanitu, rutylu, granatu oraz apatyty.

Litoklasty stanowi około 2% obj. skały. Dominują okruchy skał magmowych, z przewagą skał wulkanicznych nad głębinowymi. Widoczne s okruchy kwaśnych skał wulkanicznych oraz fragmenty szkliska wulkanicznego. Występują także okruchy skał metamorficznych, przeważnie łupków kwarcowo-łyszczykowych oraz okruchy skał osadowych, głównie ilowców i mułowców oraz skał syderytowych.

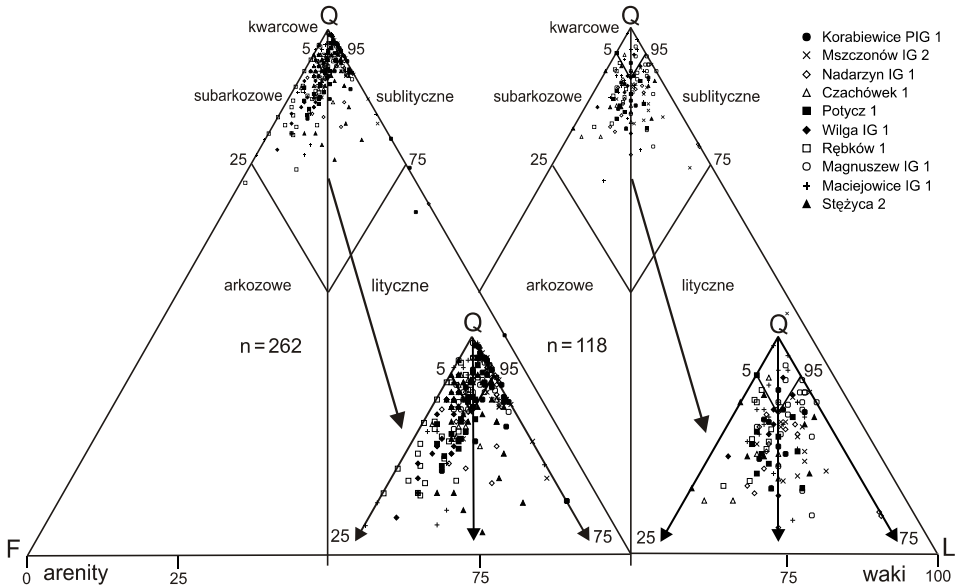


Fig. 5. Piaskowce karbonu górnego na tle trójkątów klasyfikacyjnych Pettijohna i in. (1972)

n — liczba próbek

Upper Carboniferous sandstones classified according to classification triangles of Pettijohn *et al.* (1972)

n — number of samples

Oceny stopnia obtoczenia ziarn detrytycznych oraz jego wysortowania, rodzaju kontaktów ziarn w arenitach i stopnia upakowania badanych piaskowców dokonano na podstawie analizy katodoluminescencyjnej. W mikroskopie polaryzacyjnym bez przystawki CL analiza ta była utrudniona i nie zawsze wiarygodna z powodu powszechnie występujących obwódek regeneracyjnych na ziarnach kwarcu detrytycznego (tabl. I, fig. 1, 2). Materiał detrytyczny najczęściej jest półobtoczony i na ogół dobrze wysortowany. Badania CL wykazały ponadto, że w analizowanych arenitach dominują kontakty punktowe między ziarnami, rzadziej wkłósto-wypukłe (tabl. I, fig. 4) i proste. W wakach przeważają kontakty punktowe lub brak jest kontaktów między ziarnami. Materiał detrytyczny w arenitach jest luźno upakowany i wartość wskaźnika kontaktów ziarn (W_{kz}) w osadzie przypuszczalnie wynosi około 2,5, natomiast w arenitach w mikroskopie polaryzacyjnym wartość W_{kz} jest najczęściej wyższa i mieści się w przedziale 2,5–4,0.

Spoivo w arenitach ma charakter porowy i/lub kontaktowy, natomiast w wakach występuje spoivo porowo-kontaktowe. Przestrzenie między ziarnami detrytycznymi są wypełnione całkowicie lub częściowo spoivem — matriksem i/lub cementem. Matriks najczęściej tworzą detrytyczne minerały ilaste lub ich mieszanina z pyłem kwarcowym. W badanych piaskowcach karbonowych stwierdzono występowanie następujących minerałów diagenetycznych: kwarcu, minerałów ilastych, w glaukonów, siarczanów, pirytu oraz wodorotlenków glauzy i hematytu.

W skałach porowatych zmierzono procentowy udział pustych porów, który waha się od poniżej 1 do 24,8%, najczęściej jednak wynosi około 10%. W analizowanych arenitach wyróżniono porowatość pierwotną, stanowi ona porowatość pierwotnej zachowanej do dziś przy nie-

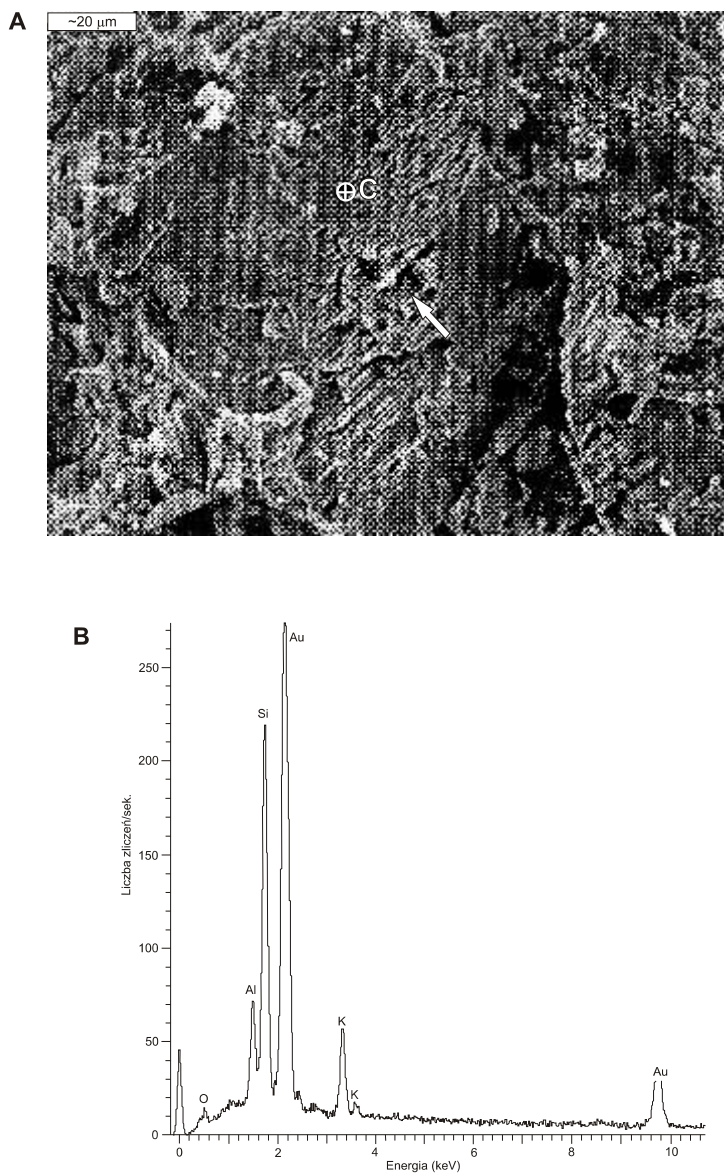


Fig. 6. Ziarno skalenia potasowego ze ładami rozpuszczenia (strzałka)

A — obraz (SEI) z mikroskopu elektronowego; **B** — widmo rentgenowskie (EDS) składu chemicznego skalenia w punkcie C; otwór wiert. Magnuszew IG 1, gł b. 2358,0 m

Potassium feldspar grain with dissolution traces (arrow)

A — SEM image; **B** — X-ray spectrum (EDS) of chemical composition of feldspar at point C; Magnuszew IG 1 borehole, depth 2358.0 m

całkowitym wypełnieniu porów przez cementy oraz porowato wtórny, powstał w wyniku rozpuszczania ziarn i cementów.

SKŁADNIKI SPOIWA PIASKOWCÓW

KWARC

Spoiwo kwarcowe, powszechne w analizowanych piaskowcach, może występować jako pył kwarcowy, przeważnie wymieszany z minerałami ilastymi i/lub tworzy cement kwarcowy. Cement kwarcowy reprezentowany jest przez obwódki regeneracyjne kwarcu autigenicznego na ziarnach kwarcu detrytycznego. Jego zawartość wynosi najczęściej od 3 do 10% obj., miejscami przekracza nawet 20% obj. W profilach badanych otworów wiertniczych obserwujemy wzrost zawartości cementu kwarcowego wraz z głębokością zalegania osadów. Nie zauważono natomiast znaczącego zmniejszenia zawartości kwarcu autigenicznego w zależności od litofacji. Kwarc autigeniczny w formie obwódek narasta na ziarnach detrytycznych kwarcu, zarastając przestrzenie porowe częściowo (tabl. II, fig. 1, 2), a miejscami całkowicie (tabl. II, fig. 3, 4). W mikroskopie polaryzacyjnym granicami między kwarcem detrytycznym a obwódką jest słabo widoczna, niekiedy jednak jest zaznaczona przez obecność inkluzji (tabl. II, fig. 1, 2), wczesnego syderytu (tabl. II, fig. 3, 4) lub wodorotlenków żelaza i hematytu. Ze względu na trudności w odróżnieniu cementu kwarcowego od kwarcu detrytycznego wyliczona zawartość procentowa cementu w płycie cienkiej może być zaniżona. W celu uzyskania rzeczywistego obrazu cementu kwarcowego przeprowadzono obserwacje katodoluminescencji (CL). Cement kwarcowy odróżnia się od kwarcu detrytycznego, wykazując wiecznie o barwie ciemnoniebieskiej lub brak luminescencji, podczas gdy kwarc detrytyczny charakteryzuje się niebieskofioletowym, brązowym lub czerwonym wiecieniem (tabl. II, fig. 1–4). Na podstawie tych badań wyróżniono dwie generacje obwódek kwarcu autigenicznego. Obwódki starszej generacji charakteryzują się luminescencją w barwie ciemnoniebieskiej, natomiast młodszej generacji są najczęściej grubsze i nie wykazują wiecienia (tabl. II, fig. 1, 2). Obserwacje w CL ujawniły miejscami w obwódkach budow pasów (tabl. II, fig. 3, 4). Zonalność w cementie kwarcowym może wskazywać m.in. na zmiany zawartości pierwiastków ładowych w składzie chemicznym wody porowej w czasie jego tworzenia się (Worden, Morad, 2000). Cement kwarcowy wypełnia równie skutecznie przestrzenie w ziarnach detrytycznych, co sugeruje, że sylikifikacja została poprzedzona kompaktacją mechaniczną (tabl. II, fig. 2). W obrazie SEM obwódki kwarcu autigenicznego są bardzo dobrze widoczne w postaci kryształów o pokroju romboedrycznym oraz form pryzmatycznych na powierzchni ziarn kwarcu detrytycznego. Analizy kwarcu autigenicznego, wykonane w mikrosondzie, oprócz krzemu i tlenu wykazały miejscami obecność glinu. Badania mikroskopowe ujawniły powszechność procesu rozpuszczania obwódek kwarcu autigenicznego, a miejscami również i ziarn detrytycznych. Obserwuje się także zastąpienie cementu kwarcowego przez węgla, sporadycznie przez anhydryt.

Badania inkluzji fluidalnych wykazały obecność najczęściej inkluzji bardzo małych (0,5–3 μm) i jednofazowych, co sugeruje minimalne temperatury tworzenia się cementu kwarcowego poniżej 50°C (Goldstein, Reynolds, 1994). 23 inkluzje dwufazowe ogrzewano uzyskując temperatury homogenizacji: od około 60 do około 150°C. Uzyskane wyniki nie wykazują znaczącego zmniejszenia regionalnego. Wartości te przedstawiono w formie histogramu (fig. 7). Na wykresie wyraźnie zaznaczona jest jedna populacja danych z wartościami modalnymi w przedziale 70–90°C. Pojedyncze inkluzje dwufazowe poddano wymiarom do –70°C. Otrzymane wartości temperatury eutektyku od około –29

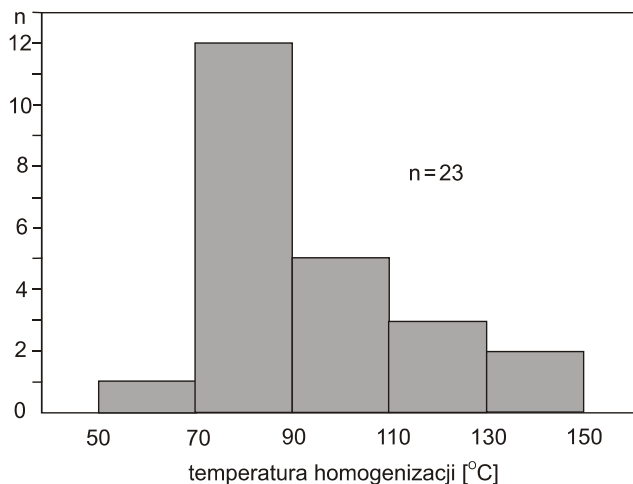


Fig. 7. Rozkład temperatury homogenizacji inkluzji fluidalnych w cementie kwarcowym

n — liczba inkluzji fluidalnych

Distribution of homogenisation temperature of fluid inclusions in quartz cement

n — number of fluid inclusions

do około -45°C wskazują na układy solankowe bardziej złożone aniżeli zawierają one tylko NaCl. Temperatura topnienia oscyluje w przedziale od $-1,0$ do $-11,0^{\circ}\text{C}$. Zasolenie fluidu w inkluzjach jest więc niewielkie i waha się od 5 do 15% wag. ekw. NaCl.

MINERAŁY ILASTE

Minerały ilaste są jednym z głównych składników spoiwa piaskowców. Ich zawartość waha się od 1 do ponad 40% obj. Minerały ilaste w spoiwie piaskowców karbońskich najczęściej występują w postaci płytek, blaszek lub łuseczek. Badania rentgenostrukturalne wykazały obecność głównie kaolinitu i illitu, z przewagą pierwszego minerału oraz, w mniejszych ilościach, chlorytu i lokalnie minerałów mieszanopaketowych illit/smektyt. Chloryt jest powszechny w skałach z północno-zachodniej części rowu lubelskiego, natomiast w bloku warszawskim nie występuje lub stwierdzono go tylko w ilościach śladowych. Obecność minerałów mieszanopaketowych odnotowano w profilach otworów wiertniczych usytuowanych w południowo-zachodniej części obszarów badań. Spoiwa ilaste często stanowią mieszaninę minerałów detrytycznych z autigenicznymi, które w większości przypadków są trudne do odróżnienia. Poza tym obserwuje się nagromadzenia minerałów ilastych w postaci cienkich lamin czy smug. Na podstawie kryteriów Wilsona i Pittmana (1977) autorka za autigeniczne minerały ilaste uznała minerały o zachowanej delikatnej formie morfologicznej, co wskazuje, że nie były one poddane transportowi. Ponadto do tej grupy zaliczyła minerały, które nie tworzą obwołók ilastych w miejscach kontaktów ziarn detrytycznych oraz minerały będące produktem procesu przeobrażenia ziarn detrytycznych lub składników spoiwa.

W badanych piaskowcach karbońskich autigenicznymi minerałami ilastymi rozpoznawalnymi pod mikroskopem są kaolinit tworzący formy księżeczkowe oraz illit stanowiący wtórny produkt przeobrażenia. Obrazy SEM potwierdziły występowanie autigenicznych krystalitów kaolinitu i illitu, a ponadto ujawniły obecność chlorytu. Badania rentgenostrukturalne wykazały występowanie minerałów mieszanopaketowych typu illit/smektyt.

Kaolinit

Nazw kaolinit autorka pracy przyjęła jako zbiorczą dla minerałów podgrupy kaolinitu obejmującej: kaolinit, dickit i nakryt (Stoch, 1974; Bolewski, 1982). Stwierdzenie ich obecności wymaga przeprowadzenia badań rentgenostrukturalnych i w podczerwieni.

Zawartość kaolinitu w badanych piaskowcach karbonowych przeciętnie wynosi około 5% obj., a maksymalnie 11,7% obj. Należy jednak zaznaczyć, że wartość zmierzona w płytce cienkiej jest zawyżona ze względu na dużą ilość mikroporów w masie ilastej. W badanych piaskowcach nie zauważono zmian w zawartości kaolinitu związanych z głębokością zalegania osadów. Wydaje się natomiast, że utwory litofacji deltowej są bogatsze w kaolinit w porównaniu z piaskowcami litofacji rzecznej. Kaolinit w piaskowcach karbonowych najczęściej wypełnia przestrzenie międzyziarnowe (tabl. III, fig. 1, 2), rzadziej ródziarnowe. W piaskowcach wypełnionych kaolinitem często obserwuje się obecność porów o dużych rozmiarach, zapewne powstałych w wyniku rozpuszczania ziarn skaleni. Morfologia kaolinitu wskazuje na jego krystalizację *in situ*. Kaolinit wykazuje wiecienie CL w barwie niebieskiej. W piaskowcach zawierających autogeniczny kaolinit zwykle występują obwódki autogenicznego kwarcu oraz romboedry w glaukoku, głównie syderytu i ankerytu. Kaolinit narasta na wczesnej generacji syderytu, natomiast ankeryt, później na generacji syderytu, kalcytu elazysty i anhydrytu zastępują autogeniczny kaolinit. Miejscami obserwuje się przerosty kaolinitu z kwarcem autogenicznym. Na próbkach z głębokości poniżej 3000 m w badanych otworach wiertniczych kaolinit bywa przeobrażony w illit włóknisty, a lokalnie w chloryt elazysty.

Wielkość autogenicznych kryształów kaolinitu najczęściej wynosi 1–20 µm. Są one dobrze widoczne w płytkach cienkich. Najczęściej kaolinit występuje w formie płytkowych agregatów, które w obrazie SEM widoczne są jako pseudoheksagonalne krystality tworzące charakterystyczne formy księżkowe. Analizy składu chemicznego wykonane za pomocą mikroskopy energetycznej EDS ISIS wykazały obecność glinu, krzemu i tlenu. Wyróżniono dwa typy morfologiczne kaolinitu: robakowaty i blokowy (Kozłowska, 1999a, 2001a).

Kaolinit robakowaty przeważnie jest grubo krystaliczny, o przeciętnie wielkości osobników powyżej 10 µm, a maksymalnej 40 µm. Są to płytkowe krystality o przeciętnie grubości poniżej 0,2 µm, często o nieregularnych krawędziach, tworzące agregaty krzywolinijne o długości do kilkuset µm (przeciętnie 200 µm) (tabl. III, fig. 1; fig. 8). Do kaolinitu robakowatego zaliczono także kaolinit współwystępujący z detrytycznym łyszczakiem, wykazujący podobną morfologię.

Kaolinit blokowy najczęściej jest drobno wykrystalizowany, o wielkości osobników w przedziale 1–10 µm. Składa się on z płytek o przeciętnie grubości 1–2 µm i o gładkich krawędziach, tworzących skupienia o niewielkiej rozciągłości (tabl. III, fig. 2; fig. 9). Bardzo często obserwuje się formy pośrednie między kaolinitem robakowatym a kaolinitem blokowym, zaliczone tu do kaolinitu blokowego, złożone z przewarstwionych się płytek cienkich i grubych.

Oba typy morfologiczne kaolinitu obserwowane są w całym profilu piaskowców karbonowych, przy czym większe nagromadzenia kaolinitu robakowatego są widoczne głównie w górnych częściach profili, w przedziale głębokości 2000–2500 m, lokalnie głębiej, natomiast kaolinit blokowy dominuje poniżej 2500 m. Występowanie form robakowatych w stropowych częściach profili i wzrost zawartości form blokowych wraz z głębokością opisywali m.in. Macaulay i in. (1993) oraz Hassouta i in. (1999). Dane literaturowe sugerują, że w formie blokowej często jest wykształcony dickit. Występowanie dickitu blokowego zostało potwierdzone badaniami rentgenostrukturalnymi i w podczerwieni m.in. w pracach: Ehrenberga i in. (1993) i Beauforta i in. (1998).

Na podstawie 56 analiz rentgenostrukturalnych można stwierdzić, że podgrupa kaolinitu jest reprezentowana niemal wyłącznie przez kaolinit. Nie zauważono wyraźnych różnic w wartościach

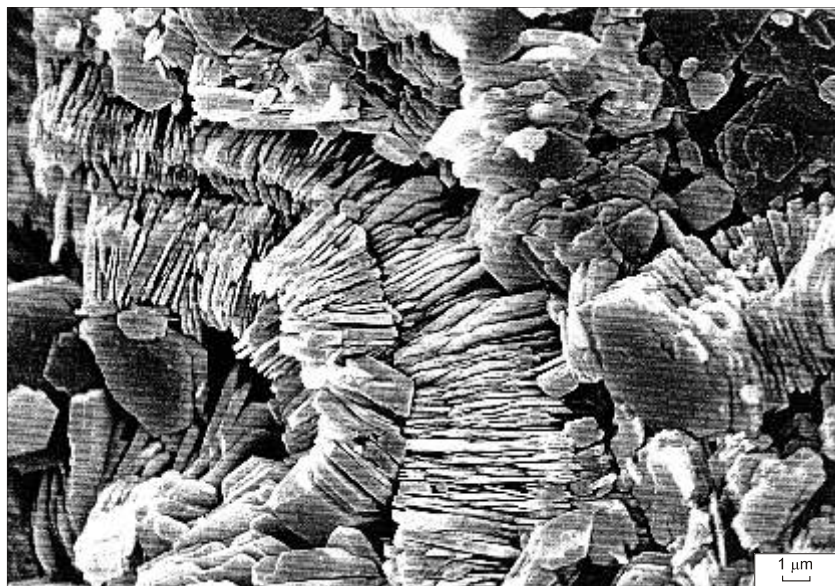


Fig. 8. Kaolinit robakowaty

Obraz (SEI) z mikroskopu elektronowego; otwór wiert. Nadarzyn IG 1, gł b. 3463,4 m

Vermiform kaolinite

SEM image; Nadarzyn IG 1 borehole, depth 3463.4 m

ciach odległo ci mi dzyplaszczynowych w zale no ci od gł boko ci, z których pobrano próbki. Wydaje si jednak, e do gł boko ci 3000 m dominuje kaolinit uporz dkowany, natomiast poni ej przewa a słabiej uporz dkowany. Wskazywałyoby to na to, e w badanych profilach piaskowców karbo skich powszechnie opisana dla skał z rejonu Morza Północnego (m.in. Ehrenberg i in., 1993; Beaufort i in., 1998; Hassouta i in., 1999) transformacja kaolinitu w dickit wraz z gł boko ci jest rozwini ta w niewielkim stopniu i ujawnia si dopiero na gł boko ciach poni ej 4000 m. Dyfraktogramy ró nych frakcji tej samej próbki równie nie wykazuj wyra nych ró nic. Na podstawie obserwacji morfologii agregatów, w których minerały podgrupy kaolinitu frakcji poni ej 2 μm przewa nie tworz formy blokowe, a frakcji powy ej 2 μm — robakowate i blokowe, oraz danych literaturowych (Ehrenberg i in., 1993; Osborne i in., 1994), mo na było oczekiwa, e frakcj poni ej 2 μm b dzie tworzył dickit, a frakcj powy ej 2 μm kaolinit. W badanych piaskowcach karbo skich do gł boko ci 3000 m w obu frakcjach ziarnowych poni ej 2 μm i powy ej 2 μm wyst puje kaolinit uporz dkowany, a gł biej kaolinit o ni szym stopniu uporz dkowania oraz lokalnie dickit.

Dla 43 próbek wykonano badania w podczerwieni. Z ka dej próbki zbadano dwie frakcje pelitowe: poni ej 2 μm i powy ej 2 μm . Widma absorpcyjne w podczerwieni w zakresie 3600–3700 cm^{-1} badanych minerałów podgrupy kaolinitu odpowiadaj widmom wzorcowym kaolinitu. Widma takie uzyskano dla próbek z ró nych gł boko ci i z ró nych frakcji. Sugerowałyoby to, e w piaskowcach karbo skich, niezale nie od gł boko ci ich zalegania, kaolinit wyst puje zarówno we frakcji

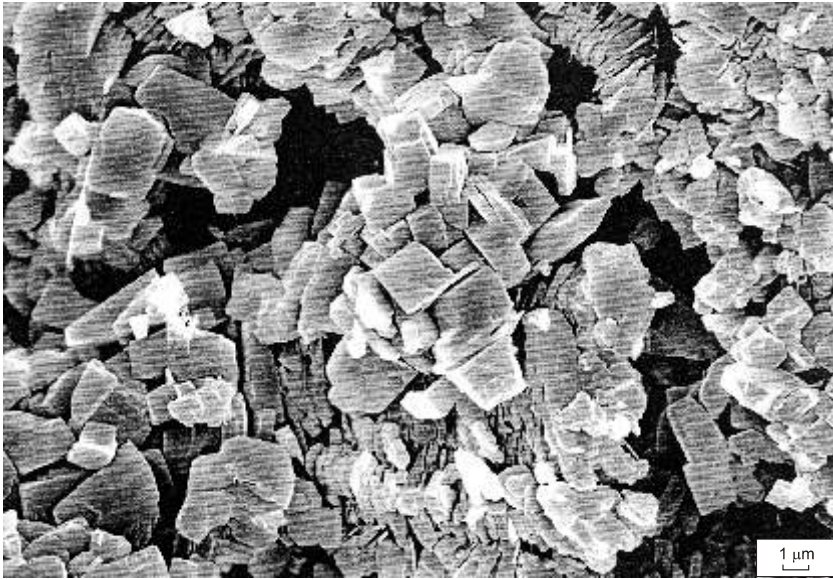


Fig. 9. Kaolinit blokowy

Obraz (SEI) z mikroskopu elektronowego; otwór wiert. Czachówek 1, gł b. 3442,4 m

Blocky kaolinite

SEM image; Czachówek 1 borehole, depth 3442.4 m

poniżej, jak i powyżej $2\ \mu\text{m}$. Podobnie jak Ehrenberg i in. (1993) oraz Beaufort i in. (1998), porównano otrzymane widma podczerwieni z wzorcami widm mieszanin mechanicznych o różnych zawartościach procentowych uporządkowanego kaolinitu i uporządkowanego dickitu. Analiza wykazała, że w niektórych próbkach we frakcji powyżej $2\ \mu\text{m}$ na głębokości poniżej 3500 m, a we frakcji poniżej $2\ \mu\text{m}$ poniżej głębokości 2500 m występuje kaolinit z przerostami dickitu ze stosunkiem kaolinitu do dickitu (Kl:Di) około 9:1. Natomiast poniżej głębokości 4400 m w próbkach zarówno frakcji powyżej $2\ \mu\text{m}$, jak i poniżej $2\ \mu\text{m}$ występuje kaolinit z przerostami dickitu. próbki frakcji powyżej $2\ \mu\text{m}$ zawierają od około 10 do około 40% dickitu, natomiast próbki frakcji poniżej $2\ \mu\text{m}$ od około 10 do około 50% dickitu. Wyniki analiz w podczerwieni próbek z otworu Stacyjca 2, gdzie od głębokości około 2300 m w próbkach frakcji powyżej $2\ \mu\text{m}$ oraz poniżej $2\ \mu\text{m}$ stwierdzono występowanie w kaolinicie przerostów dickitu, w których stosunek kaolinitu do dickitu (Kl:Di) waha się od około 9:1 do około 4:1.

Wartości ^{18}O kaolinitu mieszczą się w przedziale od 9,59 do 14,11‰ $_{\text{SMOW}}$. Wyższe wartości (10,11–14,11, przeciętnie 12,19‰ $_{\text{SMOW}}$) odnotowano we frakcji grubszej (powyżej $2\ \mu\text{m}$), obejmującej kaolinit robakowaty i blokowy, a niższe (9,59–11,99, przeciętnie 10,34‰ $_{\text{SMOW}}$) we frakcji drobniejszej (poniżej $2\ \mu\text{m}$), charakterystycznej dla kaolinitu blokowego. Wartości δ badanych kaolinitów mieszczą się w tym zakresie od $-5,21$ do $-13,02$ ‰ $_{\text{SMOW}}$. Kaolinit frakcji powyżej $2\ \mu\text{m}$, reprezentowany przez kaolinit robakowaty i blokowy, ma δ od $-5,21$ do $-12,01$ ‰ $_{\text{SMOW}}$, na-

tomiast kaolinit blokowy frakcji poniżej $2\ \mu\text{m}$ ma δD od $-8,36$ do $-13,02\text{‰}_{\text{SMOW}}$. Wartości stosunków izotopów wodoru w obu frakcjach kaolinitu są zbliżone (przeciętnie $-9,67\text{‰}_{\text{SMOW}}$), z nieznaczną różnicą wartości δD we frakcji drobniejszej (poniżej $2\ \mu\text{m}$) — przeciętnie $-10,51\text{‰}_{\text{SMOW}}$, w porównaniu z frakcją grubszą (powyżej $2\ \mu\text{m}$) — przeciętnie $-9,11\text{‰}_{\text{SMOW}}$.

Illit

W badanych piaskowcach illit występuje w formie bardzo drobnych płytek. Otacza ziarna detrytyczne i wypełnia przestrzenie międzyziarnowe. Spotyka się również illit będący produktem wtórnych procesów przeobrażenia kaolinitu, ziarn detrytycznych skałeni i okruchów skał. Z wymienionych form występowania illitu obserwowanych w mikroskopie polaryzacyjnym, jedynie illit powstający kosztem innych minerałów można uznać za autigeniczny, natomiast pozostały illit najprawdopodobniej jest mieszaniną minerałów allogenicznych z autigenicznymi, z przewagą tych pierwszych. Na dyfraktogramach całkowitych próbek skał wyraźnie zaznaczają się piki charakterystyczne dla illitu. Dokładniejsza analiza rentgenostrukturalna illitu była możliwa na wydzielonych z piaskowców frakcjach poniżej $0,2\ \mu\text{m}$, poniżej $0,3\ \mu\text{m}$, i poniżej $2\ \mu\text{m}$. Autorka przeprowadziła identyfikację politypów illitu opartą na wynikach badań rentgenowskich w zakresie temperatur $19\text{--}34^{\circ}\text{C}$, jak w pracach Lanson i in. (1996) oraz Grathoffa i in. (2001). Identyfikacja ta wykazała obecność odmiany 1M, której przypisywane jest pochodzenie diagenetyczne oraz dominującej odmiany 2M1 wskazującej na pochodzenie detrytyczne (Stoch, 1974; Rodó, 1996; Grathoff i in., 2001). Wskaźnik krystaliczności illitu, zwany indeksem Küblera, wynosi około $0,5^{\circ}2$ i odpowiada zakresowi późnej diagenety (Merriman, Peacor, 1999). Badania w SEM umożliwiają szczegółowe obserwacje autigenicznych krystalitów illitu. Analizowane krystality najczęściej mają postać wydłużonych listewek oraz igiełek i włókien (fig. 10). Obrazy widm rentgenowskich illitu wykonane w mikrosondzie energetycznej EDS ISIS wykazały obecność krzemu, glinu, tlenu i potasu oraz małe zawartości celazu, magnezu, wapnia, sodu i tytanu. Stwierdzone narastanie igiełkowego i włóknistego illitu na illicie blaszkowym, cementie kwarcowym, w glauowym oraz na kaolinicie (fig. 10). Bardzo charakterystyczny włóknisty illit zarasta przestrzenie porowe w piaskowcu, zmniejszając jego przepuszczalność. Włóknisty i igiełkowy illit występuje powszechnie w dwóch otworach wiertniczych: Korabiewice PIG 1 i Mszczonów IG 2, w których otwory karbonu usytuowane są najgłębiej, poniżej $4000\ \text{m}$. W czterech otworach wiertniczych: Nadarzyn IG 1, Czachówek 1, Potycz 1 i Maciejowice IG 1 autigeniczny illit jest obserwowany tylko w dolnych częściach profili, na głębokości około $3000\ \text{m}$.

Wytypowano 3 próbki z piaskowców, po jednej z otworów wiertniczych: Korabiewice PIG 1, Mszczonów IG 2 i Maciejowice IG 1, w których oznaczono wiek metodą K/Ar we włóknistym illicie. O wyborze zdecydowały wyniki obserwacji wykształcenia illitu autigenicznego w SEM. Z wybranych piaskowców wyseparowano trzy frakcje zawierające minerały ilaste: poniżej $0,2\ \mu\text{m}$, poniżej $0,3\ \mu\text{m}$ i poniżej $2,0\ \mu\text{m}$, które następnie poddano analizie rentgenostrukturalnej. Do badania wieku przeznaczono dwie najdrobniejsze frakcje pelitowe z każdej próbki. Datowanie dwóch frakcji z każdej próbki ma na celu potwierdzenie wiarygodności uzyskanego wyniku datowania. Wyniki oznaczenia wieku K/Ar illitów, wskazały, że datowanie dwóch próbek z otworów Korabiewice PIG 1 i Mszczonów IG 2 jest prawidłowe, natomiast datowanie illitu z otworu Maciejowice IG 1 uznano za niewiarygodne. Przeprowadzone badania wieku K/Ar we włóknistym il-

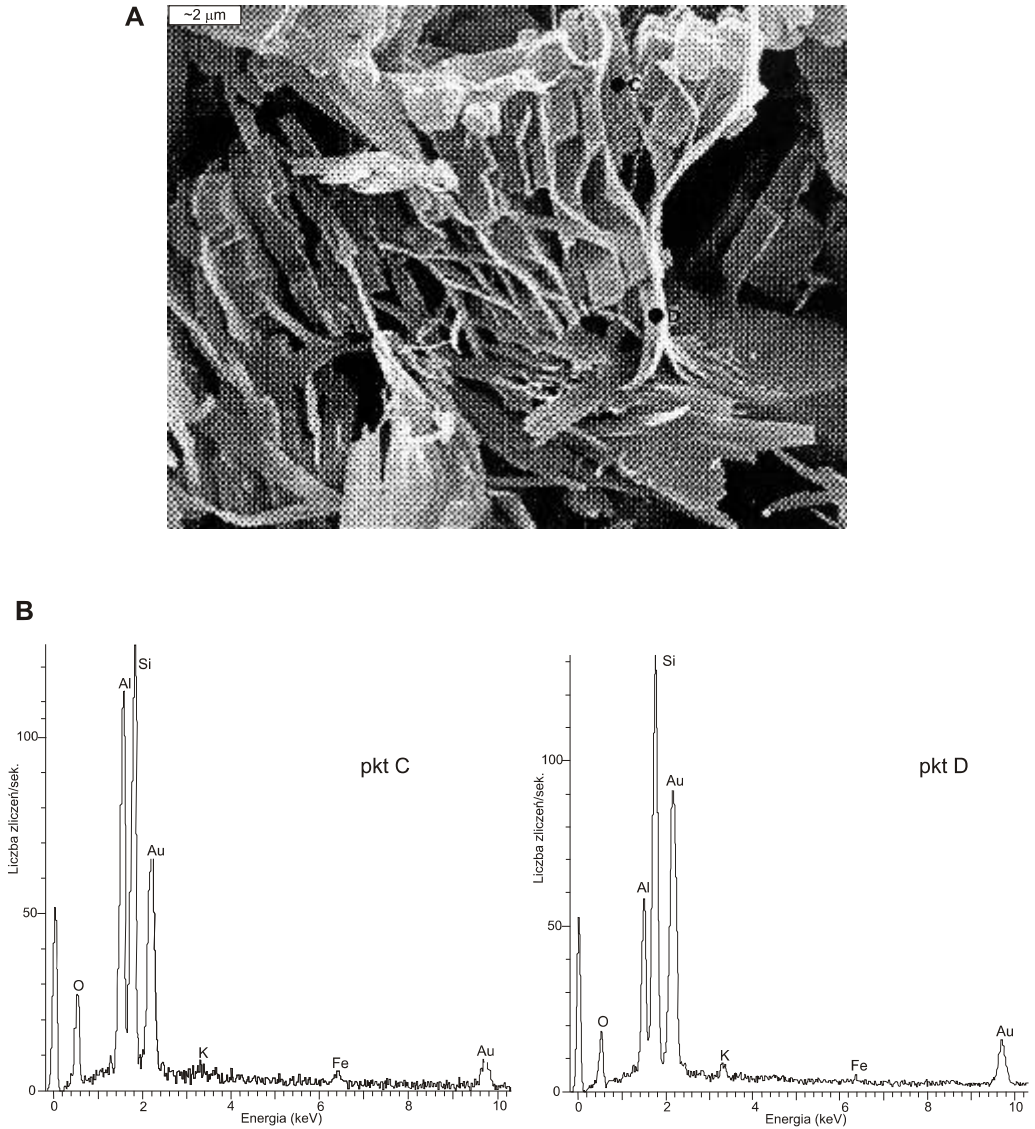


Fig. 10. Kaolinit przeobra any w illit

A — obraz (SEI) z mikroskopu elektronowego; **B** — widma rentgenowskie (EDS) składu chemicznego kaolinitu w punkcie C i illitu w punkcie D; otwór wiert. Maciejowice IG 1, gł b. 2934,5 m

Kaolinite altered to illite

A — SEM image; **B** — X-ray spectra (EDS) of chemical composition of kaolinite at point C and of illite at point D; Maciejowice IG 1 borehole, depth 2934.5 m

licie wskazuj na jego krystalizację od 205,4 do 167,3 mln lat, czyli od retyku (trias górny) do baltiku (jura rodkowa). Otrzymane wyniki datowania są nieznacznie starsze od oznaczeń wieku K/Ar illitów dolnego permu z obszaru Polski uzyskanych przez Michalika (2001) oraz Maliszewsk (1999). Autorzy ci widzą wzrost illitu włóknistego z okresem wzmożonych ruchów tektonicznych związanych m.in. z orogenezą alpejską.

Chloryty

Chloryty obserwowane w mikroskopie polaryzacyjnym są widoczne w postaci zielonkawych blaszek. Zaliczane są do minerałów allogenicznych, które najczęściej występują w postaci rozproszonej w spoiwie skalnym. Często są to formy blaszkowe chlorytu, które w większości pochodzą z przeobrażenia biotyту. Na dyfraktogramach, na podstawie intensywności i wzajemnych stosunków refleksów podstawowych można stwierdzić, że mamy do czynienia z chlorytami zasobnymi w elazo (Stoch, 1974; Hillier, 1994). Do autigenicznych chlorytów obserwowanych w mikroskopie polaryzacyjnym można zaliczyć chloryt powstały w wyniku przeobrażenia ziarn skaleni, łuszczaków lub litoklastów. Obecność dwóch generacji autigenicznych chlorytów ujawniła analiza w SEM (Kozłowska, 2000a).

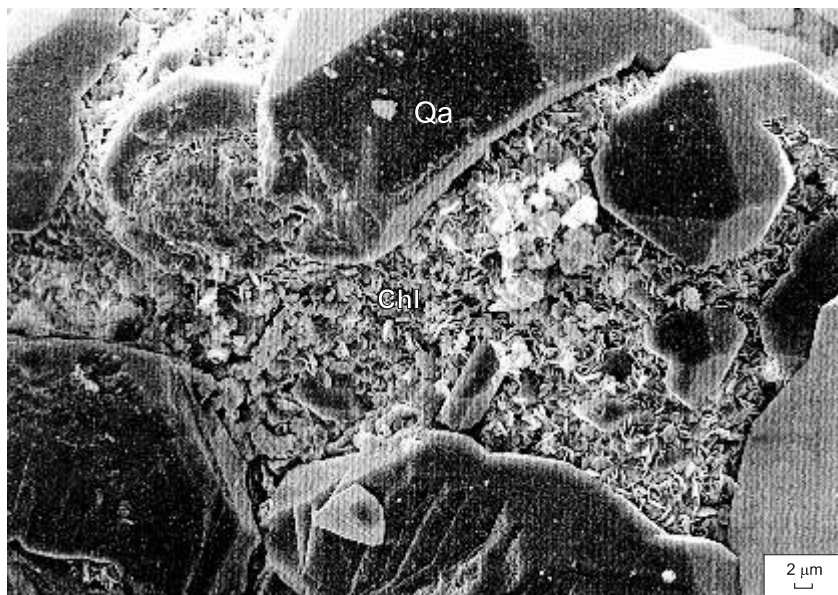


Fig. 11. Fragment obwódki chlorytu (Chl) na ziarnie kwarcu, obrastanej kwarcem autigenicznym (Qa)

Obraz (SEI) z mikroskopu elektronowego; otwór wiert. Stycza 2, gł. b. 2088,4 m

Fragment of chlorite rim (Chl) on quartz grain, overgrown by authigenic quartz (Qa)

SEM image; Stycza 2 borehole, depth 2088.4 m



Fig. 12. Kaolinit (Kl) przeobra any w chloryt (Chl)

Obraz (SEI) z mikroskopu elektronowego; otwór wiert. Korabiewice PIG 1, gł b. 4585,2 m

Kaolinite (Kl) altered to chlorite (Chl)

SEM image; Korabiewice PIG 1 borehole, depth 4585.2 m

Do grupy chlorytów wczesnodiagenetycznych autorka zaliczyła minerały wykształcone w formie obwódek na ziarnach detrytycznych kwarcu (fig. 11). Ich obecność stwierdzono w całym profilu karbonu w otworze wiertniczym Staryca 2 oraz sporadycznie w profilu w otworze wiertniczym Nadarzyn IG 1. W obrazie SEM chloryt ten wykształcony jest w postaci euhedralnych, pseudoheksagonalnych kryształów, ustawionych mniej lub bardziej prostopadle do powierzchni ziarn detrytycznych, lub tworzących formy rozetowe. Często narastają na nich autigeniczne kryształy kwarcu oraz kaolinitu. Analizy składu chemicznego badanych chlorytów, wykonane za pomocą mikrosondy energetycznej EDS ISIS, wykazały oprócz zawartości glinu, krzemu i tlenu bardzo wysoką zawartość elaza i znacznie niższą magnezu. Również obserwacje morfologii kryształów chlorytowych w SEM wskazują na występowanie Fe-chlorytów (Hillier, 1994), najprawdopodobniej szamozytu.

Za chloryty późnodiagenetyczne autorka uznała chloryty powstałe w wyniku procesu przeobrażenia kaolinitu (fig. 12), stwierdzone w otworze wiertniczym Korabiewice PIG 1 oraz w dolnej części profilu utworów karbonu, na głębokości wiskiej od 3100 m, w otworze wiertniczym Maciejowice IG 1. Analiza składu chemicznego późnych chlorytów na mikrosondzie wykazała obecność tych samych pierwiastków, co w chlorytach tworzących obwódki.

Minerały mieszanopakietowe illit/smektyt

Występowanie minerałów mieszanopakietowych illit/smektyt stwierdzono we wszystkich formacjach otworów wiertniczych usytuowanych w południowo-zachodniej części rejonu badań: Korbawice IG 1, Mszczonów IG 2, Magnuszew IG 1, Maciejowice IG 1 i Stępczyca 2.

Identyfikację struktur mieszanych I/S przeprowadzono na podstawie analizy rentgenostrukturalnej, która wskazuje na zawartość illitu powyżej 90%. Stopień uporządkowania struktury illit/smektyt określono terminem *Reichweite* — R (Reynolds, 1980). Badany minerał należy do grupy R = 3 w pięciostopniowej skali podawanej m.in. przez Hortona (1985). Niektórzy autorzy, jak Velde i Vasseur (1992), wyróżniają jednak tylko dwa stopnie: nieuporządkowany R = 0 (0–50% illitu) i uporządkowany R = 1 (50–100% illitu). Według tego podziału opisywany illit/smektyt reprezentuje R = 1.

W GLANY

Zawartość cementu w glanowym w badanych skałach waha się od 0 do 38,0% obj. W glany najczęściej tworzy spoiwo typu porowego, rzadziej podstawowe. W piaskowcach karbonatycznych autorka wydzieliła pięć następujących minerałów w glanowych: syderyt, dolomit, dolomit elastyczny, ankeryt i kalcyt (Kozłowska, 2000b). Obecność w glanów w analizowanych próbkach potwierdziły wskazane oznaczenia chemiczne. Najwyższa wyliczona suma w glanów wynosi 25,74% wag. Wartość ta odnosi się jednak do całej zawartości tych składników w skale, a nie tylko do występujących w spoiwie. Identyfikacji minerałów w glanowych dokonano metodami barwników i rentgenostrukturalnymi, natomiast skład chemiczny cementów w glanowych określono za pomocą analizy w mikroobszarze.

Syderyt

Większość badanych syderytów mieści się w przedziale syderyt–pistomesyt. Niektóre próbki należą do szeregu izomorficznego $\text{FeCO}_3\text{--MnCO}_3$ (manfercyty). We wcześniejszych pracach powoływano syderytom z piaskowców karbonu górnego w północno-zachodniej części rowu lubelskiego, dla tej grupy minerałów autorka stosowała nazwę syderyt magnezowy (Mg-syderyt), podobnie jak Macaulay i in. (1992) (Kozłowska, 1997b, 2000b, 2001b). Jednakże ze względu na zróżnicowanie składu chemicznego badanych minerałów szeregu syderyt–magnezyt i szeregu manfercytu, autorka pracy przyjęła nazwę syderyt jako określenie zbiorcze dla grupy minerałów o zawartości 40–100% mol. FeCO_3 . Podobne założenie przyjęli w swoich pracach: Rezaee i Schulz-Rajahn (1998), Morad i in. (1998) oraz Marfil i in. (2001). Zbadane syderyty zawierają: 42,7–96,4% mol. FeCO_3 , 0–55,6% mol. MgCO_3 , 0–8,5% mol. CaCO_3 i 0–34,2% mol. MnCO_3 . Wśród nich przeważa syderoplesyt, którego przeciwny skład wynosi: 82,0% mol. FeCO_3 , 12,7% mol. MgCO_3 , 2,0% mol. CaCO_3 i 3,3% mol. MnCO_3 . Rzadko występuje syderyt zawierający przeciwnie: 95,8% mol. FeCO_3 , 0,6% mol. MgCO_3 , 2,1% mol. CaCO_3 i 1,5% mol. MnCO_3 . Pojedyncze zbadane ziarna reprezentują pistomesyt (przeciwny skład: 59,8% mol. FeCO_3 , 34,8% mol. MgCO_3 , 1,3% mol. CaCO_3 i 4,1% mol. MnCO_3), a w jednym przypadku stwierdzono metisyt (fig. 13). Cztery analizowane syderyty wykazują wzbogacenie w mangan (MnCO_3 powyżej 8,0% mol). Wśród nich wyróżniają się trzy próbki, które zawierają: 15,0 i 26,0% mol. MnCO_3 (manganosyderyt) oraz 34,2% mol. MnCO_3 (manganosferyt). Syderyty o zawartości MnCO_3 do 8% mol. zaznaczono na wykresie trójwymiarowym o osiach: $\text{FeCO}_3\text{+MnCO}_3$, MgCO_3 i CaCO_3 (fig. 13). Badania rentgenostrukturalne z całkowitej próbki piaskowca potwierdziły obecność sy-

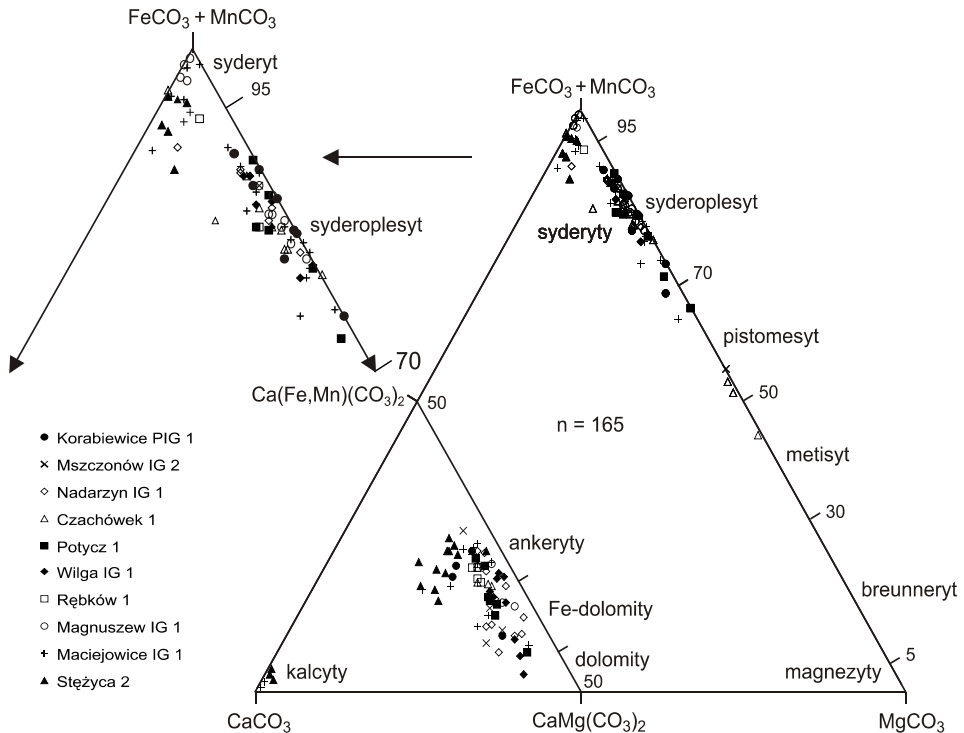


Fig. 13. Wykres trójk tny składu chemicznego cementów w glanowych w % mol. wyliczonych z pomiarów w spektrometrze EDS ISIS

n — liczba analiz

A triangle plot of chemical composition of carbonate cements in mole percentage calculated from EDS ISIS measurements

n — number of analyses

derytu oraz minerału szeregu syderyt–magnezyt, który wykazuje wyra ne przesuni cie najsilniejszego refleksu syderytu w kierunku najsilniejszego refleksu magnezytu.

Obecno minerałów grupy syderytu stwierdzono we wszystkich badanych otworach wiertniczych. Jego zawarto w piaskowcach górnokarbo skich waha si od 0 do 34,3% obj. skały, najcz ciej wynosi 4%. Na podstawie wykonanych analiz składu chemicznego stwierdzono spadek zawarto ci magnezu i wzrost wapnia w syderycie w południowo-wschodniej cz ci badanego obszaru (otwory wiertnicze: Maciejowice IG 1 i St yca 2) (fig. 1). Syderoplesyt charakteryzuj cy si przeci tn zawarto ci $MgCO_3$ około 2% mol. i $CaCO_3$ około 5% mol. wyst puje w osadach litofacji deltowej formacji Terebina i D blina.

Autorka wyró niła dwie generacje syderytu (Kozłowska, 1997b, 1998, 2001b, 2003a) — wczesn i pón .

Wczesna generacja syderytu jest reprezentowana przez syderoplesyt lub syderyt z bardzo nisk zawarto ci magnezu, tworz ce bardzo drobnokrystaliczne ziarna rozsiane lub skupione

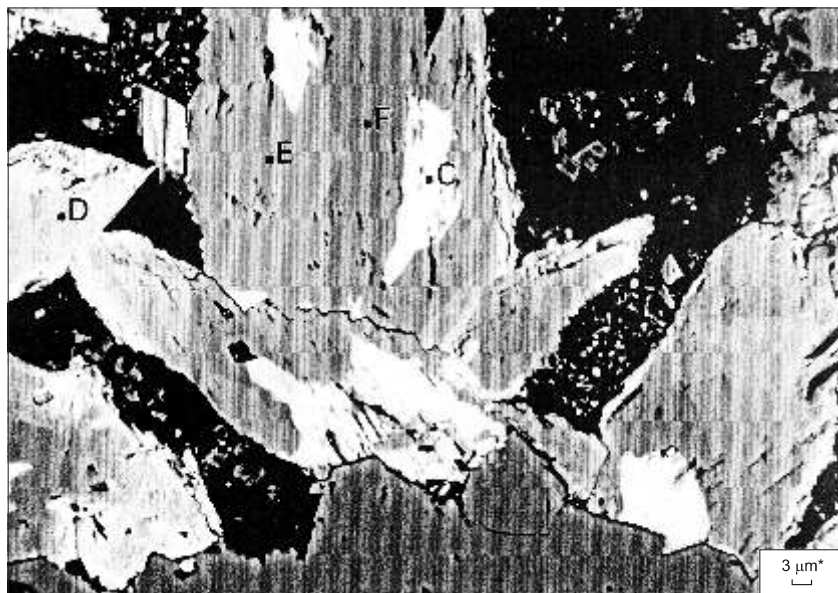


Fig. 14. Romboedry późnego syderytu w przestrzeni porowej piaskowca

W punktach C, D, E i F widoczne różne odcienie szarości związane z różną zawartością magnezu i żelaza w syderycie; obraz (BEI) z mikroskopu elektronowego; otwór wiert. Czachówek 1, głęb. 3281,0 m

Rhombohedral siderite in pore space of sandstone

Various shades of grey caused by different Mg and Fe contents in siderite are observed at points C, D, E and F; BEI image; Czachówek 1 borehole, depth 3281.0 m

albo w formie sferolitów. Występują one w postaci form romboedrycznych charakteryzują się wyszpeciłą zawartością % mol. $MgCO_3$ w porównaniu z osobnikami anhedralnymi, mniejszego rozmiaru. W piaskowcach bardzo drobnoporiastych minerał ten związany jest z laminami ilastymi bogatymi w substancję organiczną i łyżczyki. Ponadto syderyt wytrąca się w postaci blaszek łyżczyków, głównie biotyty, niekiedy zastępuje je. W piaskowcach od drobnoporiastych do gruboporiastych wczesna generacja syderytu związana otacza ziarna detrytyczne (tabl. III, fig. 3), jak również wypełnia pierwotną przestrzeń porów w skale. Miejscami wczesny syderyt oddziela ziarna kwarcu detrytycznego od obwódki kwarcu autigenicznego, podkreślając granice między nimi (tabl. II, fig. 3, 4). Minerał ten częściowo wypełnia także przestrzeń po rozpuszczonych ziarnach detrytycznych skałenia potasowego. Miejscami syderyt zastępuje ziarna skałenia, litoklastów, łyżczyków i kwarcu oraz kwarc autigeniczny. Wczesny syderyt jest natomiast wypierany przez późniejszą generację syderytu, Fe-kalcyt i ankeryt. Sferolity syderytowe występują albo w postaci pojedynczych form, albo tworzą skupienia (tabl. III, fig. 4). Przeciwny rozmiar sferolitów syderytowych waha się od 3 do 10 μm , maksymalnie wynosi 55 μm . Ich skład chemiczny odpowiada syderytom, sporadycznie syderoplesytom. Lokalnie, w otworze wiertniczym Stacja 2, stwierdzono występowanie sferolitów o składzie chemicznym manganosyderytu i manganosferytu.

Wykonano 23 oznaczenia izotopów w glą i tlenu we wczesnym syderycie. Wartości ^{18}O mieszczą się w przedziale od $-15,43$ do $-4,18\text{‰}_{\text{PDB}}$ ($14,93$ do $26,55\text{‰}_{\text{SMOW}}$) i przeciętnie wynoszą $-8,6\text{‰}_{\text{PDB}}$ ($22,03\text{‰}_{\text{SMOW}}$). Wartości ^{13}C wynoszą od $1,37$ do $-6,12\text{‰}_{\text{PDB}}$, przeciętnie $-5,51\text{‰}_{\text{PDB}}$. Uzyskane wielkości ^{13}C wskazują, że wody porowe były wzbogacone w węglik wytworzony w strefie mikrobiologicznej metanogenezy (Mozley, Carothers, 1992; McKay i in., 1995; Morad, 1998).

Późna generacja syderytu, reprezentowana przez syderoplesyt i sporadycznie przez pistomesyt, charakteryzuje się wyszłą zawartością MgCO_3 niesyderytu wczesnodiagenetyczny. Wyjątkowo występuje także metisyte. Późna generacja syderytu najczęściej zastępuje detrytyczne skałenie, wypełniając wtórne przestrzenie porów, co jest bardzo dobrze widoczne w analizie katodoluminescencyjnej. Często syderyt krystalizuje w formie romboedrów o przeciętnej wielkości $0,06\text{--}0,2$ mm, wypełniając pustą przestrzeń porową (tabl. IV, fig. 1), ponadto miejscami tworzy cementy podstawowe w piaskowcach, a lokalnie żyłki (tabl. IV, fig. 2). Obrazy BEI z mikroskopu elektronowego ujawniły złożoną budowę późnej generacji syderytu (fig. 14). W obrębie form romboedrycznych widoczne są obszary o różnych odcieniach szarości, których barwa jest związana z proporcją Fe/Mg. Obserwacje autorki pozwalają wnioskować, że w czasie krystalizacji syderytu stosunek Fe/Mg w wodzie porowej początkowo obniżył się, a następnie wzrósł, jednak nie do poziomu niższego od wartości początkowej. Rozmieszczenie w kryształach syderytu warstw o różnej proporcji Fe/Mg ma miejscami charakter budowy zonalnej, natomiast w masywnym syderycie zastępuje je wypełniając żyłki, obszary o zmiennym stosunku Fe/Mg mają rozkład nierównomierny. Często obecnie wczesnego syderytu lub jego reliktyw zatonionych w obrębie późnego syderytu może wiańczyć, że syderyt powstały na początku historii diagenetyzacji mógł być miejscem nukleacji dla krystalizacji syderytu w późniejszym etapie diagenetyzacji. Miejscami obserwuje się występowanie syderoplesytu i pistomesytu w obrębie cementu ankerytowego. W analizowanych piaskowcach stwierdzono występowanie przez późną generację syderytu detrytycznych ziarn kwarcu, skałeni i litoklastów oraz cementów: wczesnego syderytu, kwarcu autogenicznego i kaolinitu. Lokalnie zaobserwowano rozpuszczanie kryształów syderytu.

Badania inkluzji fluidalnych w późnym syderycie pokazały, że inkluzje (o wielkości $1\text{--}5$ μm) są nieliczne i najczęściej jednofazowe. Wykonano 7 pomiarów temperatur homogenizacji w inkluzjach dwufazowych, które wahają się od 46 do $97,5^\circ\text{C}$, najczęściej w przedziale $70\text{--}80^\circ\text{C}$.

Wykonano 13 pomiarów oznaczeń izotopów tlenu i węgla w późnym syderycie. Wartości ^{18}O mieszczą się w przedziale od $-13,97$ do $-3,44\text{‰}_{\text{PDB}}$ ($16,46\text{--}27,31\text{‰}_{\text{SMOW}}$), przeciętnie wynoszą $-8,50\text{‰}_{\text{PDB}}$ ($22,09\text{‰}_{\text{SMOW}}$). Wartości ^{13}C w przedziale od $-3,78$ do $-13,89\text{‰}_{\text{PDB}}$, przeciętnie $-9,62\text{‰}_{\text{PDB}}$, wydają się być niższe w porównaniu z wartościami ^{13}C wczesnego syderytu. Niskie wartości ^{13}C sugerują, że główne źródło węgla w składzie izotopowym późnego syderytu pochodzi ze strefy termalnej dekarboksylacji materii organicznej, która wytwarza węglik silnie wzbogacony w ^{12}C (Morad, 1998). Takie źródło węgla dla późnej generacji syderytu sugerowali również Morad i in. (1994) oraz Rezaei i Schulz-Rojahn (1998).

Dolomit, dolomit elastyczny, ankeryt

Dolomit jest węgłem wapnia i magnezu, który przy zawartości FeO do 6% wag. nazywany jest dolomit elastycznym (Fe-dolomit), natomiast powyżej 6% wag. FeO określane jest jako ankeryt (Bolewski, 1982). W 1956 roku Narbski wprowadził podział oparty na rzeczywistym występowaniu minerałów szeregu izomorficznego $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2\text{--Ca}(\text{Fe},\text{Mn})(\text{CO}_3)_2$, który autorka przyjęła w niniejszej pracy. Zbadane kryształy dolomitowe zawierają: $2,5\text{--}23,6\%$ mol. FeCO_3 ,

13,8–39,5% mol. $MgCO_3$, 50,2–64,2% mol. $CaCO_3$ i 0–7,4% mol. $MnCO_3$. W wi kszo ci reprezentuj ankeryt, którego przeci tny skład wynosi: 16,4% mol. $FeCO_3$, 25,0% mol. $MgCO_3$, 56,1% mol. $CaCO_3$ i 2,2% mol. $MnCO_3$. Kilka osobników mo na nazwa Fe-dolomit, a tylko jeden dolomit. Wyniki analiz chemicznych w mikroobszarach (% mol.) dolomitu, Fe-dolomitów i ankerytów wyliczone z pomiarów w spektrometrze EDS ISIS naniesiono na wykres trój tny o naro ach: $FeCO_3+MnCO_3$, $MgCO_3$ i $CaCO_3$ (fig. 13). Wyst powanie ankerytu zostało równie potwierdzone analiz barwników przy u yciu roztworu Evamy’ego. Ponadto analiza rentgenostrukturalna z całkowitej próbki potwierdziła obecno ankerytu. Ze wzgl du na znaczni zawarto Fe^{+2} , ankeryt w badaniach w CL nie wykazuje wiecienia. Wyst powanie dolomitu i Fe-dolomitów stwierdzono w próbkach w cz ci przystropowych profili karbonu otworów wiertniczych: Potycz 1, Wilga IG 1 i Maciejowice IG 1. Obserwacje obrazu elektronów wstecznie rozproszonych w mikroskopie skaningowym wykazały zmienny stosunek Fe/Mg w obr bie ankerytu. W obrazie CL, widocznym na tablicy IV (fig. 3), Fe-dolomit wieci na czerwono, natomiast ankeryt nie wykazuje luminescencji.

Zawarto dolomitu, Fe-dolomitu i ankerytu w piaskowcach karbo skich waha si od 0 do 30,7% obj. skały, przeci tnie wynosi 1%. Dolomit stwierdzono tylko w jednej próbce z otworu wiertniczego Wilga IG 1, na gł boko ci 2303,2 m. Buduje on wewn trzne cz ci kryształów romboedrycznych, których zewn trzne warstwy tworzy Fe-dolomit. Ankeryt, obserwowany powszechnie i rzadziej Fe-dolomit wyst puj najcz ciej w postaci izolowanych euhedralnych kryształów romboedrycznych lub tworzy masywny cement sparowy. Wielko kryształów waha si od 0,04 do 0,75 mm, przeci tnie wynosi około 0,1 mm. W cz ci kryształów jest widoczne rozległe, faliste znikanie wiatła, a w niektórych osobnikach grubokrystalicznych mo na zaobserwowa wykrzywienie granic kryształów. Cechy te mog sugerowa wyst powanie dolomitu (ankerytu) siodłowego (Radke, Mathis, 1980; Spötl, Pitman, 1998) (tabl. IV, fig. 4). Ponadto ankeryt jest produktem wtórnych procesów zast powania ziarn detrytycznych: skaleni (fig. 15), kwarcu i litoklastów oraz składników cementu: kwarcu autigenicznego, syderytu i kaolinitu oraz Fe-kalcytu. Minerale ten natomiast jest wypierany przez anhydryt (tabl. V, fig. 1). Badania mikroskopowe wykazały ludy rozpuszczania cementu ankerytowego.

Badania inkluzji fluidalnych w Fe-dolomicie i ankerycie wykonano w 15 próbkach. Obserwowane inkluzje, o wielko ci 0,5–10 μm , w wi kszo ci reprezentuj inkluzje jednofazowe, sporadycznie dwufazowe, które ogrzewano. Wykonano 33 pomiary temperatur homogenizacji, które

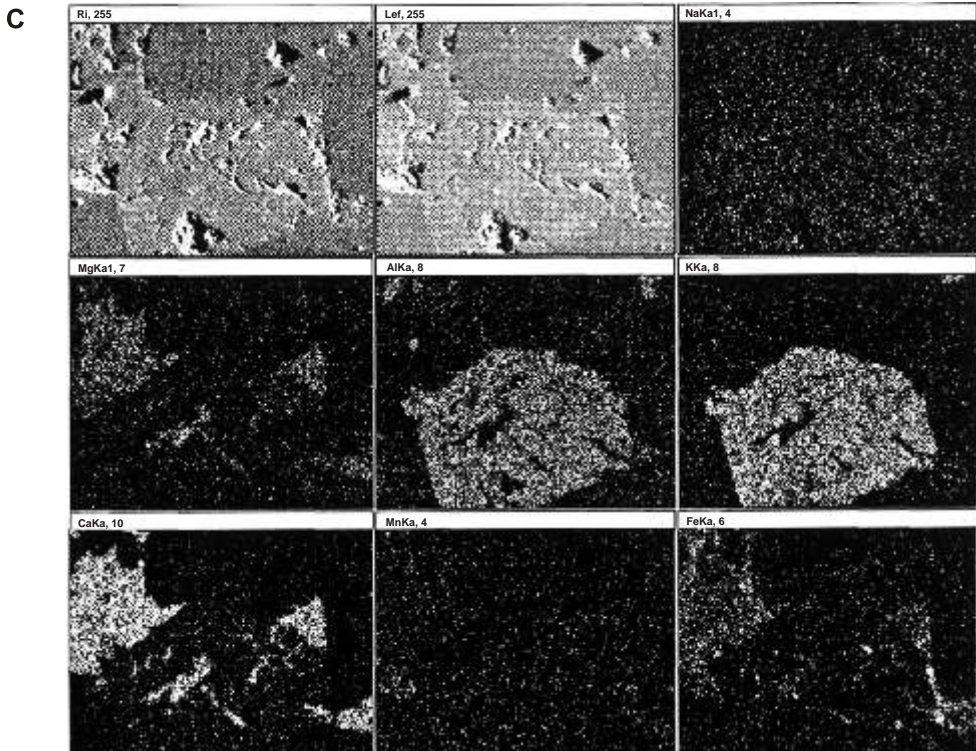
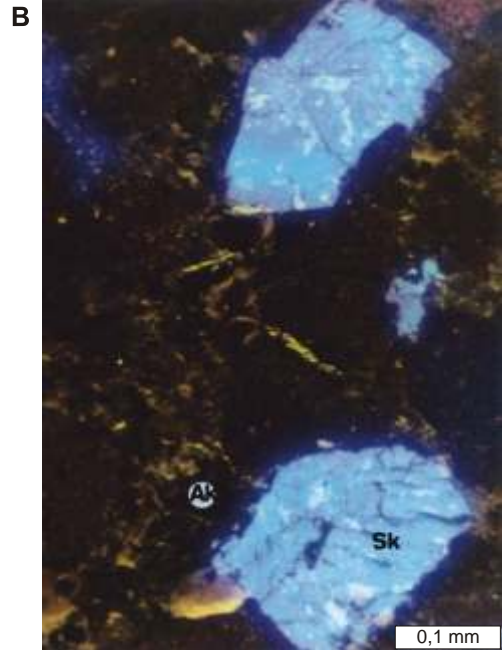
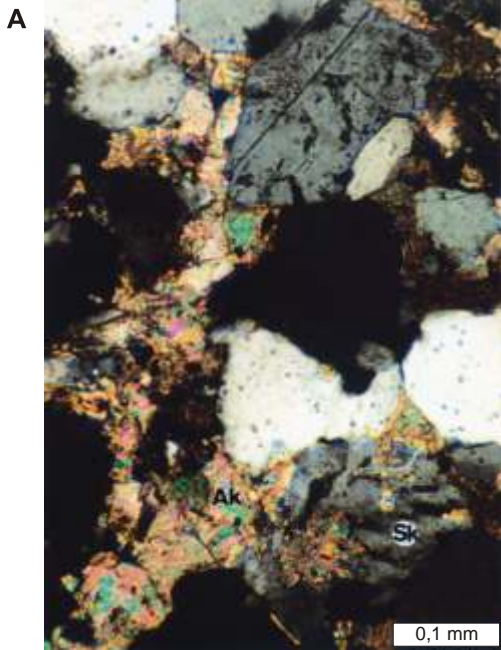


Fig. 15. Ziarna skalenia potasowego (Sk) zast powane przez ankeryt (Ak)

A — obraz z mikroskopu polaryzacyjnego ze skrzy owanymi nikolami; B — piaskowiec z figury 15A, obraz w CL; skale potasowy (Sk) wykazuje luminescencj w kolorze niebieskim, ankeryt (Ak) nie wieci; C — mapa rozkładu pierwiastków: sodu, magnezu, glinu, potasu, wapnia, manganu i elaza w obszarze zast powania skalenia potasowego przez cement ankerytowy; otwór wiert. Potycz 1, gł b. 2617,3 m

Potassium feldspar grains (Sk) being replaced by ankerite (Ak)

A — polarizing microscope image with crossed polars; B — sandstone shown in Figure 15A; CL image; blue luminescent potassium feldspar (Sk), and non-luminescent ankerite (Ak); C — distribution map of sodium, magnesium, aluminium, potassium, calcium, manganese and iron in the area of where potassium feldspar is being replaced by ankerite cement; Potycz 1 borehole, depth 2617.3 m



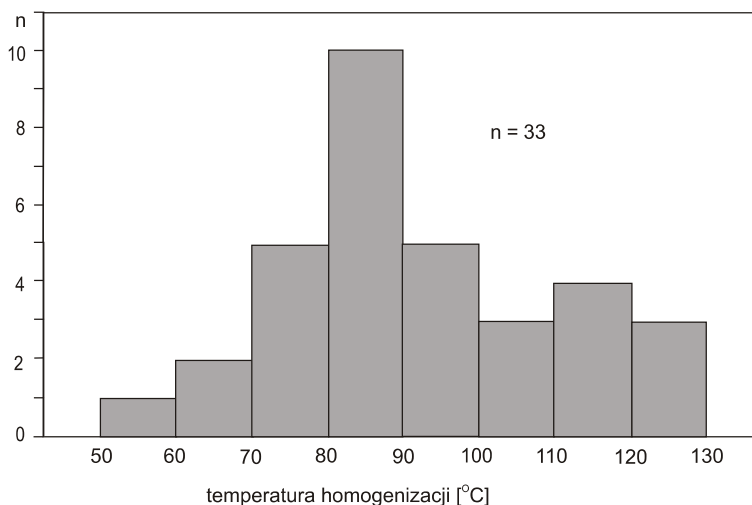


Fig. 16. Rozkład temperatury homogenizacji inkluzji fluidalnych w cementie Fe-dolomitowym i ankerytowym

n — liczba inkluzji fluidalnych

Distribution of homogenisation temperature of fluid inclusions
in Fe-dolomite and ankerite cement

n — number of fluid inclusions

mieszczą się w przedziale 55–129°C. Uzyskane wyniki przedstawiono w postaci histogramu (fig. 16), na którym zaznaczają się dwie populacje z wartościami modalnymi: wyraźna w przedziale 80–90°C i lokalnie przy 110 i 120°C. Po ogrzewaniu, próbki poddano wymrażaniu, chłodząc je do temperatury od –80 do –120°C. W jednym przypadku udało się w przybliżeniu określić temperaturę eutektyku na –40°C, która wskazuje, że roztwór w inkluzjach jest mieszaniną wody z chlorkiem sodu z dodatkiem np. jonów magnezowych, które mogły spowodować jej obniżenie. W dwóch próbkach zmierzono temperaturę topnienia, która wynosi –8,8 i –1,8°C. Wiadcząco to o zasoleniu w zakresie od 5 do 13% wag. ekw. NaCl.

Wykonano 26 oznaczeń izotopów tlenu i węgla w cementie Fe-dolomitu i ankerytu. Wartości ^{18}O mieszczą się w przedziale od –13,96 do –1,19‰_{PDB} (16,47–29,63‰_{SMOW}), przeciętnie wynoszą –6,63‰_{PDB} (24,02‰_{SMOW}). Wartości ^{13}C wahają się od –0,92 do –14,19‰_{PDB}, przeciętnie wynoszą –7,44‰_{PDB}. Niższe wartości ^{13}C mogą wskazywać na tworzenie się węgla w strefie termalnej dekarboksylacji materii organicznej, natomiast wyższe wartości ^{13}C — w strefie mikrobiologicznej metanogenezy. Takie źródła węgla dla cementów złożonych z Fe-dolomitu i ankerytu podaje Morad (1998), natomiast Fisher i Land (1986) oraz Ayalon i Longstaffe (1995) wskazują na pochodzenie węgla, w badanych cementach ankerytowych, z rozkładu substancji organicznej podczas procesu pogrzebienia.

Kalcyt

Występowanie cementu kalcytowego w analizowanych piaskowcach stwierdzono tylko w dwóch otworach wiertniczych: Maciejowice IG 1 i Stacja 2, usytuowanych w południowo-

-wschodniej części rejonu badań (fig. 1), natomiast w centralnej i południowo-wschodniej części rowu lubelskiego kalcyt jest bardziej rozpowszechniony (Kozłowska i in., 1998). Wykonane badania litofacjalne i diagenetyczne dla piaskowców z północno-zachodniej i centralnej części rowu lubelskiego wykazały, że cement kalcytowy występuje w utworach litofacji deltowej, natomiast nie stwierdzono jego obecności w osadach litofacji rzecznej (Waksmundzka, Kozłowska, 2000).

Zawartość kalcytu w badanych piaskowcach waha się od 0 do 34,6% obj. skały, przeciętnie wynosi 3%. Kalcyt najczęściej tworzy cement porowy (tabl. V, fig. 2), miejscami podstawowy, wypełniając przestrzenie porowe międzyziarnowe i wewnątrzziarnowe. Kalcyt zastępuje detrytyczne ziarna skaleni (tabl. V, fig. 3, 4), litoklastów i kwarcu oraz cementy: kwarcowy, kaolinitowy i wczesny syderytowy. Badania rentgenostrukturalne wykonane z całkowitej próbki potwierdzają obecność kalcytu. Reprezentuje on kalcyt elastyczny (Fe-kalcyt), który zawiera: 94,7–99,1% mol. CaCO_3 , 0,2–3,0% mol. FeCO_3 , 0–1,6% mol. MgCO_3 , i 0,3–1,2% mol. MnCO_3 . Na figurze 13 zamieszczono wyniki analiz chemicznych w mikroobszarach (% mol.) kalcytów wyliczone z pomiarów w spektrometrze EDS ISIS. W katodoluminescencji Fe-kalcyt charakteryzuje się wieńcem w barwach: czerwonych, czerwono-pomarańczowych i pomarańczowo-żółtych, w zależności od ilości domieszek żelaza i manganu (tabl. V, fig. 3, 4).

Fe-kalcyt poddano badaniom inkluzji fluidalnych w 2 próbkach, jednakże w cemente kalcytowym stwierdzono jedynie obecność inkluzji jednofazowych, o wielkości 1–10 μm . Może to sugerować minimalną temperaturę krystalizacji cementu kalcytowego poniżej 50°C (Goldstein, Reynolds, 1994).

Wykonano 2 oznaczenia izotopów tlenu i węgla w Fe-kalcycie, w dwóch otworach wiertniczych — Maciejowice IG 1 i Stężyca 2. Wartości ^{18}O mieszczą się między $-13,62$ a $-12,08\text{‰}_{\text{PDB}}$ (16,82 i 18,41 ‰_{SMOW}). Wartości ^{13}C wynoszą od $-5,05$ do $-6,52\text{‰}_{\text{PDB}}$ wskazują, że źródłem węgla była substancja organiczna (Baker, 1991). Według Morada (1998) węgiel zawarty w Fe-kalcycie tworzył się w strefie termalnej dekarboksylacji materii organicznej.

SIARCZANY

Anhydryt

Zawartość cementu anhydrytowego w analizowanych piaskowcach wynosi przeciętnie około 1% obj. skały, a maksymalnie 11% obj. Najczęściej anhydryt występuje w przystropowych częściach profili utworów karbonu. Analizy składu chemicznego nie wykazały żadnych domieszek w anhydrycie (fig. 17). Wypełnia on przestrzenie porowe międzyziarnami. Ponadto zastępuje ziarna skaleni potasowych (fig. 17), litoklastów, kwarcu detrytycznego, a także minerały ilaste spoiwa i cementy: kwarcowe, kaolinitowe i węgłanowe (tabl. V, fig. 1). Badania mikroskopowe wykazały trudności rozpuszczania cementu anhydrytowego.

Wykonano oznaczenia izotopów siarki i tlenu w 3 próbkach cementu anhydrytowego z otworów wiertniczych: Korabiewice PIG 1, Nadarzyn IG 1 i Maciejowice IG 1. Uzyskane wartości ^{34}S , które wynoszą od 9,63 do 14,22 ‰_{CDT} , przeciętnie około 12,5 ‰_{CDT} , sugerują, że powstanie analizowanych anhydrytów należy wiązać z cechszczytami wodami porowymi (Purvis, 1992). Wartości te są wyższe od danych uzyskanych z anhydrytów występujących w piaskowcach permu-

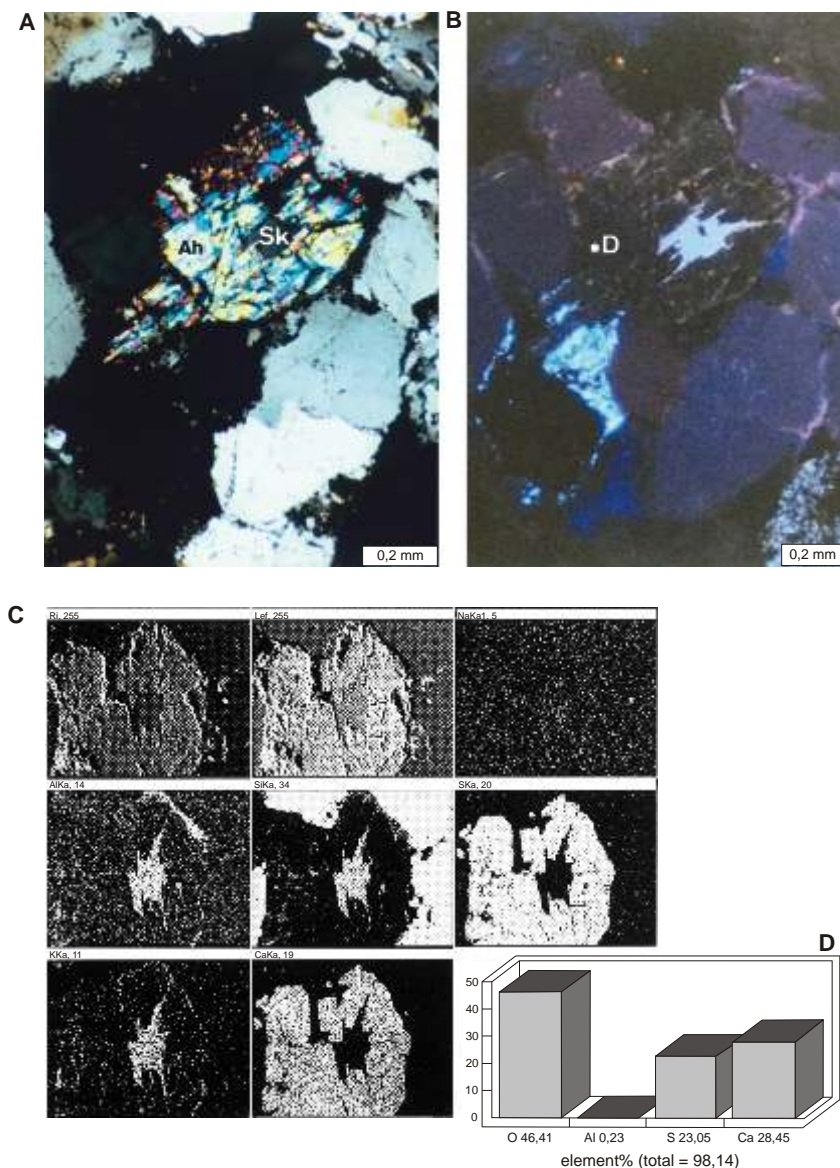


Fig. 17. Ziarno detrytyczne skalenia potasowego (Sk) zast powane przez anhydryt (Ah)

A — obraz z mikroskopu polaryzacyjnego ze skrzy owanymi nikolami; **B** — piaskowiec z figury 17A; obraz w CL; skalenie potasowe wykazuj luminescencj w kolorach niebieskich, anhydryt nie wieci (pkt D — analiza ilo ciowa anhydrytu); **C** — mapa rozkladu pierwiastków: sodu, glinu, krzemu, siarki, potasu i wapnia w obszarze zast powania skalenia potasowego przez anhydryt; otwór wiert. Korabiewice PIG 1, gł b. 4516,4 m

Detrital potassium feldspar grain (Sk) being replaced by anhydrite (Ah)

A — polarizing microscope image with crossed polars; **B** — sandstone shown in Figure 17A; CL image; potassium feldspars display blue luminescence, anhydrite is non-luminescent (point D — quantitative analysis of anhydrite); **C** — distribution map of sodium, aluminium, silica, sulphur, potassium and calcium in the area where potassium feldspar is being replaced by anhydrite; Korabiewice PIG 1 borehole, depth 4516.4 m

dolnego przez Kubersk (1999) na Ni u Polskim i Michalika (2001) w południowo-zachodniej części Polski, natomiast odpowiadają wielkości cechszym siarczanom z północnej Polski (Peryt, 1995). Wartości ^{18}O analizowanego anhydrytu mieszczą się w przedziale od 9,03 do 10,36‰ $_{\text{SMOW}}$, przeciętnie wynoszą około 9,8‰ $_{\text{SMOW}}$. Wskazuje to, że anhydryt wytrącał się w czasie pojedynczego, nieciągłego wydarzenia lub w warunkach, w których ^{18}O wody porowej i temperatura nie różniły się znacznie. Claypool i in. (1980) podają, że bardzo niskie wartości ^{18}O , około 10‰ $_{\text{SMOW}}$, są typowe dla siarczanów permskich.

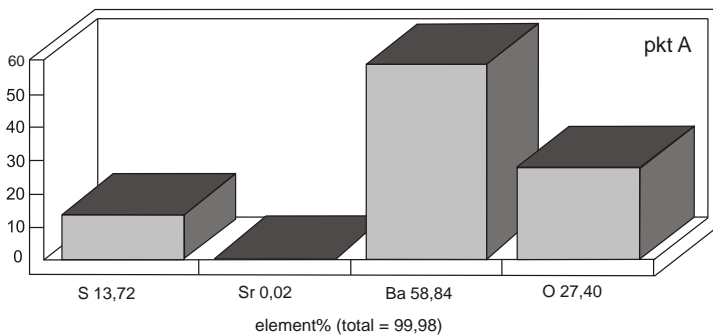
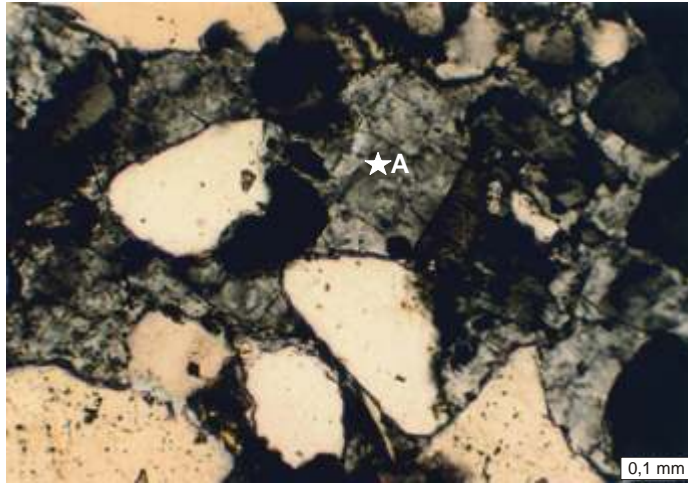


Fig. 18. Cement barytowy w rednioziarnistym arenicie subarkozowym

Pkt A — analiza ilościowa barytu; obraz z mikroskopu polaryzacyjnego ze skrzyżowanymi nikolami; otwór wiert. Maciejowice IG 1, gł. b. 2939,6 m

Barite cement in medium-grained subarkosic arenite

Point A — quantitative analysis of barite; polarizing microscope image with crossed polars; Maciejowice IG 1 borehole, depth 2939.6 m

Baryt

Baryt występuje lokalnie, w niewielkiej ilości, która najczęściej nie przekracza 1% obj. skały. Cement barytowy wypełnia przestrzenie międzydziarnowe w piaskowcu (fig. 18). Miejscami minerał ten zastępuje ziarna detrytyczne oraz wypiera cementy w glinowe i kaolinit autigeniczny. Analizy ilościowe składu chemicznego barytu wykonane na mikrosondzie energetycznej EDS ISIS wykazały zawartość baru, krzemu i tlenu oraz niewielkie ilości strontu.

Piryt

Obecność diagenetycznego pirytu stwierdzono w piaskowcach ze wszystkich badanych otworów wiertniczych, z lokalnie większym jego nagromadzeniem w osadach litofacji deltowej. Piryt należy do minerałów akcesorycznych. Jego zawartość przeważnie nie wynosi 0,3% obj. Piryt występuje w postaci pojedynczych kryształów i ziarn, często otoczonych przez wczesną generację syderytu. W obrazie SEM widoczne są framboidalne osobniki pirytu (fig. 19) oraz kryształy subhedralne. Analiza składu chemicznego uzyskana w mikrosondzie energetycznej EDS ISIS wykazała obecność żelaza i siarki.

Wodorotlenki żelaza i hematyt

Obecność wodorotlenków żelaza i hematytu w utworach karbońskich stwierdzono we wszystkich badanych otworach wiertniczych, przy przeciętnej zawartości w piaskowcach od 1 do 3% obj., a maksymalnie powyżej 10% obj. Największe ich ilości zaobserwowano w obrębie formacji Magnuszewa w otworach wiertniczych: Korabiewice PIG 1, Mszczonów IG 2, Nadarzyn IG 1, Magnuszew IG 1 i Maciejowice IG 1. W analizowanych osadach cząstki wodorotlenków żelaza i hematytu, głównie jako ich mieszanina z minerałami ilastymi, może być pochodzenia detrytycznego, jednak należy do minerałów diagenetycznych. W obrazie SEM hematyt wi-

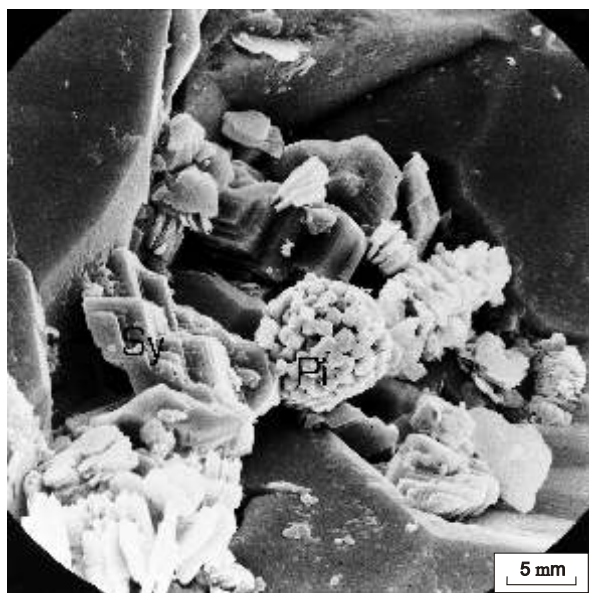


Fig. 19. Piryt framboidalny (Pi), obok romboedry syderytu (Sy)

Obraz (SEI) z mikroskopu elektronowego; otwór wiert. Wilga IG 1, głęb. 2463,6 m

Framboidal pyrite (Pi), nearby siderite rhombohedrons (Sy)

SEM image; Wilga IG 1 borehole, depth 2463.6 m

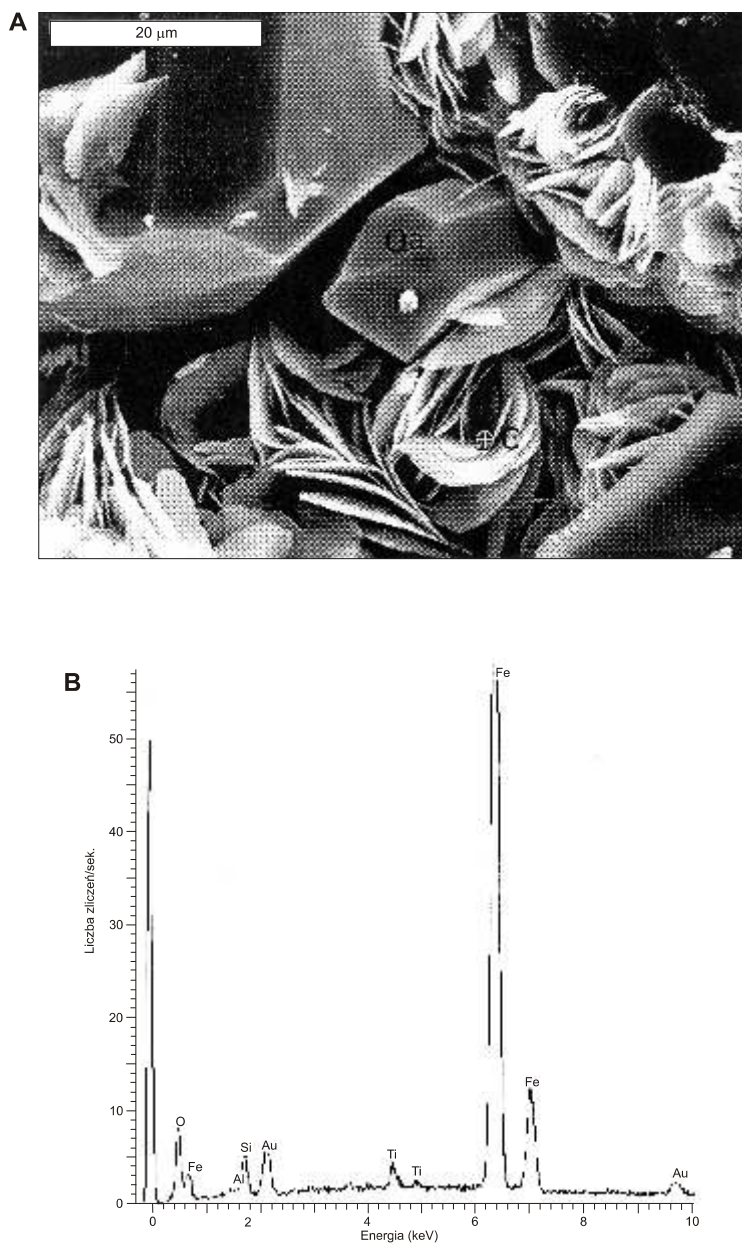


Fig. 20. Kryształy hematytu w otoczeniu kwarcu autigenicznego (Qa)

A — obraz (SEI) z mikroskopu elektronowego; **B** — widmo rentgenowskie (EDS) składu chemicznego hematytu w punkcie C; otwór wiert. Mszczonów IG 2, gł b. 4339,4 m

Hematite crystals surrounded by authigenic quartz (Qa)

A — SEM image; **B** — X-ray spectrum (EDS) of chemical composition of hematite at point C; Mszczonów IG 2 borehole, depth 4339.4 m

doczny jest w postaci cienkich, pseudoheksagonalnych kryształów na powierzchni ziarn detrytycznych kwarcu, na których miejscami narasta kwarc autigeniczny (fig. 20). Tak wykształcony hematyt opisywali m.in. Walker i in. (1978), Morad i in. (1994) i Michalik (2001) jako minerał autigeniczny. Lokalnie hematyt wypełnia przestrze porow . Wydaje si , e miejscami hematyt zast puje spoiwa ilaste, kwarcowe i w glanowe oraz ziarna detrytyczne. Walker i in. (1978) tłumacz to zabarwieniem jasnych minerałów przez hematyt, który wykształcony jest albo amorficznie lub zbyt drobnokrystalicznie, aby mógł by zidentyfikowany w SEM.

POROWATO PIASKOWCÓW

POROWATO PIERWOTNA

Porowato pierwotna w piaskowcach ulega silnej redukcji w wyniku kompaktacji mechanicznej. Zakres zmniejszenia porowato ci zale y od składu mineralnego szkieletu ziarnowego piaskowców. Wyst powanie wczesnego cementu ortochemicznego w skale mo e w znacznym stopniu ograniczy redukcj porowato ci. W analizowanych piaskowcach zaobserwowano wyst powanie wczesnych cementów chlorytowych, syderytowych i kwarcowych, które tworzą obwódki na ziarnach detrytycznych. Minerale te usztywniły szkielet ziarnowy piaskowca i, w przypadku niecałkowitego wypełnienia przestrzeni międzyziarnowej, przyczyniły si do zachowania w skale cz ci porowato ci pierwotnej (tabl. VI, fig. 1). Ponadto powszechna jest mikroporowato mi dzy kryształitami autigenicznych minerałów ilastych, takich jak: kaolinit, illit oraz chloryt. Ze wzgl du na mikroskopijne rozmiary tych porów nie mają one du ego wpływu na wzrost porowato ci całkowitej i na przepuszczalno skały.

POROWATO WTÓRNA

Autorka wyróż niła dwa typy porowato ci wtórnej: pierwszy — zwi zany z rozpuszczaniem ziarn detrytycznych i drugi — zwi zany z rozpuszczaniem cementów. W tworzeniu si porowato ci wtórnej pierwszego typu dominuj c rol odgrywa rozpuszczanie ziarn detrytycznych skaleni potasowych, w mniejszym stopniu litoklastów. W analizowanych piaskowcach obserwujemy ziarna skaleni ró nym stanie zachowania — od lekko korodowanych do prawie całkowicie rozpuszczonych. Tworzą si wówczas pory o bardzo du ych rozmiarach. W wi kszo ci próbek ziarna skaleni s cz ciowo rozpuszczone i mają charakterystycznie poszarpane kształty (tabl. VI, fig. 2; fig. 6). Lokalnie obserwujemy rozpuszczanie ziarn kwarcu. Porowato wtórna po cementach ma niewielkie znaczenie ilościowe w analizowanych piaskowcach karbo skich. Powszechny jest efekt rozpuszczania obwódek kwarcu autigenicznego (tabl. VI, fig. 1), natomiast rzadziej widoczne są ludy rozpuszczania w cementach w glanowych (ankeryt, syderyt) (tabl. VI, fig. 3) oraz siarczanowych (anhydryt) (tabl. VI, fig. 4).

Porowato całkowita zmierzona przez autork w płytkach cienkich, nas czonych niebiesk ywicz , w analizowanych piaskowcach waha si od 0,3 do 24,8% obj. skały (przeciętnie wynosi około 10% obj.) (Kozłowska, 2003b). Warto ci porowato ci maleją wraz ze wzrostem gł boko ci wyst powania skał. Na porowato osadu składa si porowato pierwotna, która wynosi od 0,3 do 20,6% obj. i wtórna od 0 do 6,7% obj. W otworach wiertniczych: Nadarzyn IG 1, Czachówek 1, Potycz 1, Wilga IG 1, R bków 1, Magnuszew IG 1, Maciejowice IG 1 i St yca 2 porowato pierwotna jest około cztery razy wi ksza od porowato ci wtórnej, natomiast w otworach: Korabiewi-

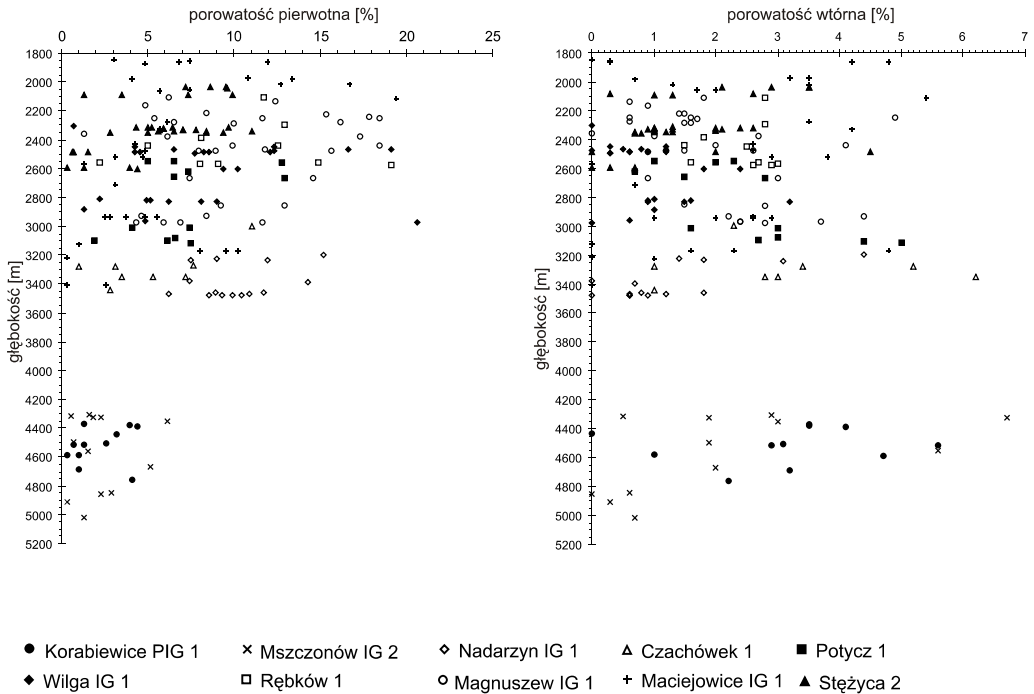


Fig. 21. Zależność porowatości pierwotnej i wtórnej pomierzonych w płytkach cienkich od głębokości wybranych próbek piaskowców karbonu górnego

Measured primary and secondary porosity versus depth in thin sections of selected samples of the Upper Carboniferous sandstones

ce PIG 1 i Mszczonów IG 2 oba rodzaje porowatości mają porównywalne rozmiary. Najwyższe wartości porowatości (przeciętnie 9–12%) odnotowano w piaskowcach formacji Magnuszewa i D blina oraz lokalnie lubelskiej w otworach wiertniczych: Nadarzyn IG 1, Potycz 1, Wilga IG 1, Rębków 1, Magnuszew IG 1 i Maciejowice IG 1, a nieznacznie niższe (przeciętnie 7–8%) w Czachówku 1 i Stężyca 2. Na porowatość tych piaskowców, które występują w przedziale głębokości 1800–3500 m, składa się głównie porowatość pierwotna, a porowatość wtórna stanowi przeciętnie około 2%. Lokalnie wyższe wartości porowatości wtórnej odnotowano w piaskowcach formacji lubelskiej i D blina (Czachówek 1, Potycz 1 i Stężyca 2). Słabą porowatość, przeciętnie około 5%, mają piaskowce formacji Magnuszewa, lubelskiej i D blina w otworach wiertniczych Korabiewice PIG 1 i Mszczonów IG 2, w których osady karbonu występują na głębokości większej od 4300 m. Wielkość obu rodzajów porowatości w nich porównywalna, z nieznacznie wyższą porowatością wtórną w osadach formacji Magnuszewa — około 3%. Ponadto niską porowatość charakteryzują piaskowce tworzące się w środowisku deltowym stwierdzone w dolnych odcinkach formacji D blina i Terebina w otworach wiertniczych Maciejowice IG 1 (na głębokości powyżej 3000 m) i Stężyca 2 (na głębokości powyżej 2400 m). Przedstawiona na figurze 21 zależność porowatości pierwotnej i wtórnej od głębokości zalegania osadów pokazuje, że porowatość pierwotna maleje ze wzrostem głębokości, natomiast porowatość wtórna lokalnie wzrasta.

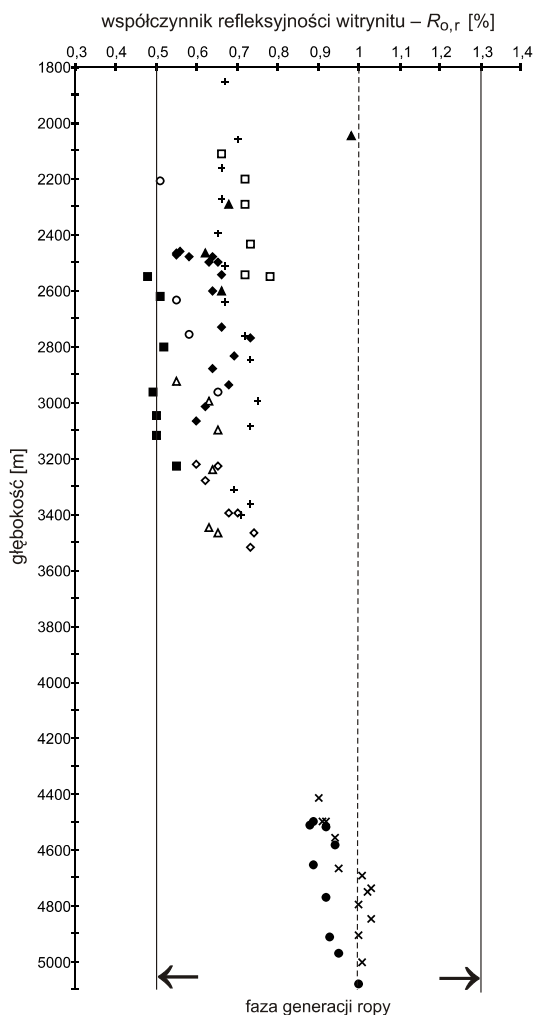


Fig. 22. Zmienność wskaźnika refleksyjności wityrnytu ($R_{o,r}$ %) w utworach karbonu górnego

Objaśnienia na figurze 21

Variability of vitrinite reflectance index ($R_{o,r}$ %) in the Upper Carboniferous deposits

For explanations see Figure 21

ROZPROSZONA MATERIA ORGANICZNA

Zawartość węgla organicznego (C_{org} , TOC) w badanych utworach karbonu górnego waha się najczęściej od 0,5 do 2%, osiągać może maksymalnie we wkładkach w glistach 20%. Materia organiczna w badanych osadach występuje najczęściej w postaci cienkich lamin i soczewkowatych lub ostrokrawdzistych ziarn o zmiennej wielkości — od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów. Reprezentowana jest głównie przez materiał terygeniczny (humus), którego głównym składnikiem jest wityrnyty. Zawartość macerałów wityrnytowych wynosi od 10 do 100%, przeciętnie około 60%. Zawartość wydzielonych składników labilnych (bituminów) z wybranych próbek skał nie jest wysoka i waha się w przedziale:

0,002–0,05%. Udział węgla w całości w wydzielonych bituminach jest zmienny i waha się od 3,0 do 73,8%. W składzie węgla generalnie frakcja aromatyczna dominuje nad frakcją nasyconą. Analiza szczegółowa n-alkanów z wydzielonych bituminów wykazała, że w badanych skałach współwystępują dwa typy materii organicznej — humusowy i sapropelowy, najczęściej z przewagą pierwszego typu. Największe zawartości sapropelu odnotowano w utworach formacji Terebina. Badania geochemiczne pozwoliły ustalić, że stopień zmetamorfizowania badanych bituminów jest na ogół niski.

Zdolność odbicia światła zmierzona na wityrnie *in situ* ($R_{o,r}$) obejmuje wartości w przedziale od 0,48 do 1,03%, średnio 0,70% (fig. 22). Na podstawie wartości $R_{o,r}$ wityrnytu *in situ* wyznaczono paleotemperature, jakim poddane zostały osady karbonu górnego w analizowanych otworach wiertniczych oraz przebieg zmiany stopnia przeobrażenia rozproszonej materii organicznej wraz z głębokością ich pogrzebienia. Na wielkość współczynnika refleksyjności wityrnytu mają wpływ dwa czynniki: temperatura i czas jej oddziaływania na osady. Tak więc, próbki pochodzą z

z utworów, które osiągnęły wiksze głębokości pogrzebania powinny charakteryzować się wyższymi wartościami wskaźnika refleksyjności ($R_{o,r}$) przy założeniu wyrównanego strumienia cieplnego. Zależność ta jest widoczna na wykresie zmienności stopnia uwęglenia materii organicznej wraz z głębokością (fig. 22). Najwyższe wartości refleksyjności wityritu, w granicach 0,9–1,0%, stwierdzono w próbkach usytuowanych najgłębiej (na głębokości powyżej 4400 m), w otworach wiertniczych Korabiewice PIG 1 i Mszczonów IG 2. Ponadto, jedna próbka z profilu Stężyca 2 charakteryzuje się porównywalną wartością $R_{o,r}$ około 1%, chociaż znajduje się na niewielkiej głębokości 2045,5 m. W tym przypadku źródłem lokalnego przegrzania mogła być strefa uskokowa lub działalność wulkaniczna. Na miejscowe podwyższenie temperatury w otworze wiertniczym Stężyca 2 wskazują również badania w podzerwieni minerałów podgrupy kaolinitu. Analizowane próbki z pozostałych ośmiu otworów wiertniczych pobrano na głębokości 1800–3600 m. Wśród nich najniższe wartości refleksyjności wityritu około 0,5%, odnotowano w otworze Potycz 1, natomiast w profilach otworów wiertniczych: Nadarzyn IG 1, Czachówek 1, Wilga IG 1, Rębów 1, Magnuszew IG 1, Maciejowice IG 1 i Stężyca 2 uzyskane dane charakteryzują się średnimi wartościami wskaźnika refleksyjności mierzonymi 0,6 i 0,8%, średnio 0,7%. Stopień dojrzałości termicznej materii organicznej (0,5–1,0%) w rejonie badań odpowiada głównej fazie generacji ropy naftowej. Wyjątek stanowi kilka próbek z otworu wiertniczego Potycz 1, które reprezentują osady niedojrzałe o wartościach wskaźnika refleksyjności wityritu nieprzekraczających 0,5%. Analiza rozkładu wskaźnika $R_{o,r}$ generalnie wskazuje na jego wzrost od formacji najmłodszej do najstarszej w poszczególnych profilach osadów karbonu badanych otworów wiertniczych. W skali regionalnej stopień przeobrażenia materii organicznej wykazuje tendencję wzrastającą z północnego-wschodu na południowy zachód. Danymi wartościami wskaźnika refleksyjności wityritu przypisywane są odpowiednie wielkości paleotemperatur, np. wielkości 0,5–0,6% $R_{o,r}$ odpowiadają temperatury 60–70°C, a 1,0–1,1% $R_{o,r}$ — temperatury 110–130°C (m.in. Gaupp, Batten, 1985). W stopniu utworów karbonu rejonu badań wartości paleotemperatur rosną w kierunku południowo-zachodnim, podobnie jak wielkość współczynnika $R_{o,r}$ (Grotek, w przygotowaniu). Wartość wskaźnika refleksyjności materii organicznej może również pośrednio wskazywać na porowatość badanych skał. Według Houseknechta (1984) piaskowce o niskiej dojrzałości termicznej w większym stopniu zachowują pierwotną porowatość. Zasada ta wydaje się sprawdzać w badanych piaskowcach karbonu górnego.

Zbadany materiał skalny karbonu górnego z północno-zachodniej części rowu lubelskiego i bloku warszawskiego nie jest perspektywiczny pod kątem macierzystości dla ropy naftowej, pomimo znacznych zawartości węgla organicznego w tych osadach. Jest to spowodowane tym, że analizowana materia organiczna genetycznie związana z roślinnością lądową jest mało perspektywiczna dla tworzenia się ciekłych węglowodorów i zbyt nisko przeobrażona dla generowania gazu.

PROCESY DIAGENETYCZNE A POROWATOŚĆ

KOMPAKCJA

Autorka pracy wyróżniła kompaktację mechaniczną i chemiczną. Powszechnie przyjmuje się, że kompaktacja mechaniczna jest najbardziej efektywna w przedziale głębokości 0–2500 m, choć znane są jej przykłady z głęboko położonych osadów (Fisher i in., 1999), natomiast na większych głębokościach w utworach silikoklastycznych zaczyna dominować kompaktacja chemiczna.

Efekty kompaktacji mechanicznej widoczne są w postaci ciśniego upakowania szkieletu ziarnowego w skale. Skutki kompaktacji mechanicznej można obserwować na ziarnach tyszczaków, które ulegają wygięciom (tabl. I, fig. 3) i plastycznym okruczom skał, jak fragmenty łowców czy mułowców, które ulegają zgnieceniu, co miejscami prowadzi do powstania pseudomatriksu. Ponadto cząstki ziarn minerałów twardych, jak kwarc i skalenie, ulega spłaszczeniu. Niekiedy widoczne są przemieszczenia ich fragmentów, głównie ługowanych skaleni. Według Pittmana i Larese (1991), stopień fizycznej kompaktacji w piaskowcach litycznych związany jest z ilością i typem zawartego w nich materiału litycznego. Ponadto ci autorzy, jak również de Souza i in. (1995), zwrócili uwagę na ważną rolę odgrywaną przez wczesny cement, stwierdzając, że może on zahamować kompaktację i zachować cząstki pierwotnej porowatości w skale. W nawinięciu do tych prac, autorka zaliczyła do czynników, które mogły zahamować kompaktację mechaniczną przewagą ziarn twardych nad plastycznymi oraz wytrącanie się wczesnych cementów w postaci obwódek na ziarnach detrytycznych: kwarcowego (tabl. II, fig. 1–4), syderytowego (tabl. III, fig. 3) oraz lokalnie chlorytowego (fig. 11). Autorka wykonała obliczenia procentu pierwotnej porowatości zredukowanej przez kompaktację, według wzoru Houseknechta (1987):

$$\%p_{\text{Pok}} = [(40\% - \text{międzyziarnowa przestrzeń } \%) / 40] \times 100$$

p_{Pok} — porowatość pierwotna zniszczona przez kompaktację.

Wyliczone wartości mieszczą się w przedziale od 1 do 73,3% (przeciętnie 41%) (fig. 23). W piaskowcach z otworów wiertniczych Nadarzyn IG 1 i Rbków 1 wielkości te są najniższe i wynoszą odpowiednio 30 i 36%. W pozostałych analizowanych otworach wiertniczych wyliczone wartości mieszczą się w wskazanym zakresie 40–45% i jedynie w otworze Potycz 1 są wyższe — 48%. Porównanie wpływu efektów kompaktacji na redukcję porowatości piaskowców w poszczególnych formacjach nie wykazało wyraźnych różnic (przeciętnie około 40%), oprócz nieznacznie wyższych wartości — około 50% — w osadach deltowych formacji Terebina.

Kompaktacja chemiczna, polegająca na rozpuszczaniu ziarn w miejscach ich kontaktu, zaznacza się wraz ze wzrostem pogrzebienia osadu. Wynikiem tego procesu jest ciśnie upakowanie ziarn, prowadzące do powstania między nimi kontaktów wkłó-wypukłych czy suturowych i w efekcie redukcja porowatości. Obserwacje analizowanych piaskowców karbońskich w katodoluminescencji wykazały występowanie tylko nielicznych kontaktów wkłó-wypukłych między ziarnami detrytycznymi (tabl. I, fig. 4). Daje się jednak zauważyć wzrost ilości tego typu kontaktów w piaskowcach występujących na głębokości poniżej 4000 m (Korabiewice PIG 1, Mszczonów IG 2). Houseknecht (1984) podaje, że intensywniejsze międzyziarnowe rozpuszczanie cząstki nieniowe ma miejsce, gdy maleje rozmiar ziarn w osadzie i gdy temperatura, która na niego oddziałuje, wzrasta. Porter i James (1986) oraz Hartmann, Juhász-Bodnár i in. (2000) podają, że rozpuszczalność kwarcu w warunkach bliskich neutralnym jest siedem razy większa na głębokości 4000 niż 1000 m, w wyniku oddziaływania m.in. ciśnienia, temperatury oraz zasolenia wody porowej. Na podstawie badań wydaje się, że rozpuszczanie cząstki nieniowe nie odegrało większego znaczenia w lityfikacji osadów karbonu. Głównym tego przyczyną była prawdopodobnie wczesna cementacja skał kwarcem autigenicznym. Byłoby to zgodne z teorią Sommera (1978), który uważa, że piaskowce zawierające ziarna detrytyczne z obwódkami regeneracyjnymi stawią skuteczniejszy opór rozpuszczaniu cząstki nieniowemu podczas pogrzebienia.

CEMENTACJA

Cementacja jest głównym procesem diagenetycznym, powodującym redukcję porowatości piaskowców. Zdaniem autorki, w cementacji piaskowców górnokarbońskich ważną rolę odegrały wczesne cementy, występujące w formie obwódek na ziarnach detrytycznych. Cementy te spajały osady, ograniczając działanie kompaktacji mechanicznej, czego skutkiem było zachowanie części pierwotnej porowatości w skale. Najczęściej krystalizowały: Fe-chloryt (fig. 11), występujący lokalnie i syderyt (tabl. III, fig. 3) powszechnie obserwowany. Następnie tworzyła się pierwsza generacja syntaksjalnych obwódek kwarcowych, która odegrała znaczącą rolę w badanych piaskowcach. Cement kwarcowy spowodował znaczną redukcję porowatości, jednak w przypadku niecałkowitego wypełnienia przestrzeni międzyziarnowej, co często obserwujemy, cement ten usztywniał skały i hamował kompaktację (tabl. II, fig. 1, 2; tabl. VI, fig. 1). Wytrącały się w dalszej kolejności cementy ogólnie zmniejszające porowatość piaskowców karbonowych. Dużym znaczeniem, ze względu na powszechność występowania, ma cement kaolinitowy, który wypełnia częściowo lub całkowicie przestrzenie międzyziarnowe (tabl. III, fig. 1, 2). Widoczna jest mikroporowatość międzykryształami kaolinitu. Wpływ autigenicznego kaolinitu na porowatość piaskowców jest nierównomierny, ponieważ minerał ten często krystalizuje we wtórnych przestrzeniach porowych, powstałych w wyniku rozpuszczania ziarn skałeni potasowych, rzadziej litoklastów. Tworzą się ponadto druga generacja obwódek kwarcowych oraz cementy w glaukonie: Fe-kalcyt, dolomit, Fe-dolomit, ankeryt i ponadto generacja syderytu przyczyniły się do redukcji porowatości (tabl. IV, fig. 2–4; tabl. V, fig. 2–4). Podobnie anhydryt znacznie zmniejszył porowatość piaskowca. Natomiast baryt miał mniejsze znaczenie, gdyż wykrył się tylko miejscami (fig. 18). Ponadto tworzą się Fe-chloryt obserwowany jest sporadycznie i nie odegrał dużej roli w zmianie porowatości osadu. Duży wpływ na porowatość i przepuszczalność piaskowców miał włóknisty illit, tworzący się w końcowym etapie diagenety. Minerale te zarastały przestrzenie między- i wewnątrzziarnowe oraz wewnątrzkrystaliczne w piaskowcu, znacznie zmniejszając jego przepuszczalność (fig. 10). Na podstawie poniżej przedstawionego wzoru Houseknechta (1987), autorka obliczyła jaki procent pierwotnej porowatości został zniszczony przez cementację:

$$\%pPoc = (\text{cement}\% / 40) \times 100$$

pPoc — porowatość pierwotna zniszczona przez cementację.

Uzyskane wartości mieszczą się w przedziale 8,3–80% (przeciętnie 36%) (fig. 23). Największą redukcję porowatości w wyniku cementacji, wynoszącą ponad 40%, zanotowano w otworach wiertniczych Korabiewice PIG 1 i Mszczonów IG 2. Najniższe wartości, 28–30%, stwierdzono w otworach wiertniczych Potycz 1, Rbików 1 i Magnuszew IG 1. W pozostałych badanych otworach wiertniczych: Nadarzyn IG 1, Czachówek 1, Wilga IG 1, Maciejowice IG 1 i Stępcza 2 wyliczone wartości zbliżone do siebie i wynoszą około 37%. Analiza wpływu efektów cementacji na redukcję porowatości piaskowców w poszczególnych formacjach wskazuje na jej wzrost w kierunku spągów osadów karbonu, czyli od formacji Magnuszewa poprzez lubelską i Dęblińską do formacji Terebina. Cementacja zmniejszyła porowatość przeciętnie o około 30% w formacji Magnuszewa, o około 38% w formacji lubelskiej i Dęblińskiej oraz o około 45% w formacji Terebina.

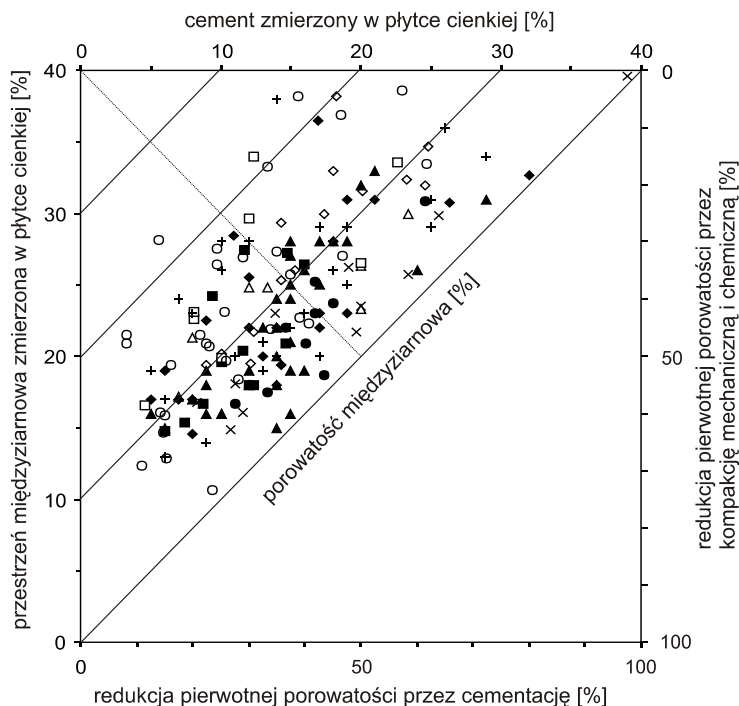


Fig. 23. Diagram Houseknecht (1987) obrazujący wpływ kompaktacji i cementacji na porowatość pierwotną piaskowców karbonu górnego

Objaśnienia na figurze 21

Diagram of Houseknecht (1987) showing the effect of compaction and cementation on primary porosity of the Upper Carboniferous sandstones

For explanations see Figure 21

ROZPUSZCZANIE

Proces rozpuszczania, którego efektem jest powstanie wtórnej porowatości w skale, odgrywał duży rolę w osadach karbonu. W wyniku rozpuszczania ziarn detrytycznych skałeni potasowych, okruchów skalnych, łuszczyków i kwarcu oraz cementów: w glaukowych i kwarcowego, lokalnie siarczanowych tworzyła się wtórna porowatość w piaskowcach. W badanych skałach proces ten był najsilniej rozwinięty w skałeniach potasowych (tabl. VI, fig. 2; fig. 6), w mniejszym stopniu w okruchach skał. Mniejsze znaczenie jako przyczyna wtórnej porowatości miało chemiczne rozpuszczanie kwarcu detrytycznego i łuszczyków. W obrębie cementów efekty procesów rozpuszczania widoczne są w kwarcu autigenicznym (tabl. VI, fig. 1) i ankercycie (tabl. VI, fig. 3), ponadto w syderycie oraz lokalnie w anhydrycie (tabl. VI, fig. 4) i miejscami mogły podnieść porowatość skały. Zdaniem autorki, w analizowanych piaskowcach karbonowych do powstania wtórnej porowatości przyczyniło się głównie rozpuszczanie ziarn skałeni potasowych. Odpowiedzialne za ten proces są kwaśne wody meteoryczne odgrywające ważną rolę na niewielkich głęboko-

ciach (Bjørlykke, 1989) oraz kwasy organiczne i CO₂ uwalniane w czasie dojrzewania materii organicznej, mają istotne znaczenie w osadach gliniastych (Meshri, 1986). Dodatkowo ilości CO₂ mogły być dostarczone w wyniku reakcji minerałów ilastych i węgla, m.in. kaolinitu z dolomitem (Hutcheon i in., 1980). Mniejszy wpływ na kształtowanie sił porowatości wtórnej miał proces rozpuszczania cementów w glinowych. Według Moussavi-Haramy i Brennera (1993), rozpuszczanie cementów w glinowych było spowodowane dostarczeniem kwasy wód i CO₂ wytworzonych w procesie termalnego dojrzewania materii organicznej w osadach ilastych. W analizowanych cementach w glinowych zaobserwowano jedynie ślady ich rozpuszczania, które są najlepiej widoczne w obrazie SEM. Ponadto na wzrost porowatości wtórnej w badanych skałach miało również wpływ rozpuszczanie cementów kwarcowych. Stopie rozpuszczania kryształów kwarcu zależy od jego kierunków krystalograficznych i wzrasta w kierunku zgodnym z osią c (Hurst, 1981). Intensywność tego procesu gwałtownie wzrasta przy pH około 9 (Krauskopf, 1959 *vide* Dapples, 1979). Oelkers i in. (1996) podają, że mikrokryształiczne ziarna kwarcu wykazują nieznacznie wyższy stopień rozpuszczalności niż kwarc o większych kryształach.

Procesy rozpuszczania miały pozytywny wpływ na wzrost właściwości zbiornikowych piaskowców karbonowych. Ich efektem było powstanie wtórnej porowatości, która maksymalnie wynosi około 7% (Mszczonów IG 2, formacja Magnuszewa) i wzrost porowatości całkowitej skały. Na podstawie obserwacji autorki wydaje się, że największe znaczenie w tworzeniu wtórnej porowatości miało rozpuszczanie ziarn skaleni potasowych oraz obwódek kwarcu autigenicznego.

ZASTĘPOWANIE

Skutki zastępowania diagenetycznego obserwowane są powszechnie w piaskowcach zawierających węgla, rzadziej w piaskowcach z anhydrytem. Wśród ziarn detrytycznych najczęściej zastępowane były skaleni i łuszczyki, rzadziej litoklasty czy kwarc. Zaobserwowano efekty zastępowania ziarn przez ankeryt (fig. 15), Fe-kalcyt (tabl. V, fig. 3, 4), w mniejszym stopniu przez syderyt oraz miejscami przez anhydryt (fig. 17). Ponadto miejscami występują ziarna hematytu, których morfologia wskazuje na powstanie ich z blaszek biotyту (Pešek, Skopec, 1999). Wśród cementów widoczne jest zastępowanie kwarcu i kaolinitu przez węgla i anhydryt. Miejscami młodszy węgla wypiera starszy, a lokalnie anhydryt węgla (tabl. V, fig. 1).

Wydaje się, że procesy zastępowania nie miały większego wpływu na porowatość skały.

PRZEobrażenie I NEOMORFIZM

Przeobrażenia diagenetycznego ziarn detrytycznych i spoiwa ilastego są często obserwowane w badanych skałach. Powszechna była kaolinityzacja łuszczyków oraz ich chlorytacja. Ziarna skaleni potasowych były przeobrażane w kaolinit, rzadziej w illit (serycyt) i chloryt, a ziarna plagioklazów w albit (tabl. I, fig. 1, 2). Występowanie albitu, jako produktu procesu albityzacji innych plagioklazów, stwierdzono tylko w piaskowcach litofacji deltowej, w dolnych częściach profili otworów wiertniczych Maciejowice IG 1 i Stacja 2. Obecność plagioklazów w analizowanych piaskowcach stwierdzono za pomocą badań CL i rentgenostrukturalnych. W obrazie CL albit jest dobrze widoczny, gdy nie wykazuje luminescencji, podczas gdy ziarna detrytyczne plagioklazów w barwie zielonej (tabl. I, fig. 1, 2). Albityzacja plagioklazów zachodzi wzdłuż mikrospęków oraz płaszczyzn łupliwości, czy zbliżenie, a następnie rozszerza się w obrębie ziarna aż do utworzenia całkowitej pseudomorfozy albitowej. Analiza

w SEM ujawniła występowanie albitu w postaci wydłużonych, pryzmatycznych kryształów, ułożonych równolegle względem siebie. Podobnie wykształcony albit opisali Morad i in. (1990) oraz Michalik (1998). Analiza składu chemicznego albitu uzyskana na mikrosondzie wykazała zawartość krzemu, glinu i sodu. Według Bolesa (1982) oraz Morada i in. (1990) autigeniczny albit jest bardzo czysty chemicznie i zawiera >99% mol. $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$. Procesy przeobrażenia słabiej przebiegały w okruchach litoklastów, gdzie obserwuje się wtórny serycyt i chloryty. Lokalnie zachodziło przeobrażenie kaolinitu w illit (fig. 10) oraz transformacja smektytu w illit. Do procesów przeobrażenia zaliczono również przemiany polimorficzne minerałów. Należy do nich przejście kaolinitu w dickit.

Wpływ procesów przeobrażenia na porowatość i przepuszczalność osadu jest skomplikowany. Illit włóknisty, powstający na miejsce kaolinitu, na pewno zmniejszył przepuszczalność skały, natomiast tworzenie się kaolinitu kosztem skaleni mogło zwiększyć porowatość i przepuszczalność.

HISTORIA DIAGENEZY

W pracy przyjęto podział etapów diagenetyzacji według Choquette'a i Praya (1970), którzy wyróżnili: eo-, mezo- i telogenezę. Termin eogeneza określa diagenetyzację wczesną i odnosi się do okresu między zakwaszeniem depozycji osadów a ich pogrzebaniem do głębokości, na której ustaje działanie procesów powierzchniowych. Termin mezogeneza odpowiada okresowi postępującego pogrzebania osadów. Termin telogeneza dotyczy okresu, kiedy osad po długim czasie pogrzebania zostaje wyrażnie dotknięty przez procesy związane z wietrzeniem oraz podpowierzchniowymi czy podwodną erozją. W niniejszej pracy terminy eo-, mezo- i telogeneza noszą nazwy eo-, mezo- i telodiagenetyzacji.

W historii diagenetyzacji osadów karbońskich w rowie lubelskim autorka wyróżniła tylko dwa etapy diagenetyzacji: eo- i mezodiagenetyzacji. Wydaje się, że nie ma podstaw do wydzielenia telodiagenetyzacji, mimo że krzywe pogrzebania badanych profili karbonu wykonane przez Poprawę wskazują na wydłużenie osadów karbonu, wyrażone w późnym karbonie i słabsze w późnym triasie i późnej jurze (fig. 3, 4). Minerale charakterystyczne dla telodiagenetyzacji, takie jak np. kaolinit oraz wodorotlenki celaza i hematyt, określono jako eodiagenetyczne. Za wyznacznik umownej granicy eo- i mezodiagenetyzacji autorka przyjęła końcowe etapy tworzenia się kaolinitu robakowatego oraz wodorotlenków celaza i hematytu, szacowane w literaturze na temperaturę około 50°C.

W tabeli 1 przedstawiono schemat syntetycznej sekwencji diagenetycznej piaskowców karbonu górno. Ze względu na podobny przebieg procesów diagenetyzacji odnosi się ona do całego obszaru badań, pomimo różnic w głębokości pogrzebania osadów karbonu i odmiennych warunkach sedymentacji.

EODIAGENEZA

Eodiagenetyzacja, czyli diagenetyzacja wczesna, obejmuje procesy, które były warunkowane przez roztwory porowe, ulegające stopniowemu zakwaszeniu na skutek rozkładu niektórych składników mineralnych oraz przeobrażenia materii organicznej. W wyniku spadku zawartości tlenu w wodzie porowej, początkowo panujące w osadzie warunki utleniające zmieniają się na redukcyjne.

We wczesnym etapie diagenetyzacji, w warunkach utleniających utworzyły się wodorotlenki celaza i hematyt. Wiadomo, że otoczki tych minerałów na ziarnach kwarcu porastane miejscami przez cement kwarcowy (fig. 20). Ich geneza jest związana z rozkładem niestabilnych minerałów

Tabela 1

Sekwencja diagenetyczna osadów karbonu górnego

The diagenetic sequence of the Upper Carboniferous deposits

PROCESY DIAGENETYCZNE	EODIAGENEZA	MEZODIAGENEZA	
		wczesna	późna
Tworzenie się wodorotlenków żelaza i hematytu	-----		
Kompakcja mechaniczna	-----	-----	-----
Krystalizacja Fe-chlorytu	-----		-----
Cementacja pirytem	-----		
Cementacja syderytem	-----	-----	
Rozpuszczanie ziarn łuszczyków	-----		
Rozpuszczanie ziarn skaleni potasowych	-----	-----	-----
Krystalizacja kaolinitu i dickitu	----- kaolinit robakowaty	----- kaolinit blokowy	----- dickit
Cementacja kwarcem	-----	-----	-----
Albityzacja *	-----	-----	
Cementacja Fe-kalcytem *	-----	-----	
Cementacja dolomitem, Fe-dolomitem i ankerytem		----- dolomit	----- Fe-dolomit ankeryt
Rozpuszczanie kwarcu		-----	-----
Kompakcja chemiczna		-----	-----
Krystalizacja illitu		-----	-----
Cementacja anhydrytem i barytem			-----
Rozpuszczanie węglanów			-----
Rozpuszczanie siarczanów			-----
Generowanie i migracja węglowodorów		-----	-----

* tylko w utworach litofacji deltowej

detrytycznych zawierających elazo, takich jak: pirokseny, amfibole, epidot, chloryty i biotyty występujących w osadzie (Walker i in., 1978). Rozpuszczanie tych ziarn w wyniku hydrolizy uwalniało elazo, które z alkalicznych wód porowych wytrącało się jako hematyt lub wodorotlenki elaza. W wyniku dehydratacji wodorotlenki elaza przeszły następnie w hematyt (Pešek, Skopec, 1999). Proces wzbogacenia osadu w elazo zachodzi na ogół w temperaturze około 50°C (Mücke, 1994). Od początku eodiagenetyzacji zaznaczyła się również kompaktacja mechaniczna.

Bardzo wczesną generacją obwódek chlorytowe, które tworzą się w warunkach powierzchniowych lub przypowierzchniowych. Na powstanie chlorytów we wczesnych etapach diagenetyzacji wskazuje narastanie na nich autigenicznych kryształów kwarcu (fig. 11) oraz kaolinitu. Ich wytrącanie się następuje z niedotlenionych wód porowych (Kantorowicz, 1984). Według Hilliera (1994) i Spöthla i in. (1994) chloryty tworzą obwódki typu szamozytu nie wytrącały się bezpośrednio z roztworów, lecz powstały w wyniku przeobrażenia berthierynu. Berthieryn, tworzący się we wczesnej historii diagenetyzacji, jest chemicznie i strukturalnie nietrwały co powoduje, że w temperaturze około 70°C w wyniku procesu rekryształizacji przechodzi w szamozyt (Jahren, Aagaard, 1989). Eksperymentalne badania Aagaarda i in. (2000) potwierdzają możliwość tworzenia się Fe-chlorytów z prekursora określonego jako berthieryn na skutek pogrzebienia osadu na głębokości odpowiadającej temperaturze około 90°C. Transformacja berthierynu w szamozyt jest reakcji typu rozpuszczanie–wytrącanie w systemie zamkniętym lub częściowo zamkniętym. Nie można wykluczyć, że geneza obwódek Fe-chlorytu miała podobny przebieg. Ponadto możliwe jest powstanie chlorytu w procesie przeobrażenia smektytu tworzącego obwódki podczas pogrzebienia osadu i wzrostu temperatury w osadzie (Spöthl i in., 1994). Jednak taka geneza minerału przypisywana jest najczęściej Mg-chlorytom. Wydaje się, że podawana przez Grigsbyego (2001) początkowa temperatura krystalizacji chlorytu — między 20 a 40°C — może odpowiadać badanym chlorytom. Występowanie obwódek Fe-chlorytowych w piaskowcach jest wiązane przez wielu autorów, m.in. Hilliera (1994) i Grigsbyego (2001), z warunkami klimatu tropikalnego, często w środowisku deltowym. W analizowanych piaskowcach tak wykształcony chloryt stwierdzono zarówno w osadach litofacji deltowej, jak i rzecznej.

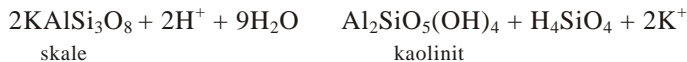
Syderyt jest minerałem dominującym w starszych cementach. Na wczesną generację syderytu wskazuje jego występowanie na granicy ziarn i obwódek regeneracyjnych kwarcu (tabl. II, fig. 3). Ponadto, o bardzo wczesnej krystalizacji syderytu, jeszcze przed nasileniem się kompaktacji mechanicznej, świadczą jego wytrącanie się między blaszkami biotyty (Milliken, 1998) oraz w formie sferolitów (tabl. III, fig. 4). Minerale ten tworzył się głównie w środowiskach równin zalewowych i deltowej oraz w jeziornych i bagiennych. Mniejsze ilości syderytu odnotowano w osadach koryt rzecznych i rozprzeczających delty (Waxmundzka, Kozłowska, 2000). Jego krystalizacja następuje w warunkach niedotlenienia przy niskiej koncentracji rozpuszczonych siarczanów, w osadach bogatych w reaktywne minerały zawierające elazo (Morad, 1998). W środowisku wody słodkiej bakterie metanogeniczne przetwarzają materię organiczną wytwarzając CO₂ i CH₄ (Claypool, Kaplan, 1974). Jeżeli CH₄ spowoduje podwyższenie pH, to przy zwiększonej obecności Fe²⁺, którego ilość może wzrosnąć przy braku H₂S, w pierwszej kolejności wytrąca się syderyt (Hugget i in., 2000). Kopalne sferosyderyty są znajdowane w paleoglebach z przewarstwieniami w glinach interpretowanymi jako powstające w środowiskach przesyconych wodą, w warunkach mikrobiologicznej redukcji tlenowodorotlenków elaza, co prowadzi do wzrostu koncentracji Fe⁺² (Ludvigson i in., 1998). Według Mozleya (1989), stosunkowo wysoka zawartość MgCO₃ w syderytach ze skał silikoklastycznych różnego wieku, tak jak w opisanych syderytach karbońskich, wskazuje na ich wytrącanie się z wody morskiej. Syderyty związane z środowiskiem morskim zwykle zawierają znaczne ilości MgCO₃ (do 41% mol.) i CaCO₃ (do 15% mol.) oraz poniżej 1% mol. MnCO₃. Do tej grupy można zaliczyć syderyty powstałe w utworach litofacji deltowej w

otworach wiertniczych Maciejowice IG 1 i St ęca 2. Wczesnodiagenetyczne syderyty powstałe w warunkach słodkowodnych są zwykle bardzo czyste, tzn. zawierają ponad 90% mol. FeCO_3 i charakteryzują się wysoką koncentracją MnCO_3 (ponad 2% mol.). W analizowanych osadach karbonu większość syderytu tworzyła się w takim środowisku. Mineral ten charakteryzuje się jednak podwyższoną zawartością MgCO_3 , co może wynikać z przeobrażeniem detrytycznych minerałów magnezowych (takich jak biotyt) lub niektórych minerałów ciekłych na skutek infiltracji meteorycznych wód porowych. Przeobrażenie biotyту, jako źródła jonów potrzebnych dla powstania syderytu, przyjmuje m.in. Hawkins (1978). Wydaje się, że podawany w literaturze zakres temperatur krystalizacji wczesnego syderytu — od 15 do 40°C (Baker i in., 1995; Rezaee, Schulz-Rojahn, 1998) — odpowiada opisanemu z piaskowców karbońskich.

Miejscami w asocjacji z syderytem wytrąca się piryt. Występuje on w postaci pojedynczych kryształów i ziarn, często otoczonych przez wczesną generację syderytu, co sugeruje wytrącanie się pirytu we wczesnym etapie. Jego powstanie jest związane z lokalnymi warunkami, w których ilość wytworzonego H_2S przez bakterie redukujące siarczany przewyższa zawartość zredukowanego elaza (Postma, 1982). Jego geneza może wynikać z bakteryjnej redukcji siarczanów dostarczonych ze skał ewaporatowych. W przypadku osadów deltowych (Maciejowice IG 1, St ęca 2) jony siarczanowe mogły pochodzić z morskiej wody porowej (de Souza i in., 1995). Od wielu lat uczonych interesowało zagadnienie warunków tworzenia się form framboidalnych pirytu (fig. 19). Różne poglądy badaczy dotyczące powstania takiej struktury pirytu przedstawił Butler i Rickard (2000). Ostatnio przeprowadzone przez nich eksperymentalne badania nad tworzeniem się pirytu framboidalnego wykazały, że taka postać pirytu może powstawać bezpośrednio w wyniku reakcji uwodnionego FeS z H_2S . Autorzy sugerują, że struktura framboidalna jest wynikiem gwałtownej nukleacji w środowisku silnego przesylenia pirytem. Jeśli w polu stabilności pirytu przesylenie nim jest niskie, tworzą się pojedyncze kryształy pirytu. Formy framboidalne są wcześniejsze od pokrywających je kryształów euhedralnych (Raiswell, 1982).

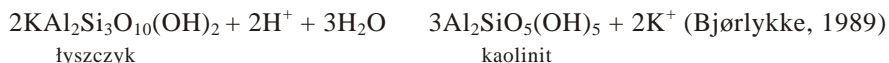
W czasie eodiagenetyzacji ziarna skaleni potasowych i łuszczyków zaczynają ulegać rozpuszczaniu.

We wczesnej diagenecie krystalizował kaolinit robakowaty (tabl. III, fig. 1; fig. 8). Obserwowane przerosty kaolinitu robakowatego z cementem kwarcowym mogą wskazywać na jednoczesną krystalizację obu minerałów lub nieco wcześniejszą kaolinitu. Jony glinu i krzemu potrzebne do powstania kaolinitu zostały uwolnione w reakcji przeobrażenia detrytycznych ziarn skaleni na skutek oddziaływania wody meteorycznej. Wzór tej reakcji według Bjørlykkego (1989) wygląda następująco:



Jeśli produkty tej reakcji nie są usuwane z piaskowca, to składniki z rozpuszczonego skalenia będą wytrącały się w postaci kaolinitu (około 60% obj.) i kwarcu (około 40% obj.) (Bjørlykke, 1989). W badanych piaskowcach karbońskich obserwujemy powszechnie rozpuszczanie skaleni oraz wysoką zawartość cementu kwarcowego i kaolinitowego. Sugeruje to, że proces rozpuszczania skaleni był w tym źródłem jonów glinu i krzemu, transportowanych na niewielkie odległości przed wytrącaniem się minerałów autigenicznych: kwarcu i kaolinitu.

Dodatkowo cząstki kaolinitu robakowatego związane są z przeobrażeniem detrytycznych ziarn łuszczyków również przy współudziale wody meteorycznej (Amireh i in. 1994). Reakcję opisuje wzór:



W trakcie przeobrażenia łyszczczyku i wytrącania si kaolinitu charakterystyczne jest tworzenie się form wachlarzowatych.

Przedstawione reakcje nie mogą zachodzić w systemie zamkniętym, gdy wymagają dostarczenia H^+ i usunięcia K^+ oraz krzemionki przy udziale przepływających roztworów. Obliczenia Bjørlykkego (1998) wykazały, że dopiero przy przepływie co najmniej $10^3\text{--}10^4 \text{ m}^3/\text{m}^2$ roztworu przez piaskowce, zostaje rozpuszczona znaczna ilość skaleni i łyszczczyków i rozpoczyna się wytrącenie kaolinitu. Taki przepływ jest uzyskiwany między innymi w środowisku fluwialnym w warunkach klimatu wilgotnego. Krzemionka w tak niskich temperaturach zwykle nie wytrąca się jako kwarc i jest usuwana z jonami alkalicznymi, aby wody porowe pozostały w polu stabilnym dla kaolinitu.

Oba procesy prowadzą do krystalizacji wczesnodiagenetycznego kaolinitu robakowatego zachodzący w środowiskach kwaśnych (Van Keer i in., 1998; Osborne i in., 1994). Istotną rolę w tych procesach odegrały wody meteoryczne, lekko kwaśne w wyniku rozpuszczania CO_2 oraz kwasów organicznych wytwarzanych w profilu glebowym (Giles, de Boer, 1990). Wody meteoryczne w niektórych przypadkach mogły boku penetrować warstwy w basenach sedymentacyjnych, lecz ich przepływ umożliwiający rozpuszczanie skaleni i łyszczczyków występuje prawdopodobnie głównie na głębokościach mniejszych niż 100 m, czy sto płyciej niż 10 m (Bjørlykke i in., 1990). Według Osborny i in. (1994) kaolinit robakowaty wytrąca się w temperaturze $25\text{--}50^\circ\text{C}$.

W eodiagenезie miała początek cementacja kwarcem — tworzyła się pierwsza generacja obwódok regeneracyjnych.

Na podstawie przeprowadzonych badań autorka szacuje, że wymienione procesy diagenetyczne zachodziły w temperaturze do około 50°C . Wydaje się, że w eodiagenезie procesy zachowujące pierwotną porowatość przeważały nad procesami, które ją redukowały. Obok kompaktacji mechanicznej, która zmniejszyła porowatość, wytrącały się wczesne cementy obwódkowe chlorytu, syderytu i kwarcu, które usztywniały skały. Przyczyniło się to do ograniczenia działania kompaktacji mechanicznej i zachowania części porowatości pierwotnej.

MEZODIAGENEZA

W obrębie mezodiagenезy autorka wyróżniła etapy wczesnego i późnego pogrzebania.

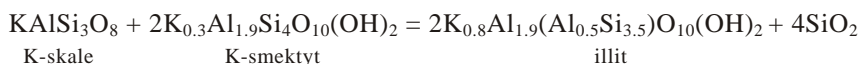
W pierwszym z nich nadal działała kompaktacja mechaniczna i rozpuszczanie ziarn detrytycznych skaleni potasowych i nadal tworzyły się obwódki kwarcu autigenicznego.

Rozwój pierwszej generacji obwódok kwarcowych usztywnił szkielet piaskowców, co ograniczyło działanie kompaktacji mechanicznej i w większości przypadków przyczyniło się do zachowania w nich części porowatości międzyziarnowej (tabl. II, fig. 1, 2). Druga faza sylifykacji, mająca miejsce w późniejszej mezodiagenезie, lokalnie całkowicie wypełniła wolne przestrzenie porowe, znacznie redukując porowatość skał (tabl. II, fig. 3, 4). Narastanie kwarcu autigenicznego na wymienionych wcześniej minerałach eodiagenetycznych świadczy o jego późniejszej genezie. Ponadto pomiary temperatur homogenizacji inkluzji dwufazowych w cementie kwarcowym piaskowców karbonatycznych wskazują na krystalizację w przedziale temperatur $60\text{--}150^\circ\text{C}$. Wartości te są zgodne z zakresem temperatur $60\text{--}145^\circ\text{C}$ podawanych dla cementów kwarcowych w większości basenów sedymentacyjnych (Walderhaug, 1994). Jednakże obserwowane przerosty kwarcu z kaolinitem robakowatym mogą sugerować, że cementacja kwarcem mogła rozpocząć się w ni-

szych temperaturach. Równie obecno inkluzji jednofazowych w obr bie cementu kwarcowego wskazuje na tworzenie si tego cementu w temperaturze nie wy szej ni 50°C. Niektórzy badacze uwa aj , e wytr canie si obwódok kwarcowych jest mo liwe nawet w tak niskiej temperaturze jak 40–60°C (m.in. Grant, Oxtoby, 1992). Według Oelkera i in. (1996) głównym czynnikiem warunkuj cym rozmieszczenie cementu kwarcowego jest temperatura, ze wzrostem której wzrasta tempo cementacji. Wydaje si , e w syfikacji analizowanych piaskowców karbonu główn rol odegrały wewn trzne ródła krzemionki (Worden, Morad, 2000). Najwa niejszym ródłem krzemionki dla cementu kwarcowego we wczesnej diagenезie były: wody meteoryczne zawieraj ce krzemionk , rozpuszczanie detrytycznych ziarn skaleni i ich przeobra anie w kaolinit. Na wi kszej gł boko ci istotne znaczenie mogło mie rozpuszczanie ci nieniowe na kontaktach ziarn kwarcu detrytycznego, illityzacja kaolinitu lub zast powanie kwarcu i skaleni przez w glany. U ytecznym narz dziem w identyfikacji ródła krzemionki mo e by pomiar zawarto ci ladowych glinu (ilo w ppm) w cemencie kwarcowym (Kraishan i in., 2000). Krzemionka buduj ca cement kwarcowy pochodzi z rozkładu skaleni w przypadku, gdy w jej składzie zawarto glinu wynosi ponad 200 ppm, natomiast z rozpuszczania ci nieniowego, gdy ilo glinu nie przekracza 100 ppm.

Kaolinit robakowaty ust puje miejsca kaolinitowi blokowemu (tabl. III, fig. 2; fig. 9). Cz kaolinitu zaliczana do tej grupy tworzyła si w wyniku przeobra enia kaolinitu robakowatego. Ze wzrostem gł boko ci pogrzebania nast puje stopniowe grubienie i zmiana morfologii krystalitów kaolinitu. Zgadza si to z koncepcj wzrostu kryształów w wyniku procesu rozpuszczanie–wytr canie, w którym najmniejsze cz stki s rozpuszczane, a wi ksze, najbardziej stabilne, zwi kszaj swoj grubo (Ehrenberg i in., 1993; Beaufort i in., 1998; Hassouta i in., 1999). Inn przyczyn zmiany w morfologii kryształów kaolinitu mogło by dostarczenie jonów glinu i krzemu uwolnionych w wyniku rozpuszczania skaleni (McAulay i in., 1993). W osadach gł biejo poło onych, bardziej odizolowanych od wpływu wód meteorycznych, wa n rol w rozpuszczaniu skaleni mogły odegra kwasy organiczne i CO₂ uwalniane w czasie dojrzewania materii organicznej (Macaulay i in., 1993; Osborne i in., 1994). Odczyn kwa ny wody porowej nie jest warunkiem koniecznym do powstania kaolinitu, lecz wymagany jest niski stosunek K⁺/H⁺ (Bjørlykke, 1998). Wydaje si , e cz kaolinitu blokowego, głównie o wielko ci kryształów około 2 μm, mogła wytr ca si bezpo rednio z kr cych w skale roztworów porowych. Tworz one blokowe kryształy narastaj ce na powierzchni kaolinitu robakowatego i kwarcu autogenicznego. Typowe formy blokowe kaolinitu w piaskowcach karbo skich z gł boko ci wi kszej ni 3000 m przypominaj blokowy dickit opisywany m.in. przez: Ehrenberga i in. (1993) oraz Van Keera i in. (1998). Ehrenberg i in. (1993) okre lili temperatur tworzenia si dickitu na około 120°C i wyrazili pogl d, e mo e ona by potencjalnym paleotermometrem w piaskowcach zawieraj cych minerały podgrupy kaolinitu. Badania wykonane przez Hassout i in. (1999) wykazały jednak, e temperatura i gł boko nie s jedynymi parametrami, które maj wpływ na przeje cie kaolinitu w dickit. Wa nymi czynnikami wydaj si by równie porowato i przepuszczalno skał osadowych. Brak blokowego dickitu w badanych piaskowcach karbo skich na gł boko ci poni ej 3000 m mo e wskazywa , e skały te nie osi gn ły temperatury 120°C i/lub były słabo przepuszczalne. Macaulay i in. (1993) oraz Osborne i in. (1994) oszacowali temperatury krystalizacji kaolinitów blokowych na około 50–80°C. Powszechne wyst powanie przerostów dickitu w kaolinitcie w próbkach z gł boko ci poni ej 4400 m w otworach wiertniczych Korabiewice PIG 1 i Mszczonów IG 2 mo e wi za si z oddziaływaniem na te skały wy szych temperatur (około 120°C) ni na skały z pozostałych otworów wiertniczych. Obecno pakietów dickitu w kaolinitcie w otworze wiertniczym St yca 2 mo na tłumaczy lokalnym podwy szeniem temperatury.

W wyniku transformacji smektytu w illit powstały również minerały mieszanopakietowe illit/smektyt, prawdopodobnie jako reakcja rozpuszczania i wytrącania (Boles, Franks, 1979). Zawarto illitu w minerale mieszanopakietowym illit/smektyt wzrasta wraz z głębokością, co wiąże się z przejściem smektytu w illit z takimi parametrami, jak temperatura, czas oraz chemizm roztworów porowych (Abercrombie i in., 1994). Według Smalla (1994), podczas diagenety w osadach bogatych w materię organiczną, istotne znaczenie w procesie illityzacji smektytu mogą mieć octan i inne aniony kwasu karboksylowego. Hartmann i in. (1999) wymieniają ponadto inne, potencjalnie ważne czynniki w procesie transformacji smektytu w illit, takie jak: koncentracja potasu, reakcja skała-woda, a także wyjściowy skład minerału illit/smektyt. Autorzy ci obserwowali drastyczny wzrost zawartości illitu w minerale illit/smektyt w przedziale temperatur 60–80°C. Abercrombie i in. (1994) przedstawili przykład wzoru reakcji illityzacji smektytu:



Minerały mieszanopakietowe illit/smektyt są bardzo często wykorzystywane jako geotermometry, przy pomocy których można odtworzyć termalną i tektoniczną historię basenów sedymentacyjnych (Velde, Vasseur, 1992). W analizowanych minerałach mieszanopakietowych illit/smektyt wysoka zawartość illitu (>90%) oraz wysoki stopień uporządkowania struktury (R = 3) wskazują na temperaturę, około 160°C, która oddziaływała na badane skały (Morad, 1996).

W mezodiagenetyzie miała miejsce albityzacja plagioklazów. Przebieg tej reakcji można przedstawić według różnych autorów w trzech wersjach:

1. anortyt + 2Na⁺ + 4H₂SiO₂ = albit (2 cząstki) + Ca²⁺ + 8H₂O
(Land, 1984 *vide* Morad i in., 1990),
2. Na⁺ + H₂SiO₂ + NaAlSi₃O₈ · CaAl₂Si₂O₈ = 2NaAlSi₃O₈ + Al³⁺ + Ca²⁺ + 4OH⁻
(Boles, 1982),
3. Na_{0,74}Ca_{0,27}Al_{1,24}Si_{2,75}O₈ + 0,23H₂O + 0,54H⁺ =
= 0,74 albitu + 0,25 kaolinitu + 0,27Ca²⁺ + 0,03 kwarcu (Morad i in., 1990).

Zdaniem autorki, dla piaskowców karbońskich najbardziej prawdopodobna wydaje się trzecia z przedstawionych reakcji. W przeciwieństwie do dwóch pozostałych nie wymaga ona zewnętrznego źródła sodu, a SiO₂ jest jej produktem ubocznym a nie czynnikiem, który ją uruchamia. Głównym źródłem sodu, potrzebnego do powstania autigenicznego albitu, było prawdopodobnie rozpuszczanie ziarn detrytycznych plagioklazów (Morad i in., 1990). Ponadto, jony sodu mogły być uruchomione w wyniku przeobrażenia blaszek łuszczyków (Morad, 1990), jak również, w niewielkim stopniu, w procesie transformacji smektytu w illit (Aagaard i in., 1990). Proces albityzacji uwalnia jony wapnia, które są wykorzystywane przez tworzący się kalcyt (Boles, 1982; Morad i in., 1990), co potwierdzają obserwacje petrograficzne autorki (tabl. I, fig. 1, 2). Zgodnie z przyjętym wariantem albityzacji, procesowi temu towarzyszy powstanie kaolinitu oraz kwarcu. Według Bolesa (1982) albityzacja jest efektem procesu rozpuszczania–zastępowania. Boles (1982) oraz Morad i in. (1990) podają temperaturę tworzenia się albitu wynoszącą około 100°C. Jednakże ze względu na związek tego procesu z cementacją kalcytu wydaje się, że albityzacja w analizowanych piaskowcach karbonu przebiegała w niższych temperaturach. Obecność kwarcu autigenicznego otoczonego kryształami albitu wskazuje na tworzenie się autigenicznego skalenia w późniejszym etapie diagenetyzacji kwarcu.

W czasie mezodiagenety wytrącały się cementy w glaukowe, w kolejno ci: dolomit, Fe-kalcyt, późny syderyt, Fe-dolomit i ankeryt.

Fe-kalcyt jest cementem tworzącym się na początku etapu mezodiagenety, przypuszczalnie w temperaturze około 50–80°C. Wskazuje na to zastępowanie cementów: syderytowego, kaolinitowego i kwarcowego przez Fe-kalcyt oraz zidentyfikowanie w nim tylko inkluzji jednofazowych. Fe-kalcyt krystalizował po kwarcu autigenicznym, natomiast przed cementem ankerytowym. Wiskazo opisujących w literaturze kalcytów, tworzących się w późnym okresie diagenety, zawiera elazo, podobnie jak kalcyt występujący w badanych skałach karbonowych. W literaturze podawanych jest wiele źródeł wapnia dla kalcytów (Milliken, 1998; Morad, 1998). Wapno może pochodzić z rozpuszczania wcześnie powstałych cementów kalcytowych, z biogenicnych w glauków, z wulkanoklastycznych fragmentów detrytycznych lub z rozpuszczania plagioklazów bogatych w wapno. Autorem wydaje się, że z wymienionych źródeł bardzo prawdopodobne było dostarczenie wapnia z rozpuszczania i przeobrażenia w albit ziarnistych odmian plagioklazów. Obecność skałeni wapniowo-sodowych została stwierdzona w analizie rentgenostrukturalnej całkowitej próbki skały zawierającej cement kalcytowy oraz podczas obserwacji CL (tabl. I, fig. 1, 2). Jednakże, zdaniem Morada i in. (1990), albityzacja plagioklazów stanowi ograniczone źródło wapnia do tworzenia się kalcytu. Boles i Franks (1979) wskazują na inne istotne potencjalne źródło wapnia do cementacji kalcytu w piaskowcach, a mianowicie w przejściu smektytu w illit. Według Hesse'a i Abida (1998) reakcja ta jest równie ważnym źródłem elaza do powstania późnodiaogenetycznego Fe-kalcytu. To źródło jonów było jednak mało istotne dla badanych osadów karbonu z powodu zaledwie nieznacznych zawartości minerału miesznopakietowego illit/smektyt.

Późna generacja syderytu (tabl. IV, fig. 1, 2) wytrącała się w trakcie mezodiagenety. Wskazuje o tym zastępowanie późnego syderytu przez cement ankerytowy oraz pomiary temperatur homogenizacji, mieszczące się w zakresie temperatur około 60–85°C. Powstanie wysokomagnezowych, późnodiaogenetycznych syderytów Morad i in. (1994) wiąże z wysoką koncentracją magnezu w wodach formacyjnych. Macaulay i in. (1992) podaje jako źródło magnezu przeobrażenie minerałów bogatych w Mg^{2+} , np. łyszczyków. Magnez mógł również zostać uwolniony z kerogenu w procesie pogrzebania osadu (Desborough, 1978). Według tego autora, wysze zawartości magnezu w skałach bogatych w kerogen są prawdopodobnie spowodowane gromadzeniem magnezu przez sinice. Bakterie te uwalniały magnez w procesie dojrzewania kerogenu. Obrazy BEI z cementu późnego syderytu w mikroskopie elektronowym świadczą o silnym zródnicowaniu zawartości magnezu w składzie wody porowej podczas jego tworzenia się w piaskowcach karbonowych.

Dolomit najprawdopodobniej tworzył się na początku mezodiagenety, przed Fe-dolomitem i ankerytem. Wskazuje na to jego forma krystalizacji. Obserwowano kryształy romboedryczne, których wewnętrzne części buduje dolomit, natomiast warstwy zewnętrzne są wzbogacone w elazo i mają skład Fe-dolomitu. Temperaturę krystalizacji Fe-dolomitu i ankerytu (tabl. IV, fig. 3, 4) określono, na podstawie badań temperatur homogenizacji inkluzji fluidalnych i oznaczeń izotopowych, na powyżej 70°C. Na późnej diagenety wskazuje zastępowanie przez niego cementów: syderytowego, kaolinitowego, kwarcowego i Fe-kalcytowego. Cechy petrograficzne i wartości temperatur homogenizacji mogą sugerować występowanie ankerytu siódłowego, który zaliczany jest do geotermometrów diagenetycznych. Jego występowanie wskazuje na wysoką temperaturę krystalizacji (Radke, Mathis, 1980; Spötl, Pitman, 1998). Źródłem Fe^{2+} i Mg^{2+} dla tworzących się w glauków mogło być rozpuszczanie kalcytu (Boles, Franks, 1979; de Souza i in., 1995), jednakże w analizowanych piaskowcach karbonowych nie stwierdzono osadów obecnie ci wczesnodiaogenetycznego kalcytu. Źródłem kationów Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} i Ca^{2+} dla w glauków tworzących się w późnych etapach diagenety mogła być także transformacja detrytycznych mi-

nerałów ilastych (illit/smektyt) w skałach ilastych, poł czon z kompaktj tych skał. Produkty tej reakcji nie miały jednak du ego znaczenia w badanych skałach karbo skich, z powodu niewielkiej zawarto ci minerału mieszanopakietowego illit/smektyt. Według de Souza i in. (1995), formy romboedryczne dolomitu i ankerytu wskazuj , e minerały te krystalizowały z roztworu, a nie zast powały wcze niej utworzonego cementu w glanowego, np. kalcytu.

W trakcie pó nej mezodiagenety kompaktja mechaniczna ust piła miejsca kompaktji chemicznej. Nadal krystalizowały minerały autigeniczne — kwarc i kaolinit. Wytr cały si : pó ny syderyt, ankeryt oraz cemynty siarczanowe. Nadal rozpuszczane były ziarna skaleni potasowych. Ponadto dochodziło do rozpuszczania obwódok kwarcu autigenicznego i ziarn detrytycznych kwarcu oraz cementów w glanowych i siarczanowych (andydrytu i barytu).

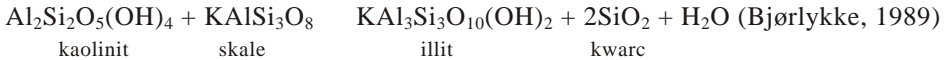
Anhydryt (fig. 17) krystalizował w temperaturze około 120–140°C z wody porowej o składzie zmodyfikowanej wody meteorycznej, która zawierała siark z rozpuszczonych ewaporatów cechszty skich. Roztwór ten mógł przemieszcza si z utworów le cych powy ej, wzdłu uskoków lub stref o wysokiej przepuszczalno ci i wytraca si w piaskowcach karbonu górnego. Cz anhydrytu mogła powsta z dehydratacji gipsu. Pó ne tworzenie si siarczanu w historii diagenety badanych skał potwierdzaj obrazy mikroskopowe, z widocznymi miejscami relikdami cementu ankerytowego w obr bie anhydrytu.

Baryt (fig. 18) powstał prawdopodobnie z baru uwolnionego w czasie rekrytalizacji anhydrytu (Sonnenfeld, 1984 *vide* Purvis, 1992).

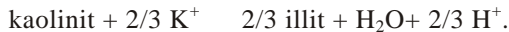
Na ko cowy etap mezodiagenety zło yły si : transformacja kaolinitu w dickit oraz krystalizacja pó nodiagenetycznego Fe-chlorytu oraz illitu włóknistego.

Geneza pó nodiagenetycznych chlorytów wi zana jest z chlorytyzacj kaolinitu (fig. 12). Efekty tego procesu obserwowano w próbkach z gł boko ci poni ej 4000 m w otworze wiertniczym Korabiewice PIG 1 i 3000 m w otworze wiertniczym Maciejowice IG 1. Hutcheon i in. (1980) wyja nili transformacj kaolinitu w Mg- lub Fe-chloryt w warunkach gł bszego pogrzebani jako reakcj kaolinitu z w glanami bogatymi w magnez lub elazo, co mogło zachodzi w temperaturze około 150°C. Równie Velde (1995) podaje jako produkty reakcji dolomitu i kaolinitu chloryt magnezowy, natomiast syderytu i kaolinitu — chloryt bogaty w elazo. Bartier i in. (1998) upatruj ródo jonów elaza i magnezu, potrzebnych do wytr cenia chlorytów bogatych w elazo, w procesie rozpuszczania cementu ankerytowego. Boles i Franks (1979) sugerowali, e jony elaza i magnezu, uwolnione w wyniku reakcji illityzacji smektytu, a nast pnie dostarczone do piaskowców, w temperaturze powy ej 100°C mog reagowa z kaolinitem tworzc chloryt. Podobnie Bjørlykke i Aagaard (1992) podaj , e chlorytyzacja kaolinitu mo e rozpoczyna si w temperaturze 90–100°C, lecz jest ograniczona ilo ci dostarczonego elaza i magnezu z rozpuszczonych minerałów maficznych i fragmentów skał.

O pó nej krystalizacji włóknistego illitu wiadczy jego narastanie na minerałach autigenicznych, m.in.: kaolinitu, kwarcu i ankerytu. W badanych piaskowcach karbo skich powstanie illitu włóknistego nale y wi za głównie z przeobra aniem kaolinitu (fig. 10) oraz rekrytalizacj detrytycznych minerałów ilastych z matriksu (Amireh i in., 1994). Illityzacja kaolinitu obserwowana jest od gł boko ci około 3000 m w otworach wiertniczych: Korabiewice PIG 1, Mszczonów IG 2, Nadarzyn IG 1, Czachówek 1, Potycz 1 i Maciejowice IG 1 (fig. 1). Reakcja ta przebiega według wzoru:



Illit wytrąca się w układzie zamkniętym dla krzemu, glinu i potasu. Z rozpuszczania skalenia potasowego pochodzi K^+ potrzebny do krystalizacji illitu, natomiast uwalniana krzemionka może być źródłem do tworzenia się obwódek kwarcu autigenicznego (Bjørlykke, Aagaard, 1992; Hassouta i in., 1999). Zatem ilość i rozmieszczenie autigenicznego illitu jest funkcją ilości i rozmieszczenia skalenia potasowego i kaolinitu oraz mobilności rozpuszczonego potasu (Chuhan i in., 2001). Znacznie wyszy stopie illityzacji oraz niższa zawartość skalenia potasowego i kaolinitu na głębokości poniżej 4000 m sugeruje, że na proces illityzacji mają wpływ takie czynniki, jak głębokość zalegania osadów oraz temperatura (Chuhan i in., 2001). Tworzenie się illitu związane jest ze zmniejszonym przepływem wód porowych podczas głębokiego pogrzebienia osadu (McAulay i in., 1993; Van Keer i in., 1998). Przy postępującej diogenezie wzrasta alkalizacja wód porowych wywołana kaolinityzacją skałeni potasowych i łyszczyków, które to procesy związane z jonami H^+ . Następuje wzrost pH wody porowej i w warunkach bliskich neutralnym zachodzi illityzacja kaolinitu (Kantorowicz, 1984; Van Keer i in., 1998). Na podstawie przeprowadzonych przez autorkę badań można uznać, że przedstawiony model tworzenia się illitu w systemie zamkniętym (wewnętrzne źródło potasu z rozpuszczanych skałeni potasowych) jest prawdopodobny dla piaskowców karbonu górnego. Mało realny wydaje się model otwarty, przedstawiany m.in. przez Burleya i Mac Quakera (1992), który zakłada zewnętrzne źródło dostarczenia potasu potrzebnego dla krystalizacji illitu (np. potas uwolniony w procesie kompaktacji skał ilastych). Przykład reakcji w systemie otwartym przedstawił Lanson i in. (1996):



Reakcja przeobrażenia kaolinitu w illit zachodzi w temperaturze około 120–140°C (Bjørlykke, Aagaard, 1992; Chuhan i in., 2001). Bjørlykke (1998) zwrócił uwagę na powszechno zjawiska silnego wzrostu illitu autigenicznego w piaskowcach występujących na głębokości około 3800–4000 m, którym odpowiada temperatura 120–140°C, jak również na możliwość tworzenia się illitu w niższych temperaturach, tj. około 80–100°C, w procesie przeobrażenia smektytu. Autorce wydaje się, że temperatura tworzenia się illitu włóknistego w otworach wiertniczych Korabiewice PIG 1 i Mszczonów IG 2 (głębokości poniżej 4000 m) była wyższa niż 120°C, natomiast illit autigeniczny, występujący w pozostałych otworach wiertniczych, mógł krystalizować w temperaturze nieznacznie niższej, tj. około 100°C, jak sugeruje Kantorowicz (1990).

W mezodiogenezie mogło dojść do migracji w głowodorów. Hunt (1979) podaje, że intensywne generowanie ropy naftowej ma miejsce w zakresie temperatur 60–150°C. W obrębie analizowanych utworów karbonu występowanie bituminów stwierdzono w otworze wiertniczym Stacja 2. Badania inkluzji w głowodorowych w cemente kwarcowym piaskowców karbonu dolnego, wykazały temperaturę homogenizacji w głowodorów wynoszącą około 60°C (Waksmundzka, Kozłowska, 2000). Analogiczne wartości dla inkluzji wodnych w cemente kwarcowym piaskowców górnokarbońskich z tego otworu wiertniczego występują w przedziale 73–113°C. Uzyskane wartości temperatur homogenizacji inkluzji w głowodorowych i wodnych mieszczą się w zakresie temperatur podawanych przez Hunta (1979).

Na podstawie przeprowadzonych badań autorka przyjęła, że w mezodiagenезie temperatury towarzyszące opisanym procesom wynosiły od 50 do około 150°C. Wydaje się jednak, że w większości zbadanych osadów temperatura nie przekraczała wartości 120°C. Wskazuje na to zarówno początek transformacji kaolinitu w dickit, jak również pomiary refleksyjności witrynytu. Wykresy zmian temperatury w czasie sporządzone przez Poprawę (fig. 3, 4), przy założeniu stałego strumienia ciepłego, wskazują na oddziaływanie na osady karbonatnych temperatur, aniżeli to wynika z badań diagenезy (temperatury homogenizacji cementu kwarcowego i cementów w glaukowych oraz wiek illitu włóknistego). Sugeruje to, że strumień cieplny nie był stały i prawdopodobnie w badanym obszarze miało miejsce przegrzanie termiczne, przypuszczalnie we wczesnej jurze. Założenie to nie jest sprzeczne z istniejącymi pomiarami refleksyjności witrynytu i koreluje się z aktywnością tektoniczną w kujawskim segmencie basenu polskiego (Poprawa, 1997; Dadlez, Marek, 1997). We wczesnej mezodiagenезie, oprócz procesów obniżających porowatość, rolę odegrały procesy związujące. Wydaje się, że duże znaczenie miało rozpuszczanie detrytycznych ziarn skaleni potasowych. W późnej mezodiagenезie nastąpiła znaczna redukcja porowatości i przepuszczalności, spowodowana głównie tworzeniem się włóknistego i igielkowego illitu.

SKŁAD IZOTOPOWY TLENU W WODZIE POROWEJ A DIAGENEZA

Na podstawie sporządzonej, hipotetycznej sekwencji diagenetycznej (tab. 1) minerałów autigenicznych oraz ich danych izotopowych i inkluzji fluidalnych autorka podjęła próbę odtworzenia ewolucji stosunków izotopowych tlenu w wodzie porowej. W rekonstrukcji tej przyjęto założenie, że minerały autigeniczne tworzyły się w równowadze izotopowej z wodą porową i nie ulegały reekwilibracji oraz że w historii pogrzebania osadu, a do etapu wytrącania się anhydrytu, nie miały miejsca inwersje temperaturowe.

Do sporządzenia wykresu zamieszczonego na figurze 24 użyto wartości temperatur homogenizacji inkluzji fluidalnych z cementów syderytu późnego oraz Fe-dolomitu i ankerytu, oraz dane izotopowe ^{18}O z następujących cementów: syderytu wczesnego, kaolinitu robakowatego, kaolinitu blokowego, Fe-kalcytu, syderytu późnego, Fe-dolomitu i ankerytu oraz anhydrytu. Wpółczeniu z sekwencji diagenetycznej pozwoliły one określić przedziały temperatur tworzenia się wymienionych minerałów.

Syderyt wczesny charakteryzuje się wartościami ^{18}O w przedziale od $-15,45$ do $-4,18\text{‰PDB}$, co odpowiada ^{18}O wody porowej od około -20 do -3‰SMOW wyliczonej ze wzoru Carothersa i in. (1988), przy założeniu temperatury krystalizacji $15\text{--}40^\circ\text{C}$.

W kaolinitcie robakowatym ^{18}O waha się od $10,11$ do $14,11\text{‰SMOW}$ i wskazuje na ^{18}O wody porowej w zakresie od około -15 do -7‰SMOW uzyskanej z równania Landa i Duttona (1978), przy przyjętej temperaturze krystalizacji $25\text{--}50^\circ\text{C}$.

Kaolinit blokowy, późniejszy względem kaolinitu robakowatego, ma wielkość ^{18}O nieznacznie niższą od niego. Wynoszą one $9,59\text{--}11,00\text{‰SMOW}$. Wyliczone wartości ^{18}O wody porowej według wzoru Landa i Duttona (1978) wahają się od około $-11,5$ do -6‰SMOW przy założeniu temperatury jego tworzenia się w zakresie $50\text{--}80^\circ\text{C}$.

Fe-kalcyt krystalizujący w tym samym zakresie temperatur ($50\text{--}80^\circ\text{C}$) co kaolinit blokowy ma wartości ^{18}O między $-13,62$ a $-12,08\text{‰PDB}$, które wskazują na ^{18}O wody porowej, wyliczonej z równania Epsteina i in. (1953), w przedziale od około $-7,5$ do -1‰SMOW .

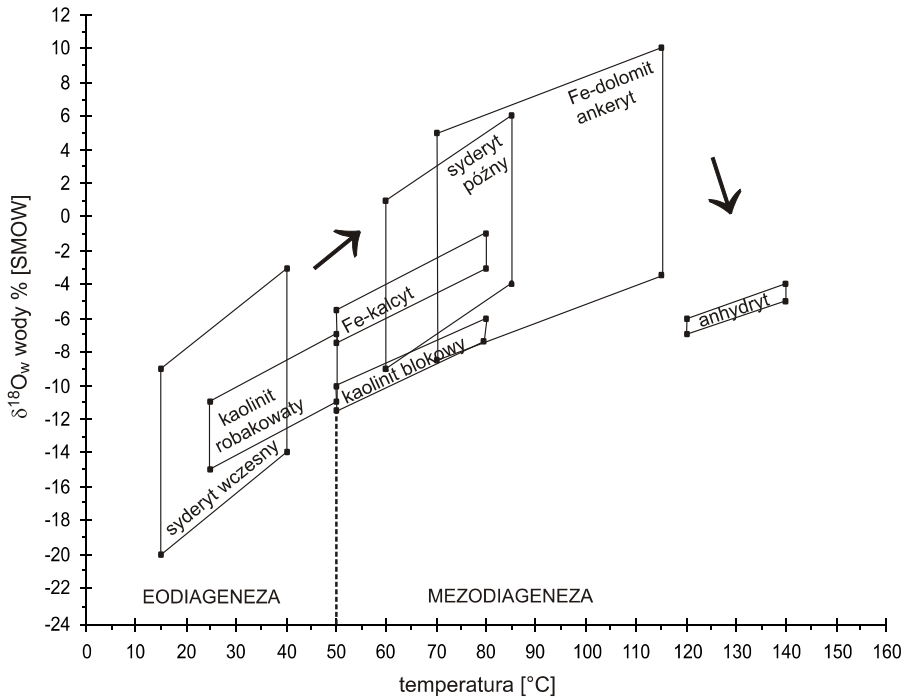


Fig. 24. Ewolucja ^{18}O wody porowej w skałach karbonu górnego wraz ze wzrostem temperatury (na podstawie wyników analiz izotopowych i inkluzji fluidalnych)

Evolution of ^{18}O isotope in pore water from the Upper Carboniferous rocks related to the increase in temperature (based on the results of isotopic and fluid inclusion analyses)

Sydyryt późny charakteryzuje się wartościami ^{18}O od $-13,97$ do $-3,44\text{‰}_{\text{PDB}}$. Oznaczenia temperatur homogenizacji inkluzji fluidalnych w tym cementie wskazują na jego wytrącanie się w temperaturze $60\text{--}85^\circ\text{C}$, co według wzoru Carothersa i in. (1988) odpowiada ^{18}O wody porowej w przedziale od około -9 do 6‰_{SMOW} .

Ankeryt, który tworzy się późno w historii diagenety w zakresie temperatur $70\text{--}115^\circ\text{C}$, o czym świadczą m.in. badania inkluzji fluidalnych, ma wartości ^{18}O w zakresie od $-13,96$ do $-1,19\text{‰}_{\text{PDB}}$. Wielkości te odpowiadają ^{18}O wody porowej wyliczonej z równania Duttona i Landa (1985) od około $-8,5$ do 10‰_{SMOW} .

Dla anhydrytu, który krystalizuje jako jeden z ostatnich cementów, przy tej temperaturze tworzenia się ^{18}O od $9,03$ do $10,36\text{‰}_{\text{SMOW}}$ wskazuje na ^{18}O wody porowej między -7 a -3‰_{SMOW} , stosując równanie Chiby i in. (1981 *vide* Longstaffe, 1989).

Zebrane dane przedstawiono na figurze 24. Woda porowa w swojej historii stopniowo ewoluowała w kierunku wyższych wartości ^{18}O i dopiero w końcowym etapie diagenety ponownie wróciła do niższych wartości. Cementy wczesnodiagenetyczne (eodiagenety) wytrącały się z wody porowej o składzie wody meteorycznej, lokalnie silnie zubożonej w izotop ^{18}O . Wraz ze wzrostem temperatury w osadzie, w późniejszej diagenety (mezodiagenety) nastąpiła

powoła wzbogacenie wody porowej, a do osi gni cia dodatnich warto ci ^{18}O w okresie krystalizacji syderytu pó nego i ankerytu. Pod koniec mezodiagenety nast powoła obni enie ^{18}O wody porowej do warto ci ujemnych w czasie wytr cania si anhydrytu.

Wzrost ^{18}O wody porowej w czasie historii diagenety mo na tłumaczy reakcj woda–skała w czasie procesu pogrzebania osadu (Fisher, Land, 1986; Longstaffe, Ayalon, 1987). Rozpuszczanie i przeobra anie ziarn skaleni potasowych i okruchów skał uwalniała jony wzbogacone w ci szy izotop tlenu (Longstaffe, Ayalon, 1987). W czasie diagenety nast powoła tak e mieszanie si wody porowej z wod wydalana z osadów ilastych podczas kompaktacji. Równie w procesie transformacji illitu/smektytu do illitu warto ^{18}O wody porowej zmierzała w kierunku wy szych warto ci (Wilkinson i in., 1992). Obni enie warto ci ^{18}O wody porowej pod koniec historii diagenety mogło by zwi zane z dopływem nieco zmienionej wody meteorycznej do osadów, w wyniku jej wymieszania z wodami morza cechszy skiego.

WNIOSKI

1. Zbadane piaskowce karbonu górnego reprezentuj arenity i waki, głównie subarkozowe, kwarcowe i sublityczne. Głównym składnikiem szkieletu ziarnowego piaskowców jest kwarc, zarówno mono-, jak i polikrystaliczny. W znacznie mniejszych ilo ciach wyst puj : skalenie, lito-klasty i łyszczki, natomiast minerały ci kie s nieliczne.

2. Głównymi składnikami spoiwa analizowanych piaskowców s : detrytyczne minerały ilaste oraz minerały autigeniczne, takie jak: kwarc, kaolinit i w glany. Lokalnie w znacznych ilo ciach wyst puj : illit autigeniczny, chloryt autigeniczny, wodorotlenki elaza i hematyt. Siarczany i piryt stanowi nieznaczny procent spoiwa.

3. Cement kwarcowy tworzy dwie generacje obwódki syntaksjalnych na ziarnach kwarcu detrytycznego. W obrazie katodoluminescencji obwódki starszej generacji charakteryzuj si luminescencj w barwie ciemnobr zowej, natomiast młodszej generacji nie wykazuj wiecenia.

4. Wyró niono dwa typy morfologiczne kaolinitu: robakowaty, wyst puj cy głównie w górnych cz ciach profili utworów karbo skich i blokowy, dominuj cy na wi kszych gł boko ciach. Na gł boko ci wi kszej od 3000 m, lokalnie nieco płycej, stwierdzono przerosty kaolinitu z dickitem, w których zawarto dickitu wynosi przeci nie około 20%.

5. Wyró niono nast puj ce cementy w glanowe: syderyt, dolomit, Fe-dolomit, ankeryt i Fe-kalcyt. W ród nich syderyt i ankeryt wyst puj powszechnie. Wyró niono dwie generacje minerałów z grupy syderytu. Syderyt wczesny ma skład chemiczny syderoplesytu i syderytu o nikłej zawarto ci magnezu, a pó ny jest reprezentowany przez syderoplesyt, sporadycznie przez pistomesyt. Fe-kalcyt zaobserwowano jedynie w utworach litofacji deltowej. Fe-dolomit i dolomit stwierdzono tylko miejscami, głównie w cz ciach przystropowych badanych profili karbonu.

6. Porowato piaskowców karbonu górnego najcz ciej wynosi około 10% obj. Wyró niono dwa rodzaje porowato ci: pierwotn (maksymalnie około 20% obj.) o charakterze mi dzyziarnowym i mi dzykrystalicznym oraz wtórn (maksymalnie około 7% obj.), ródziarnow , powstał w wyniku rozpuszczania skaleni potasowych i cementów. Najni sze warto ci porowato ci (przeci nie około 3% obj.) stwierdzono w piaskowcach wyst puj cych w profilach utworów karbonu najgł biej, tj. na gł boko ci wi kszej od 4300 m oraz w piaskowcach litofacji deltowej.

7. Najwa niejsze procesy diagenetyczne działaj ce w badanych piaskowcach karbo skich to kompakcja i cementacja. Kompakcja zredukowała porowato pierwotn przeci tnie o około 41%, natomiast cementacja przeci tnie o około 36%. W piaskowcach obserwuje si wyra ny wzrost cementacji i znacznie mniejszy kompakcji w kierunku sp gu osadów karbunu. Do wa nych procesów diagenetycznych nale y równie rozpuszczanie, które obejmowało głównie ziarna skaleni potasowych oraz kwarc autigeniczny.

8. W historii diagenезы piaskowców karbo skich wyró niono dwa etapy: eo- i mezo-diagenез . Umowno granic etapów wyznacza zako czenie procesu tworzenia si wodorotlenków elaza i hematytu oraz krystalizacji kaolinitu robakowatego, co odpowiada temperaturze około 50°C. Wi kszo osadów karbunu w czasie diagenезы poddana były działaniu maksymalnej temperatury nieprzekraczaj cej 120°C.

9. W czasie historii diagenезы piaskowców karbunu górnego skład izotopowy tlenu wody porowej, o składzie zmodyfikowanej wody meteorycznej, zmieniał si stopniowo w kierunku wyszych wielko ci ^{18}O (dodatnich) i dopiero w ko cowym etapie diagenезы powrócił do ni szej warto ci (ujemnej).

Podzi kowania. Autorka pragnie podzi kowa prof. dr hab. Annie Maliszewskiej za kierownictwo naukowe i cenne wskazówki w czasie wykonywania pracy oraz prof. dr hab. Annie Langier-Ku niarowej za uwagi i rady. Kole ankom i Kolegom z Pa stwowego Instytutu Geologicznego za współprac i pomoc. Autorka dzi kuje tak e osobom z innych o rodków naukowych w Polsce za wykonanie analiz instrumentalnych: prof. dr hab. S. Hałasowi i dr. T. Durakiewiczowi z Uniwersytetu im. M. Curie-Skłodowskiej w Lublinie za wykonanie oznacze izotopowych oraz dr. M. Michalikowi z Uniwersytetu Jagiello skiego w Krakowie za badania w podczerwieni.

Ponadto autorka jest wdzi czna prof. dr hab. M. Narkiewiczowi za krytyczne uwagi dotycz ce pierwszej wersji artykułu.

LITERATURA

- AAGAARD P., EGEBERG P.K., SAIGAL G.C., MORAD S., BJØRLYKKE K., 1990 — Diagenetic albitization of detrital K-feldspars in Jurassic, Lower Cretaceous and Tertiary clastic reservoir rocks from offshore Norway, II. Formation water chemistry and kinetic considerations. *Jour. Sedim. Petrol.*, **60**, 4: 575–581.
- AAGAARD P., JAHREN J.S., HARSTAD A.O., NILSEN O., RAMM M., 2000 — Formation of grain-coating chlorite in sandstones. Laboratory synthesize vs. natural occurrences. *Clay Minerals*, **35**: 261–269.
- ABERCROMBIE H.J., HUTCHEON I.E., BLOCH J.D., de CARITAT P., 1994 — Silica activity and the smectite–illite reaction. *Geology*, **22**, 6: 539–542.
- AL-AASM I.S., TAYLOR B.E., SOUTH B., 1990 — Stable isotope analysis of multiple carbonate samples using selective acid extraction. *Chemical Geology*, **80**: 119–125.
- AMIREH B.S., SCHNEIDER W., ABED A.M., 1994 — Diagenesis and burial history of the Cambrian–Cretaceous sandstone series in Jordan. *N. Jb. Geol. Palaönt. Abh.*, **192**, 2: 151–181.
- AYALON A., LONGSTAFFE F.J., 1995 — Stable isotope evidence for the origin of diagenetic carbonate minerals from Lower Jurassic Inmar Formation, Southern Israel. *Sedimentology*, **42**, 1: 147–160.
- BAKER J.C., 1991 — Diagenesis and reservoir quality of the Aldebaran Sandstone, Denison Trough, east-central Queensland, Australia. *Sedimentology*, **38**: 819–838.
- BAKER J.C., KASSAN J., HAMILTON P.J., 1995 — Early diagenetic siderite as indicator of depositional environment in the Triassic Rewan Group, Southern Bowen basin, eastern Australia. *Sedimentology*, **43**, 1: 77–88.

- BARTIER D., BUATIER M., LOPEZ M., POTDEVIN J.L., CHAMLEY H., AROSTEGUI J., 1998 — Lithological control on the occurrence of chlorite in the diagenetic Wealden complex of the Bilbao anticlinorium (Basco–Cantabrian Basin, Northern Spain). *Clay Minerals*, **33**, 2: 317–332.
- BEAUFORT D., CASSAGRABERE A., PETIT S., LANSON B., BERGER G., LACHARPAGNE J.C., JOHANSEN H., 1998 — Kaolinite-to-dickite reaction in sandstone reservoirs. *Clay Minerals*, **33**, 2: 237–316.
- BJØRKUM R.A., MJOS R., WALDERHAUG O., HURST A., 1990 — The role of late Cimmerian unconformity for the distribution of kaolinite in the Gullfaks field, northern North Sea. *Sedimentology*, **37**, 3: 395–406.
- BJØRLYKKE K., 1989 — *Sedimentology and Petroleum Geology*. Springer–Verlag, Berlin.
- BJØRLYKKE K., 1998 — Clay mineral diagenesis in sedimentary basin a key to the prediction of rock properties. Examples from the North Sea Basin. *Clay Minerals*, **33**, 1: 15–34.
- BJØRLYKKE K., AAGAARD P., 1992 — Clay minerals in North Sea sandstones. In: Origin, diagenesis and petrophysics of clay minerals in sandstones (eds. D.W. Houseknecht, E.D. Pittman). *Sp. Publ.*, **47**: 65–80.
- BOCHE SKI T., BOLEWSKI A., MICHAŁEK Z., 1955 — O skałach oolitowych karbonu nadburzaskiego. *Biul. Inst. Geol.*: 1–37.
- BOJKOWSKI K., CEBULAK S., CZEKAJ A., JACHOWICZ A., ELICHOWSKI A.M., 1962 — Karbon. W: Budowa geologiczna Ni u Polskiego (red. W. Po aryski). Wyd. Geol., Warszawa.
- BOLES J.R., 1982 — Active albitization of plagioclase, Gulf Coast Tertiary. *Amer. Jour. Science*, **282**, 2: 165–180.
- BOLES J.R., FRANKS S.G., 1979 — Clay diagenesis in Wilcox sandstones of Southwest Texas: implications of smectite diagenesis on sandstones cementation. *Jour. Sedim. Petrol.*, **49**, 1: 55–70.
- BOLEWSKI A., 1982 — Mineralogia szczegółowa. Wyd. Geol., Warszawa.
- BUDKIEWICZ M., STOCH Z., WROCHNIAK W., 1960 — Karbon — badania petrograficzne. W: Wyniki wiercenia w Chełmie. *Biul. Inst. Geol.*, **165**: 76–101.
- BURLEY S.D., MacQUAKER J.H.S., 1992 — Authigenic clays, diagenetic sequences and conceptual diagenetic models in contrasting basin-margin and basin-center North Sea Jurassic sandstones and mudstones. In: Origin, diagenesis and petrophysics of clay minerals in sandstones (eds. D.W. Houseknecht, E.D. Pittman). *Spec. Publ.*, **47**: 81–110.
- BUTLER I.B., RICKARD D., 2000 — Framboidal pyrite formation via the oxidation of iron (II) monosulfide by hydrogen sulphide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, 15: 2665–2672.
- CAROTHERS W.W., ADAMI L.H., ROSENBAUER R.J., 1988 — Experimental oxygen isotope fractionation between siderite–water and phosphoric acid liberated CO₂–siderite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 10: 2445–2450.
- CEBULAK S., 1973 — Wyniki badań petrograficznych osadów karbonu. W: Magnuszew IG 1. *Prof. Gł b. Otw. Wiert. Inst. Geol.*, **4**: 211–222.
- CEBULAK S., 1974 — Karbon — opis petrograficzny typów skał. W: Skały platformy prekambryjskiej w Polsce. Cz. 2. Pokrywa osadowa. *Pr. Inst. Geol.*, **74**: 98–107.
- CEBULAK S., 1988 — Charakterystyka petrograficzna karbonu. W: Karbon Lubelskiego Zagł bia W głowego (red. Z. Dembowski, J. Porzycki). *Pr. Inst. Geol.*, **122**: 77–88.
- CEBULAK S., PORZYCKI J., 1966 — Charakterystyka litologiczno-petrograficzna osadów karbonu lubelskiego. W: Osady karbo skie w Zagł biu Lubelskim. *Pr. Inst. Geol.*, **44**: 21–47.
- CHABIERA A., 1997 — Wpływ rodowiska depozycyjnego i procesów diagenetycznych na własno ci zbiornikowe utworów karbonu w obr bie struktury St ycy. Mat. Konfer. VI Krajowe Spotkanie Sedymentologów. Lewin Kłodzki, 26–28 wrze nia. 1–3.

- CHLEBOWSKI R., KOWALSKI W., ELICHOWSKI A.M., 1983 — Charakterystyka litologiczno-petrograficzna. W: Osady karbonu w strefie uskoku Grójca. *Biul. Inst. Geol.*, **344**, 3: 59–76.
- CHOQUETTE P.W., PRAY L.C., 1970 — Geologic nomenclature and classification of porosity in sedimentary carbonates. *AAPG Bulletin*, **54**, 2: 207–220.
- CHUHAN F.A., BJØRLYKKE K., LOWREY C., 2001 — Close system diagenesis in reservoir sandstones: examples from the Garn Formation at Haltenbanken area, offshore Mid-Norway. *Jour. Sedim. Research*, **71**, 1: 15–26.
- CLAYPOOL G.E., KAPLAN I.R., 1974 — The origin and distribution of methane in marine sediments. In: Natural gases in marine sediments (ed. I.R. Kaplan): 97–139. Plenum, New York.
- CLAYPOOL G.E., HOLSER W.T., KAPLAN I.R., SAKAI H., ZAK I., 1980 — The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. *Chemical Geology*, **28**, 3/4: 199–260.
- DAPPLES E.C., 1979 — Silica as an agent in diagenesis. In: Diagenesis in sediments and sedimentary rocks (eds. G. Larsen, G.V. Chilingar): 99–141. Developments in Sedimentology 25A. Elsevier, Amsterdam.
- DADLEZ R., MAREK S., 1997 — Rozwój basenów permu i mezozoiku. W: Epikontynentalny perm i mezozoik w Polsce (red. S. Marek, M. Pajchłowa). *Pr. Pa. stw. Inst. Geol.*, **153**: 405–409.
- DESBOROUGH G.A., 1978 — A biogenic-chemical stratified lake model for the origin of oil shale of the Green River Formation: on alternative to the playa–lake model. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **89**, 7: 961–971.
- DURAKIEWICZ T., 1996 — Electron emission controller with pulsed heating of filament. *Int. Jour. Mass. Spectr. Ion Proc.*, **156**: 31–40.
- DUTTON S.P., LAND L.S., 1985 — Meteoric burial diagenesis of Pennsylvanian arkosic sandstones, Southwestern Anadarko Basin, Texas. *AAPG Bull.*, **69**: 22–38.
- EHRENBERG S.N., AAGAARD P., WILSON M.J., FRASER A.R., DUTHIE D.M.L., 1993 — Depth-dependent transformation of kaolinite to dickite in sandstones of the Norwegian Continental Shelf. *Clay Minerals*, **28**, 3: 325–352.
- EPSTEIN S., BUCHSBAUM R., LOWENSTAM H.A., VREY H.C., 1953 — Revised carbonate–water isotopic temperature scale. *Geol. Soc. Amer. Bulletin*, **64**: 1315–1326.
- FISHER Q.J., CASEY M., CLENNELL M.B., KNIPE R.J., 1999 — Mechanical compaction of deeply buried sandstones of the North Sea. *Marine and Petrol. Geol.*, **16**, 7: 605–618.
- FISHER R.S., LAND L.S., 1986 — Diagenetic history of Eocene Wilcox sandstones, South-Central Texas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 4: 551–561.
- FRIEDMAN I., O'NEIL J., 1977 — Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. In: Data of geochemistry (ed. M. Fleischer). *U.S. Geological Survey, Professional Paper*, **440-K**: 1–12.
- GAUPP A., BATTEN D.J., 1985 — Maturation of organic matter in Cretaceous strata of the Northern Calcareous Alp. *N. Jb. Geol. Paleont. Mh.*, **3**: 157–175.
- GILES M.R., de BOER R.B., 1990 — Origin and significance of redistributional secondary porosity. *Marine and Petrol. Geol.*, **7**, 4: 378–397.
- GOLDSTEIN R.H., REYNOLDS T.J., 1994 — Systematics of fluid inclusions in diagenetic minerals. *SEPM Short Course*, **31**.
- GRANT S.M., OXTOBY N.H., 1992 — The timing of quartz cementation in Mesozoic sandstones from Haltenbanken, off-shore Mid-Norway: fluid inclusion evidence. *Jour. Geol. Soc. London*, **149**: 479–482.
- GRATHOFF G.H., MOORE D.M., HAY R.L., WEMMER K., 2001 — Origin of illite in the lower Paleozoic of the Illinois basin: Evidence for brine migrations. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **113**, 8: 1092–1104.
- GRIGSBY J.D., 2001 — Origin and growth mechanism of authigenic chlorite in sandstones of the Lower Vickburg Formation, South Texas. *Jour. Sedim. Research*, **71**, 1: 27–36.

- GROTEK I. (w przygotowaniu) — Zmienno stopnia uw glenia rozproszonej materii organicznej z utworów karbonu w brze nej cz ci platformy wschodnioeuropejskiej Polski. *Biul. Pa stw. Inst. Geol.*
- HAŁAS S., 1979 — An automatic inlet system with pneumatic changeover valves for isotope ratio mass spectrometer. *Jour. Phys. E. Sci. Instrum.*, **18**: 417–420.
- HAŁAS S., 1995 — Geochronologia izotopowa oparta na rozpadzie promieniotwórczym potasu-40. *Prz. Geol.*, **43**, 12: 993–998.
- HAŁAS S., 2001 — Analiza pierwiastkowa technik rozcie czenia izotopowego na przykładzie okre lenia zawarto ci potasu w minerałach datowanych metod K/Ar. *Elektronika*, **42**: 53–55.
- HAŁAS S., DURAKIEWICZ T., 1997 — Lubelska aparatura UHV do wydzielania, oczyszczania i analizy masowo-spektrometrowej argonu do datowania minerałów. *Elektronika*, **38**: 49–53.
- HAŁAS S., SZARAN J., 1999 — Low-temperature thermal decomposition of sulfates to SO₂ for on-line ³⁴S/³²S analysis. *Anal. Chem.*, **71**: 3254–3257.
- HARTMANN B.H., JUHÁSZ-BODNÁR K., RAMSEYER K., MATTER A., 1999 — Effect of Permo–Carboniferous climate on illite-smectite, Haushi Group, Sultanate of Oman. *Clays and Clay Minerals*, **47**, 2: 131–143.
- HARTMANN B.H., JUHÁSZ-BODNÁR K., RAMSEYER K., MATTER A., 2000 — Polyphased quartz cementation and its sources: a case study from the Upper Paleozoic Haushi Group sandstones, Sultanate of Oman. *Spec. Publ. Int. Ass. Sedim.*, **29**: 253–270.
- HASSOUTA L., BAUTIER M.D., POTOLEVIN J.L., LIEWIG N., 1999 — Clay diagenesis in the sandstone reservoir of the Ellon Field (Alwyn) North Sea. *Clays and Clay Minerals*, **47**, 3: 269–585.
- HAWKINS P.J., 1978 — Relationship between diagenesis, porosity reduction, and oil emplacement in late Carboniferous sandstones reservoirs, Bothamsall Oilfield, E Midlands. *Jour. Geol. Soc.*, **135**, 1: 7–24.
- HESSE R., ABID I.A., 1998 — Carbonate cementation — the key to reservoir properties of four sandstone levels (Cretaceous) in the Iberian Oilfield Jeanne d’Arc Basin, Newfoundland, Canada. *Spec. Publ. Int. Ass. Sedim.*, **26**: 363–393.
- HILLIER S., 1994 — Pore-lining chlorites in siliciclastic reservoir sandstones: electron microprobe, SEM and XRD data and implication for their origin. *Clay Minerals*, **29**: 665–679.
- HORTON D.G., 1985 — Mixed-layer illite/smectite as a paleotemperature indicator in Amethyst vein system, Creede district, Colorado, USA. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **91**, 2: 171–179.
- HOUSEKNECHT D.W., 1984 — Influence of grain size and temperature on intergranular pressure solution, quartz cementation, and porosity in a quartzose sandstone. *Jour. Sedim. Petrol.*, **54**, 2: 348–361.
- HOUSEKNECHT D.W., 1987 — Assessing the relative importance of compaction processes and cementation to reduction of porosity in sandstones. *AAPG Bull.*, **71**, 6: 633–642.
- HUGGET J., DENNIS P., GALE A., 2000 — Geochemistry of early siderite cements from the Eocene succession of Whitecliff Bay, Hampshire Basin, U.K. *Jour. Sedim. Research*, **70**, 5: 1107–1117.
- HUNT J.M., 1979 — Petroleum geochemistry and geology. W.H. Freeman and Company, San Francisco.
- HURST A.R., 1981 — A scale of dissolution for quartz and its implications for diagenetic processes in sandstones. *Sedimentology*, **28**, 4: 451–459.
- HUTCHEON I., OLDERSHAW A., GHENT E.D., 1980 — Diagenesis of Cretaceous sandstones of the Kootenay Formation at Elk Valley (southeastern British Columbia) and Mt. Allan (southwestern Alberta). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **44**: 1425–1435.
- JAHREN J.S., AAGAARD P., 1989 — Compositional variations in diagenetic chlorites and illites and relationships with formation-water chemistry. *Clay Minerals*, **24**: 157–170.
- JAWOROWSKI K., 1987 — Kanon petrograficzny najcz stszych skał osadowych. *Prz. Geol.*, **35**, 4: 205–209.

- JAWOROWSKI K., JUSKOWIAK M., 1973 — Metoda punktowa analizy geometrycznej na tle podstawowych zagadnień opisu skał. *Instr. Met. Bad. Geol.*, **22**.
- KANTOROWICZ J.D., 1984 — The nature, origin and distribution of authigenic clay minerals from Middle Jurassic Ravenscar and Brent Group sandstones. *Clay Minerals*, **19**, 3: 359–375.
- KANTOROWICZ J.D., 1990 — The influence of variations in illite morphology on the permeability of Middle Jurassic Brent Group sandstones, Cormorant Field, UK North Sea. *Marine and Petrol. Geol.*, **7**, 1: 66–74.
- KOWALSKI W., CHLEBOWSKI R., ELICHOWSKI A.M., 1982 — Charakterystyka mineralogiczno-petrograficzna utworów karbonu rowu mazowiecko-lubelskiego. *Biul. Geol. Wydz. Geol. UW*, **25**: 165–265.
- KOREJWO K., 1958 — Karbon Strzyżowa nad Bugiem. *Biul. Inst. Geol.*, **136**: 1–128.
- KOZŁOWSKA A., 1995a — Wyztałcenie mikrolitofacjalne osadów karbonu w NW części rowu lubelskiego. *Pos. Nauk. Państw. Inst. Geol.*, **51**, 3: 19–20.
- KOZŁOWSKA A., 1995b — Wyniki badań spoiw piaskowców karbonowych w północno-zachodniej części rowu lubelskiego. Materiały XVIII Sympozjum, Geologia Formacji Węgłonośnych Polski: 28–29. Kraków.
- KOZŁOWSKA A., 1995c — Filling of porous space in Carboniferous sandstones in NW part of the Lublin Graben. Abstracts. XIII International Congress on Carboniferous–Permian. Kraków: 82.
- KOZŁOWSKA A., 1996 — The influence of diagenetic processes on the Carboniferous sandstones porosity in NW part of the Lublin Graben. The 2nd Conference “The geochemical and petrophysical investigations in oil and gas exploration”: 131–134 Janowice k. Krakowa.
- KOZŁOWSKA A., 1997a — Nowe dane o składnikach spoiwa piaskowców karbonowych w północno-zachodniej części rowu lubelskiego. *Pos. Nauk. Państw. Inst. Geol.*, **53** (5): 9–10.
- KOZŁOWSKA A., 1997b — Cementy w glinowe w piaskowcach górnokarbonowych w północno-zachodniej części rowu lubelskiego. *Prz. Geol.*, **45**, 3: 301–304.
- KOZŁOWSKA A., 1997c — Diagenetic minerals in the Upper Carboniferous sandstones of Central Poland. Abstracts. 1st EMU School and Symposium, Budapeszt: 25.
- KOZŁOWSKA A., 1998 — Siderites in the Upper Carboniferous sandstones of Central Poland. International symposium on the history of mineralogy: 157. Abstracts. Mineralogical Museums, Sankt Petersburg.
- KOZŁOWSKA A., 1999a — Preliminary results of diagenetic kaolinite studies in the Upper Carboniferous sandstones in Central Poland. Abstracts. Euroclay 1999. Kraków: 104.
- KOZŁOWSKA A., 1999b — Wybrane zagadnienia diagenety piaskowców karbonowych w centralnej Polsce. *Pos. Nauk. Państw. Inst. Geol.*, **55** (7): 42–43.
- KOZŁOWSKA A., 2000a — Clay minerals in the Upper Carboniferous sandstones in NW part of the Lublin Graben. Abstracts. XVIth Conference on Clay Mineralogy and Petrology, Karlovy Vary: 83.
- KOZŁOWSKA A., 2000b — Diagenetic minerals in the Carboniferous sandstones in the Lublin Graben. *Pr. Specjalne PTM*, **17**: 192–194.
- KOZŁOWSKA A., 2001a — Tworzenie się minerałów podgrupy kaolinitu w piaskowcach górnokarbonowych Polski centralnej. *Pos. Nauk. Państw. Inst. Geol.*, **57** (9): 11–12.
- KOZŁOWSKA A., 2001b — Syderyty magnezowe w piaskowcach górnokarbonowych rodzimowej Polski. *Prz. Geol.*, **49**, 4: 343–344.
- KOZŁOWSKA A., 2003a — Genesis of carbonate minerals in the Upper Carboniferous sandstones in Central Poland. *Pr. Specjalne PTM*, **22**: 115–118.

- KOZŁOWSKA A., 2003b — Wpływ diagenety na właściwości zbiornikowe piaskowców górnego karbonu w rejonie między Warszawą a Dłubinem. *Prz. Geol.*, **51**, 9: 777–782.
- KOZŁOWSKA A., SUCH P., KOBYLECKA A., 1998 — Ewolucja przestrzeni porowej utworów karbonu radomsko-lubelskiego na podstawie wybranych pierwiastków. W: *Analiza basenów sedimentacyjnych Niżu Polskiego* (red. M. Narkiewicz). *Pr. Państw. Inst. Geol.*, **165**: 167–176.
- KRAISHAN G.M., REZAEE M.R., WORDEN R.H., 2000 — Significance of trace element composition of quartz cement as key to reveal the origin of silica in sandstones: an example from the Cretaceous of the Barrow Sub-basin, Western Australia. *Spec. Publ. Int. Ass. Sedim.*, **29**: 317–331.
- KUBERSKA M., 1999 — Etapy cementacji piaskowców czerwonego szpęgawca w świetle badań izotopowych. *Prz. Geol.*, **47**, 4: 477–478.
- LAND L.S., DUTTON S.P., 1978 — Cementation of Pennsylvanian deltaic sandstone: isotopic data. *Jour. Sedim. Petrol.*, **48**, 4: 1167–1176.
- LANSON B., BEAUFORT D., BERGER G., BARADAT J., JACHARPAGNE J.C., 1996 — Illitization of diagenetic kaolinite-to-illite conversion series: late-stage diagenesis of the Lower Permian Rotliegend sandstone reservoirs, offshore of the Netherlands. *Jour. Sedim. Research*, **66**, 3: 501–518.
- LONGSTAFFE F.J., 1989 — Stable isotopes as tracers in clastic diagenesis. In: *Short course in burial diagenesis* (ed. I.E. Hutcheon). *Mineral. Ass. Canada*, **15**: 201–277.
- LONGSTAFFE F.J., AYALON A., 1987 — Oxygen-isotope studies of clastic diagenesis in the Lower Cretaceous Viking Formation, Alberta: implications for the role of meteoric water. In: *Diagenesis of sedimentary sequences* (ed. J.D. Marshall). *Geol. Soc. Spec. Publ.*, **36**: 277–296.
- LUDVIGSON G.A., GONZÁLES L.A., METZGER R.A., WITZKE B.J., BRENNER R.L., MURILLO A.P., WHITE T.S., 1998 — Meteoric sphaerosiderite lines and their use for paleohydrology and paleoclimatology. *Geology*, **26**: 1036–1042.
- ŁABCKI J., 1982 — Wpływ diagenetycznych przeobrażeń minerałów ilastych na własności zbiornikowe skał karbonu lubelskiego. W: *Rola badań laboratoryjnych w poszukiwaniu złóż ropy naftowej i gazu ziemnego*. Konferencja Naukowo-Techniczna, Serock: 125–134. Arch. PGNiG S.A.
- ŁOSZEWSKA Z., 1972 — Opracowanie petrograficzne karbonu lubelskiego w otworach Jarczów IG 4 i Korczmin IG 1. *Centr. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol.*, Warszawa.
- MACAULAY C.I., HASZELDINE R.S., FALLICK A.E., 1992 — Distribution, chemistry, isotopic composition and origin of diagenetic carbonates: Magnus sandstones, North Sea. *Jour. Sedim. Petrol.*, **63**, 1: 33–43.
- MACAULAY C.I., FALLICK A.E., HASZELDINE R.S., 1993 — Textural and isotopic variations in diagenetic kaolinite from the Magnus Oilfield sandstones. *Clay Minerals*, **28**, 4: 625–639.
- MALISZEWSKA A., 1999 — O znaczeniu badań izotopowych diagenetycznego illitu z piaskowców czerwonego szpęgawca. *Prz. Geol.*, **47**, 5: 476.
- MAREK S., ZNOSKO J., 1983 — Pozycja geotektoniczna i granice niecki warszawskiej (płockiej). W: *Budowa geologiczna niecki warszawskiej (płockiej) i jej podłoża* (red. S. Marek). *Pr. Państw. Inst. Geol.*, **103**: 13–21.
- MARFIL R., DELGADO A., RAMSEYER K., ROSSI C., PERMANYER A., 2001 — Complex diagenetic history of carbonate cements in the lower Cretaceous reservoir sandstones of the Salam oilfield, Western Desert, Egypt. Abstracts. IAS 2001, Davos: 131. *Inter. Ass. of Sedim.*
- McAULAY G.E., BURLEY S.D., JOHNES L.H., 1993 — Silicate mineral authigenesis in the Hutton and NW Hutton fields: implications for sub-surface porosity development. In: *Petroleum geology of Northwest Europe: Proceeding of the 4th Conference* (ed. J.R. Parker): 1377–1394. *Geol. Soc., London*.
- McCREA J.M., 1950 — On the isotopic geochemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *Jour. Chem. Phys.*, **18**: 849–857.

- McKAY J.L., LONGSTAFEE F.J., PLINT A.G., 1995 — Early diagenesis and its relationship to depositional environment and relative sea-level fluctuations (Upper Cretaceous) Marshybank Formation, Alberta and British Columbia. *Sedimentology*, **42**, 1: 161–190.
- MERRIMAN R.J., PEACOR D.R., 1999 — Very low-grade matapelites: mineralogy, microfabrics and measuring reaction progress. *In: Low-grade metamorphism* (eds. M. Frey, D. Robinson): 10–60. Blackwell Science, Cambridge.
- MESHRI I.D., 1986 — On the reactivity of carbonic and organic acids and generation of secondary porosity. *In: Roles of organic matter in sediment diagenesis* (ed. D.L. Gautier). *Soc. Econ. Paleon. and Mineral. Spec. Publ.*, **38**: 123–128.
- MICHALIK M., 1998 — Diagenetic albite in Rotliegendes sandstones from the Intracratonic Basin (Poland). *Ann. Soc. Geol. Pol.*, **68**, 1: 85–93.
- MICHALIK M., 2001 — Diagenesis of the Weissliegendes sandstones in the south-western margin of the Polish Rotliegendes Basin. *Pr. Miner. Kom. Nauk. Miner. PAN*, **91**: 1–176.
- MIGASZEWSKI Z., NARKIEWICZ M., 1983 — Identyfikacja pospolitych minerałów w glaukowych przy użyciu wskaźników barwicznych. *Prz. Geol.*, **31**, 4: 258–261.
- MILLIKEN K.L., 1998 — Carbonate diagenesis in non-marine foreland sandstones at the western edge of the Alleghanian overthrust belt, Southern Appalachians. *Spec. Publ. Int. Ass. Sedim.*, **26**: 87–105.
- MOORE D.M., REYNOLDS R.C. Jr., 1989 — X-Ray diffraction and identification and analysis of clay minerals. Oxford University Press, Oxford.
- MORAD S., 1990 — Mica alteration reactions in Jurassic reservoir sandstones from the Haltenbanken area, offshore Norway. *Clays and Clay Minerals*, **38**, 6: 584–590.
- MORAD S., 1998 — Carbonate cementation in sandstones: distribution patterns and geochemical evolution. *In: Carbonate cementation in sandstones* (ed. S. Morad). *Spec. Publ. Int. Ass. Sedim.*, **26**: 1–26.
- MORAD S., BERGAN M., KNARUD R., NYSTUEN J.P., 1990 — Albitization of detrital plagioclase in Triassic reservoir sandstones from the Snorre Field, Norwegian North Sea. *Jour. Sedim. Petrol.*, **60**, 3: 411–425.
- MORAD S., BEN ISMAIL H.N., De ROS L.F., AL-AASM I.S., SHERRHINI N.E., 1994 — Diagenesis and formation water chemistry of Triassic reservoir sandstones from Southern Tunisia. *Sedimentology*, **41**, 6: 1253–1272.
- MORAD S., De ROS L.F., NYSTUEN J.P., BERGAN M., 1998 — Carbonate diagenesis and porosity evolution in sheet-food sandstones: evidence from the Middle and Lower Lunde Members (Triassic) in the Snorre Field, Norwegian North Sea. *Spec. Publ. Int. Ass. Sedim.*, **26**: 53–85.
- MOUSSAVI-HARAMI R., BRENNER R.J., 1993 — Diagenesis of non-marine petroleum reservoirs: the Wecomian (Lower Cretaceous) Shurijeh Formation, Kopet-Dagh Basin, NE Iran. *Jour. Petrol. Geol.*, **16**, 1: 55–72.
- MOZLEY P.S., 1989 — Relation between depositional environment and the elemental composition of early diagenetic siderite. *Geology*, **17**, 8: 704–706.
- MOZLEY P.S., CAROTHERS W.W., 1992 — Elemental and isotopic composition of siderite in the Kuparuk Formation, Alaska: effect of microbial activity and water/sediment interaction on early pore-water chemistry. *Jour. Sedim. Petrol.*, **62**, 4: 681–692.
- MÜCKE A., 1994 — Postdiagenetic ferruginization of rocks (sandstones, oolitic ironstones, kaolins and bauxites) — including a comparative study of the reddening of red beds. *In: Diagenesis IV* (eds. K.H. Wolf, G.V. Chilgarian). *Developments in Sedimentology*, **51**: 361–423.
- NARBSKI W., 1956 — O diagenetycznych dolomitach elazystych z Karpat fliszowych. *Rocznik PTG*, **26**, 1: 29–50.

- NARKIEWICZ M., POPRAWA P., LIPIEC M., MATYJA H., MIŁACZEWSKI L., 1998 — Pozycja paleogeograficzna i tektoniczna a rozwój subsydencji dewojsko-karpackiej obszaru pomorskiego i radomsko-lubelskiego. W: Analiza basenów sedymentacyjnych Ni u Polskiego (red. M. Narkiewicz). *Pr. Państw. Inst. Geol.*, **165**: 31–46.
- OELKERS E.H., BJØRKUM P.A., MURPHY W.M., 1996 — A petrographic and computational investigation of quartz cementation and porosity reduction in North Sea sandstones. *Amer. Jour. Sci.*, **296**, 4: 420–452.
- OSBORNE M., HASZELDINE R.S., FALLICK A.E., 1994 — Variation in kaolinite morphology with growth temperature in isotopically mixed pore-fluids, Brent Group, UK North Sea. *Clay Minerals*, **29**, 4: 591–608.
- PERYT T.M., 1995 — Geneza złóż polihality w cechszynie rejonu Zatoki Puckiej w świetle badań sedymentologicznych i geochemicznych. *Prz. Geol.*, **43**, 12: 1041–1044.
- PEŠEK J., SKOPEK V., 1999 — Alluvial-lacustrine red beds in Upper Paleozoic continental basins, Bohemian massif, Czech Republic. *Czech Geol. Surv. Spec. Paper*, **11**: 1–28.
- PETTIJOHN F.J., POTTER P.E., SIEVER R., 1972 — Sand and sandstone. Springer-Verlag, New York.
- PITTMAN E.D., LARESE R.E., 1991 — Compaction of lithic sands: experimental results and applications. *AAPG Bull.*, **75**, 8: 1279–1299.
- POŁOŚKA M. (BUTKIEWICZ), 1975 — Opracowanie petrograficzne piaskowców karbonu z wybranych wiercisk synklinorium lubelskiego. *Centr. Arch. Państw. Inst. Geol., Warszawa*.
- POŁOŚKA M., 1979 — Charakterystyka petrograficzna utworów karbonu południowej części niecki warszawskiej. *Kwart. Geol.*, **23**, 4: 727–748.
- POPEK T., 1978 — Opracowanie petrograficzne utworów karbonu strefy Terebina. *Centr. Arch. Państw. Inst. Geol., Warszawa*.
- POPEK T., 1990 — Syntetyczne opracowanie petrograficzne skał karbonu z SE, centralnej i NW części rowu mazowiecko-lubelskiego i niecki warszawskiej. *Centr. Arch. Państw. Inst. Geol., Warszawa*.
- POPRAWA P., 1997 — Late Permian to Tertiary dynamics of the Polish Trough. EUROPROBE TESZ Meeting, 1997, Potsdam. *Terra Nostra*, **97**, 11: 104–109.
- PORTER E.W., JAMES W.C., 1986 — Influence of pressure, salinity, temperature and grain size silica diagenesis in quartzose sandstones. *Chemical Geology*, **57**, 3/4: 359–369.
- PORZYCKI J., 1979 — Litostratygrafia osadów karbonu Lubelskiego Zagłębia Włocławskiego. W: Stratygrafia w głównym kierunku formacji karbońskiej w Polsce (red. T. Migier): 19–27. II Sympozjum, Sosnowiec.
- PORZYCKI J., 1988 — Pozycja geologiczna i strukturalna Lubelskiego Zagłębia Włocławskiego. W: Karbon Lubelskiego Zagłębia Włocławskiego (red. Z. Dąbowski, J. Porzycki). *Pr. Inst. Geol.*, **122**: 26–31.
- POSTMA D., 1982 — Pyrite and siderite formation in brackish and freshwater swamp sediments. *Amer. Jour. Sci.*, **282**, 8: 1151–1183.
- PODARYSKI W., DEMBOWSKI Z., 1983 — Mapa geologiczna Polski i krajów sąsiednich. Wyd. Geol., Warszawa.
- PURVIS K., 1992 — Lower Permian Rotliegend sandstones, southern North Sea: a case study of sandstone diagenesis in evaporite-associated sequences. *Sediment. Geology*, **77**: 155–171.
- RADKE B.M., MATHIS R.L., 1980 — On the formation and occurrence of saddle dolomite. *Jour. Sedim. Petrol.*, **50**: 1149–1168.
- RADLICZ K., 1974 — Stopień wapnistości i metody przeliczeń analiz chemicznych skał w głównych. *Instr. Met. Bad. Geol.*, **25**.

- RAISWELL R.R., 1982 — Pyrite texture, isotopic composition and the availability of iron. *Amer. Jour. Scien.*, **282**, 8: 1244–1263.
- RATAJCZAK T., 1969 — Syderyt magnezowy (syderoplezyt) z utworów westfalskich Lubelskiego Zagł bia W głowego. *Prz. Geol.*, **17**, 1: 561–566.
- RATAJCZAK T., 1970 — Charakterystyka petrograficzna piaskowców westfalskich z rejonu Ł cznej. *Zeszyt Nauk AGH. Geologia*, **13**, 1: 67–85.
- RATAJCZAK T., 1972 — Badania mineralogiczne utworów w gławowych karbonu nadbu a skiego. *Pr. Miner. PAN, Kraków*, **26**: 63–101.
- RATAJCZAK T., 1973 — Badania mineralogiczno-petrograficzne piaskowców namuru Zagł bia Lubelskiego. *Zesz. Nauk. AGH, Geologia*, **17**: 47–60.
- RATAJCZAK T., 1974a — Charakterystyka mineralogiczno-petrograficzna syderytowych skał oolitowych karbonu lubelskiego. *Spraw. Pos. Kom. Nauk PAN, Oddz. w Krakowie*, **17**, 2: 462–464.
- RATAJCZAK T., 1974b — Charakterystyka mineralogiczno-petrograficzna skał płonnych Lubelskiego Zagł bia W głowego. *Pr. Geol. Kom. Nauk. PAN, Oddz. w Warszawie*, **85**: 1–81.
- RATAJCZAK T., 1975 — O ewentualnym wyst powaniu ankerytu w utworach w gławowych karbonu lubelskiego. *Spraw. z Pos. Kom. Nauk PAN, Oddz. w Krakowie*, **18**, 1: 217–220.
- REYNOLDS R.C., 1980 — Interstratified clay minerals. *In: Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification* (ed. G.W. Brindley, G. Brown): 249–305. Mineralogical Society, London.
- REZAEEM.R., SCHULZ-ROJAHN J.P., 1998 — Application of quantitative back-scattered electron image analysis in isotope interpretation of siderite cement: Tirrawarra sandstone, Cooper Basin, Australia. *Spec. Publ. Int. Ass. Sedim.*, **26**: 461–481.
- ROCHEWICZ A., 1982 — Kaolinit, jego geneza i sposób wyst powania w spoiwie karbo skich piaskowców z rejonu D blina. W: Rola bada laboratoryjnych w poszukiwaniu złó ropy naftowej i gazu ziemnego. Konferencja Naukowo-Techniczna. Serock. 107–124. Arch. PGNiG S.A.
- SAMSONOWICZ J., 1939 — Badania geologiczno-wiertnicze wykonane w roku 1937/8 na Wołyniu. *Biul. Pa stw. Inst. Geol.*, **9**.
- SHARP Z.D., 1990 — A laser-based microanalytical method for the *in situ* determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides. *Geochim Cosmochim. Acta*, **54**, 5: 1353–1357.
- SMAL J.S., 1994 — Fluid composition, mineralogy and morphological changes associated with the smectite-to-illite reaction: an experimental investigation of the effect od organic acid anions. *Clay Minerals*, **29**, 4: 539–554.
- SOMMER F., 1978 — Diagenesis of Jurassic sandstones in the Viking Graben. *Jour. Geol. Soc. London*, **135**: 63–67.
- SOUZA de R.S., De ROS L.F., MORAD S., 1995 — Dolomite diagenesis and porosity preservation in lithic reservoirs: Carmópolis Member, Sergipe–Alagoas Basin, Northeastern Brazil. *AAPG Bull.*, **79**, 5: 725–748.
- SPÖTL C., HOUSEKNECHT D.W., LONGSTAFFE F.J., 1994 — Authigenic chlorites in sandstones as indicators of high-temperature diagenesis, Arkoma Foreland Basin, USA. *Jour. Sedim. Research*, **A64**, 3: 553–566.
- SPÖTL C., PITMAN J.K., 1998 — Saddle (baroque) dolomite in carbonates and sandstones: a reappraisal of burial – diagenetic concept. *Spec. Publ. Int. Ass. Sedim.*, **26**: 437–460.
- STOCH L., 1974 — Mineraly ilaste. Wyd. Geol., Warszawa.
- RODO J., 1996 — Mineraly ilaste w procesach diagenезy. *Prz. Geol.*, **44**, 6: 604–607.
- TEICHMÜLLER R., 1982 — The importance of coal petrology in prospecting for oil and natural gas. Gebrüder, Borntraeger, Stuttgart.

- VAN KEER I., MUCHLES P.H., VIAENE W., 1998 — Clay mineralogical variations and evolutions in sandstones sequences near a coal seam and shales in the Westphalian of the Campine Basin (NE Belgium). *Clay Mineral.*, **33**, 1: 159–169.
- VELDE B., 1995 — Compaction and diagenesis. *In: Origin and mineralogy of clays* (ed. B. Velde): 220–246. Springer, Berlin.
- VELDE B., VASSEUR G., 1992 — Estimation of the diagenetic smectite to illite transformation in time-temperature space. *Amer. Mineral.*, **77**, 9/10: 967–976.
- WAKSMUNDZKA M.I., 1998 — Architektura depozycyjna basenu karbońskie Lubelszczyzny. W: Analiza basenów sedymentacyjnych Ni u Polskiego (red. M. Narkiewicz). *Pr. Państw. Inst. Geol.*, **165**: 89–100.
- WAKSMUNDZKA M.I., KOZŁOWSKA A., 2000 — Wpływ wykształcenia facjalnego i diagenety piaskowców górnego karbonu na ich właściwości zbiornikowe w północno-zachodniej i centralnej części rowu lubelskiego. *Centr. Arch. Geol. Państw. Inst. Geol.*, Warszawa.
- WALDERHAUG O., 1994 — Temperatures of quartz cementation in Jurassic sandstones from the Norwegian Continental Shelf - evidence from fluid inclusions. *Jour. Sedim. Research*, **A 64**, 2: 324–333.
- WALKER T.R., WAUGH B., GRONE A.J., 1978 — Diagenesis in first-cycle desert alluvium of Cenozoic age, southwestern United States and northwestern Mexico. *Geol. Soc. Amer. Bull.*, **89**, 1: 19–32.
- WILKINSON M., CROWLEY S.F., MARSHALL J.D., 1992 — Model for the evolution of oxygen isotope ratios in the pore fluids of mudrocks during burial. *Marine and Petrol. Geol.*, **9**, 1: 98–105.
- WILSON M.D., PITTMAN E.D., 1977 — Autigenic clays in sandstones: recognition and influence on reservoir properties and paleoenvironmental analysis. *Jour. Sedim. Petrol.*, **47**, 1: 3–31.
- WORDEN R.H., MORAD S., 2000 — Quartz cementation in oil field sandstones: a review of the key controversies. *Spec. Publ. Int. Ass. Sedim.*, **29**: 1–20.
- ELICHOWSKI A.M., 1972 — Rozwój budowy geologicznej obszaru między Górami Łódzкими i Bugiem. *Biul. Inst. Geol.*, **263**: 7–97.
- ELICHOWSKI A.M., 1977 — Problemy tektoniczne obszaru między Warszawą a Lublinem. *Kwart. Geol.*, **21**, 4: 885–886.
- ELICHOWSKI A.M., 1979 — Budowa geologiczna podłoża niecki brzeskiej na granicy odcinka warszawskiego i lubelskiego. *Kwart. Geol.*, **23**, 1: 125–139.
- ELICHOWSKI A.M., PORZYCKI J., 1983 — Mapa strukturalno-geologiczna bez utworów młodszych od karbonu. W: Atlas geologiczno-surowcowy obszaru lubelskiego (red. A.M. Elichowski, S. Kozłowski). Inst. Geol., Warszawa.
- YWIECKI M., KOPCZYŃSKI R., ROCHEWICZ A., 1997 — Rozwój i dystrybucja porowatości w osadach klastycznych — przykłady ze złóż karbonu Lubelszczyzny. *Mat. Konfer. XXX lat działalności geologiczno-wiertniczej Oddziału Poszukiwania Nafty i Gazu w Wołominie*: 53–58. Pułtusk.
- YWIECKI M., 2002 — Fluids and hydrocarbons charging model for a set of the Carboniferous deltaic/incised-valleys/meandering river reservoir deposits, SE Poland. *Abstracts. AAPG Annual Meeting 2002*, Houston.

SUMMARY

The purpose of this study was to reconstruct diagenetic history of the Upper Carboniferous sandstones from the northwestern part of the Lublin Trough adjoining the Warsaw Block. The examinations were performed on rocks from 10 boreholes (Stężyca 2, Maciejowice IG 1, Magnuszew IG 1, Rębów 1, Wilga IG 1, Potycz 1 located in northwestern part of the Lublin Trough, and Czachówek 1, Nadarzyn IG 1, Mszczonów

IG 2 and Korabiewice PIG 1 from the Warsaw Block) drilled by the Polish Geological Institute and the Polish Oil and Gas Company in the area between Warszawa and D blin (Fig. 1). Carboniferous deposits of the Korabiewice–Czachówek zone directly overlie the Silurian sequence; in the Potycz–St yca zone they rest on the Devonian deposits. Over most of the area these deposits are overlain by Permian rocks, and only in the St yca 2 borehole — by Triassic deposits (Fig. 2). The lithostratigraphic scheme was adopted from Porzycki and elichowski (Porzycki, 1979). It includes 5 formations of: Huczwa, Terebin, D blin, Lublin and Magnuszew.

The following research methods were used: (1) polarising microscope investigations which include a standard microscopic analysis of thin sections, staining analysis, cathodoluminescence studies and porosity determinations; (2) scanning electron microscope (SEM) investigations and energy dispersive spectrometer studies (EDS ISIS); (3) indicative chemical analyses; (4) X-ray diffraction analyses; (5) infrared studies; (6) fluid inclusion investigations; (7) isotopic studies; (8) geochemical-petrographical analyses of dispersed organic matter.

The Upper Carboniferous sandstones, along with accompanying mudstones, claystones and local conglomerates, are included in the Terebin, D blin, Lublin and Magnuszew formations (Fig. 2). These deposits accumulated in fluvial and deltaic environments (Waksmundzka, 1998).

Sandstones are represented mostly by subarkosic, quartz and sublithic arenites and wackes. Lithic and arkosic arenites, as well as lithic wackes (Fig. 5), are subordinate. Arenites are represented by fine- to coarse-grained rocks characterised by unoriented texture (Plate I, Figs. 1, 2). Wackes are represented by very fine- and fine-grained sandstones showing oriented textures. The main component of the sandstone grain framework is both mono- and polycrystalline quartz. Feldspars, lithoclasts and micas occur in minor proportions. Heavy minerals are rare. Detrital grains of the sandstones are largely subrounded, in particular in coarser fractions. Pore spaces between grains are filled completely or partly by matrix and/or by cement. Detrital clay minerals or their mixture with a quartz dust generally constitute matrix.

Of cements, the most significant role is played by quartz, authigenic clay minerals and carbonates. Sulphates, iron hydroxides, hematite and pyrite account for a small percentage.

Quartz cement occurs as syntaxial overgrowths developed on quartz grains (Plate II, Figs. 1–4). The real image of quartz cement which fills the pore space can be observed in cathodoluminescence (CL). Two generations of authigenic quartz overgrowths have been identified. The older generation of the overgrowths are characterised by dark brown luminescence. The overgrowths of the younger generation show no luminescence. In SEM images, authigenic quartz overgrowths are very well visible as rhombohedral crystals and prisms on detrital quartz grains.

Clay minerals are represented in the Carboniferous sandstones by authigenic crystallites of kaolinite, illite and chlorite. X-ray diffraction studies also show the occurrence of illite/smectite mixed-layer minerals. The term kaolinite refers to minerals of the kaolinite subgroup (e.g. kaolinite, dickite). Two morphological types of kaolinite were identified: early diagenetic vermiform kaolinite (Plate III, Fig. 1; Fig. 8) which occurs mainly in upper parts of the Carboniferous sections, and blocky kaolinite (Plate III, Fig. 2; Fig. 9) which developed at later diagenetic stages, and is dominant at larger depths. X-ray diffraction studies show that kaolinite is almost the only mineral of the kaolinite subgroup in these deposits. Down to a depth of 3,000 m occurs kaolinite referred to as well ordered. Beneath this depth, less ordered kaolinite is predominant. An infrared analysis shows that below 3,000 m, locally at slightly shallower depths, kaolinite-dickite intergrowths are observed, in which average dickite content is about 20%. SEM investigations enabled detailed observations of authigenic illite crystallites which form as elongated laths, needles and fibres (Fig. 10). The formation of illite is associated mostly with alteration of kaolinite. K/Ar age determinations of fibrous illite show that it began to crystallise 205.4 to 167.3 My ago, i.e. during the late Triassic and middle Jurassic. SEM investigations also allowed to identify Fe-chlorites. They are represented by early diagenetic rims on quartz grains (Fig. 11) and late diagenetic chlorites which formed due to alteration of kaolinite (Fig. 12). The chemical composition of both these generations is similar.

Carbonate cements are represented by common siderite and ankerite, and subordinate Fe-calcite, Fe-dolomite and dolomite (Fig. 13). Siderite is often a link in an isomorphic series of FeCO_3 – MgCO_3 . Most of the siderites fall within an interval of siderite–pistomesite. Early and late generations of siderite group minerals were identified. Early cements are sideroplesite and low Mg-siderite in chemical composition. They occur as very fine-crystalline specimens, often in the form of rhombohedrons (Plate III, Fig. 3) and spherulites (Plate III, Fig. 4). Late cements are represented by sideroplesite, sporadically by pistomesite, which crystal-

lised as dispersed rhombohedrons (Tab. IV, Phot. 1) or compose base cement and veinlet (Plate IV, Fig. 2). Electron microscope images (BEI — backscattered electron image) revealed a complexity of composition of late siderites (Fig. 14). Rhombohedral specimens show even 4 distinct grey shades, according to the Mg content. The darker colour, the higher Mg content. These observations allow to infer that, during crystallisation of siderite, the Mg content in pore water was first increasing and subsequently it slightly decreased to reach a higher level than original. Ankerite occurs as isolated rhombohedral crystals or as basic cement. Some of crystals display extensive sweeping extinction, and there is a number of coarse-crystalline specimens which show curved outlines of crystals (Plate IV, Fig. 4). These features can suggest the occurrence of saddle dolomite (ankerite). Fe-dolomite and dolomite is observed only locally, mainly at top parts of the Carboniferous sections (Plate IV, Fig. 3). Fe-calcite most frequently forms pore cement, locally — basic cement, filling intergranular and intragranular pore spaces (Plate V, Figs. 2–4). In CL it is characterised by red, red-orange and orange-yellow colours, depending on the amount of Fe and Mn admixture. Fe-calcite is observed only in deltaic deposits.

Sulphates: anhydrite and barite are subordinate cements in the analysed rocks (Plate V, Fig. 1; Figs. 17, 18). ^{34}S values, determined for anhydrite, indicate its connection with Zechstein pore waters.

Pyrite is an accessory mineral (Fig. 19) occurring as single crystals and grains. Framboidal concentrations of pyrite are locally observed in SEM images.

Part of iron hydroxides and hematite, identified in the analysed samples, can be detrital in origin. However, most of these components belong to diagenetic minerals. SEM images indicate that hematite occurs on detrital quartz grains as thin, pseudo-hexagonal crystals on which authigenic quartz locally grows (Fig. 20).

The organic carbon content generally oscillates between 0.5 and 2.0% to the studied Upper Carboniferous sediments. The vitrinite reflectance measured *in situ* ($R_{o,r}$) varies from 0.48 to 1.03% (Fig. 22). These values correspond to palaeotemperatures of 60–120°C. The analysed Upper Carboniferous sediments have been under the influence of such temperatures.

Average porosity of the sandstones is approximately 10%. Two types of porosity can be identified: intergranular and intercrystalline primary porosity (up to over 20%), and secondary porosity represented mostly by intragranular porosity (up to about 7%) (Fig. 21).

Effects of the following diagenetic processes can be observed in the sandstones: compaction, cementation, dissolution, replacement, alteration and neomorphism. Compaction and cementation are the most important processes which significantly reduced primary porosity of the investigated deposits. The present author calculated the percentage of primary porosity reduced by compaction and cementation using the formula of Houseknecht (1987). These calculations show that primary porosity was reduced due to compaction by about 41%, and due to cementation — by approximately 36% on the average (Fig. 23). Compaction processes were represented by both mechanical and chemical compaction (Plate I, Figs. 3, 4). Cementation was responsible for reducing in sandstone porosity, while precipitation of early rim cements bound the sediment, preventing from mechanical compaction, and resulting in preservation of part of primary porosity.

Another significant diagenetic process affecting porosity of the sandstones and resulting in the formation of secondary porosity is dissolution (Plate VI, Figs. 1–4; Fig. 6). This process exerted an effect mostly on potassium feldspar grains, authigenic quartz grains and, to a lesser extent, on carbonate and sulphate cements.

Also replacement, for example, of detrital grains by carbonates (Fig. 15) can reduce porosity. The effect of alteration processes on porosity and permeability is variable. Fibrous illite-replaced kaolinite certainly reduced permeability of rocks (Fig. 10), and, for example, the formation of kaolinite at the expense of feldspar may have caused an increase in porosity and permeability.

Diagenetic history of the Carboniferous sandstones includes two stages: eodiagenesis and mesodiagenesis the suggested boundary of which correspond to temperature 50°C (Tab. 1).

At the beginning of eodiagenesis, iron hydroxides and hematite precipitated under oxidizing conditions. Mechanical compaction also operated from the very beginning. Subsequently, as the conditions changed to reducing ones, Fe-chlorite rims formed. Early siderite is a dominant mineral of older cements of the Carboniferous rocks. It precipitated under hypoxia conditions. Pyrite precipitated locally in association with siderite. During eodiagenesis, potassium feldspar and mica grains started to undergo dissolution and alteration

processes, that resulted in crystallisation of vermiform kaolinite. Regeneration quartz overgrowths began to precipitate at the end of eodiagenesis.

During mesodiagenesis, mechanical compaction still operated. Also detrital grains were subject to dissolution, and authigenic quartz overgrowths continued to grow. Vermiform kaolinite was replaced by blocky kaolinite. Alteration of smectite to illite commenced at the beginning of mesodiagenesis. Carbonate cements precipitated at that time in the following order: dolomite, Fe-calcite, late siderite, Fe-dolomite and ankerite. During late mesodiagenesis, mechanical compaction was replaced by chemical compaction. Anhydrite crystallised from solutions associated with Zechstein evaporates. Quartz cement, quartz grains as well as carbonate and sulphate cements underwent dissolution. Alteration of kaolinite to dickite occurred at the end of mesodiagenesis. Also late Fe-chlorite and fibrous illite crystallised at that time. It is possible that mesodiagenesis was the period of hydrocarbon generation.

Burial curves for the Carboniferous deposits (Fig. 3, 4) indicate the presence of two diagenetic stages: eo- and mesodiagenesis. Changes of temperature values through time, with the assumption of constant heat flow, are too low as compared with temperature data obtained from diagenesis studies (homogenisation temperature in quartz and carbonate cements, and age of fibrous illite). It indicates that the heat flow value was not constant, and that thermal overheating probably took place over this area during the early Jurassic.

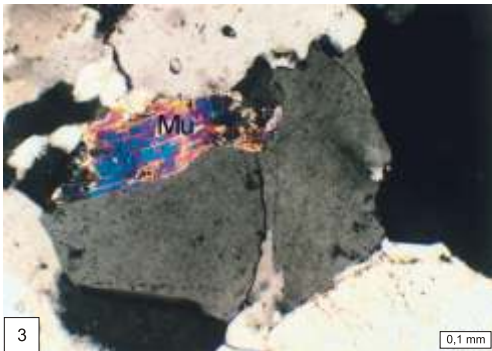
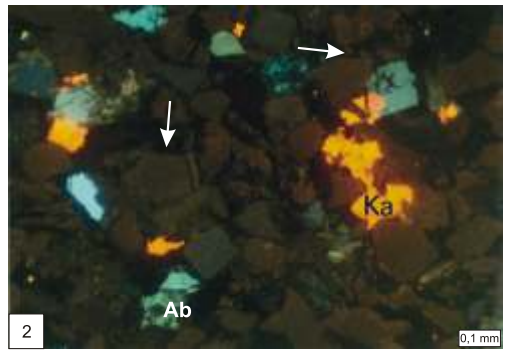
The present author attempted to reconstruct the evolution of isotopic relationships of oxygen in pore water on the basis of the results of isotopic studies (^{18}O — kaolinite, siderite, Fe-dolomite, ankerite and anhydrite) and the analyses of fluid inclusions (homogenisation temperature (Th) — of late siderite, Fe-dolomite and ankerite), taking into account the hypothetical sequence of authigenic minerals. The collected data are illustrated in graph which shows the relationship between ^{18}O of pore water and the crystallisation temperature of authigenic minerals (Fig. 24). This graph shows that the isotopic composition of oxygen in pore waters gradually changed throughout the entire diagenetic history of the Carboniferous sandstones towards higher ^{18}O values, and it returned to lower values as late as the final phase of diagenesis. During eodiagenesis, cements precipitated from meteoric waters locally strongly impoverished in ^{18}O . During mesodiagenesis, pore waters had become enriched in ^{18}O until positive ^{18}O values were reached. A decrease in the ^{18}O content in pore water to negative values again occurred at the final phase of mesodiagenesis.

The results of investigations suggest that the Carboniferous deposits underwent diagenetic processes at temperatures up to 120°C. This can be inferred from results of vitrinite reflectance studies (Fig. 22) which indicate the maximum temperature of about 120°C. Measurements of homogenisation temperatures of fluid inclusions in cements most often indicate crystallisation temperatures of up to 120°C (Figs. 7, 16). Moreover, the occurrence of kaolinite-dickite intergrowths suggests that these rocks were heated to the temperature of approximately 120°C. However, it should be stressed that several results of fluid inclusion analyses yielded values of homogenisation temperatures of nearly 150°C.

Translated by Krzysztof Leszczyński

TABLICA I

- Fig. 1. Arenit subarkozowy, drobnoziarnisty, spojony cementem kwarcowym i kalcytowym; otwór wiert. Maciejowice IG 1, gł b. 3214,0 m; nikole skrzyżowane
- Fine-grained subarkosic arenite with quartz and calcite cement; Maciejowice IG 1 borehole, depth 3214.0 m; crossed nicols
- Fig. 2. Arenit z figury 1, obraz w CL; kwarc autigeniczny (strzałki) — nie świeci lub świeci w barwie ciemnobrązowej, kalcyt (Ka) — świeci w barwie żółtopomarańczowej; widoczne ziarna skaleni potasowych (barwa niebieska) i plagioklazów (barwa zielona) oraz albityzacja plagioklazów (Ab)
- Arenite shown in Figure 1, CL image; authigenic quartz (arrows) — non-luminescent or dark brown, calcite (Ka) — yellow-orange luminescence; potassium feldspar grains (blue) and plagioclases (green) as well as albitization of plagioclases (Ab) are visible
- Fig. 3. Błazka muskowitu (Mu) wygięta w wyniku kompaktacji mechanicznej; otwór wiert. Mszczonów IG 2, gł b. 4412,3 m; nikole skrzyżowane
- Muscovite flake (Mu) bent as a result of mechanical compaction; Mszczonów IG 2 borehole, depth 4412.3 m; crossed nicols
- Fig. 4. Kontakt wkł. słowypukły (strzałki) między ziarnami kwarcu detrytycznego; widoczna obwódka kwarcu autigenicznego (Qa — barwa ciemnobrązowa) na ziarnie kwarcu detrytycznego (Qd); otwór wiert. Wilga IG 1, gł b. 2832,3 m; obraz w CL
- Concavo-convex contact (arrows) between detrital quartz grains; authigenic quartz overgrowth (Qa — dark brown) on detrital quartz grain (Qd); Wilga IG 1 borehole, depth 2832.3 m; CL image



TABLICA II

- Fig. 1. Obwódki kwarcu autigenicznego (Qa) na ziarnach kwarcu detrytycznego (Qd); granica między nimi podkreślona przez inkluzje (strzałka); próbka impregnowana niebieską żywicą; otwór wiert. Magnuszew IG 1, gł. 2279,3 m; bez analizatora

Authigenic quartz overgrowth (Qa) on detrital quartz grains (Qd); contact between them is underlined by inclusions (arrow); sample impregnated with blue resin; Magnuszew IG 1 borehole, depth 2279.3 m; without analyser

- Fig. 2. Piaskowiec z figury 1, obraz w CL; widoczne dwie generacje kwarcu autigenicznego: **I** — wykazuje świecenie w barwie ciemnoniebieskiej, **II** — brak luminescencji; miejscami silna korozja obwódek kwarcu autigenicznego (strzałki); widoczne silnie spękane ziarno detrytyczne kwarcu zabliźnione cementem kwarcowym (nie wykazuje świecenia)

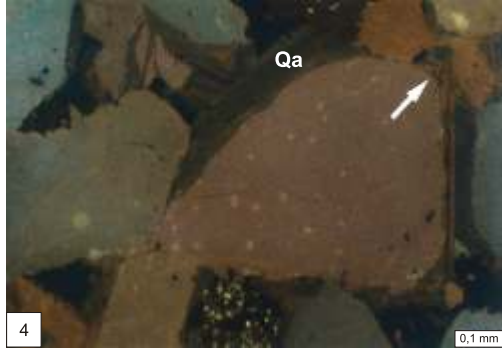
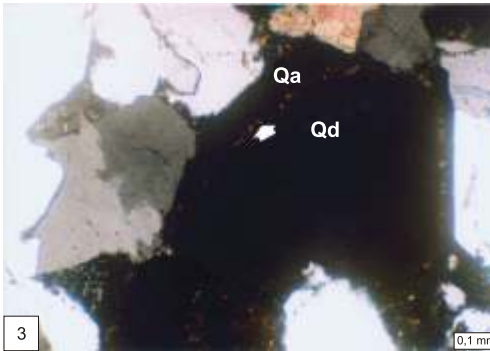
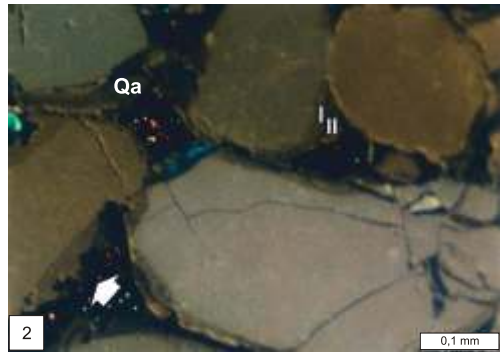
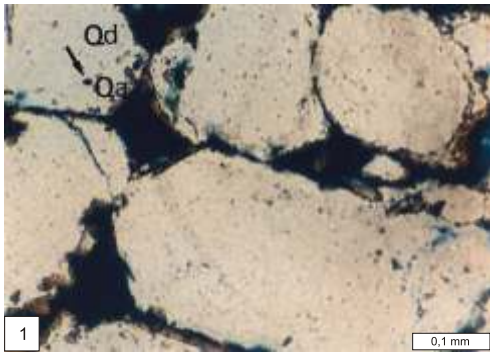
Sandstone shown in Figure 1, CL image; two generations of authigenic quartz are observed: **I** — dark brown luminescent, **II** — non-luminescent; note local strong corrosion of authigenic quartz overgrowth (arrows); strongly fractured detrital quartz grain healed with quartz cement is seen (non-luminescent)

- Fig. 3. Fragment piaskowca z widoczną granicą między kwarcem detrytycznym (Qd) a cementem kwarcu autigenicznego (Qa), podkreślona przez obecność wczesnego syderytu (strzałka); otwór wiert. Mszczonów IG 2, gł. 4671,5 m; nikole skrzyżowane

Sandstone with a boundary between detrital quartz (Qd) and authigenic quartz cement (Qa) accentuated by the presence of early siderite (arrow); Mszczonów IG 2 borehole, depth 4671.5 m; crossed nicols

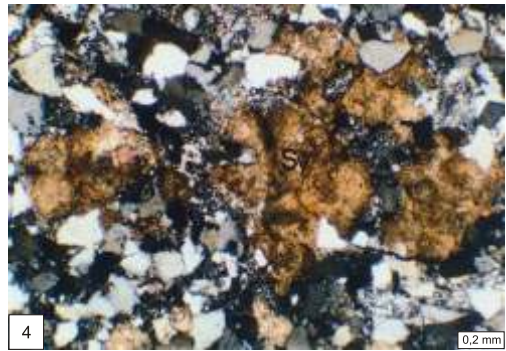
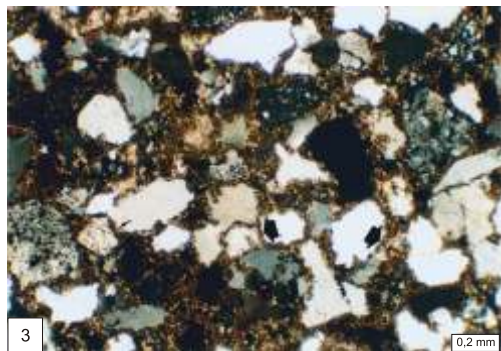
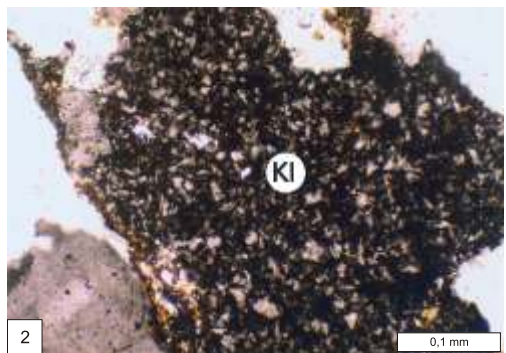
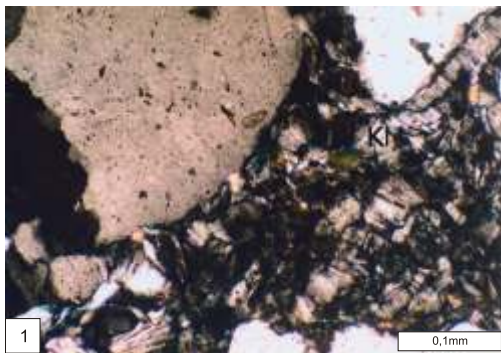
- Fig. 4. Piaskowiec z figury 3, obraz w CL; kwarc autigeniczny (Qa) nie świeci lub wykazuje świecenie w barwie ciemnoniebieskiej; widoczna budowa pasowa (strzałka)

Sandstone shown in Figure 3, CL image; non-luminescent or dark brown authigenic quartz (Qa); note a zonal structure (arrow)



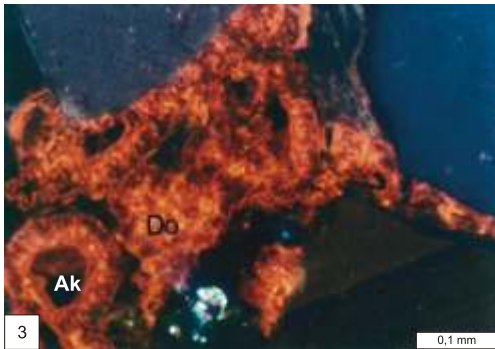
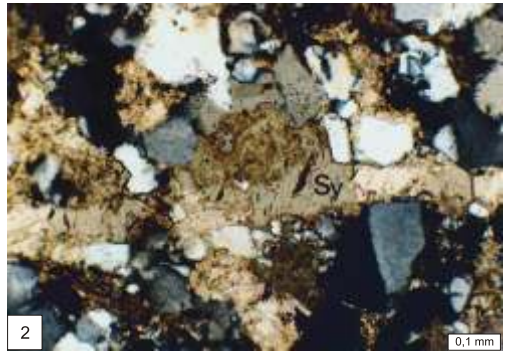
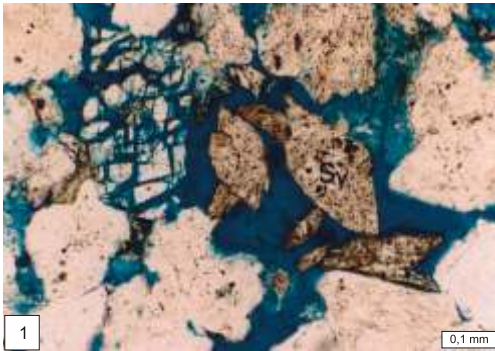
TABLICA III

- Fig. 1. Kaolinit robakowaty (KI) w arenicie kwarcowym; otwór wiert. Nadarzyn IG 1, gł b. 3476,0 m; nikole skrzyżowane
Vermiform kaolinite (KI) in quartz arenite; Nadarzyn IG 1 borehole, depth 3476.0 m; crossed nicols
- Fig. 2. Kaolinit blokowy (KI) w arenicie subarkozowym; otwór wiert. Korabiewice PIG 1, gł b. 4585,2 m; nikole skrzyżowane
Blocky kaolinite (KI) in subarkosic arenite; Korabiewice PIG 1 borehole, depth 4585.2 m; crossed nicols
- Fig. 3. Wczesny syderyt w formie obwódek na ziarnach detrytycznych (strzałki) w arenicie sublitycznym; otwór wiert. Stacja 2, gł b. 2599,6 m; nikole skrzyżowane
Early siderite rims on detrital grains (arrows) in sublithic arenite; Stacja 2 borehole, depth 2599.6 m; crossed nicols
- Fig. 4. Sferolity syderytowe (Sy) w arenicie kwarcowym; otwór wiert. Mszczonów IG 2, gł b. 4970,3 m; nikole skrzyżowane
Siderite spherulites (Sy) in quartz arenite; Mszczonów IG 2 borehole, depth 4970.3 m; crossed nicols



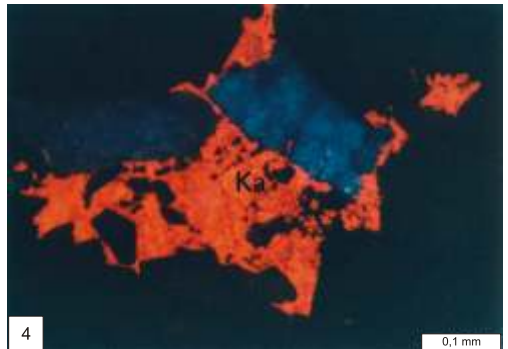
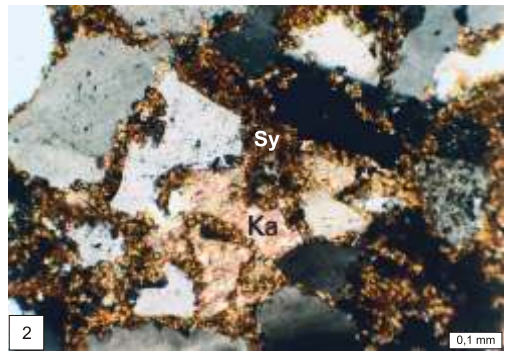
TABLICA IV

- Fig. 1. Duże romboedry późnego syderytu (Sy) w przestrzeni porowej (barwa niebieska) arenitu kwarcowego; próbka impregnowana niebieskim żywicy; otwór wiert. Magnuszew IG 1, głęb. 2852,4 m; bez analizatora
Large rhombohedrons of late siderite (Sy) in pore space (blue) of quartz arenite; sample impregnated with blue resin; Magnuszew IG 1 borehole, depth 2852.4 m; without analyser
- Fig. 2. Włókna późnego syderytu (Sy) w arenicie sublitycznym; otwór wiert. Mszczonów IG 2, głęb. 4966,4 m; nikole skrzyżowane
Late siderite veinlet (Sy) in sublithic arenite; Mszczonów IG 2 borehole, depth 4966.4 m; crossed nicols
- Fig. 3. Cement w glinowy złożony z Fe-dolomitu (Do) świecącego na czerwono i ankerytu (Ak) nie świecącego; otwór wiert. Maciejowice IG 1, głęb. 1868,0 m; obraz w CL
Carbonate cement composed of red-luminescent Fe-dolomite (Do) and non-luminescent ankerite (Ak); Maciejowice IG 1 borehole, depth 1868.0 m; CL image
- Fig. 4. Ankeryt (Ak) siodłowy (?) w przestrzeni porowej arenitu kwarcowego; otwór wiert. Staryca 2, głęb. 2350,1 m; nikole skrzyżowane
Saddle (?) ankerite (Ak) in pore space of quartz arenite; Staryca 2 borehole, depth 2350.1 m; crossed nicols



TABLICA V

- Fig. 1. Ankeryt (Ak) wypierany przez anhydryt (Ah); otwór wiert. Korabiewice PIG 1, gł b. 4584,4 m; nikole skrzyżowane
Ankerite (Ak) being replaced by anhydrite (Ah); Korabiewice PIG 1 borehole, depth 4584.4 m; crossed nicols
- Fig. 2. Cement Fe-kalcytowy (Ka) wypełniający przestrze porow w arenicie sublitycznym; widoczny również cement złożony z wczesnego syderytu (Sy); otwór wiert. Stacja 2, gł b. 2599,6 m; nikole skrzyżowane
Fe-calcite cement (Ka) filling pore space in sublithic arenite; also note early siderite cement (Sy); Stacja 2 borehole, depth 2599.6 m; crossed nicols
- Fig. 3. Fe-kalcyt (Ka) zastępujący ziarna detrytyczne skaleni (Sk); otwór wiert. Maciejowice IG 1, gł b. 3214,0 m; nikole skrzyżowane
Fe-calcite (Ka) replacing detrital feldspar grains (Sk); Maciejowice IG 1 borehole, depth 3214.0 m; crossed nicols
- Fig. 4. Piaskowiec z figury 3, obraz w CL; Fe-kalcyt (Ka) wyci w barwie pomarańczowo-czerwonej, natomiast ziarno skaleni wyci niebiesko
Sandstone shown in Figure 3, CL image; orange-red Fe-calcite (Ka) and blue feldspar grain



TABLICA VI

- Fig. 1. Porowatość (barwa niebieska) pierwotna (Pp) i wtórna po rozpuszczonym cemencie kwarcowym (strzałka) w arenicie subarkozowym, drobnziarnistym; próbka impregnowana niebieskim żywicą; otwór wiert. Wilga IG 1, gł. b. 2471,4 m; bez analizatora
- Primary porosity (Pp—blue) and secondary porosity after dissolved quartz cement (arrow) in fine-grained subarkosic arenite; sample impregnated with blue resin; Wilga IG 1 borehole, depth 2471.4 m; without analyser
- Fig. 2. Porowatość wtórna (niebieska barwa) w arenicie subarkozowym, średnioziarnistym powstała w wyniku rozpuszczania ziarn skaleni potasowych (Sk); próbka impregnowana niebieskim żywicą; otwór wiert. Wilga IG 1, gł. b. 2485,9 m; bez analizatora
- Secondary porosity (blue) in medium-grained subarkosic arenite, created due to dissolution of potassium feldspar grains (Sk); sample impregnated with blue resin; Wilga IG 1 borehole, depth 2485.9 m; without analyser
- Fig. 3. Porowatość wtórna (Pw) w cemencie ankerytowym (Ak); próbka impregnowana niebieskim żywicą; otwór wiert. Czachówek 1, gł. b. 3442,4 m; nikole skrzyżowane
- Secondary porosity (Pw) in ankerite cement (Ak); sample impregnated with blue resin; Czachówek 1 borehole, depth 3442.4 m; crossed nicols
- Fig. 4. Widoczna porowatość wtórna (Pw) w rozpuszczonym cemencie anhydrytowym (Ah); otwór wiert. Korabiewice FIG 1, gł. b. 4383,3 m; nikole skrzyżowane
- Secondary porosity (Pw) in anhydrite cement undergoing dissolution (Ah); Korabiewice FIG 1 borehole, depth 4383.3 m; crossed nicols

