

Sylwia Kowalska, Urszula Zagórska

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

Zbigniew Mikołajewski

*Polskie Górnictwo Naftowe i Gazownictwo SA*

## Bentonit środkowokambryjski z otworu Borcz-1 z basenu bałtyckiego

Nie odnotowano dotąd obecności śladów aktywności wulkanicznej w utworach kambryjskich występujących na obszarze polskiej części skłonu platformy wschodnioeuropejskiej. Dzięki nowym wierceniom prowadzonym przez PGNiG SA podczas poszukiwania gazu w pokładach łupków w otworze Borcz-1 udało się znaleźć cienką 3-centymetrową wkładkę bentonitową w obrębie utworów kambru środkowego. W prezentowanym artykule przedstawione zostaną pierwsze wyniki badań wykonanych w celu przeprowadzenia charakterystyki mineralogicznej powyższej skały. Analiza pierwiastków śladowych pozwoliła na określenie przybliżonego składu pierwotnego materiału wulkanicznego, wskazując na obojętny, trachyandezytowy charakter magmy macierzystej. Materiał wulkaniczny pochodził najprawdopodobniej z rejonu aktywnej krawędzi kontynentu.

Słowa kluczowe: bentonity, wulkanizm, środkowy kambr, basen bałtycki, Baltika.

### Middle Cambrian bentonite from the borehole Borcz-1 from the Baltic Basin

Traces of volcanic activity in the Cambrian rocks occurring within the Polish part of the East European Platform slope has not been recorded to date. Thanks to new shale gas exploration conducted by PGNiG SA a thin, 3 cm thick, bentonite layer was found within the Middle Cambrian strata in the Borcz-1 borehole. This article presents the first results of studies carried out, in order to perform mineralogical characteristics of the above rock. Analysis of trace elements composition, allowed us to determine the approximate initial composition of original volcanic material pointing to an intermediate, trachyandesitic parent magma. Volcanic material probably came from an active continental margin.

Key words: bentonites, volcanism, Middle Cambrian, Baltic Basin, Baltica.

### Wstęp

Polska część platformy wschodnioeuropejskiej stanowi fragment istniejącego na przełomie neoproterozoiku oraz paleozoiku kontynentu Baltiki [14]. W konsekwencji procesów ryftowych zachodzących w ediakarze na zachodnim skłonie Baltiki w czasie od najwyższego dolnego kambru do ordowiku utworzyła się pasywna krawędź kontynentu. Podłoże krystaliczne platformy wschodnioeuropejskiej przykryte jest grubą pokrywą osadową. Liczne wkładki skał piroklastycznych występują tu w obrębie utworów ordowiku i syluru.

Pomimo wielu szczegółowych badań sedimentologicznych prowadzonych w tym rejonie [1, 7, 12, 15, 16] nie było

dotąd informacji o obecności skał piroklastycznych w obrębie utworów kambryjskich. Na obszarze Polski skały piroklastyczne z tego wieku pochodzą jedynie z Gór Kaczawskich [9]. W kilku otworach, takich jak Olsztyn IG-1 i Pasłek IG-1 [11], nawiercono skały magmowe (diabazy i mikrosjenity) występujące w formie żył w obrębie utworów kambryjskich, jednak po bliższym zbadaniu i wykonaniu datowania U-Pb okazało się, że są one wieku waryscyjskiego [2, 10].

W ostatnim czasie dzięki nowym wierceniom prowadzonym przez PGNiG S.A. podczas poszukiwania gazu w pokładach łupków w jednym z otworów udało się znaleźć cienką

3-centymetrową wkładkę bentonitową w obrębie utworów kambru środkowego. W prezentowanym artykule przedstawio-

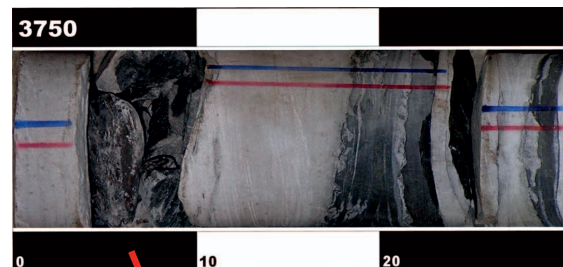
ne zostaną pierwsze wyniki badań przeprowadzonych w celu wykonania charakterystyki mineralogicznej powyższej skały.



Rys. 1. Lokalizacja otworu Borch-1 (B-1) na tle schematycznej mapki geologicznej Polski

**Materiał badawczy**

Około 3-centymetrowa wkładka materiału piroklastycznego została znaleziona w otworze Borch-1 (rysunek 1) w obrębie utworów środkowokambryjskich na głębokości 3750,05 m (rysunek 2a). Na rysunku 2b zamieszczono zdjęcie przedstawiające wygląd makroskopowy powyższej wkładki. W górnej części, miąższości około 0,5 cm, skała ma charakter gruboziarnisty, tufitowy. Występują tu duże, jedno- i dwumilimetrowe blaszki biotytu – wyraźnie widocznego nawet makroskopowo. Dolna część warstewki piroklastycznej to typowy bentonit barwy ciemnożełwej.



Rys. 2. Obraz makroskopowy bentonitu: A – pozycja próbek w rdzeniu (według dokumentacji otworowej rdzeni z otworu Borch-1, 2013), B – próbka pobrana do analizy. Skala na zdjęciu 1 cm

**Metodyka**

Próbkę poddano standardowej analizie petrograficznej, która obejmowała wykonanie obserwacji mikroskopowych

na płycie cienkiej oraz analizę składu chemicznego i mineralnego. Obserwacje mikroskopowe przeprowadzono przy

pomocy mikroskopu stereoskopowego Zeiss SteReo Discovery V.8 w świetle przechodzącym oraz spolaryzowanym. Szczegółową analizę składu mineralnego wykonano metodą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD), zarówno dla całej próbki, jak i frakcji ilastej  $<0,2 \mu\text{m}$ , wydzielonej zgodnie z procedurą Jacksona [6].

Ilościowy skład mineralny całej skały wyliczony został metodą Rietvelda przy pomocy programu komputerowego SIROQUANT, o udokumentowanej przydatności do analizy składu skał zawierających również minerały ilaste [17]. Bardziej szczegółowo metoda ta opisana została w artykule S. Kowalskiej [8]. Pomiarów ilościowych wykonano na aparacie X'Pert Pro firmy Panalytical, wyposażonym w nowoczesny licznik paskowy X'Celerator. Zastosowano napięcie wzbudzenia 40 kV, natężenie prądu anodowego 34 mA, krok pomiarowy  $0,02^\circ 2\theta$  oraz zakres pomiarowy od 5 do  $65^\circ 2\theta$ .

Preparaty pomiarowe sporządzono zgodnie z procedurą zalecaną specjalnie dla skał zawierających dużą ilość minerałów ilastych [20]. Próbka została poddana wstępnemu mieleniu w młynku Pulverisett 7 do wielkości ziaren poniżej  $20 \mu\text{m}$ . Następnie do 2,7 g wstępnie zmielonej próbki dodawano 0,3 g wzorca – ZnO (10%) i całość mielono na mokro (z metanolem) przez 5 minut w mikromłynku firmy McCrone. Pomiarów przeprowadzono na preparatach dezorientowanych ładowanych z boku.

Identyfikację składu mineralnego frakcji ilastej  $<0,2 \mu\text{m}$  wykonano na preparatach sedimentowanych w stanie powietrznosuchym oraz glikolowanym. Preparaty sedimentowane przygotowywane były poprzez zakroplenie zawiesiny wodnej próbki (w proporcji 70 mg próbki na 3 ml wody) na

szkiełko mikroskopowe o powierzchni około  $10 \text{ cm}^2$ . Przed pomiarem w stanie powietrznosuchym były one wygrzewane przez 1 godzinę w temperaturze około  $60^\circ\text{C}$ . Glikolowanie próbki przeprowadzono poprzez pozostawienie preparatu w szalce Petriego w oparach glikolu etylenowego przez co najmniej 12 h w suszarce, również w temperaturze około  $60^\circ\text{C}$ .

Identyfikacji refleksów pochodzących od poszczególnych minerałów na dyfraktogramach rentgenowskich dokonano w oparciu o karty identyfikacji ICDD, opublikowane przez Joint Committee on Powder Diffraction Standards, oraz zestawienia podane przez Moora i Reynoldsa [13]. Położenie refleksów wyznaczono przy pomocy programu PC-APDW 4.0b Philipsa. Szczegółowa identyfikacja składu materiału illitowego została opisana poniżej. Identyfikacji składników materiału illitowego dokonano przy pomocy wykresów Środonia [3, 19].

Analizę składu chemicznego wykonano, używając przenośny spektrometr S1 TITAN firmy Bruker, na próbkach sproszkowanych na tym samym materiale, z którego później zostały sporządzone preparaty do analizy składu mineralnego. Zastosowany spektrometr wykorzystuje metodę rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej z dyspersją energii (EDXRF). S1 TITAN wyposażony jest w anodę Rh (o parametrach maksymalnie: 50 kV,  $100 \mu\text{A}$ , 4 W) i detektor  $10 \text{ mm}^2$  X-Flash@Silicon Drift Detector (SDD) (o typowej rozdzielczości 147 eV dla linii Mn K-alfa). Analiza składu chemicznego odbywa się w oparciu o metodę parametrów fundamentalnych pozwalającą na wykonywanie pomiarów bez konieczności stosowania wzorców. Metodyka wykonywania powyższych pomiarów została szerzej opisana w artykule R. Skupio [18].

### Wyniki wraz z interpretacją

Obserwacje mikroskopowe dowiodły, że głównym grubokryształicznym składnikiem badanych piroklastyków jest biotyt, którego blaszki wykazują wyraźnie ułożenie równo-

ległe do warstwowania (rysunek 3A). Skała ta jest również poprzecinana licznymi żyłkami kwarcowymi przebiegającymi w różnych kierunkach (rysunek 3B).

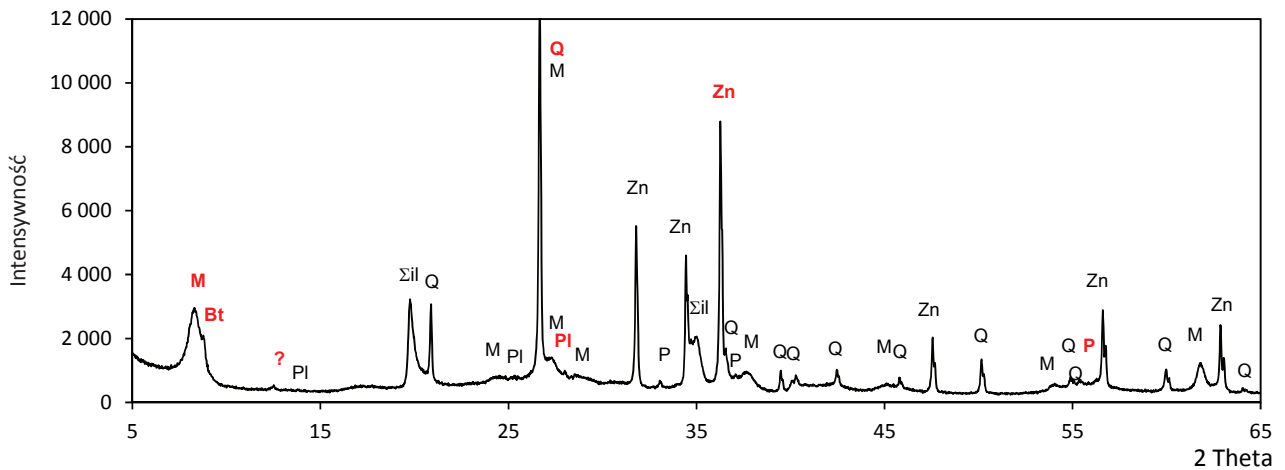


Rys. 3. Obraz mikroskopowy bentonitu: A – blaszki biotyту, widok w świetle przechodzącym, B – żyłki kwarcowe, widok w świetle spolaryzowanym

Analiza składu mineralnego wykazała, że dominującą fazą w badanej próbce jest illit-smektyt, stanowiący ponad 75% jej masy (rysunek 4). Pozostałe składniki próbki to kwarc (17,3%), plagioklasy (4%), piryt (2,1%) oraz biotyt (1,3%). Mineral mieszanopakietowy illit-smektyt wykazuje wysoki stopień uporządkowania struktury R2/R3 oraz zawiera jedynie 18% pakietów smektytowych (rysunek 5). Maksymalne paleotemperatury, jakim podlegały skały środkowokambryjskie, nie przekraczały 140°C.

We frakcji <0,2 μm mamy do czynienia z czystym materiałem diagenetycznym. Występujący w próbce biotyt jest grubokrystaliczny i jego obecność zaznacza się na dyfraktoqramie całej próbki.

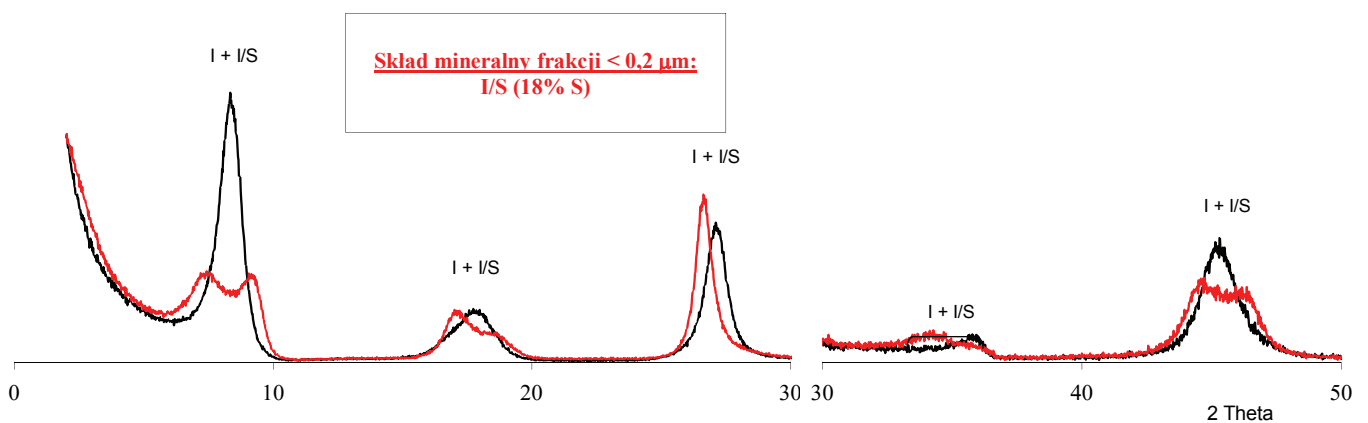
Analizę składu mineralnego przeprowadzono dla drobnokrystalicznej części próbki (bentonitu). Na podstawie wykonanych pomiarów stwierdzić można, że biotyt występuje również w drobnokrystalicznej części wkładki piroklastycznej, chociaż w nieznacznej ilości.



Rys. 4. Wynik ilościowej analizy składu mineralnego całej próbki metodą XRD

Q [%]	PI [%]	P [%]	Bt [%]	I/S [%]	Suma [%]	Σil [%]
17,3	4,0	2,1	1,3	75,4	100,0	76,7

Objaśnienia: Q – kwarc, 33-1161; P – piryt, 6-710; PI – plagioklasy; M – miki i minerały z grupy illitu; Bt – biotyt, I/S – mineral mieszanopakietowy illit-smektyt; Σil – suma minerałów ilastych; Zn – cynkit, 36-1451 – wzorzec



Rys. 5. Wyniki analizy składu mineralnego frakcji ilastej

Położenie refleksów – preparaty glikolowane f < 0,2				Ir	% S		Śr %S	Typ materiału illitowego	T [°C]
(5–8)	(15–17) <sup>1</sup>	(>26) <sup>1</sup>	(31–33) <sup>2</sup>		I <sup>1</sup>	II <sup>2</sup>			
7,43	17,09	26,64	34,18	3,01	17	20	<b>18</b>	R2/R3	<b>140</b>



Tablica 1. Wyniki wstępnej analizy składu chemicznego wykonane przenośnym spektrometrem XRF (wynik uśredniony z trzech pomiarów)

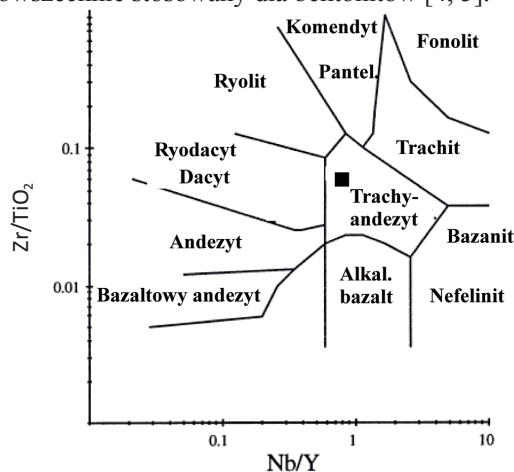
Składnik	%	Err	Składnik	%	Err
MgO	5,96	0,84	V	0,0031	0,0006
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	24,88	0,42	Co	0,0101	0,0057
SiO <sub>2</sub>	58,52	0,38	Cu	0,0009	0,0006
K <sub>2</sub> O	5,72	0,03	Zn	0,0011	0,0004
CaO	0,50	0,01	Rb	0,0133	0,0006
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,17	0,03	Sr	0,0217	0,0007
MnO	0,01	0,01	Y	0,0030	0,0006
TiO <sub>2</sub>	0,29	0,01	Zr	0,0185	0,0007
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,07	0,02	Nb	0,0024	0,0009
S	0,12	0,01	Ba	0,0670	0,0110
Cl	0,04	0,01	Ce	0,0146	0,0087
Suma	98,28		Ta	0,0013	0,0006

Skład chemiczny próbki zamieszczono w tablicy 1. Wykonując pomiary przy pomocy przenośnego spektrometru, należy w większym stopniu zwracać uwagę na heterogeniczność badanych skał z powodu niewielkich rozmiarów pola pomiarowego (informacja jest zbierana z obszaru o wymiarach 5 na 10 mm, głębokość penetracji nie przekracza 5 mm). Dlatego też w celu uzyskania bardziej reprezentatywnych wyników zdecydowano się wykonać trzy niezależne pomiary, a następnie je uśrednić.

Analiza wykazała, że próbka zawiera ponad 58% krzemionki oraz niemal 25% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Zawartość K<sub>2</sub>O wynosi 5,72%. Pozostałe ważniejsze składniki to MgO (5,96%) oraz Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,17%). Wyraźny nadmiar magnezu i żelaza w stosunku do ilości biotyty obecnej w próbce wskazuje na występowanie

nie podstawień powyższych pierwiastków również w strukturze illitu wchodzącego w skład minerału mieszanopacketowego illit-smektyt. Podkreślić również należy, że nieobecność w wynikach analizy Na<sub>2</sub>O nie świadczy o jego braku w próbce, gdyż przenośny spektrometr XRF nie daje możliwości pomiaru zawartości sodu.

Analiza pierwiastków śladowych pozwoliła na określenie przybliżonego składu pierwotnego materiału wulkanicznego. Wykorzystano do tego diagram dyskryminacyjny opracowany przez Winchestera i Floyd [21], oparty na stosunkach zawartości Zr/TiO<sub>2</sub> do Nb/Y. W naszym przypadku wynosiły one odpowiednio: 0,06 i 0,80 (rysunek 6). Pozycja badanego bentonitu na powyższym diagramie wskazuje na trachyandezytowy skład magmy macierzystej. Obojętny skład magmy może świadczyć o tym, że materiał wulkaniczny pochodził z rejonu aktywnej krawędzi kontynentu. Diagram Winchestera i Floyda [21] jest powszechnie stosowany dla bentonitów [4, 5].



Rys. 6. Wykres dyskryminacyjny dla bentonitów potasowych za Winchesterem i Floydem [21]

## Podsumowanie

Brak aktywności wulkanicznej stwierdzonej bezpośrednio w polskiej części krawędzi platformy wschodnioeuropejskiej w środkowym kambrze wskazuje na to, że najprawdopodobniej mamy do czynienia z zapisem znaczącego zdarzenia o zasięgu globalnym. Cienka wkładka piroklastyczna znaleziona w otworze Borcz-1 stanowi ślad maksimum aktywności wulkanicznej mającej miejsce być może w znacznej odległości od krawędzi Baltiki.

Obecność pojedynczej warstewki piroklastycznej nie musi świadczyć o lokalnym charakterze zdarzenia. Płytkowodny charakter wykształcenia utworów środkowokambryjskich nie sprzyja zachowaniu tego typu delikatnych osadów.

Szczególnie duże znaczenie może mieć w tym przypadku powszechna obecność bioturbacji, która jest charakterystyczna dla omawianego kompleksu [16].

Mając na uwadze wstępny charakter przeprowadzonych badań, podkreślić należy wagę znaleziska, dzięki któremu można uzyskać nowe fakty na temat nadal kontrowersyjnego położenia paleogeograficznego Baltiki w kambrze [14]. Informacji dotyczących tego zagadnienia może dostarczyć planowane wykonanie pełnej analizy składu chemicznego z uwzględnieniem pierwiastków ziem rzadkich REE oraz precyzyjne datowanie wieku wulkanizmu w oparciu o cyrkon i biotyt.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2016, nr 12, s. 1043–1048, DOI: 10.18668/NG.2016.12.05

Artykuł nadesłano do Redakcji 3.11.2016 r. Zatwierdzono do druku 24.11.2016 r.

## Podziękowania

Autorzy artykułu dziękują PGNiG SA za możliwość wykonania badań oraz udostępnienie materiału rdzeniowego.

Artykuł powstał na podstawie badań zrealizowanych w ramach projektu pt. *Opracowanie map zasięgu, biostratygrafia utworów dolnego paleozoiku oraz analiza ewolucji tektonicznej przykrawędziowej strefy platformy wschodnioeuropejskiej dla oceny rozmieszczenia niekonwencjonalnych złóż węglowodorów*, dofinansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju w ramach projektu BLUE GAS – POLSKI GAZ ŁUPKOWY. Nr umowy BG1/GAZGEOLMOD/13.

## Literatura

- [1] Bednarczyk W.: *Prekambr i kambr wyniesienia Łeby (NW Polska)*. Acta Geol. Pol. 1972, vol. 22, nr 4, s. 685–709.
- [2] Depciuch T.: *Wiek bezwzględny i pozycja stratygraficzna sjenitów oraz zasadowo-alkalicznych skał północno-wschodniej Polski*. Kwartalnik Geologiczny 1973, vol. 17, nr 2, s. 223–233.
- [3] Dudek T., Środoń J.: *Identification of illite/smectite by X-ray powder diffraction taking into account the lognormal distribution of crystal thickness*. Geol. Carpathica-Clays 1996, vol. 5, s. 21–32.
- [4] Histon K., Klein P., Schönlaub H.-P., Huff W.D.: *Lower Palaeozoic K-bentonites from the Carnic Alps, Austria*. Austrian Journal of Earth Sciences 2007, vol. 100, s. 26–42.
- [5] Huff W.D., Bergström S.M., Kolata D.R., Sun H.: *The Lower Silurian Osmundsberg K-Bentonite. Part II: Mineralogy, Geochemistry, Chemostratigraphy, and Tectonomagmatic Significance*. Geological Magazine 1998, vol. 135, s. 15–26.
- [6] Jackson M.L.: *Soil chemical analysis – Advanced course: 2nd ED*. Published by the author. University of Wisconsin 1969, s. 537.
- [7] Jaworowski K.: *Facies variability in the Cambrian deposits from the Kościerzyna and Gdańsk sections Pomeranian Caledonides foreland, northern Poland: a comparative study*. Geological Quarterly 2000, vol. 44, s. 249–260.
- [8] Kowalska S.: *Określanie ilościowego składu mineralnego skał zawierających minerały ilaste metodą Rietvelda*. Nafta-Gaz 2013, nr 12, s. 887–893.
- [9] Kryza R., Zalasiewicz J.: *Records of Precambrian–Early Palaeozoic volcanic and sedimentary processes in the Central European Variscides: A review of SHRIMP zircon data from the Kaczawa succession (Sudetes, SW Poland)*. Tectonophysics 2008, vol. 461, s. 60–71.
- [10] Krzemińska E., Krzemiński L., Petecki Z., Wiszniewska J., Salwa S., Żaba J.: *Mapa geologiczna polskiej części kratonu wschodnioeuropejskiego w kontekście nowych korelacji transbałtyckich*. III Polski Kongres Geologiczny, Wrocław 14–18.09.2016.
- [11] Lenzion K.: *Kambr na Pomorzu i przyległym akwenie Bałtyku*. Kwartalnik Geologiczny 1988, vol. 32, nr 314, s. 555–564.
- [12] Lenzion K.: *O stratygrafii kambru platformowego w Polsce*. Kwartalnik Geologiczny 1969, vol. 13, nr 3, s. 501–510.
- [13] Moore D.M., Reynolds R.C.: *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford, University Press, Second Edition, 1997.
- [14] Nawrocki J., Poprawa P.: *Development of Trans-European Suture Zone in Poland: from Ediacaran rifting to Early Palaeozoic accretion*. Geological Quarterly 2006, vol. 50, s. 59–76.
- [15] Paczeńska J.: *Wysokorozdzielcza stratygrafia sekwencji utworów środkowego kambru w południowej i północno-wschodniej części bloku B (wyniesienie Łeby)*. Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego 2012, vol. 448, s. 71–79.
- [16] Paczeńska J.: *Upper Vendian and Cambrian ichnocoenose from the Polish part of the East European Craton*. Prace Państwowego Instytutu Geologicznego 1996, vol. 152, s. 77.
- [17] Rietveld H.M.: *A profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. Journal of Applied Crystallography 1969, vol. 2, s. 65–71.
- [18] Skupio R.: *Wykorzystanie przenośnego spektrometru XRF do pomiarów składu chemicznego skał*. Nafta-Gaz 2014, nr 11, s. 771–777.
- [19] Środoń J.: *X-ray powder diffraction identification of illitic materials*. Clays Clay Miner. 1984, vol. 32, s. 337–349.
- [20] Środoń J., Drits V.A., McCarty D.K., Hsieh J.C.C., Eberl D.D.: *Quantitative X-ray diffraction analysis of clay-bearing rocks from random preparations*. Clays Clay Miner. 2001, vol. 49, s. 514–528.
- [21] Winchester J.A., Floyd P.A.: *Geochemical discrimination of different magma series and their differentiation products using immobile elements*. Chemical Geology 1977, vol. 20, s. 325–343.



Dr Sylwia KOWALSKA  
Adiunkt w Zakładzie Geofizyki Wiertniczej.  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: [sylwia.kowalska@inig.pl](mailto:sylwia.kowalska@inig.pl)



Mgr Urszula ZAGÓRSKA  
Specjalista inżynierino-techniczny w Zakładzie  
Geofizyki Wiertniczej.  
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy  
ul. Lubicz 25 A  
31-503 Kraków  
E-mail: [urszula.jonkis@inig.pl](mailto:urszula.jonkis@inig.pl)



Mgr Zbigniew MIKOŁAJEWSKI  
Specjalista geolog  
Polskie Górnictwo Naftowe i Gazownictwo SA  
Oddział Geologii i Eksploatacji, Dział Projektowy  
w Pile  
pl. Staszica 9, 64-920 Piła  
E-mail: [zbigniew.mikolajewski@pgnig.pl](mailto:zbigniew.mikolajewski@pgnig.pl)