

# Analiza chemostratygraficzna różnowiekowych osadów budujących górotwór karpacki

## Chemostratigraphic analyses of sediments from different ages composing the Carpathian mountain range

Sylwia Kowalska

*Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy*

**STRESZCZENIE:** Artykuł prezentuje próbę przeprowadzenia analizy chemostratygraficznej dla różnowiekowych skał budujących górotwór karpacki. W pierwszej kolejności zdecydowano się stworzyć syntetyczny profil geologiczny dla osadów występujących we wschodniej części polskich Karpat. Wykorzystane próbki, w większości piaskowce, pochodziły z głównych poziomów stratygraficznych w obrębie jednostek skolskiej i śląskiej, gdzie zidentyfikowano skały od dolnej kredy po paleocen. Ze względu na dostępność materiału badawczego do badań wytypowano próbki o udokumentowanej stratygrafii z dwóch otworów, D-1 i H-1, zwracając głównie uwagę na ich klasyfikację stratygraficzną. Następnie dla porównania wykonano profil chemostratygraficzny dla otworu Kuźmina-1. Stwierdzono obecność bardzo dużego zróżnicowania składu chemicznego pomiędzy głównymi poziomami stratygraficznymi wyróżnianymi na podstawie badań paleontologicznych w badanych otworach, co pozwoliło wyznaczyć zdecydowane granice pomiędzy poszczególnymi poziomami stratygraficznymi. Możliwość stworzenia unikalnych modeli chemostratygraficznych dla czterech analizowanych poziomów stratygraficznych: kredy górnej – senonu (warstwy inoceramowe), kredy górnej / paleocenu (warstwy istebniańskie), eocenu (warstwy pstre) oraz oligocenu (warstwy krośnieńskie) potwierdziło również wykonanie diagramu klasyfikacyjnego Herrona. Największe zróżnicowanie cech chemostratygraficznych uzyskano w przypadku utworów kredowych. Wstępnie badania wykonano w laboratorium akredytowanym Actlabs, tak aby móc później przeprowadzić ewaluację wyników uzyskanych za pomocą przenośnych spektrometrów (pXRF Titan, o zakresie pomiarowym od Mg do U, oraz pXRF Tracer, który umożliwia również pomiar zawartości Na, oba aparaty firmy Bruker). Potwierdzono, że wyraźne zróżnicowanie zawartości poszczególnych pierwiastków widoczne jest zarówno dla pierwiastków głównych, jak i śladowych. Pierwiastki najbardziej diagnostyczne to Na, Mg, Fe, K, Ca, również Si, choć w tym przypadku zakres zmienności jest nieco mniejszy. W przypadku pierwiastków śladowych są to S, P, Mn, Ti, Sr, Zr, Ba, Rb i Zn, które można również analizować za pomocą przenośnych spektrometrów pXRF. Wykonane porównanie wyników składu chemicznego uzyskiwanych przenośnym spektrometrem pXRF oraz w laboratorium Actlabs wykazało, że możliwe jest wykorzystanie na większą skalę samych pomiarów spektrometrem pXRF. Dla większości pierwiastków diagnostycznych uzyskano wystarczająco precyzyjne wyniki przy wykorzystaniu przenośnych spektrometrów pXRF.

Słowa kluczowe: chemostratygrafia, pXRF, Karpaty.

**ABSTRACT:** The article presents an attempt to conduct a chemostratigraphic analysis of the different-age rocks that form the Carpathian orogen. First, it was decided to create a synthetic geological profile for sediments occurring in the eastern part of the Polish Carpathians. The samples, mostly sandstones, were sourced from the primary stratigraphic layers in the Skole and Silesian Units, where rocks from the Lower Cretaceous to the Paleocene were identified. Due to the availability of research material, samples with well-documented stratigraphy were chosen from two wells, D-1 and H-1, with a particular focus on their stratigraphic classification. Subsequently, for comparison, a chemostratigraphic profile was generated for the Kuźmina-1 well. The analysis revealed significant disparities in chemical composition among the primary stratigraphic layers, which had been distinguished through paleontological studies in the examined boreholes. This made it possible to establish distinct boundaries between individual stratigraphic layers. The ability to create distinct chemostratigraphic models for the four examined stratigraphic horizons: Upper Cretaceous – Senonian (Inoceramian Beds), Upper Cretaceous/Paleocene (Istebnian Beds), Eocene (Variegated Shales), and Oligocene (Krosno Beds) was also confirmed through the creation of a Herrón classification diagram. The greatest variability of chemostratigraphic characteristics was observed in the Cretaceous formations. Initially, the tests were carried out in an accredited laboratory at ACTLABS, enabling the subsequent evaluation of results obtained using portable spectrometers (pXRF Titan, covering a measurement range from Mg to U, and pXRF Tracer, capable of also measuring Na content, both manufactured by Bruker). It was confirmed that clear variations in the content of individual elements were discernible for both major and trace elements. The most diagnostic elements include Na, Mg, Fe, K, Ca, and also Si, although the

Autor do korespondencji: S. Kowalska, e-mail: [sylwia.kowalska@inig.pl](mailto:sylwia.kowalska@inig.pl)

Artykuł nadesłano do Redakcji: 12.04.2023 r. Zatwierdzono do druku: 12.10.2023 r.

variability range is slightly narrower for the latter element. As for trace elements, these comprise S, P, Mn, Ti, Sr, Zr, Ba, Rb, and Zn, which can also be analyzed using portable pXRF spectrometers. A comparison between the chemical composition results obtained with the portable pXRF spectrometer and those from the ACTLABS laboratory revealed the feasibility of using pXRF measurements on a larger scale. For most diagnostic elements, sufficiently precise results were obtained using pXRF.

Key words: chemostratigraphy, pXRF, Carpathians.

## Wstęp

Zmieniające się warunki sedymentacji osadów w szerokim tego słowa znaczeniu, włączając w to również zmieniające się w czasie obszary źródłowe dla materiału detrytycznego, segregację ziaren detrytycznych w trakcie transportu oraz procesy diagenetyczne przeobrażające materiał skalny już po jego osadzeniu, powodują, że kolejne warstwy skalne charakteryzują się różnymi cechami mineralogicznymi. Właśnie to zjawisko wykorzystuje chemostratygrafia. Chemostratygrafia, inaczej stratygrafia chemiczna, pozwala wydzielać i korelować ze sobą warstwy geologiczne na podstawie analizy ich składu chemicznego – zawartości pierwiastków głównych i śladowych.

Ze względu na prowadzone obecnie nowe, szeroko zakrojone badania paleontologiczne w Karpatach pojawia się możliwość szczegółowej kalibracji wyników analizy chemostratygraficznej. Równocześnie badania te pokazują, że rozpoznanie stratygraficzne jest niewystarczające i wielokrotnie klasyfikacja stratygraficzna ulega zmianie. Zbudowanie rzetelnego modelu chemostratygraficznego dla różnowiekowych osadów budujących górotwór karpaccy pozwoli na wykorzystywanie go przy interpretacji profilowań geofizycznych i identyfikacji nawierconych poziomów stratygraficznych.

Standardowe badania chemostratygraficzne nie były prowadzone do tej pory w Karpatach. Natomiast prowadzono powszechnie badania minerałów ciężkich, które zostały opisane w licznych publikacjach takich autorów jak: Jaskólski (1931, 1939), Tokarski (1947), Nowak i Szczurowska (1964), Kotlarczyk (1966), Krysowska-Iwaszkiewicz i Unrug (1967), Wdowiarz et al. (1974), Szczurowska (1970, 1971, 1973, 1980, 1985, 2006a, 2006b), Leszczyński (1981), Winkler i Ślącza (1992, 1994), Cieszkowski et al. (1998), Salata (2004), Żytko (2004), Wieser i Żytko (2006), Oszczypko i Salata (2005), Grzebyk i Leszczyński (2006) czy Salata i Uhman (2012).

Stwierdzone przez wymienionych powyżej badaczy zróżnicowanie zestawów minerałów ciężkich opisywanych z różnych formacji przekłada się na zróżnicowanie zawartości pierwiastków śladowych. Dzięki chemostratygrafii możemy pośrednią metodą analizować również zmienność obszarów źródłowych, z których pochodził materiał detrytyczny dostarczany w danym czasie do basenu sedymentacyjnego.

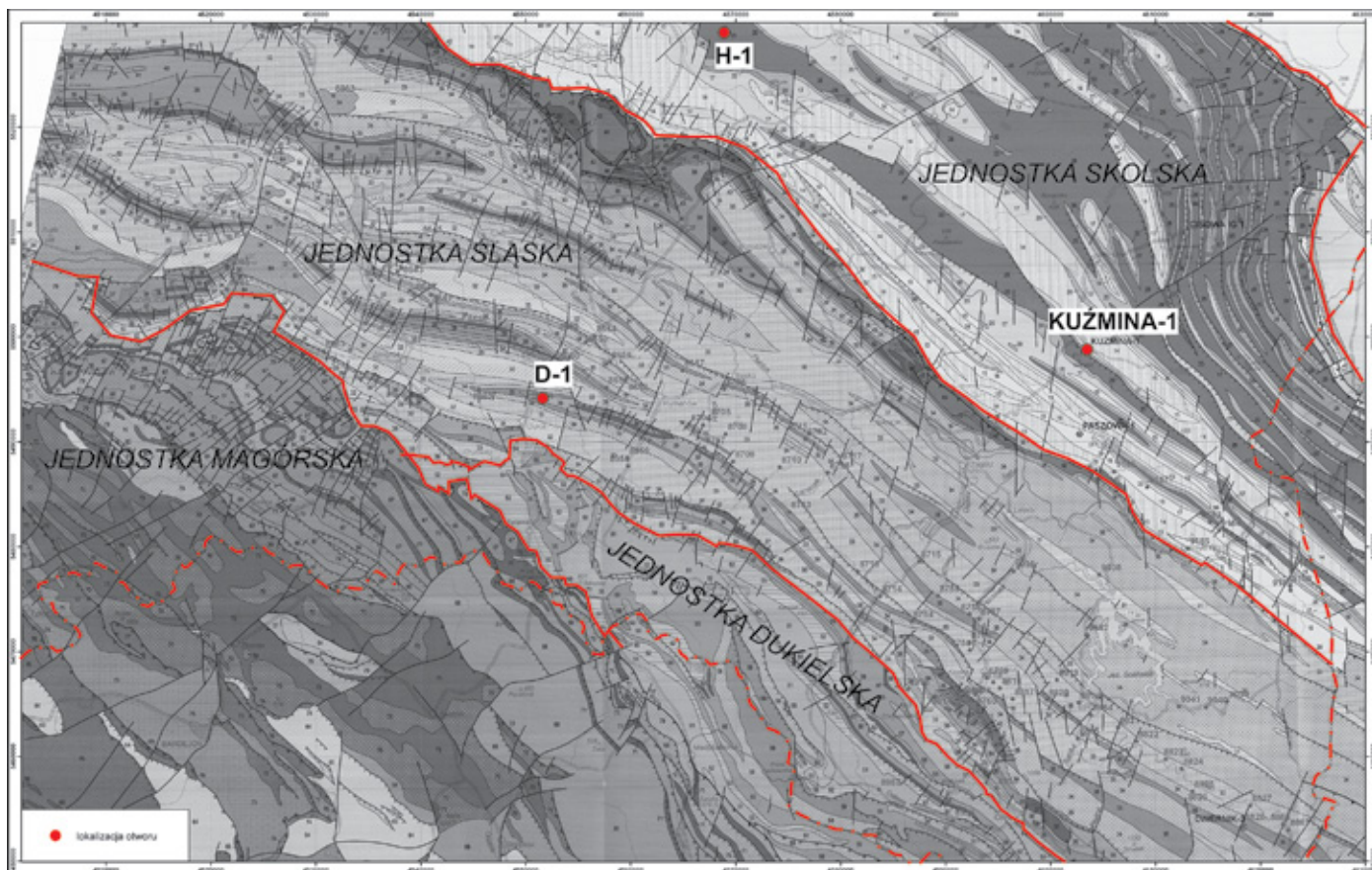
Celem pracy było wykonanie analizy chemostratygraficznej dla różnowiekowych skał budujących górotwór karpaccy oraz

sprawdzenie możliwości zastosowania powyższej metody w poszukiwaniach złóż węglowodorów w Karpatach. W polskiej części Karpat zidentyfikowano skały od dolnej kredy po paleocen. Zdecydowano się w pierwszej kolejności skonstruować syntetyczny profil geologiczny z wykorzystaniem próbek z otworów D-1 i H-1. Następnie uzyskane wyniki porównano w wynikami pomiarów na próbkach z otworu Kuźmina-1, który jest najgłębszym otworem w Karpatach i przewierca niemal wszystkie poziomy stratygraficzne występujące w tym rejonie. Oprócz profili chemostratygraficznych podjęto również próbę klasyfikacji litologicznej badanych skał na podstawie diagramu Herrona (1988).

## Materiał badawczy

Obszar badań objął wschodnią część polskich Karpat fliszowych, stanowiących część Karpat Zachodnich (rysunek 1). W budowie geologicznej Karpat Zewnętrznych na terenie Polski wydziela się szereg jednostek tektonicznych: magurską, dukielską wraz z jednostkami przedmagurskimi, śląską, podśląską i skolską. Zgodnie z tradycyjnie przyjmowanym modelem geologicznym jednostki te mają charakter płaszczowin i są ponasuwane na siebie od południa (Książkiewicz, 1977). Tradycyjnie uważa się również (Książkiewicz, 1960), że basen sedymentacyjny Karpat Zewnętrznych to szereg małych basenów ułożonych w formie rynien nawiązujących swoim przebiegiem do dzisiejszego zarysu Karpat. Za obszary źródłowe uważa się najczęściej strefy tzw. kordylier lub platformy wschodnioeuropejskiej. Baseny miały być dość stałe zarówno w położeniu, jak i formie, miały zostać zamknięte i zdeformowane w ostatnim, mioceńskim etapie deformacji (Książkiewicz, 1972). Analiza zmienności obszarów źródłowych może rzucić pewne światło na wielkość i budowę geologiczną pierwotnego basenu sedymentacyjnego Karpat.

Tradycyjne poglądy na budowę geologiczną Karpat zostały szczegółowo przedstawione w publikacji pod redakcją Golonki i Pichy (2006). Obecnie trwa burzliwa dyskusja na temat budowy geologicznej Karpat. Jej zarys przedstawiony jest szczegółowo w publikacji Jankowskiego (2015). Autor ten proponuje odejście od tradycyjnego podziału tektoniczno-litofacjalnego orogenu Karpat na rzecz analizy wyłącznie litologiczno-stratygraficznej.



**Rysunek 1.** Lokalizacja otworów, dla których przeprowadzono badania chemostratygraficzne na tle mapy geologicznej wschodniej części polskich Karpat w skali 1 : 200 000 (Jankowski et al., 2004). Granice głównych jednostek tektonicznych wydzielanych w Karpatach zaznaczono grubszą linią w kolorze czerwonym. Linia przerywana – granica Polski

**Figure 1.** The locations of the boreholes subjected to chemostratigraphic studies are shown in the context of a geological map of the eastern part of the Polish Carpathians, at a scale of 1 : 200 000 (Jankowski et al., 2004). The boundaries of the main tectonic units within the Carpathians are delineated by a thicker red line, while the dashed line denotes the Polish border

Materiał badawczy stanowią próbki pochodzące z trzech otworów: Dukli-1, Hermanowej-1 i Kuźminy-1. Lokalizacja otworów została zaznaczona na mapie geologicznej (rysunek 1). Wykorzystano materiał zmielony pozostały po badaniach XRD wykonywanych na przestrzeni ostatnich lat w ramach badań otworowych. Materiał ten jak najbardziej nadawał się do badań chemostratygraficznych ze względu na to, że podczas badań otworowych koncentrowano się niemal w 100% na piaskowcach występujących w profilu geologicznym w poszukiwaniu skał zbiornikowych o najlepszych właściwościach. Łącznie badania wykonano na 36 próbkach z otworu D-1 i H-1 oraz 92 próbkach z otworu Kuźmina-1. Próbkę pochodzą z dwóch jednostek tektonicznych: skolskiej i śląskiej.

### Zastosowane metody badań

#### *Chemostratygrafia – podstawy metodologiczne*

Skład chemiczny skał osadowych bezpośrednio wynika z ich składu mineralogicznego, który z kolei jest wynikiem

składu samego osadu oraz całego ciągu procesów od momentu sedymentacji do lityfikacji (Tucker, 2001). Zmieniające się warunki sedymentacji osadów w szerokim tego słowa znaczeniu – włączając w to również zmieniające się w czasie obszary źródłowe dla materiału detrytycznego, segregację ziaren detrytycznych w trakcie transportu oraz procesy diagenetyczne przeobrażające materiał skalny już po jego osadzeniu – powodują, że kolejne warstwy skalne charakteryzują się różnymi cechami mineralogicznymi. Właśnie to zjawisko wykorzystuje chemostratygrafia.

Chemostratygrafia, inaczej stratygrafia chemiczna, pozwala wydzielać i korelować ze sobą warstwy geologiczne na podstawie analizy ich składu chemicznego – zawartości pierwiastków głównych i śladowych. Dzięki temu uzyskujemy unikatowy obraz, który w sprzyjających warunkach pozwala typować poziomy stratygraficzne dające się śledzić pomiędzy otworami. Powyższe zjawisko nabiera szczególnego znaczenia w przypadku kompleksów skalnych trudnych do datowania metodami paleontologicznymi. Jeżeli występuje pomiędzy nimi wystarczające zróżnicowanie geochemiczne, wytypowane



parametry geochemiczne pozwalają jednoznacznie wyróżnić poszczególne poziomy stratygraficzne.

Wiele złóż węglowodorów na świecie występuje w obrębie kompleksów geologicznych trudnych do korelacji stratygraficznej, ubogich w materiał paleontologiczny lub zawierających materię organiczną zbyt przeobrażoną termicznie, co nie pozwala na bezpośrednie określenie wieku przewiercanych skał (Pearce et al., 1999; Ratcliffe i Zaitlin, 2010). W przypadku takich sekwencji geologicznych korelacji dokonuje się wyłącznie na podstawie cech litologicznych i sedimentologicznych. Wykorzystuje się również w tym celu badania proveniencji materiału detrytycznego (Basu, 2003; Weltje i von Eynatten, 2004), techniki izotopowe (Ratcliffe i Zaitlin, 2010) czy paleomagnetyczne.

Najczęściej powyższe metody dają dobre rezultaty, kiedy są stosowane równocześnie i kiedy dostępny jest odpowiedni materiał rdzeniowy. W dobie coraz większych oszczędności, związanych również z wahaniami ceny surowców, coraz częściej firmy naftowe rezygnują z pełnego rdzeniowania na rzecz próbek okrucowych. Takie podejście w drastyczny sposób ogranicza możliwości wykonywania szczegółowych badań sedimentologicznych i litologicznych, a jedynym wyjściem z sytuacji pozostają badania geochemiczne oraz mineralogiczne. Stąd też coraz większe zainteresowanie badaniami chemostratygraficznymi.

Skład chemiczny pierwiastków głównych z reguły można łączyć z głównymi minerałami skałotwórczymi występującymi w skale (Pettijohn, 1975; Pettijohn et al., 1987). Chociaż oryginalna klasyfikacja skał klasycznych oparta jest na wynikach obserwacji mikroskopowych (planimetrowania, np. Pettijohn, 1975), to istnieją również klasyfikacje wykorzystujące dla piaskowców wyniki analizy składu chemicznego: Pettijohn et al. (1972) i Herron (1988).

Rodzaj pierwiastków śladowych, jakie występują w tych skałach, związany jest w dużym stopniu z obecnością minerałów ciężkich. Zawartość minerałów ciężkich w skałach osadowych stanowi zazwyczaj około 1% całej masy. Analizę chemostratygraficzną można uzupełnić o identyfikację minerałów ciężkich oraz określenie, z jakimi minerałami można łączyć występowanie danych pierwiastków, jednak wymaga to zastosowania specjalnej techniki ich koncentracji i separacji. Analiza minerałów ciężkich pozwala także na określenie rodzaju i wieku skał źródłowych dla materiału detrytycznego obecnego w badanych skałach poprzez ich analizę fazową oraz datowanie cyrkonów i monacytów metodą U-Pb.

W celu przedstawienia zmienności składu mineralogicznego na podstawie zmienności składu chemicznego stosowane są różne wykresy korelacyjne. Niektóre z nich oparte są wyłącznie na zależnościach pomiędzy pierwiastkami głównymi, jak wyżej wspomniane diagramy Pettijohna et al. (1972) i Herrona

(1988), niektóre wykorzystują również analizę zawartości pierwiastków śladowych, jak w przypadku Wright et al. (2010). Na podstawie zmienności zawartości pierwiastków głównych i śladowych określana bywa również pozycja geotektoniczna badanych skał.

W przypadku pierwiastków głównych dobór odpowiedniego zestawu korelacji zależy w dużym stopniu od ogólnego składu mineralnego, np. czy w badanych warstwach mamy cementację węglanową, czy należy również podczas analizy uwzględnić, że w próbkach są inne minerały zawierające CaO (np. plagioklasy czy anhydryt). W przypadku pierwiastków śladowych, jak już wcześniej wspomniano, kluczowe znaczenie ma zawartość minerałów ciężkich.

Zmienność zawartości poszczególnych pierwiastków śledzi się w pierwszej kolejności w profilach otworów w celu wyznaczenia poszczególnych poziomów chemostratygraficznych. Dopiero w następnej kolejności można przejść do analizy opisaną powyżej. W celu wyznaczenia sekwencji chemostratygraficznych stosuje się nie tylko analizę zawartości poszczególnych pierwiastków, ale również wzajemnych stosunków takich pierwiastków i tlenków jak: Cr/Zr, Cr/Sc, Zr/La, Sc/Zr, Zn/Sc, TiO<sub>2</sub>/K<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub>/Zr, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/MgO, Na<sub>2</sub>O/TiO<sub>2</sub>. Zastosowanie stosunków pierwiastków pozwala uniknąć różnic w stopniu rozcieńczenia związanych z różną zawartością minerałów ciężkich w różnych warstwach (Pearce et al., 1999). Wright et al. (2010) w profilowaniach chemostratygraficznych zastosowali stosunki innych pierwiastków i tlenków: K<sub>2</sub>O/Rb, K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>/Nb, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr/Nb, co pozwoliło im wydzielić w profilu badanego otworu trzy główne jednostki chemostratygraficzne.

### *Zastosowane podejście metodologiczne*

Podstawowym założeniem realizowanego projektu było określenie potencjału aplikacyjnego proponowanej metodyki. Rozpoczęto od przykładu najbardziej ogólnego, czyli podjęto próbę weryfikacji, czy pomiędzy różnowiekowymi skałami spotykanymi w obrębie wschodniej części polskich Karpat występuje wystarczające zróżnicowanie składu chemicznego, żeby można go było wykorzystać do identyfikacji poszczególnych poziomów stratygraficznych. Podstawowym problemem, jaki występuje w Karpatach, jest młody wiek obecnych tam skał. Najczęściej w takim przypadku tego typu utwory zawierają materiał detrytyczny wielokrotnie przerabiany, a co za tym idzie – uśredniony. Możemy się spodziewać, że niszczeniu ulegały nie tylko skały magmowe czy metamorficzne, ale również starsze skały osadowe posiadające swoją historię proveniencji.

Do badań wykorzystano dostępny materiał skalny, głównie próbki, na których wcześniej wykonywano analizy składu mineralnego i w przypadku których dysponowano zmielonym materiałem archiwalnym. Założenie było takie, aby do



badania wybrać próbki piaskowców pochodzących z otworów wiertniczych, dzięki czemu można zminimalizować wpływ wietrzenia na uzyskiwane wyniki. Badania wykonano wstępnie dwiema metodami: przenośnym spektrometrem pXRF Titan oraz w laboratorium Actlabs. Spis próbek wytypowanych do badań zawiera tabela 1.

Wyniki zestawiono w formie syntetycznego profilu geologicznego. Wybrano po około 10 próbek z czterech różnych wydzieleni wiekowych: kredy górnej (senon – warstwy inoceramowe i górny alb–cenoman – formacja z Dołhego), kredy górnej / paleocenu (warstwy istebniańskie), eocenu (warstwy pstre) oraz oligocenu (warstwy krośnieńskie).

**Tabela 1.** Spis badanych próbek – syntetyczny profil karpacki. W przypadku wszystkich próbek pomiary wykonano dwiema metodami: przenośnym spektrometrem pXRF Titan oraz w laboratorium Actlabs

**Table 1.** List of the tested samples in the synthetic Carpathian profile. All samples underwent measurements using two methods: a portable pXRF Titan spectrometer and in the ACTLABS laboratory

| Otwór   | Głębokość [m] | Stratygrafia                                   |   |
|---------|---------------|--|---|
| D-1     | 2803,90       | oligocen (warstwy krośnieńskie)                |   |
|         | 2804,60       | oligocen (warstwy krośnieńskie)                |   |
|         | 2805,60       | oligocen (warstwy krośnieńskie)                |   |
|         | 2807,40       | oligocen (warstwy krośnieńskie)                |   |
|         | 2810,70       | oligocen (warstwy krośnieńskie)                |   |
|         | 2811,40       | oligocen (warstwy krośnieńskie)                |   |
|         | 3465,10       | oligocen (warstwy przejściowe)                 |   |
|         | 3468,30       | oligocen (warstwy przejściowe)                 |   |
|         | 3470,20       | oligocen (warstwy przejściowe)                 |   |
|         | 3473,30       | oligocen (warstwy przejściowe)                 |   |
|         | 1105,10       | eocen (warstwy pstre)                          |   |
|         | 1106,10       | eocen (warstwy pstre)                          |   |
|         | 1108,20       | eocen (warstwy pstre)                          |   |
|         | 1109,20       | eocen (warstwy pstre)                          |   |
|         | 1111,80       | eocen (warstwy pstre)                          |   |
|         | 1369,70       | eocen (warstwy pstre)                          |   |
|         | 1371,10       | eocen (warstwy pstre)                          |   |
|         | 1373,10       | eocen (warstwy pstre)                          |   |
|         | 1375,20       | eocen (warstwy pstre)                          |   |
|         | 1376,20       | eocen (warstwy pstre)                          |   |
|         | 1379,10       | eocen (warstwy pstre)                          |   |
|         | 1572,80       | kreda górna / paleocen (warstwy istebniańskie) |   |
|         | 1573,50       | kreda górna / paleocen (warstwy istebniańskie) |   |
|         | 1575,00       | kreda górna / paleocen (warstwy istebniańskie) |   |
|         | 1576,40       | kreda górna / paleocen (warstwy istebniańskie) |   |
|         | 1577,80       | kreda górna / paleocen (warstwy istebniańskie) |   |
|         | 1578,70       | kreda górna / paleocen (warstwy istebniańskie) |   |
|         | H-1           | 3228,70  | kreda górna – gr alb-cenoman (formacja z Dołhego) |
|         |               | 3242,50  | kreda górna – gr alb-cenoman (formacja z Dołhego) |
|         |               | 3307,20  | kreda górna – gr alb-cenoman (formacja z Dołhego) |
|         |               | 3310,80  | kreda górna – gr alb-cenoman (formacja z Dołhego) |
|         |               | 2102,40  | kreda górna – senon (warstwy inoceramowe)         |
| 2103,20 |               | kreda górna – senon (warstwy inoceramowe)      |   |
| 2105,60 |               | kreda górna – senon (warstwy inoceramowe)      |   |
| 2106,50 |               | kreda górna – senon (warstwy inoceramowe)      |   |
| 2107,80 |               | kreda górna – senon (warstwy inoceramowe)      |   |

W następnym kroku wyniki uzyskane dla profilu syntetycznego porównano z wynikami pomiarów wykonanych na próbkach pochodzących z najgłębszego otworu w Polsce – Kuźmina-1. Spis przebadanych próbek wraz z ich klasyfikacją stratygraficzną zawiera tabela 2. W przypadku większości próbek wykonano pomiary dwoma przenośnymi spektrometrami

pXRF Tracer i Titan dla porównania, a dla 21 próbek również szczegółową analizę składu chemicznego w laboratorium Actlabs. Udało się skompletować zestaw próbek reprezentujących główne poziomy stratygraficzne wyróżnione w tym rejonie. Również w tym przypadku do badań wykorzystano głównie piaskowce, a w przypadku ich braku – mułowce.

**Tabela 2.** Spis badanych próbek – otwór Kuźmina-1

**Table 2.** List of the tested samples – the Kuźmina-1 well

| Głębokość [m] | Stratygrafia                           | pXRF Titan | pXRF Tracer | Actlabs |
|---------------|--|------------|-------------|---------|
| 425,70        | Miocen warstwy krośnieńskie górne      | X          | X           | X       |
| 426,80        | Miocen warstwy krośnieńskie górne      |            | X           |         |
| 517,50        | Miocen warstwy krośnieńskie górne      | X          | X           |         |
| 518,65        | Miocen warstwy krośnieńskie górne      |            | X           | X       |
| 593,60        | Miocen warstwy krośnieńskie górne      | X          | X           |         |
| 595,30        | Miocen warstwy krośnieńskie górne      | X          | X           |         |
| 724,10        | Miocen warstwy krośnieńskie górne      | X          | X           |         |
| 795,00        | Miocen warstwy krośnieńskie górne      | X          | X           |         |
| 897,55        | Miocen warstwy krośnieńskie górne      | X          | X           |         |
| 898,70        | Miocen warstwy krośnieńskie górne      |            | X           | X       |
| 1103,50       | Miocen warstwy krośnieńskie górne      | X          | X           |         |
| 1105,40       | Miocen warstwy krośnieńskie górne      | X          | X           |         |
| 1197,80       | Miocen warstwy krośnieńskie górne      | X          | X           |         |
| 1408,20       | Miocen warstwy krośnieńskie górne      | X          | X           |         |
| 1597,55       | Oligocen warstwy przejściowe           |            | X           | X       |
| 1598,65       | Oligocen warstwy przejściowe           | X          | X           |         |
| 1657,15       | Oligocen warstwy przejściowe           | X          | X           |         |
| 1658,30       | Oligocen warstwy przejściowe           |            | X           | X       |
| 1759,45       | Oligocen warstwy przejściowe           | X          | X           |         |
| 1760,50       | Oligocen warstwy przejściowe           | X          | X           |         |
| 1949,70       | Oligocen warstwy menilitowe            | X          | X           |         |
| 2047,50       | Oligocen warstwy menilitowe            | X          | X           |         |
| 2147,15       | Oligocen warstwy menilitowe            |            | X           | X       |
| 2248,80       | Oligocen warstwy menilitowe            | X          | X           |         |
| 2295,20       | Oligocen warstwy menilitowe            | X          | X           |         |
| 2306,95       | Oligocen warstwy menilitowe            |            | X           | X       |
| 2308,70       | Oligocen warstwy menilitowe            | X          | X           |         |
| 2553,65       | PI/Cr gr. (koniak) warstwy inoceramowe |            | X           | X       |
| 2638,15       | PI/Cr gr. (koniak) warstwy inoceramowe | X          | X           |         |
| 2756,50       | PI/Cr gr. (koniak) warstwy inoceramowe | X          | X           |         |
| 2956,35       | PI/Cr gr. (koniak) warstwy inoceramowe |            | X           | X       |
| 3057,60       | PI/Cr gr. (koniak) warstwy inoceramowe | X          | X           |         |
| 3226,10       | PI/Cr gr. (koniak) warstwy inoceramowe | X          | X           |         |
| 3227,40       | PI/Cr gr. (koniak) warstwy inoceramowe | X          | X           |         |
| 3332,80       | PI/Cr gr. (koniak) warstwy inoceramowe |            | X           | X       |
| 3474,00       | PI/Cr gr. (koniak) warstwy inoceramowe | X          | X           |         |
| 3558,40       | PI/Cr gr. (koniak) warstwy inoceramowe |            | X           | X       |
| 3680,45       | PI/Cr gr. (koniak) warstwy inoceramowe |            | X           | X       |
| 3681,90       | PI/Cr gr. (koniak) warstwy inoceramowe | X          | X           |         |
| 3975,80       | PI/Cr gr. (koniak) warstwy inoceramowe |            | X           |         |

cd. Tabela 2/cont. Table 2

| Głębokość [m] | Stratygrafia  | pXRF Titan | pXRF Tracer | Actlabs |
|---------------|---|------------|-------------|---------|
| 4117,00       | Pl/Cr gr. (koniak) warstwy inoceramowe                        |            | X           | X       |
| 4304,55       | Pl/Cr gr. (koniak) warstwy inoceramowe                        | X          | X           | X       |
| 4378,50       | Pl/Cr gr. (koniak) warstwy inoceramowe                        | X          | X           |         |
| 4379,20       | Pl/Cr gr. (koniak) warstwy inoceramowe                        | X          | X           |         |
| 4494,85       | Pl/Cr gr. (koniak) warstwy inoceramowe                        |            | X           | X       |
| 4580,90       | Cr gr. Turon–koniak margle krzemionkowe                       | X          | X           |         |
| 4583,65       | Cr gr. Turon–koniak margle krzemionkowe                       | X          | X           |         |
| 4792,85       | Cr gr./Cr dl Alb–cenoman psc z Kuźminy                        |            | X           | X       |
| 4793,80       | Cr gr./Cr dl Alb–cenoman psc z Kuźminy                        | X          | X           |         |
| 4896,75       | Cr gr./Cr dl Alb–cenoman psc z Kuźminy                        |            | X           | X       |
| 4899,70       | Cr gr./Cr dl Alb–cenoman psc z Kuźminy                        | X          | X           |         |
| 4850,80       | Cr gr./Cr dl Alb–cenoman psc z Kuźminy                        |            | X           | X       |
| 5016,95       | Cr dl Baram–apt łupki spaskie                                 | X          | X           |         |
| 5331,25       | Cr gr cenoman łupki pstre                                     | X          | X           |         |
| 5451,70       | Cr gr./Cr dl Alb–cenoman psc z Kuźminy                        | X          | X           |         |
| 5580,30       | Cr dl Baram–alb łupki spaskie                                 |            | X           | X       |
| 5955,50       | Cr gr. Turon–koniak margle krzemionkowe                       | X          | X           |         |
| 6005,50       | Cr gr. Koniak–santon warstwy inoceramowe                      | X          | X           |         |
| 6006,20       | Cr gr. Koniak–santon warstwy inoceramowe                      |            | X           | X       |
| 6151,30       | Cr gr. Turon–koniak margle krzemionkowe                       | X          | X           |         |
| 6155,75       | Cr gr. Turon–koniak margle krzemionkowe                       | X          | X           |         |
| 6256,20       | Cr gr. Turon–koniak margle krzemionkowe                       | X          | X           |         |
| 6259,70       | Cr gr. Turon–koniak margle krzemionkowe                       | X          | X           |         |
| 6319,65       | Cr gr. cenoman łupki plamiste z wkładkami margli i piaskowców | X          | X           |         |
| 6320,30       | Cr gr. cenoman łupki plamiste z wkładkami margli i piaskowców | X          | X           |         |
| 6321,20       | Cr gr. cenoman łupki plamiste z wkładkami margli i piaskowców | X          | X           |         |
| 6784,40       | Cr dl Baram–apt łupki spaskie                                 | X          | X           |         |
| 6867,15       | Cr dl Baram–apt brekcja tektoniczna                           | X          | X           |         |
| 6870,40       | Cr dl Baram–apt brekcja tektoniczna                           | X          | X           |         |
| 6942,90       | Miocen warstwy stebnickie                                     | X          | X           |         |
| 6944,35       | Miocen warstwy stebnickie                                     | X          | X           |         |
| 6947,40       | Miocen warstwy stebnickie                                     | X          | X           |         |
| 6949,30       | Miocen warstwy stebnickie                                     | X          | X           |         |
| 7015,95       | Miocen warstwy stebnickie                                     | X          | X           |         |
| 7019,25       | Miocen warstwy stebnickie                                     | X          | X           |         |
| 7021,50       | Miocen warstwy stebnickie                                     | X          | X           |         |
| 7096,20       | Miocen aut. seria olistolitów fliszowych                      | X          | X           |         |
| 7100,15       | Miocen aut. seria olistolitów fliszowych                      | X          | X           |         |
| 7202,30       | Miocen aut. seria olistolitów fliszowych                      | X          | X           |         |
| 7204,70       | Miocen aut. seria olistolitów fliszowych                      | X          | X           |         |
| 7208,50       | Miocen aut. seria olistolitów fliszowych                      | X          | X           |         |
| 7209,15       | Miocen aut. seria olistolitów fliszowych                      | X          | X           |         |
| 7246,45       | Miocen aut. mułowce z wkładkami psc                           | X          | X           |         |
| 7247,75       | Miocen aut. mułowce z wkładkami psc                           | X          | X           |         |
| 7249,35       | Miocen aut. mułowce z wkładkami psc                           | X          | X           |         |
| 7315,30       | Miocen aut. mułowce z wkładkami psc                           | X          | X           |         |
| 7318,75       | Miocen aut. mułowce z wkładkami psc                           | X          | X           |         |
| 7320,10       | Miocen aut. mułowce z wkładkami psc                           |            | X           | X       |



cd. Tabela 2/cont. Table 2

| Głębokość [m] | Stratygrafia | pXRF Titan | pXRF Tracer | Actlabs |
|---------------|--------------|------------|-------------|---------|
| 7422,25       | Prekambr     | X          | X           |         |
| 7500,85       | Prekambr     | X          | X           |         |
| 7506,25       | Prekambr     | X          | X           |         |
| 7536,80       | Prekambr     | X          | X           |         |

### Szczegółowa analiza składu chemicznego (laboratorium Actlabs)

Szczegółową analizę składu chemicznego z uwzględnieniem pierwiastków ziem rzadkich wykonano w laboratorium Actlabs w Kanadzie na próbkach stapianych z metaboranem i tetraboranem litu. Analizy były wykonywane metodą FUS-OES i FUS-MS. Wysoka jakość pomiarów w wybranym laboratorium została potwierdzona na podstawie pomiarów wykonywanych dla zestawu sześciu wzorców NIST. Próbkę wzorcową po zakodowaniu zostały wysłane do analizy do laboratorium Actlabs. Opis tego eksperymentu został zaprezentowany w innym artykule (rysunek 2; Kowalska et al., 2020). Uzyskano niemal idealnie liniowe zależności o współczynniku korelacji  $R^2$  bliskim 1, co wskazuje na wyjątkową precyzję wyników otrzymanych z laboratorium Actlabs.

### Analiza składu chemicznego przenośnymi spektrometrami pXRF Titan i Tracer

Podstawową zaletą stosowania przenośnych spektrometrów XRF jest to, że wyniki uzyskuje się natychmiast po wykonaniu pomiaru. Wyniki mogą być podawane w formie tlenkowej lub pierwiastkowej i należy zaznaczyć, że nie są normalizowane do 100%. Spektrometry te wykorzystują metodę rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej z dyspersją energii (EDXRF). Analiza składu chemicznego odbywa się na podstawie metody parametrów fundamentalnych, pozwalającej na wykonywanie pomiarów bez konieczności stosowania wzorców. Dłuższy opis podstaw metody można znaleźć w publikacji Skupia (2014).

Pomiary wykonano za pomocą dwóch różnych spektrometrów przenośnych pXRF Titan i Tracer – obu firmy Bruker. Przenośny spektrometr S1 Titan wyposażony jest w anodę Rh (o parametrach max.: 50 kV, 100  $\mu$ A, 4 W) i detektor 10 mm<sup>2</sup> X-Flash®Silicon Drift Detector (SDD) (o typowej rozdzielczości 147 eV dla linii Mn K-alfa) (Bruker, 2012). Spektrometr ten pozwala analizować zawartości pierwiastków z zakresu od Mg do U. Mankamentem wykonywania pomiarów składu chemicznego za pomocą spektrometru S1 Titan jest brak możliwości pomiaru zawartości sodu. Spektrometr pXRF Tracer firmy Bruker jest wyposażony w instalację umożliwiającą pomiary w atmosferze helu, co pozwala również na detekcję zawartości Na.

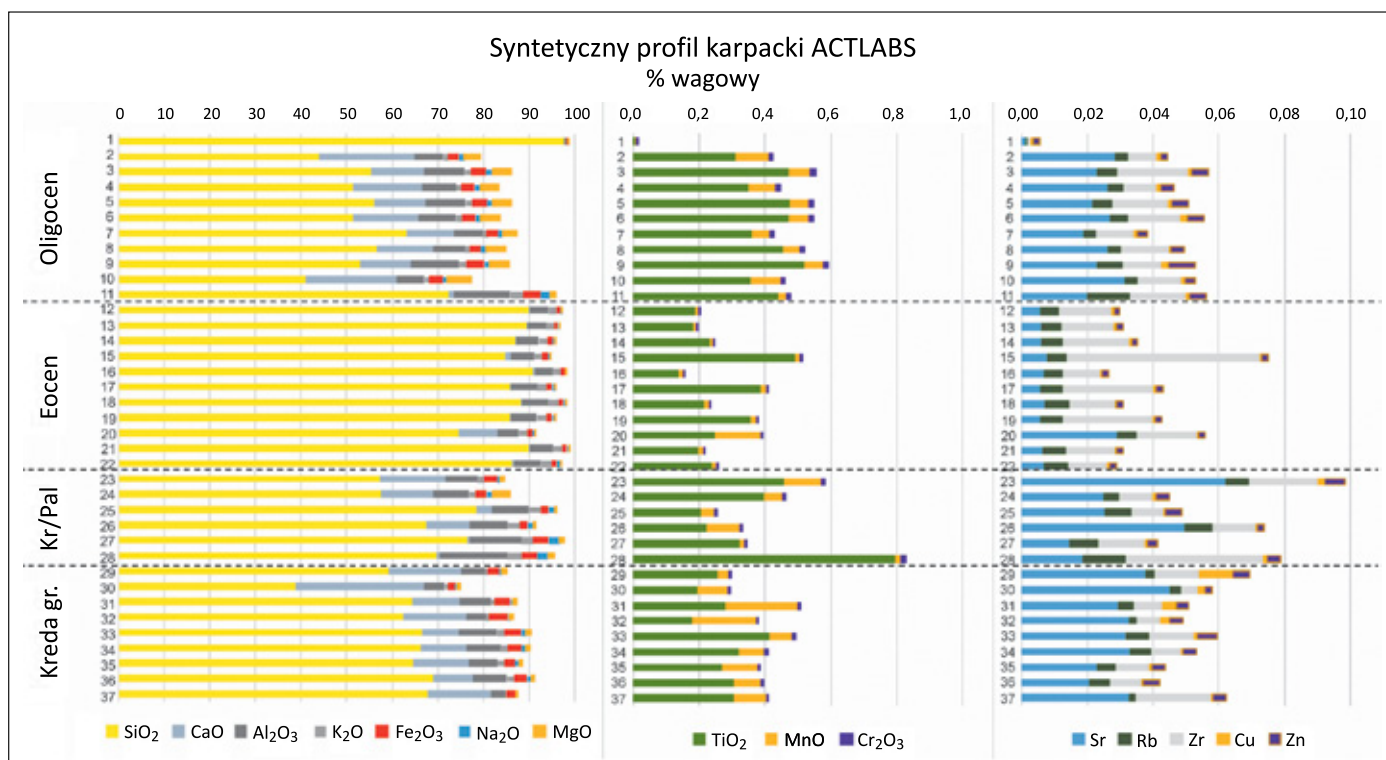
Pomiary wykonywane przenośnymi spektrometrami pXRF otwierają nowe możliwości rekonstrukcji profili litologicznych (Kowalska et al., 2020). Na podstawie wyników analizy składu chemicznego pXRF można zrekonstruować profil litologiczny podobny do tego uzyskiwanego na podstawie interpretacji sondy geochemicznej GEM firmy Halliburton. Profile można wykonywać na podstawie pomiarów na próbkach skalnych litych i zmielonych oraz na zmielonych próbkach okruchowych. Zaprezentowana metoda możliwa jest do stosowania także w otworach archiwalnych, dostarczając narzędzi do wykonywania korelacji międzyotworowych oraz weryfikacji i ewentualnej korekty danych geofizyki wiertniczej.

Przedstawiona metoda pozwala na wykorzystanie informacji geologicznej zawartej w bogatym materiale rdzeniowym, jaki został pozyskany w latach 70. i 80., kiedy powszechnie stosowano pełne rdzeniowanie analizowanych poziomów stratygraficznych, co z kolei pozwoli na ograniczenie poboru rdzeni w nowo projektowanych otworach. Podobne profile litologiczne wykonywane na podstawie analizy składu chemicznego pXRF mogą być również stosowane przy profilowaniu geologicznym – zarówno prowadzonym na rdzeniach, jak i w odsłonięciach. Dzięki temu równoległe z opisem sedymentologicznym możemy śledzić szczegółowo zmiany składu mineralnego analizowanych skał.

## Wyniki badań

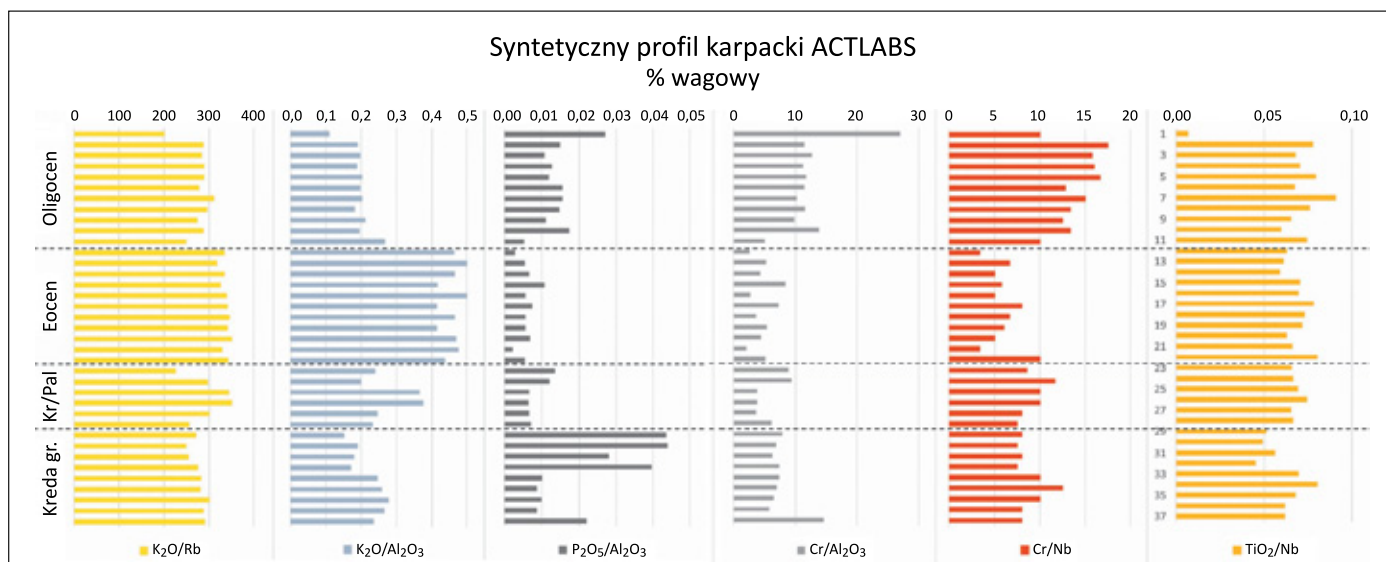
### Profil syntetyczny

Stworzony na podstawie badań wykonanych dla otworów D-1 i H-1 syntetyczny profil geologiczny wykazał, że wydzielane jednostki stratygraficzne wyraźnie się różnią pod względem składu chemicznego (rysunek 2). Analiza uzyskanych wyników ujawniła obecność zdecydowanych różnic pod względem składu chemicznego pomiędzy badanymi poziomami stratygraficznymi górotworu karpackiego. Zróżnicowanie to widoczne było zarówno na profilach pierwiastków głównych (Si, Ca, K, Fe, Mg i Mn), jak i śladowych (Cr, Sr i Zr). Podjęto także próbę weryfikacji możliwości zastosowania popularnych stosunków poszczególnych pierwiastków zaproponowanych przez Wright et al. (2010) – rysunek 3. Zaobserwowane zróżnicowanie nie było jednak tak wyraźne jak przy czystych pierwiastkach.



**Rysunek 2.** Syntetyczny profil karpacki sporządzony na podstawie wyników badań wykonanych dla otworów D-1 i H-1. Wyniki analizy składu chemicznego pXRF i w laboratorium Actlabs

**Figure 2.** A synthetic Carpathian profile prepared using the results obtained from tests conducted on the D-1 and H-1 wells. The results of the chemical composition analysis by pXRF and in the Actlabs laboratory



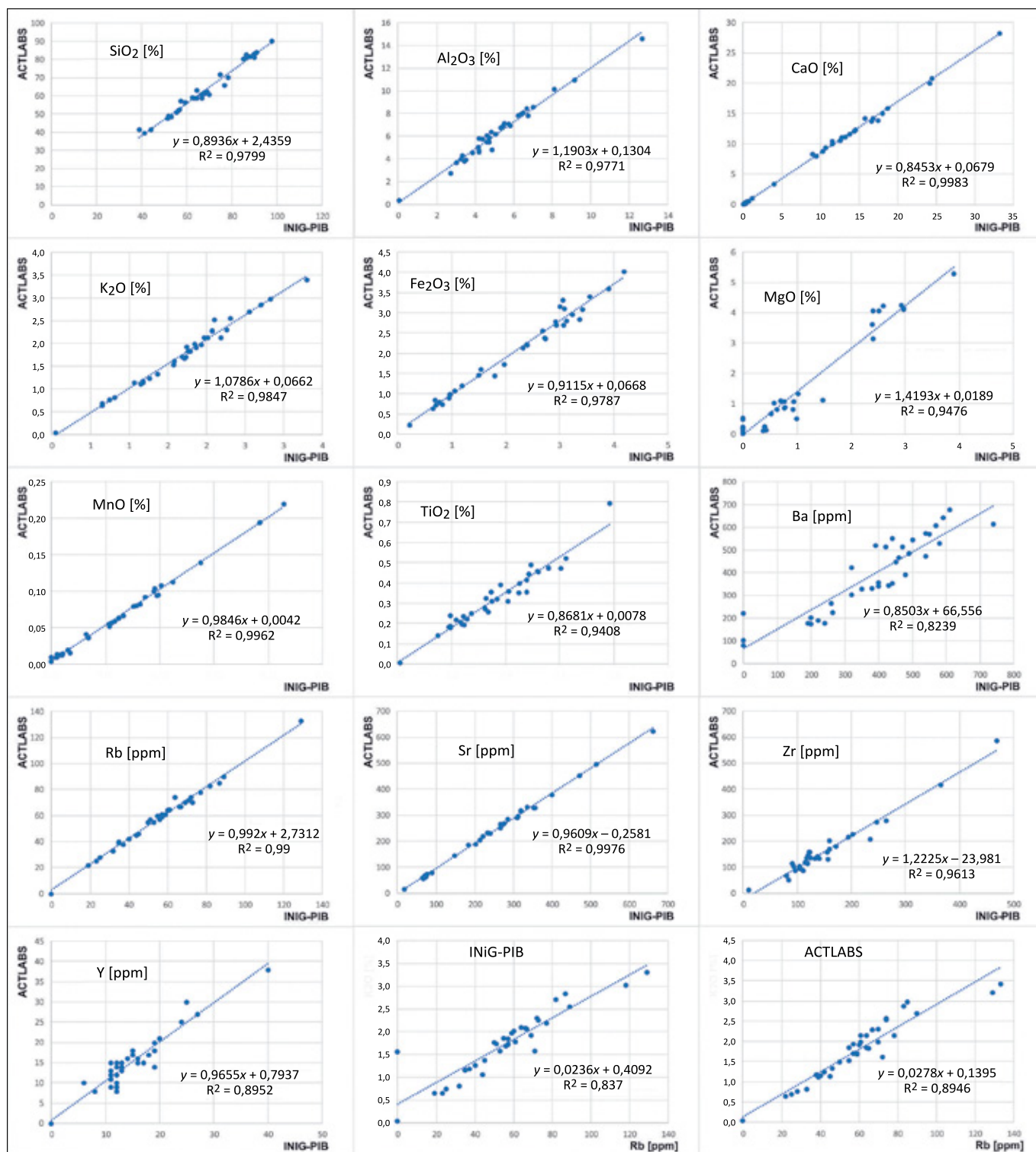
**Rysunek 3.** Analiza chemostratygraficzna z wykorzystaniem stosunków poszczególnych pierwiastków zaproponowanych przez Wright et al. (2010)

**Figure 3.** The chemostratigraphic analysis using the ratios of individual elements proposed by Wright et al. (2010)

Przetestowano również możliwość stosowania przenośnego spektrometru pXRF do analizy chemostratygraficznej dla badanych jednostek stratygraficznych górotworu karpackiego. Rysunek 4 prezentuje wykresy korelacyjne wyników pomiarów poszczególnych pierwiastków uzyskane w laboratorium Actlabs oraz przy zastosowaniu przenośnego spektrometru

pXRF Titan w INiG – PIB. Dla większości pierwiastków otrzymano wysokie współczynniki korelacji  $R^2$ , powyżej 0,9, również dla pierwiastków śladowych.

Możliwość stworzenia unikalnych modeli chemostratygraficznych dla czterech analizowanych poziomów stratygraficznych: kredy górnej – senonu (warstwy inoceramowe), kredy

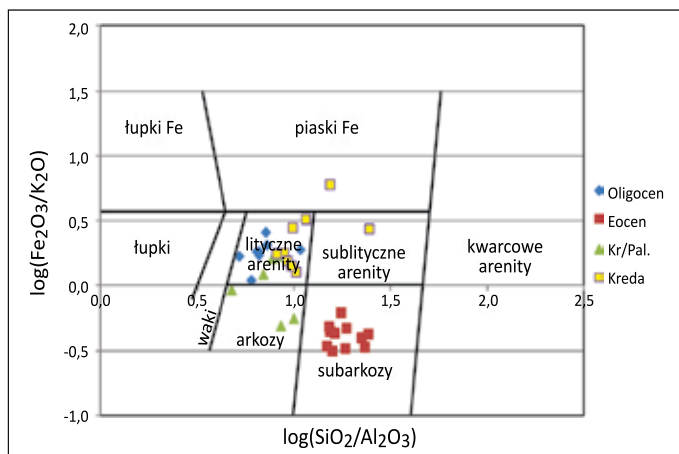


**Rysunek 4.** Korelacja wyników analizy chemicznej wykonanej w laboratorium Actlabs oraz przenośnym spektroskopem pXRF Titan  
**Figure 4.** The correlation between the results of chemical analysis performed in the Actlabs laboratory and those obtained using the portable pXRF Titan spectroscop

górnjej / paleocenu (warstwy istebniańskie), eocenu (warstwy pstre) oraz oligocenu (warstwy krośnieńskie) potwierdziło również wykonanie diagramu klasyfikacyjnego Herrona (1988) – rysunek 5. Piaskowce eocenijskie to według powyższej klasyfikacji wyłącznie subarkozy. W przypadku tych piaskowców wynik był najbardziej jednoznaczny. Podobnie wysoką spójność

wyników uzyskano dla piaskowców oligocenijskich, które mieściły się w polu litycznych arenitów. W przypadku piaskowców warstw istebniańskich z pogranicza kredy górnej i paleogenu mamy do czynienia głównie z arkozami. Natomiast dla samych piaskowców kredowych stwierdzono największą zmienność typów litologicznych – większość z nich stanowiły lityczne





**Rysunek 5.** Klasyfikacja litologiczna Herrona (1988) na podstawie parametrów geochemicznych – profil syntetyczny, otwory D-1 i H-1

**Figure 5.** The Herrón lithological classification (1988) based on geochemical parameters – synthetic profile, D-1 and H-1 wells

arenity, w przypadku dwóch próbek uzyskano natomiast wyniki klasyfikujące je jako sublityczne arenity oraz piaski żelaziste.

#### Profil otworu Kuźmina-1

Również w przypadku otworu Kuźmina-1 porównanie wyników składu chemicznego uzyskiwanych w laboratorium Actlabs oraz przenośnymi spektrometrami pXRF Titan i Tracer potwierdziło, że możliwe jest wykorzystanie na większą skalę samych pomiarów wykonywanych przenośnymi spektrometrami pXRF (rysunki 6, 7 i 8). Wspólne używanie obu spektrometrów daje zadowalające rezultaty, a dodatkowo precyzję wyników można jeszcze poprawić poprzez kalibrację z pomiarami wykonanymi w Actlabs.

Analiza zmienności składu chemicznego dla otworu Kuźmina-1 (rysunek 9) pozwoliła wydzielić na profilu kilka facji chemostratygraficznych. Granice tych facji są wyraźne i zostały zaznaczone na rysunku 9. Podczas analizy należy zwrócić uwagę, że profile nie są ciągłe i często granice wydzielonych facji pokrywają się z granicami przedziałów rdzeniowania. W niektórych przypadkach również charakterystyka geochemiczna próbek wskazuje na inne umiejscowienie granic stratygraficznych.

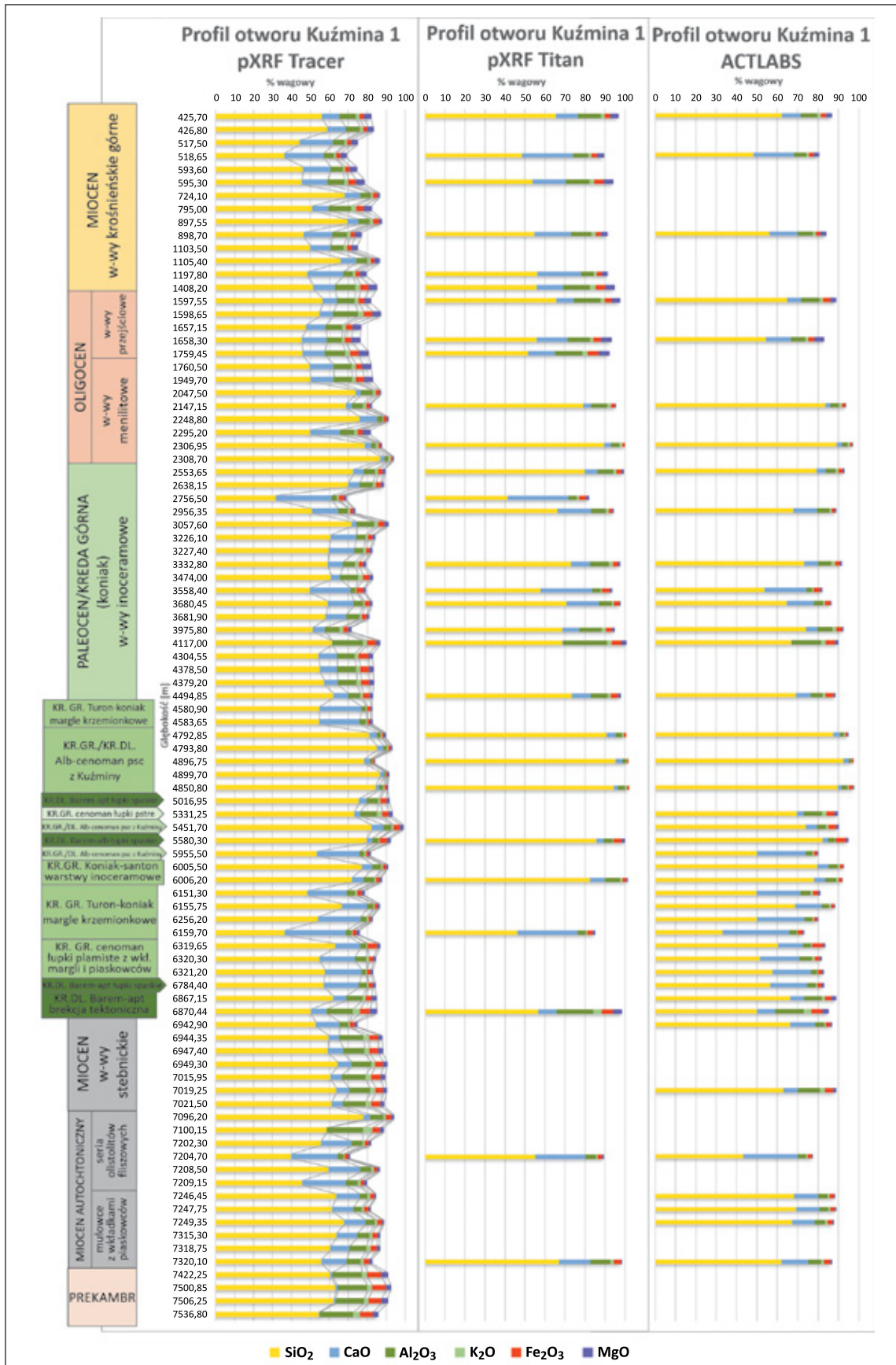
Na podstawie wykresów klasyfikacyjnych opartych na parametrach chemicznych, według diagramu Herrona (1988), określono zróżnicowanie typów litologicznych piaskowców reprezentujących poszczególne poziomy stratygraficzne obecne w otworze Kuźmina-1 (rysunek 10). Większość badanych próbek leży w czterech polach litycznych i sublitycznych arenitów, arkoz i subarkoz. W przypadku próbek z otworu Kuźmina-1 uzyskano mniej jednoznaczne wyniki niż dla profilu syntetycznego.

W przypadku piaskowców oligoceńskich wyniki, podobnie jak dla profilu syntetycznego, są dość spójne, choć zakres

zmienności jest nieco większy. Plasują się one w polach litycznych i sublitycznych arenitów. W przypadku piaskowców warstw istebniańskich z pogranicza kredy górnej i paleogenu oraz dla innych warstw kredowych występuje już duży rozrzut danych. Większe zróżnicowanie zaobserwowanych litotypów może się wiązać z tym, że w otworze Kuźmina-1 przewiercono całkowity profil utworów z pogranicza paleogenu i kredy, pobrane próbki reprezentują różne części tego profilu, różniące się litologicznie.

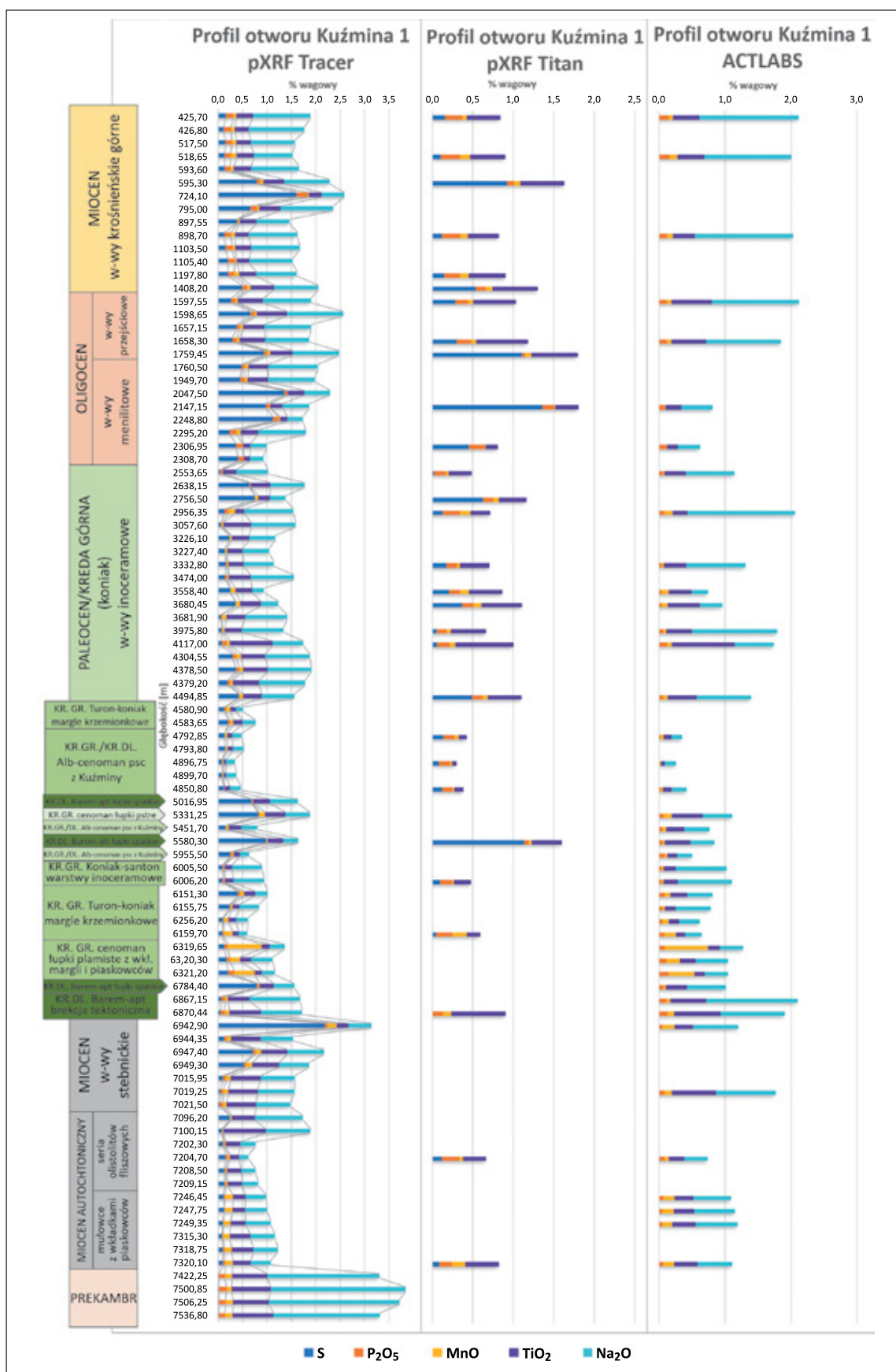
#### Wnioski

1. Udokumentowano duży potencjał aplikacyjny badań chemostratygraficznych w Karpatach. Stwierdzono obecność wyraźnego zróżnicowania składu chemicznego pomiędzy głównymi poziomami stratygraficznymi wyróżnianymi na podstawie badań paleontologicznych w obrębie wschodniej części Karpat.
2. Potwierdzono, że wyraźne zróżnicowanie zawartości poszczególnych pierwiastków widoczne jest zarówno dla pierwiastków głównych, jak i śladowych. Pierwiastki najbardziej diagnostyczne to Na, Mg, Fe, K, Ca, również Si, choć tu zakres zmienności jest nieco mniejszy. W przypadku pierwiastków śladowych natomiast są to S, P, Mn, Ti, Sr, Zr, Ba, Rb i Zn, które można również analizować za pomocą przenośnych spektrometrów pXRF.
3. Zróżnicowanie chemostratygraficzne jest widoczne również na profilach chemostratygraficznych wykorzystujących stosunki wybranych pierwiastków. Wydaje się jednak, że wybór pierwiastków można będzie bardziej dostosować do lokalnej zmienności składu chemicznego.
4. Wykonane badania pozwalają na stworzenie modeli chemostratygraficznych dla czterech analizowanych poziomów stratygraficznych: kredy górnej – senonu (warstwy inoceramowe), kredy górnej / paleocenu (warstwy istebniańskie), eocenu (warstwy pstre) oraz oligocenu (warstwy krośnieńskie). Stanowi to dobry początek opracowania schematu chemostratygraficznego dla całego profilu karpackiego.
5. Stwierdzone zróżnicowanie, bardzo wyraźne i dla wielu pierwiastków jednoznaczne, pozwala sądzić, że analiza chemostratygraficzna będzie przydatna w Karpatach w rozwiązywaniu różnego rodzaju problemów poszukiwawczych, szczególnie jeżeli chodzi o korelację międzyotworową.
6. Wykonane porównanie wyników składu chemicznego uzyskiwanych przenośnym spektrometrem pXRF oraz w laboratorium Actlabs wykazało, że możliwe jest wykorzystanie na większą skalę samych pomiarów spektrometrem pXRF. W przypadku większości pierwiastków diagnostycznych otrzymano wystarczająco precyzyjne wyniki przy wykorzystaniu pXRF.



Rysunek 6. Profil otworu Kuźmina-1, pierwiastki główne – porównanie wyników pomiarów wykonanych różnymi metodami: pXRF Tracer, pXRF Titan oraz w laboratorium Actlabs

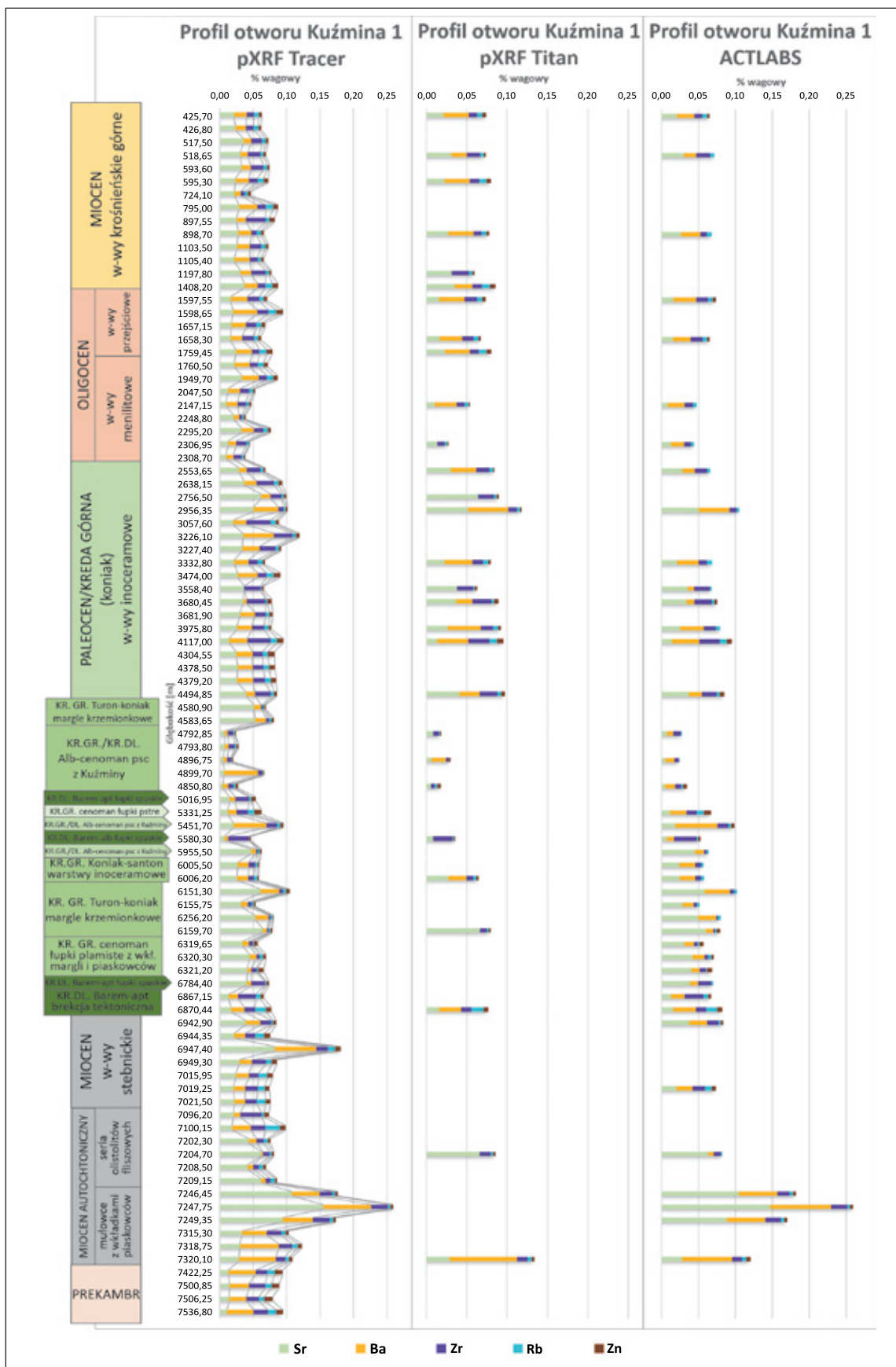
Figure 6. The profile of the Kuźmina-1 well, major elements – comparison of measurement results obtained using different methods: pXRF Tracer, pXRF Titan, and analyses from the Actlabs laboratory



**Rysunek 7.** Profil otworu Kuźmina-1, pierwiastki śladowe – porównanie wyników pomiarów wykonanych różnymi metodami: pXRF Tracer, pXRF Titan oraz w laboratorium Actlabs

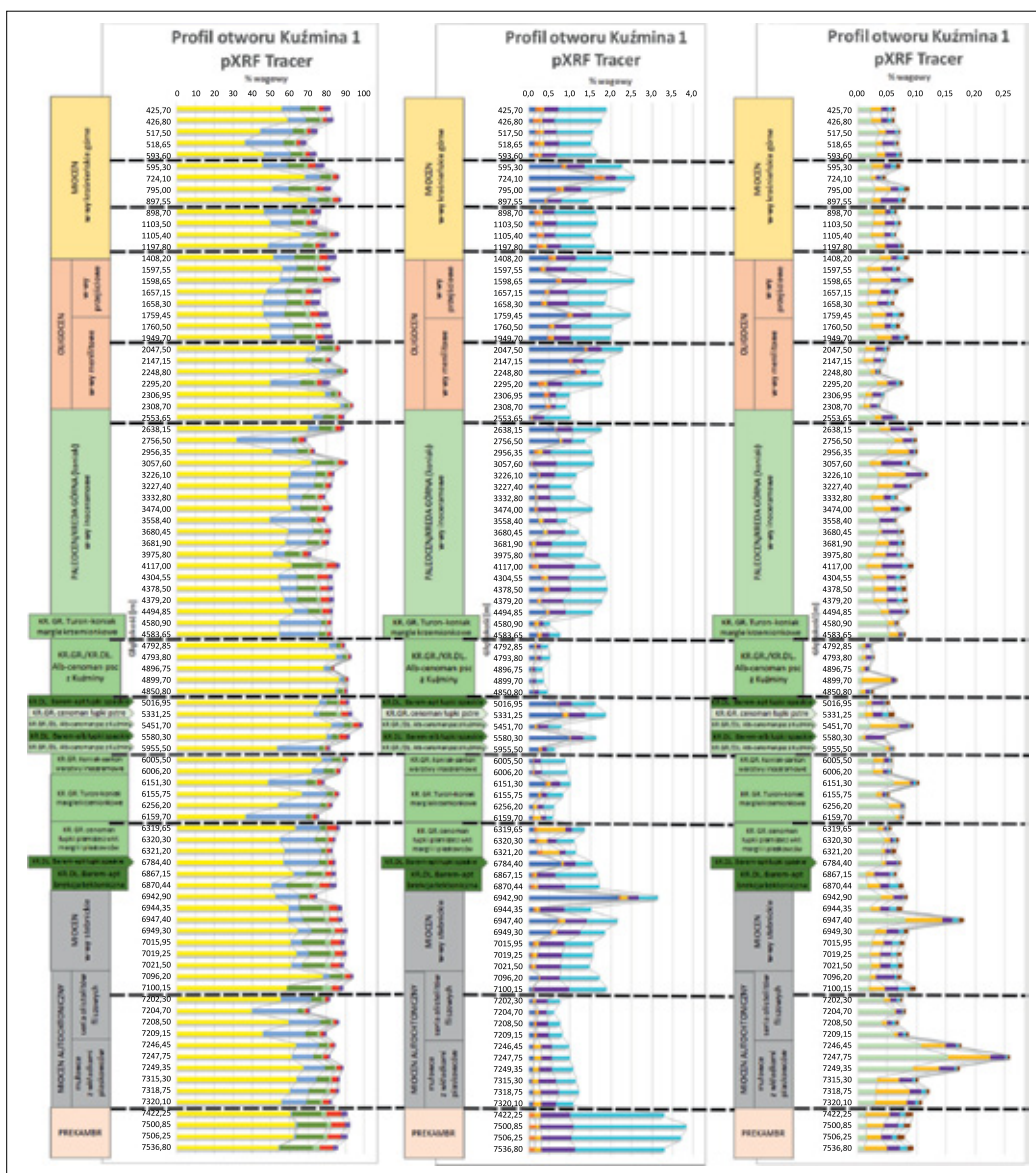
**Figure 7.** The profile of the Kuźmina-1 well, trace elements – comparison of measurement results obtained using different methods: pXRF Tracer, pXRF Titan, and analyses from the Actlabs laboratory



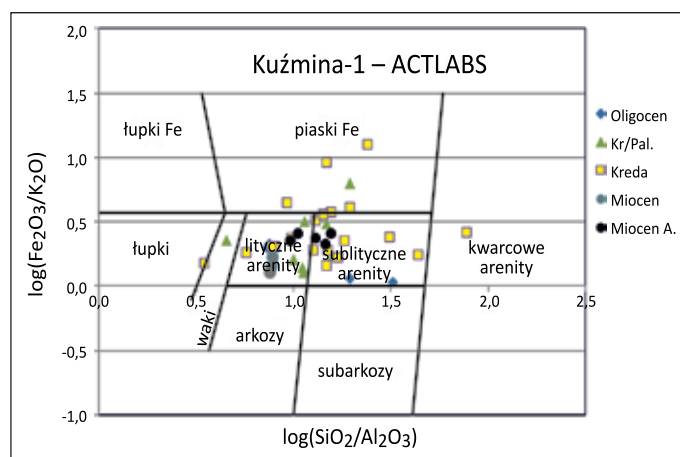


**Rysunek 8.** Profil otworu Kuźmina-1, pierwiastki śladowe – porównanie wyników pomiarów wykonanych różnymi metodami: pXRF Tracer, pXRF Titan oraz w laboratorium Actlabs

**Figure 8.** The profile of the Kuźmina-1 well, trace elements – comparison of measurement results obtained using different methods: pXRF Tracer, pXRF Titan, and analyses from the Actlabs laboratory



**Rysunek 9.** Wyniki analizy składu chemicznego przenośnym spektrometrem pXRF Tracer – otwór Kuźmina-1  
**Figure 9.** The results of the chemical composition analysis conducted using the portable pXRF Tracer spectrometer – Kuźmina-1 well



**Rysunek 10.** Klasyfikacja litologiczna Herrona (1988) na podstawie parametrów geochemicznych – otwór Kuźmina-1, laboratorium Actlabs  
**Figure 10.** The Herrón lithological classification (1988) based on geochemical parameters – Kuźmina-1 well, the Actlabs laboratory

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Analiza chemostratygraficzna różnowiekowych osadów budujących górotwór karpaccy – ocena możliwości aplikacyjnych*, praca INiG – PIB; nr zlecenia: 0075/SR/2022, nr archiwalny: DK-4100-0065/2022.

*Autorka składa podziękowania firmie PKN Orlen S.A. za możliwość wykorzystania materiału badawczego będącego ich własnością.*

## Literatura

- Basu A., 2003. A perspective on quantitative provenance analysis. [W:] Valloni R., Basu A. (eds.). *Quantitative Provenance Studies in Italy. Memorie Descrittive della Carta Geologica dell'Italia*, 61: 11–22.
- Bruker, 2012. S1 Titan for mining application.
- Cieszkowski M., Zuchiewicz W., Schnabel W., 1998. Sedimentological and tectonic features of the Poprad Sandstone Member, Eocene, Magura Nappe: a case study of the Klikuszowa quarry, Outer West Carpathians, Poland. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences – Earth Sciences*, 46(1): 55–74.
- Golonka J., Picha F.J., 2006. The Carpathians and Their Foreland: Geology and Hydrocarbon Resources. *AAPG Memoir*, 84: 49–175.
- Grzebyk J., Leszczyński S., 2006. New data on heavy minerals from the Upper Cretaceous–Paleogene flysch of the Beskid Śląski Mts. (Polish Carpathians). *Geological Quarterly*, 50(2): 265–280.
- Herron M.M., 1988. Geochemical classification of terrigenous sands and shales from core or log data. *Journal of Sedimentary Petrology*, 58(5): 820–829. DOI: 10.1306/212F8E77-2B24-11D7-8648000102C1865D.
- Jankowski L. 2015. Rola kompleksów chaotycznych w procesie formowania górotworu Karpat – ujęcie dyskusyjne. *Prace Naukowe Instytutu Nafty i Gazu – Państwowego Instytutu Badawczego*, 202: 154.
- Jankowski L., Kopcowski R., Ryłko W., 2004. Geological Map of the outer Carpathians: borderlands of Poland, Ukraine and Slovakia 1 : 200 000. *Państwowy Instytut Geologiczny, Warszawa*.
- Jaskólski S., 1931. Materiały do geologii i petrografii fliszu karpaccy okolic Rymanowa. *Sprawozdanie Państwowego Instytutu Geologicznego*, 6: 697–741.
- Jaskólski S., 1939. Wstęp do charakterystyki petrograficznej niektórych seryj ropnych polskich Karpat fliszowych. *Biuletyn Państwowego Instytutu Geologicznego*, 23: 1–90.
- Kotlarczyk J., 1966. Diatomite horizon of the Krosno Beds in the Skole Nappe, Polish Carpathians. *Studia Geologica Polonica*, 19: 110–129.
- Kowalska S., Kubik B., Skupio R., Wolański K., 2020. Downhole lithological profile reconstruction based on chemical composition of core samples and drill cuttings measured with portable X-ray fluorescence spectrometer. *Minerals*, 10(12): 1101. DOI: 10.3390/min10121101.
- Krysowska-Iwaszkiewicz M., Unrug R., 1967. Heavy minerals in the flysch of the Polish Western Carpathians. *Bulletin of the Polish Academy of Sciences – Ser. Sc. Geol. Geogr.*, 15(2): 57–64.
- Książkiewicz M., 1960. Zarys paleogeografii polskich Karpat fliszowych. *Prace Instytutu Geologicznego*, 30.
- Książkiewicz M., 1972. Tektonika. Cz. 3, Karpaty. Seria: Budowa geologiczna Polski, 4. *Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa*.
- Książkiewicz M., 1977. The Tectonics of the Carpathians. [W:] *Geology of Poland, vol. 4, Tectonics. The Alpine Tectonic Epoch. Geological Institute, Warsaw*, 476–608.
- Leszczyński S., 1981. Ciężkowice Sandstones of the Silesian Unit in Polish Carpathians: a study of the coarse-clastic sedimentation in deep-water (in Polish with English summary). *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, 51: 435–502.
- Nowak W., Szczurowska J., 1964. Wyniki badań minerałów frakcji ciężkiej oraz uwagi o paleogeografii dolnej i górnej kredy śląskiej i podśląskiej Karpat Bielskich. *Kwartalnik Geologiczny*, 8(4): 975–976.
- Oszczypko N., Salata D., 2005. Provenance analyses of the Late Cretaceous – Paleocene deposits of the Magura Basin (Polish Western Carpathians) – evidence from the heavy minerals study. *Acta Geologica Polonica*, 55(3): 237–267.
- Pearce T.J., Besly B.M., Wray D.S., Wright D.K., 1999. Chemostratigraphy: a method to improve interwell correlation in barren sequences – a case study using Duckmantian/Stephanian sequences (West Midlands, UK). *Sedimentary Geology*, 124, 197–220. DOI: 10.1016/S0037-0738(98)00128-6.
- Pettijohn F.J., 1975. *Sedimentary Rocks. Harper and Row, New York*.
- Pettijohn F.J., Potter P.E., Siever R., 1972. *Sand and Sandstones. Springer-Verlag, New York*.
- Pettijohn F.J., Potter P.E., Siever R., 1987. *Sand and Sandstone. 2nd ed. Springer, New York*.
- Ratcliffe K.T., Zaitlin B.A., 2010. Application of Modern Stratigraphic Techniques: Theory and Case Histories. *SEPM Special Publication*, 94: 241. DOI: 10.2110/sepmsp.094.
- Salata D., 2004. Detrital gar nets from the Upper Cretaceous–Paleocene sandstones of the Polish part of the Magura Nappe and the Pieniny Klippen Belt: chemical constraints. *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, 74(3): 351–364.
- Salata D., Uhman A., 2012. Heavy minerals from Oligocene sandstones of the Menilite Formation of the Skole Nappe, SE Poland: a tool for provenance specification. *Geological Quarterly*, 56 (4): 803–820.
- Skupio R., 2014. Wykorzystanie przenośnego spektrometru XRF do pomiarów składu chemicznego skał. *Nafta-Gaz*, 70(11): 771–777.
- Szczurowska J., 1970. Minerale ciężkie w otworze wiertniczym Przysietnica IG-1. *Kwartalnik Geologiczny*, 14(4): 915–916.
- Szczurowska J., 1971. Wstępne badania minerałów ciężkich serii menilitowo-krośnieńskiej w odwiercie Jasień IG-1. *Kwartalnik Geologiczny*, 15(3): 732.
- Szczurowska J., 1973. Minerale ciężkie końcowego odcinka profilu wiercenia Jasień IG 1 w Bieszczadach (cz. 2). *Kwartalnik Geologiczny*, 17(3): 643–644.
- Szczurowska J., 1980. Wyniki badań minerałów ciężkich. *Profil Głębokich Otworów Wiertniczych Państwowego Instytutu Geologicznego*, 49: 105–117.
- Szczurowska J., 1985. Minerale ciężkie warstw godulskich, grodzkich, kambru dolnego. *Profil Głębokich Otworów Wiertniczych Państwowego Instytutu Geologicznego*, 59: 127–131.
- Szczurowska J., 2006a. Analiza minerałów ciężkich serii fliszowej. *Profil Głębokich Otworów Wiertniczych Państwowego Instytutu Geologicznego*, 108: 40–41.
- Szczurowska J., 2006b. Minerale ciężkie otworu wiertniczego Borzęta IG-1. *Profil Głębokich Otworów Wiertniczych Państwowego Instytutu Geologicznego*, 109: 50–51.
- Tokarski J., 1947. Ciężkie minerale jako wskaźniki stratygraficzne serii fliszowych. *Nafta*, 3(9): 261–264.
- Tucker M., 2001. *Sedimentary Petrology (3rd ed.) Blackwell Science, Osney Mead, Oxford, UK*.
- Wdowiarski S., Wieser T., Szczurowska J., Morgiel J., Szotowa W., 1974. Geological structure of the Skole Unit and its basement in the column of the Cisowa IG-1 borehole (in Polish with English summary). *Biul. Inst. Geol.*, 273: 1–95.
- Weltje G.J., von Eynatten H., 2004. Quantitative provenance analysis of sediments: review and outlook. *Sedimentary Geology*, 171: 1–11.



- Wieser T., Żyto K., 2006. Wyniki badań petrograficznych i mineralogicznych. *Profile Głębokich Otworów Wiertniczych Państwowego Instytutu Geologicznego*, 107: 34–35.
- Winkler W., Ślącza A., 1992. Sediment dispersal and provenance in the Silesian, Dukla and Magura flysch nappes (Outer Carpathians, Poland). *Geol. Rd.*, 81: 371–382.
- Winkler W., Ślącza A., 1994. A Late Cretaceous to Palaeogene geodynamic model for the Western Carpathians in Poland. *Geol. Carpath.*, 45(2): 71–82.
- Wright A.M., Ratcliffe K.T., Zaitlin B.A., Wray D.S., 2010. The application of chemostratigraphic techniques to distinguish compound incised valleys in low-accommodation incised-valley systems in a foreland-basin setting: an example from the Lower Cretaceous Mannville Group and Basal Colorado Sandstone (Colorado Group), Western Canadian Sedimentary Basin. [W:] Ratcliffe K.T., Zaitlin B.A. (eds.). *Application of Modern Stratigraphic Techniques: Theory and Case Histories. SEPM Special Publication*, 94: 93–109.
- Żyto K., 2004. Wyniki badań mineralogicznych i geochemicznych – JASIEŃ IG 1. *Profile Głębokich Otworów Wiertniczych Państwowego Instytutu Geologicznego*, 103: 48–49.



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)

## OFERTA BADAWCZA ZAKŁADU GEOFIZYKI WIERTNICZEJ

- badania tomograficzne skał:
  - » trójwymiarowa wizualizacja i analiza wewnętrznej struktury przestrzeni porowej skał metodą mikrotomografii rentgenowskiej (micro-CT);
  - » tomografia metrowych odcinków skał, profilowanie zmian parametrów petrofizycznych rdzenia (porowatość, gęstość objętościowa);
- badania metodą jądrowego rezonansu magnetycznego:
  - » określanie rozkładu nasycenia wodą przestrzeni porowej próbek,
  - » generacja map T1-T2, szacowanie nasycenia wodą/węglowodorami,
  - » identyfikacja obecności substancji organicznej TOC;
  - » oznaczanie jakościowego i ilościowego składu mineralnego skał oraz wydzielonej frakcji ilastej na podstawie analizy rentgenowskiej;
- wyznaczanie zawartości naturalnych pierwiastków promieniotwórczych: uranu, toru i potasu w skałach, płuczkach wiertniczych i materiałach budowlanych;
- ocena elektrycznych parametrów skał (wskaźnika struktury porowej i zwilżalności);
- określanie zależności elektrycznej oporności właściwej płuczek wiertniczych od temperatury;
- ocena prędkości propagacji fal ultradźwiękowych w skałach, kamieniach cementowych i płuczkach wiertniczych;
- badanie przewodności cieplnej skał;
- wyznaczanie współczynnika przepuszczalności;
- badanie gęstości, gęstości właściwej i porowatości;
- interpretacja profilowań geofizyki wiertniczej w zakresie określenia litologii i parametrów zbiornikowych skał oraz ocena stanu zacementowania rur okładzinowych w otworach;
- badania serwisowe:
  - » pomiary składu chemicznego skał metodą fluorescencji rentgenowskiej XRF wykonywane w celu oceny składu mineralnego oraz analiz chemostratygraficznych,
  - » spektrometryczne pomiary gamma na rdzeniu wiertniczym:  $^{40}\text{K}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ , total gamma przy wykorzystaniu mobilnego urządzenia „Gamma Logger”.

