

Arkadiusz GAŚIŃSKI*, Anna POSZYTEK*

**Charakterystyka petrograficzna
paleozoicznych skał łupkowych basenu bałtyckiego.
Konsekwencje dla rozpoznawania i wydobycia gazu łupkowego**

Streszczenie: W pracy zaprezentowano wyniki szczegółowych badań mineralogicznych, które wraz z obserwacjami w wysokorozdzielczym mikroskopie skaningowym dostarczyły informacji na temat składu mineralnego, tekstury i charakteru wykształcenia porowatości w ordowicko-sylurskich skałach łupkowych basenu bałtyckiego. Głównymi składnikami tych skał są minerały ilaste oraz kwarc, kalcyt, dolomit, piryty i skalenie. Znaczna część kwarcu ma charakter diagenetyczny, co korzystnie wpływa na możliwości szczelinowania skał. Na podstawie uzyskanych wyników opisano także procesy, które w zasadniczy sposób wpłynęły na formowanie obecnie występującej porowatości. Stwierdzono, że najważniejszym procesem mającym wpływ na powstanie wtórnej porowatości było przeobrażanie minerałów ilastych (smektyt-illit), a współwystępująca wraz z tym procesem cementacja krzemionką spowodowała prawie całkowite wypełnienie powstałej przestrzeni porowej. Prawdopodobnie pory były wypełniane również przez autogeniczne ziarna chlorytów. Pory zachowane w badanych skałach łupkowych podzielono na cztery typy, biorąc pod uwagę morfologię i charakter ich występowania. Stwierdzono potencjalną możliwość występowania drobnych połączeń pomiędzy porami, co może pozwalać na powolną migrację mediów w skale.

Słowa kluczowe: łupki sylursko-ordowickie, gaz łupkowy, porowatość, mineralogia

***Petrography of palaeozoic shale from Baltic basin.
Implications for recognition and exploitation of shale gas***

Abstract: The paper presents the results of detailed mineralogical studies of shales in Ordovician-Silurian Baltic basin. Main constituents of these rocks are clay minerals (illite and smectite), quartz, calcite, dolomite, pyrite and feldspars. Significant part of quartz grains is of authigenic origin, which positively influences the process of hydraulic fracturing. Observations in the high-resolution scanning electron microscope gave information about the nature of porosity in the shale and the processes which significantly contributed to the formation of porosity.

* Dr, Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski, Warszawa;
e-mail: agasin@uw.edu.pl, anna.poszytek@uw.edu.pl

It was found that the most important process affecting the secondary porosity of shale was the transformation of clay minerals (smectite-illite). Created pore space was almost completely filled by silica cement. Preserved pores were divided into four types according to their morphology and nature of occurrence. There was also found the potential for occurrence of interconnections between fine pores that allow fluid migration.

Key words: Silurian-Ordovician shale, shale gas, porosity, mineralogy

Wprowadzenie

Skład mineralny jest jednym z głównych czynników decydujących o możliwości uzyskania gazu w ilościach przemysłowych z potencjalnie gazonośnych skał typu łupków (Uffman i in. 2012). Z aktualnych doświadczeń – znanych w szczególności z rynku amerykańskiego – wynika, że najbardziej produktywne są skały o znacznej zawartości kwarcu, kalcytu, dolomitu i w mniejszym stopniu skaleni. Minerale te, szczególnie w sytuacji, gdy przyjmują określone tekstury, wpływają w ogromnym stopniu na zwiększenie kruchości górotworu i poszerzenie zasięgu spękań. Jest to bardzo korzystne podczas zabiegu szczelinowania (Binnion 2012). Natomiast przewaga minerałów ilastych powoduje, że skała deformuje się w sposób bardziej plastyczny. Największe sukcesy w eksploatacji gazu z „łupków” osiągnięto tak naprawdę ze skał o charakterze mułowców i skał marglisto-wapiennych.

Ponadto, niezwykle istotne dla właściwości łupków jako potencjalnego nośnika gazu ziemnego są procesy diagenetyczne, tj. zmiany jakim podlegały pierwotne minerały i tekstury skały (Peltonen i in. 2009; Metwally i Chesnokov 2012). Te czynniki są krytyczne również dla porowatości łupków gazonośnych (Fishman i in. 2012) i w konsekwencji właściwości zbiornikowych skały (Ross, Bustin 2009).

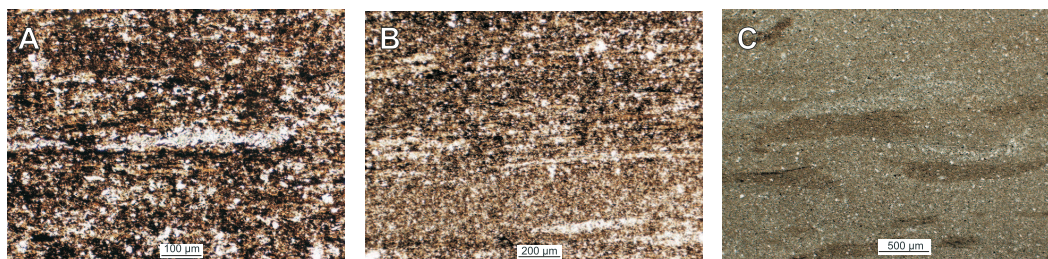
Porowatość jest podstawowym parametrem charakteryzującym właściwości skał zbiornikowych dla akumulacji i przepływu różnych mediów. W przypadku skał o charakterze *tight* (zaciśniętych), do których zalicza się skały łupkowe, badania porowatości są trudne, a poszczególne metody badawcze dają bardzo zróżnicowane i często niejednoznaczne wyniki. Powszechnie uważa się, że w sylursko-ordowickich łupkach basenu bałtyckiego występuje porowatość zamknięta związana z przeobrażaniem materii organicznej, występującej w badanych skałach (Poprawa 2010). Jednak nie należy zapominać, że porowatość w znacznej mierze występuje także w matrycy skalnej, a jej charakter jest uzależniony od struktury i tekstury skał, ich składu mineralnego i przemian diagenetycznych. Dlatego w celu rozpoznania charakteru porowatości łupków należy najpierw wykonać szczegółowe badania składu mineralnego skał, które wskażą kierunek przemian mineralnych, co odgrywa kluczowe znaczenie w kształtowaniu porowatości matrycy skalnej i powiązać je z obserwacjami porowatości w wysokorozdzielczym mikroskopie elektronowym. Pozwala to na stworzenie spójnego modelu skały łupkowej i klasyfikacji porów w niej występujących. Model taki powinien być podstawą do interpretacji wyników porowatości innymi metodami (porozymetria, metoda gęstościowa, metoda termiczna, mikrotomografia rentgenowska, jądrowy rezonans magnetyczny, geofizyka otworowa), szczególnie przy dużej rozbieżności wyników, co może wynikać z ograniczeń metody i/lub z charakteru skały.

1. Łupki ordowicko-sylurskie z basenu bałtyckiego

W profilach skał ordowicko-sylurskich z rejonu basenu bałtyckiego występują naprzemianległe pyłowce i iłowce (wykształcone jako iłowupki). Miejscami zawierają one dużą ilość materii organicznej, czasami z cienkimi przewarstwieniami i soczewkami margli lub wapieni, często wykazując subtelną laminację poziomą wyrażoną naprzemianległością bardzo cienkich (od 0,1 do kilku mm) lamin jasnych (iłastych) i ciemnych (mułowych). Obserwuje się dużą zawartość ziaren pirytu i materii organicznej w ciemnej odmianie łupków. Według Jaworowskiego (Modliński red. 2007) skały te powstały w warunkach powolnej sedymentacji z zawiesiny, w środowisku hemipelagicznym o anoksydacyjnych wodach dennych, a cała sukcesja skalna jest interpretowana jako flisz łupkowy. Utwory te powstały w wyniku gwałtownej i rozległej transgresji morza, po której nastąpiła długotrwała faza regresji. Towarzyszyła jej intensywna subsydencja, a powstałą przestrzeń akomodacyjną zapełniły ogromne masy materiału terygenicznego dostarczonego z silnie erodowanych obszarów źródłowych, wypiętrzanych w trakcie deformacji kaledońskich (Poprawa i in. 2010).

Skały łupkowe z basenu bałtyckiego można zaliczyć do trzech litofacji (Gąsiński i in. 2013; rys. 1):

- A – pyłowce masywne lub o niewyraźnej oddzielności płytkowej, mocno zsylikowane, barwy czarnej, z dużą ilością substancji organicznej oraz z rozproszoną, drobną mineralizacją pirytową,
- B – iłowce laminowane, o wyraźnej łupliwości płytkowej, barwy ciemnoszarej,
- C – iłowce wapniste z mineralizacją siarczkową, o łupliwości płytkowej, barwy szarej.



Rys. 1. Obrazy mikroskopowe łupków z mikroskopu polaryzacyjnego, litofacie
A – iłowce masywne, B – iłowce laminowane, C – iłowce wapniste (Gąsiński i in. 2013)

Fig. 1. Microscopic images of shales, lithofacies
A – massive shale, B – laminated shale, C – calcareous shale (Gąsiński i in. 2013)

2. Metodyka

W celu określenia procesów prowadzących do powstania porowatości w matrycy skalnej skał łupkowych wykonano badania rentgenostrukturalne próbek oraz obserwacje mikroskopowe na wysokorozdzielczym mikroskopie skaningowym. Badania mineralogiczne wykonano na próbkach z otworu Lubocino-1 na zlecenie PGNiG S.A. (Wolicka i in. 2011).

Badania rentgenostrukturalne wykonano, korzystając z dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert Pro, posługując się do analizy wyników oprogramowaniem X'PertHighScore oraz programem FullProf w celu wykonania obliczeń ilościowych metodą Rietvelda. Próbkę przygotowano poprzez rozdrobnienie materiału, następnie uśrednienie i dalsze rozdrobnienie ziaren do średnicy poniżej 5 μm w moździerzu agatowym. Przygotowano preparaty proszkowe prasowane, które następnie umieszczono w kamerze dyfraktometru. Dyfraktometr pracował w geometrii Bragg-Brentano, w układzie O-2 θ . Źródłem promieniowania rentgenowskiego była lampa kobaltowa, bez monochromatora. Zakres pomiarowy 2 θ obejmował 2,5131–75,9891°, krok pomiarowy 0,0260°.

Do obliczeń ilościowych metodą Rietvelda zastosowano program FullProf (Rodriguez-Carvajal 1993). Modele struktury krystalicznej obliczono wykorzystując bazę danych ICDD. Metoda Rietvelda opiera się na obliczeniu dyfraktogramu teoretycznego i dopasowaniu go, metodą najmniejszych kwadratów, do otrzymanego dyfraktogramu. W ten sposób można uzyskać szeroki zestaw danych krystalochemicznych. Wśród nich jest również informacja o ilościowej, względnej zawartości faz krystalicznych (metoda nie uwzględnia faz amorficznych). Z uwagi na dość podobny jakościowy skład mineralny badanych materiałów, do obliczeń ilościowych przyjęto układ 7-składnikowy, zakładając występowanie w próbce następujących minerałów: illit, kwarc, kalcyt, chloryt (o składzie i strukturze klinochloru), dolomit, piryt, plagioklaz. Ze względu na niewielką ilość smektytów o strukturze illit/smektyt, a także brak modelu struktury krystalicznej tej fazy mieszanopakietowej możliwej do zastosowania obliczeń tą metodą, przyjęto wyłącznie model struktury illitu.

Obserwacje mikroskopowe prowadzono w skaningowym mikroskopie elektronowym Zeiss Auriga wyposażonym w działo jonowe (FIB) i działo elektronowe z emisją polową (FESEM). Na ich podstawie opisano strukturę i teksturę badanych skał, skład chemiczny poszczególnych składników, ich wielkość i ułożenie w próbce oraz morfologię i charakter występowania porów.

3. Wyniki badań

Na podstawie analiz rentgenograficznych metodą Rietvelda stwierdzono obecność następujących faz mineralnych: kwarc, illit, chloryt, kalcyt, dolomit, plagioklaz i piryt (tab. 1, rys. 2). Dodatkowo asymetria piku illitu świadczy o obecności pakietów smektytowych – czyli fazy mieszanopakietowej illit/smektyt. Położenia refleksów fazy illit/smektyt po nasyceniu próbki glikolem i prażeniu nie ulegają zmianie, co świadczy, że nie uległ on pęcznieniu pod wpływem glikolu ani kompaktacji przy prażeniu w temperaturze 495°C (rys. 3). Prawdopodobnie pakiety smektytowe w strukturze illit/smektyt nie są liczne i dodatkowo są „zamknięte” w wewnętrznych strefach blaszkowych kryształów illitu przez kationy potasu (Wolicka i in. 2011).

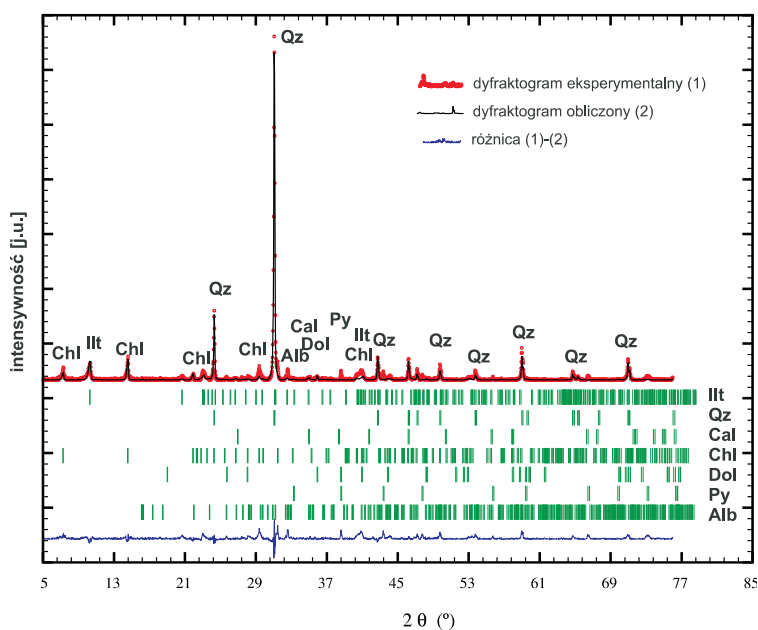
Pierwotny skład mineralny łupków jest bardzo trudny do odtworzenia ze względu na liczne przemiany diagenetyczne, którym one podlegały. Jednak na podstawie wykonanych badań oraz obserwacji mikroskopowych można przypuszczać, że łupki sylursko-ordowickie basenu bałtyckiego były pierwotnie zbudowane z łuszczyków, skaleni, kwarcu detrytycznego (do kilkunastu procent), chlorytów (w stosunkowo niewielkiej ilości) i prawdopo-

TABELA 1. Przeciętny mineralny skład ilościowy próbek skał łupkowych z basenu bałtyckiego

TABLE 1. Typical mineral quantitative composition of shale samples from the Baltic basin

Faza	Udział procentowy w materii krystalicznej
Illit	27
Kwarc	46
Kalcyt	7
Chloryt	15
Dolomit	1
Piryt	1
Plagioklaz	3

Źródło: Wolicka i in. 2011



Rys. 2. Diagram Rietvelda dla przykładowej próbki łupków

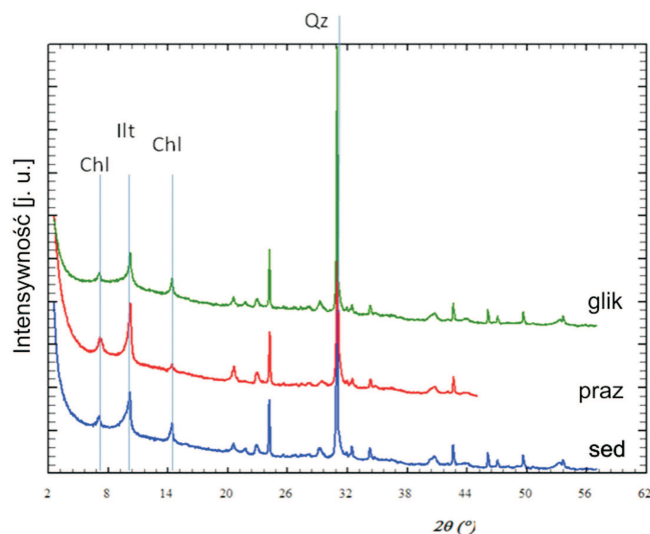
Ill – illit, Qz – kwarc, Cal – kalcyt, Chl – chloryt, Dol – dolomit, Py – piryt Alb – albit

Fig. 2. Rietveld diagram for typical sample of shale

Ill – illite, Qz – quartz, Cal – calcite, Chl – chlorite, Dol – dolomite, Py – pyrite, Alb – albite

dobnie kaolinitu, który powszechnie występuje w skałach ilastych tego typu i wieku do głębokości około 1 km.

Jak zaznaczono wcześniej, badane skały zostały poddane złożonym procesom diagenetycznym, jak: kompaktacja, cementacja, rozpuszczanie i przeobrażanie. **Kompaktacja** skał ilastych jest procesem, który zaznacza się najsilniej w początkowych etapach pograżenia,



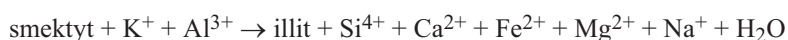
Rys. 3. Dyfraktogramy dla frakcji poniżej 2 μm
 sed – preparat sedimentowany, praz – preparat prażony, glik – preparat glikolowany

Fig. 3. Diffractograms for fraction below 2 μm
 sed – sedimented specimen, praz – heated specimen, glik – glycolysed specimen

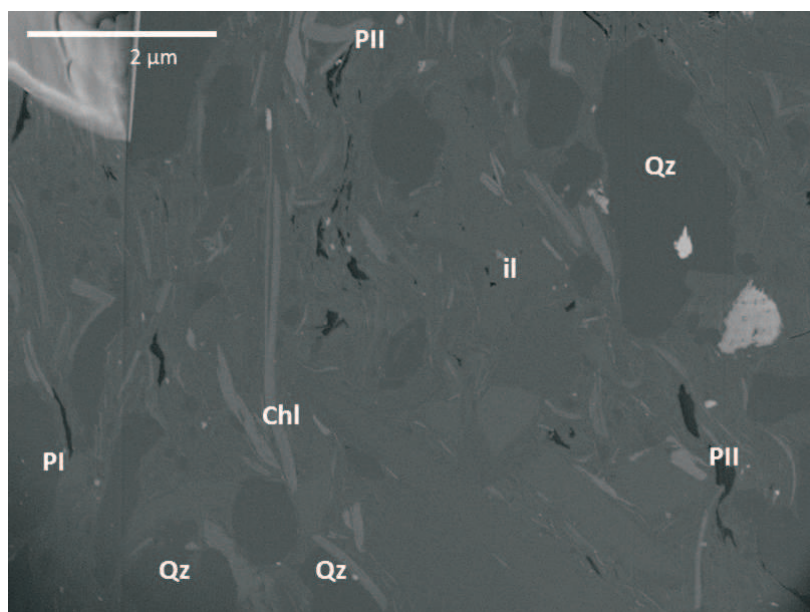
redukując porowatość o kilkadziesiąt procent podczas pogrążenia na odcinku pierwszych 1000 m. W trakcie powolnego i jednostajnego pogrążenia kompaktacja może prowadzić do uporządkowania struktury skały, jednak gdy przebiega ono szybko i gwałtownie może to spowodować „powyginanie” podatnych na naprężenia minerałów i doprowadzić do zwiększenia chaotycznego ułożenia składników mineralnych w skale (rys. 4). **Cementacja** skał ilastych powoduje wypełnienie przestrzeni porowej i zmniejszenie porowatości. Najintensywniej w badanych skałach zaznaczyła się cementacja krzemionką, która wypełnia znaczną część wolnych przestrzeni powstałych w wyniku przeobrażenia minerałów ilastych. O diagenetycznym charakterze krzemionki w badanych próbkach świadczą bardzo małe rozmiary jej ziaren ($<5 \mu\text{m}$) oraz owalne ich wykształcenie (rys. 4), które w przypadku kwarcu detrytycznego w analizowanej frakcji powinno być ostrokrawędziste. Cementacja kalcytem jest drugorzędna i nie odgrywa tak znaczącej roli jak cementacja krzemionką. W badanych próbkach skał nie zaobserwowano bezpośrednio procesu **rozpuszczania**, jednak ze względu na względnie niewielką zawartość skaleni oraz chlorytów detrytycznych, autorzy wnioskują, że to właśnie procesy rozpuszczania tychże minerałów mogły doprowadzić do ich deficytu w skale. Skutkiem rozpuszczania skaleni oraz kaolinitu było wprowadzenie do środowiska jonów Al^{3+} i Si^{4+} , co mogło spotęgować powstawanie illitu oraz cementu krzemionkowego. **Przeobrażenie** faz mineralnych badanych skał łupkowych dotyczy zarówno cementów, jak i matrycy skalnej. W procesach diagenetycznych przeobrażeniu ulega m.in. kalcyt, który może wchodzić w reakcje prowadzące do powstawania dolomitu. Efektem tych przemian jest zmniejszenie objętości, co w następstwie powoduje powstanie wtórnej porowatości. W badanych próbkach zawartość dolomitu jest poniżej 1%, co wskazuje, że procesy dolomityzacji nie wpłynęły znacząco na wykształcenie wtórnej porowatości. Składnikami

szkieletu, które ulegają przeobrażeniom, są skalenie i łyszczki. Prawdopodobnie nie wszystkie skalenie zostały rozpuszczone; część z nich przypuszczalnie uległa albityzacji. Łyszczki natomiast ulegają smektytyzacji w procesie wietrzenia. Powstały na tej drodze smektyt przekształcany jest ponownie w illit podczas diagenety, co związane jest z redukcją objętości matrycy skalnej nawet o 30%. Ma to ogromne znaczenie w formowaniu wtórnej porowatości. Zdaniem autorów, procesom przeobrażenia minerałów ilastych towarzyszyło uwalnianie do środowiska jonów Si^{4+} , co spowodowało intensywną cementację krzemionką, stąd większość wtórnych porów została prawie całkowicie wypełniona przez cement krzemionkowy (rys. 4). Istotnym czynnikiem wpływającym na zmniejszenie porowatości jest powstawanie autogenicznych ziaren chlorytów w przestrzeniach porowych. Chloryty takie są bardzo drobnoziarniste i mają wydłużony pokrój, zbliżony kształtem do porów typu I.

Wszystkie te przemiany można schematycznie ująć następująco:



Smektyt ulega przemianie w illit w miarę podwyższania temperatury i upływu czasu, przy dostępności jonów potasu i glinu, pochodzących głównie z rozpuszczania skaleni potasowych i kaolinitu. W tym procesie uwalnia się wapń (wchodzący później w strukturę cementu węglanowego), krzem (autogeniczny kwarc), żelazo i magnez (chloryty oraz węglany) oraz sód (albityzacja skaleni). Porowatość wtórna zachowała się jedynie w postaci drobnych porów pomiędzy kryształami minerałów ilastych.



Rys. 4. Obraz mikroskopowy skał ilastych z basenu bałtyckiego z widoczną porowatością
Qz – krzemionka, il – illit, Chl – chloryt, PI – porowatość I typu, PII – porowatość II typu

Fig. 4. Microphotograph of clay rocks from Baltic basin with visible porosity
Qz – SiO_2 , il – illite, chl – chlorite, PI – I type porosity, PII – second type porosity

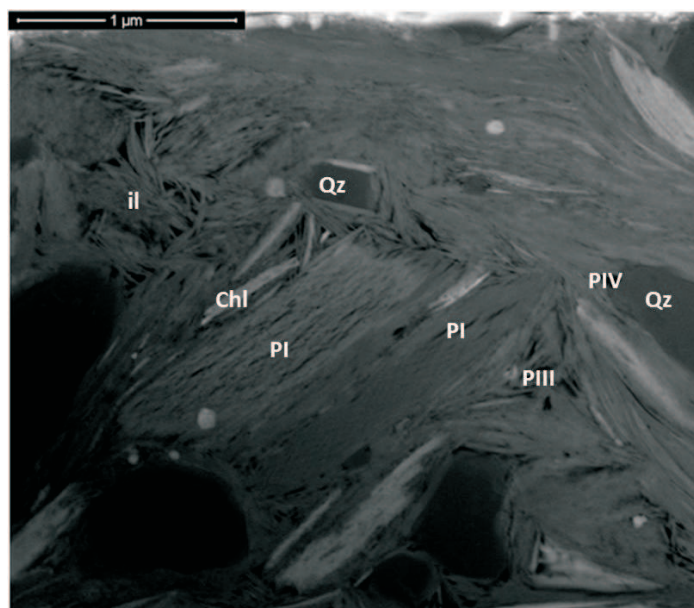
Na podstawie obserwacji w wysokorozdzielczym mikroskopie skaningowym rozpoznano cztery rodzaje porów, o zróżnicowanej morfologii, wielkości i charakterze występowania:

1. **Typ I** – wydłużone pory pomiędzy podobnie zorientowanymi pakietami minerałów ilastych o wielkości <100 nm (rys. 4 i 5).
2. **Typ II** – pory w kształcie półksiężyca występujące w siodłach powyginanych pakietów minerałów ilastych o wielkości 100–1000 nm (rys. 4).
3. **Typ III** – regularne geometryczne pory pomiędzy kryształami minerałów ilastych o wielkości do 100 nm (rys. 5).
4. **Typ IV** – nieregularne pory występujące w sąsiedztwie cementów krzemionkowych na granicy z minerałami ilastymi o wielkości <100 nm (rys. 5).

Przedstawiony przez autorów podział porów jest zbliżony do opisanego przez Desbois i in. (2010), co wskazuje na powszechność występowania tego rodzaju porowatości w skałach łupkowych.

Typ I porów jest efektem przeobrażeń minerałów ilastych i powstania wtórnej porowatości pomiędzy pakietami minerałów ilastych. Pory te są bardzo małe, jednak nie wyklucza się istnienia drobnych kanalików łączących je ze sobą.

Typ II porów związany jest z odkształceniem i rozdzieleniem poszczególnych pakietów podatnych minerałów ilastych, co spowodowało powstanie w strefach siodłowych wtórnej porowatości. Ten typ porów ma prawdopodobnie charakter zamknięty.



Rys. 5. Charakter porowatości próbki skał łupkowych z basenu bałtyckiego w obrazie mikroskopowym
Qz – krzemionka, il – illit, chl – chloryt, PI – porowatość typu I, PIII – porowatość typu III,
PIV – porowatość typu IV. SEM

Fig. 5. Porosity of shale rocks from Baltic basin
Qz – SiO₂, il – illite, chl – chlorite, PI – PIV – different types of porosity

Typ III porów związany jest z występowaniem kryształów minerałów ilastych narastających w stosunku do siebie prostopadle lub pod znacznym kątem, co powoduje powstanie porów o regularnych kształtach ograniczonych powierzchniami kryształów minerałów ilastych. Pory te prawdopodobnie mogą mieć połączenia z sąsiednimi porami, co daje w efekcie możliwość powolnej migracji mediów w skale łupkowej.

Typ IV porów występuje na granicy cementów krzemionkowych i minerałów ilastych. Powstały one jako skutek braku szczelnego wypełnienia przez cement krzemionkowy istniejącej przestrzeni porowej. Przestrzeń porowa wypełniona obecnie przez krzemionkę powstała w związku z przeobrażeniem smektytu w illit, czego efektem była redukcja objętości matrycy skalnej nawet o 30% oraz uwolnienie kationów Si^{4+} do środowiska. Ten typ porów ma prawdopodobnie charakter zamknięty.

Wnioski

Zastosowanie analizy dyfraktometrycznej pozwoliło określić dokładny skład mineralny badanych skał łupkowych. Na ich podstawie stwierdzono, że porowatość występująca w ich matrycy skalnej jest ściśle efektem przemian smektyt-illit oraz występowaniem autogenicznego kwarcu. Kwarc pełni głównie rolę cementu i znacząco obniża wtórną porowatość łupków powstałą na skutek przeobrażeń minerałów ilastych. Zachowana porowatość wykształcona jest w postaci drobnych porów (<100 nm). Podobny efekt jest skutkiem udziału chlorytów. Diagenetyczne chloryty powstały w istniejących porach i przyczyniły się do zmniejszenia porowatości. O ile zmniejszenie porowatości nie jest korzystne dla skał zbiornikowych, to występowanie autogenicznego kwarcu ma duże znaczenie dla poszukiwania skał o najlepszych właściwościach mechanicznych dla procesu szczelinowania. Pokrój ziaren kwarcu tego typu jest zwykle płytkowy lub silnie wydłużony, co zwiększa anizotropię właściwości mechanicznych i jest cechą sprzyjającą procesowi szczelinowania. Korzystna dla eksploatacji gazu łupkowego jest też niewielka zawartość faz pęczniejących typu smektytowego. Obecność takich faz w większej ilości mogłaby powodować zatykanie porów i szczelin i w konsekwencji utrudniać eksploatację.

Obserwacje mikroskopowe dały możliwość dokładnego rozpoznania morfologii porów i charakteru ich występowania. Zastosowana aparatura pozwoliła na opis porów w skali nano, co przekracza możliwości pomiarowe wielu innych metod badania porowatości. Pomimo braku jednoznacznych danych na temat istnienia lub braku połączeń pomiędzy poszczególnymi porami można przypuszczać, że drobne pory powstałe na skutek przeobrażeń minerałów ilastych mogą być ze sobą skomunikowane systemem drobnych kanałków, co potencjalnie daje możliwość powolnej migracji mediów.

Dokładna znajomość litologii skał łupkowych oraz ich sieci porowej daje podstawę do:

1. Interpretacji wyników badań porowatości innymi metodami.
2. Zaplanowania efektywnego zabiegu szczelinowania hydraulicznego.
3. Przewidzenia reakcji fizykochemicznych na granicy skała–ciecz szczelinująca.
4. Określenia potencjalnego kierunku i efektywności przepływu cieczy/wody w skale łupkowej.

Autorzy artykułu dziękują PGNiG S.A. za wyrażenie zgody na publikację wyników badań

Literatura

- Binnion M., 2012 – How the technical differences between shale gas and conventional gas projects lead to a new business model being required to be successful. *Marine and Petroleum Geology* 31, 3–7.
- Desbois G., Urai J.L. And De Craen M., 2010 – In-situ and direct characterization of porosity in Boom Clay (Mol site, Belgium) by using novel combination of ion beam cross-sectioning, SEM and cryogenic methods. Motivations, first results and perspectives. External Report of the Belgian Nuclear Research Centre (źródło: <http://www.sckcen.be>).
- Fishman N.S., Hackley P.C., Lowers H.A., Hill R.J., Egenhoff S.O., Eberl D.D., Blum A.E., 2012 – The nature of porosity in organic-rich mudstones of the Upper Jurassic Kimmeridge Clay Formation, North Sea, offshore United Kingdom. *International Journal of Coal Geology* 103, 32–50.
- Gąsiński A., Poszytek A., Poprawa P., 2013 — Zastosowanie metody Rietvelde do ilościowego oznaczania składu mineralnego skał łupkowych – implikacje do poszukiwań i eksploatacji niekonwencjonalnych złóż gazu ziemnego (gazu „łupkowego”). *Nafta-Gaz* 69, 3, 213–219.
- Metwally Y.M., Chesnokov E.M., 2012 — Clay mineral transformation as a major source for authigenic quartz in thermo-mature gas shale. *Applied Clay Science* 55, 138–150.
- Modliński Z. (red. nauk.), 2007 — Słupsk IG 1. „Profile głębokich otworów wiertniczych”, 116, 53–61.
- Peltonen C., Marcussen O., Bjorlykke K., Jahren J., 2009 – Clay mineral diagenesis and quartz cementation in mudstones: The effects of smectite to illite reaction on rock properties. *Marine and Petroleum Geology* 26, 887–898.
- Poprawa P., 2010 — Potencjał występowania złóż gazu ziemnego w łupkach dolnego paleozoiku w basenie bałtyckim i lubelsko-podlaskim. *Przegląd Geologiczny* 58, 3, 226–249.
- Poprawa P., Kosakowski P., Wróbel M., 2010 — Burial and thermal history of the Polish part of the Baltic region. *Geological Quarterly* 54, 2, 131–142.
- Rodriguez-Carvajal J., 1993 — Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction. „*Physica B*” 192, 55–69.
- Ross D.J.K., Bustin R.M., 2009 – The importance of shale composition and pore structure upon gas storage potential of shale gas reservoirs. *Marine and Petroleum Geology* 26, 916–927.
- Uffmann A.K., Littke R., Rippen D., 2012 – Mineralogy and geochemistry of Mississippian and Lower Pennsylvanian Black Shales. *International Journal of Coal Geology* 103, 92–108.
- Wolicka D., Sałaciński R., Poszytek A., Dobrzyński D., Gąsiński A., Kaproń G., Borkowski A., Rożek A., 2011 – Wpływ składu chemicznego wód używanych do szczelinowania hydraulicznego złóż gazu łupkowego na mineralogię i geochemię skał łupkowych. Archiwum PGNiG S.A., Warszawa (maszynopis).