



KATARZYNA STANIENDA*

Fazy mineralne w skałach węglanowych warstw górażdzańskich obszaru Śląska Opolskiego

Wprowadzenie

Obszar Śląska Opolskiego to rejon, w którym występują utwory wschodniej części epikontynentalnego zbiornika germańskiego, w tym triasowe skały węglanowe, między innymi utwory wapienia muszlowego (trias środkowy). Skały dolnego wapienia muszlowego to głównie wapień o teksturze falistej, gruzłowej. Obok nich występują wapień płytowy, szare lub białe, często przepelnione szczątkami fauny, oraz margle i iłowce (Bodzioch 2005; Niedźwiedzki 2000; Senkowiczowa i Szyperko-Śliwczyńska 1972; Stanienda 2011, 2013a; Szulc 1990, 1993, 2000, 2007). Podział dolnego wapienia muszlowego na Śląsku Opolskim, przeprowadził P. Assmann. Według tego podziału najniżej w profilu występują wapień, margle i dolomity warstw błotnickich i gogolińskich, nad którymi zalegają utwory formacji górażdzańskiej, a następnie osady warstw terebratulowych (dziewkowickich) (Assmann 1944). Najwyżej w profilu dolnego wapienia muszlowego występują utwory formacji karchowickiej. Zróżnicowanie osadów poszczególnych formacji jest związane z warunkami sedymentacji w zbiorniku germańskim (Szulc 1990, 1993, 2000, 2007), głównie z faktem tworzenia się utworów dolnego wapienia muszlowego na zmianę, w środowiskach transgresji i regresji morskich.

Skały warstw górażdzańskich wykazują zmienne zawartości Mg, Ca oraz Si, Al. Zróżnicowana ilość tych pierwiastków związana jest ze zmiennym udziałem poszczególnych

* Dr inż., Instytut Geologii Stosowanej, Wydział Górnictwa i Geologii, Politechnika Śląska, Gliwice;
e-mail: katarzyna.stanienda@polsl.pl

minerałów węglanowych oraz krzemianów i glinokrzemianów (Stanienda 2013a, b; Szulc 1990, 2000). W wapieniach warstw górażdżańskich zróżnicowanie to jest jednak mniejsze niż w przypadku skał warstw gogolińskich, terebratulowych i karchowickich (Stanienda 2013a, b, 2014).

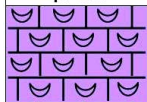
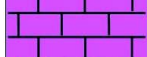


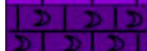
Przedmiotem niniejszego artykułu są skały warstw górażdżańskich, które występują w wielu rejonach Śląska Opolskiego. Wapienie warstw górażdżańskich to utwory barierowe. Osady te obejmują kompleksy wapieni ziarnistych, z onkoidami i bioklastami, które są rozdzielone kompleksami wapieni mikrytowych (Bodzioch 2005; Niedźwiedzki 2000; Szulc 1993, 2000).

W niniejszym artykule zaprezentowano wyniki badań, które pozwoliły na określenie rodzaju faz mineralnych w skałach węglanowych poszczególnych ogniw warstw górażdżańskich, uwzględniając nie tylko fazy węglanowe – również te wzbogacone w magnez – lecz także fazy niewęglanowe. Dane na temat faz węglanowych zawierających magnez mogą być użyteczne przy ocenie możliwości zastosowania wapieni z magnezem jako sorbentu w procesie odsiarczania spalin w zakładach energetycznych.

1. Metodyka badań

1.1. Opróbowanie

Próbki do badań pobrano ze wszystkich ogniw, budujących warstwy górażdżańskie (rys. 1). Opróbowaniem objęto kamieniołomy w Ligocie Dolnej, Strzelcach Opolskich,

Uproszczony profil	Nazwa Ogniwa	Miąższość (m)
	<i>ogniwo ziarnitu z Rogowa</i>	3,8 – 3,85
	<i>ogniwo mikrytu z Wysokiej</i>	1,3 – 2,8
	<i>ogniwo ziarnitu z Choruli</i>	5,0 – 6,1
	<i>ogniwo mikrytu z Kamiennej</i>	2,2 – 4,0
	<i>ogniwo ziarnitu z Ligoty</i>	0,7 – 1,7

Rys. 1. Uproszczony profil geologiczny warstw górażdżańskich (miąższość wg Niedźwiedzkiego 2000)

Fig. 1. Simplified geological profile of the Górażdże Beds (thickness according to Niedźwiedzki 2000)

Wysokiej oraz obszar Góry Św. Anny (tab. 1). W sumie do badań pobrano 36 próbek punktowych. Próbkę zostały pobrane podczas realizacji wcześniej prowadzonych prac badawczych (Stanienda 2013 a).

Tabela 1. Wyniki opróbowania

Table 1. Results of sampling

Nazwa ogniwa	Miejsca pobrania próbek	Numery próbek	Ilość próbek
Ziarnit z Ligoty	Ligota Dolna	LD1, LD2, LD3, LD13, LD15, LD18	6
Mikryt z Kamiennej	Ligota Dolna Obszar Góry Św. Anny	LD12, LD14, LD17 SA6, SA8	5
Ziarnit z Choruli	Ligota Dolna Obszar Góry Św. Anny Wysoka	LD19, LD20, LD21, LD22 SA5, SA7, SA9 W6, W7, W11, W14	11
Mikryt z Wysokiej	Wysoka	W4, W5, W8, W9, W10, W13	6
Ziarnit z Rogowa	Wysoka Strzelce Opolskie	W1, W2, W3, W12 SO23, SO24, SO25, SO26	8

1.2. Badania laboratoryjne

Badania wapieni warstw górażdżańskich obejmowały opis makroskopowy, analizy fazowe metodami: mikroskopową, FTIR, dyfraktometrii rentgenowskiej oraz analizy chemiczne w mikroobszarze EPMA.

Opis makroskopowy oraz analizę mikroskopową przeprowadzono w odniesieniu do wszystkich pobranych próbek. Opis mikroskopowy w świetle przechodzącym, spolaryzowanym, wykonano przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego AXIOSKOP firmy ZEISS, wyposażonego w analizator obrazu KS 300. Dyfraktometrii rentgenowskiej poddano pięć próbek, wytypowanych z poszczególnych ogniw formacji górażdżańskiej – LD2 (skała ogniwa ziarnitu z Ligoty), SA6 (skała ogniwa mikrytu z Kamiennej), W7 (skała ogniwa ziarnitu z Choruli), W13 (skała ogniwa mikrytu z Wysokiej) i SO25 (skała ogniwa ziarnitu z Rogowa). Analizę rentgenograficzną wykonano w Instytucie Geologii Stosowanej w Gliwicach, przy użyciu dyfraktometru HZG4 przy zastosowaniu lampy miedziowej z filtrem niklowym. Warunki analizy: napięcie 35 kV, natężenie 18 mA. Analizie fourierowskiej w podczerwieni (FTIR) poddano cztery próbki: LD2 (skała ogniwa ziarnitu z Ligoty), SA5 (skała ogniwa ziarnitu z Choruli), W5 (skała ogniwa mikrytu z Wysokiej) i W1 (skała ogniwa ziarnitu z Rogowa). Badania te wykonano w Instytucie Nauk Geologicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego na spektrometrze fourierowskim FTS 135 BioRad. Widma opracowano

za pomocą oprogramowania dostarczonego przez producenta (Bio-Rad Sadtler Division 1981–1993). Rentgenowskiej mikroanalizie spektralnej (badania w mikroobszarach) poddano cztery próbki – LD2, SA5, W5 i W1. Badania wykonano w Instytucie Metali Nieżelaznych w Gliwicach. Analizy wykonano technikami mikroanalizy rentgenowskiej EPMA, przy użyciu mikroanalizatora rentgenowskiego JXA-8230 firmy JEOL w przypadku próbek SA5, W5 i W1 oraz mikroanalizatora rentgenowskiego JXA 733 firmy Jeol w przypadku próbki LD2. Badania przeprowadzono na próbkach zgładów, napyłonych warstwą węgla. Dla próbek tych wykonano analizy stosując metodę WDS. Analizę z zastosowaniem spektrometrów WDS, przeprowadzono wykonując mapę badanego mikroobszaru, w którym – w wytypowanych punktach – przeprowadzono analizy ilościowe. Oznaczono zawartość następujących pierwiastków: O, C, Mg, Si, Al, Ca, K, Ba, Sr, Fe, Mn. Z uwagi na napylenie próbek zgładów warstwą węgla oraz możliwość dysocjacji termicznej minerałów węglanowych w czasie poddawania ich działaniu wiązki promieniowania, konieczne było obliczenie zawartości O i C, aby znormalizować wyniki pomiarów do 100%.

2. Wyniki badań

2.1. Charakterystyka makroskopowa badanych wapieni

Utwory **ogniwa ziarnitu z Ligoty** zbudowane są z warstw średnioławicowych wapieni, zwykle o barwie żółtawo-brunatnej lub ciemnobrunatnej (pr. LD1, LD2, LD13, LD15, LD16), miejscami wapieni dolomitycznych (pr. LD3, LD18). Są to zazwyczaj masywne skały, wykazujące makroskopowo strukturę sparytową (LD1, LD2, LD3, LD15) lub organodetrytyczną (pr. LD13, LD16, LD18) i teksturę zbitą, bezładną. Miejscami w skałach można zaobserwować pokruszone szczątki liliowców (trochity) lub muszli. W skład **ogniwa mikrytu z Kamiennej** wchodzi warstwy średnioławicowych wapieni, żółtawych bądź brunatno-żółtych (pr. LD12, LD14, LD17, SA6, SA8), o strukturze najczęściej mikrytowej i teksturze zbitej, bezładnej. **Ogniwo ziarnitu z Choruli** zbudowane jest z warstw średnio- i gruboławicowych wapieni, o barwach jasnobrunatnej lub brunatno-żółtej (pr. LD19, LD22, SA5, SA7, SA9, W14) oraz brunatnawych wapieni dolomitycznych (pr. LD20, LD21, W6, W7, W11). Skały tego ogniwa wykazują strukturę najczęściej organodetrytyczną (pr. LD19, LD22, LD20, LD21, SA5, W6, W11, W14) lub sparytową (pr. SA7, SA9, W7) i teksturę bezładną, zbitą, miejscami – kawernistą (pr. W7). W skałach tych można miejscami zaobserwować trochity, muszle oraz pokruszone szczątki organiczne. Utwory **ogniwa mikrytu z Wysokiej** obejmują warstwy średnioławicowych, białych lub beżowych wapieni (pr. W4, W5, W8, W9, W10, W13). Skały wykazują makroskopowo strukturę mikrytową i teksturę bezładną, kawernistą (pr. W4, W8, W9, W10, W13), miejscami – zbitą (pr. W5). Utwory **ogniwa ziarnitu z Rogowa** zbudowane są z warstw średnio- i gruboławicowych wapieni, o barwie kremowej, jasnobrunatnej lub ciemnobrunatnej (pr. SO24, SO25, SO26, W2, W12), oraz brunatnawych

wapieni dolomitycznych (pr. SO23, W1, W3). Skały wykazują makroskopowo strukturę organodetrytyczną (pr. SO23, SO24, SO25, SO26, W1) lub sparytowaną (W2, W3, W12) i teksturę bezładną, kawernistą (pr. SO23, SO24, SO25, SO26, W1, W3), w niektórych próbkach zbitą (pr. W2, W12). W skałach tych, podobnie jak w wapieniach ogniwi ziarnitu z Ligoty i ziarnitu z Choruli można miejscami dostrzec allochemy – szczątki liliowców (trochity), muszle oraz pokruszone szczątki organiczne.

Na podstawie opisu makroskopowego próbek można stwierdzić, że pomiędzy wapieniami poszczególnych ogniwi występuje zróżnicowanie, które uwidacznia się w barwie oraz obecności allochemów. Barwa biała i beżowa charakterystyczna jest głównie dla skał ogniwa mikrytu z Wysokiej, kremowa dla wapieni ogniwa ziarnitu z Rogowa, natomiast jasnobrunatna, żółto-brunatna i ciemnobrunatna dla niektórych skał ogniwa ziarnitu z Rogowa oraz skał pozostałych ogniwi. Allochemy – bioklasty są charakterystyczne dla wapieni ziarnistych, ogniwi ziarnitu z Ligoty, ziarnitu z Choruli i ziarnitu z Rogowa. Skały ogniwi mikrytu z Kamiennej oraz mikrytu z Wysokiej to zwykle masywne wapienie mikrytowe.

2.2. Wyniki analizy mikroskopowej

Skały **ogniwa ziarnitu z Ligoty** w obrazach mikroskopowych wykazują zwykle strukturę mikrosparytową (pr. LD1, LD3, LD15), miejscami organodetrytyczną (pr. LD2, LD13, LD16, LD18). Tekstura tych skał jest zbita, bezładna, miejscami kierunkowa. Kierunkowość związana jest z występowaniem w niektórych obszarach skał lamin i stylolitów, wypełnionych minerałami żelaza (pr. LD1, LD13). Niektóre wapienie zbudowane są z masy drobno-kryształicznego kalcytu (mikrytu, mikrosparytu). W innych, o strukturze organodetrytycznej, w masie podstawowej występują bioklasty – głównie pokruszone fragmenty muszli oraz otwornice (pr. LD3, LD16, LD18, rys. 2B – pr. LD16) (Adams i MacKenzie 1998). Bioklasty kontaktują się najczęściej w sposób punktowy. Masa podstawowa zbudowana jest z ziaren mikrosparytowych i sparytowych (rys. 2A – pr. LD2), o zróżnicowanej wielkości i nieregularnym kształcie. Zróżnicowanie wielkości ziaren i ich nieregularny kształt wskazują, że kryształy pierwotnego cementu uległy rekrystalizacji i agradacji, prawdopodobnie podczas procesów diagenety (Boggs 2010; Kostecka 1978; Stanienda 2013a; Tucker i Wright 1990). Charakterystyczną cechą wapieni ogniwa ziarnitu z Ligoty są żyły i skupienia, wypełnione kryształami kalcytu, o większych wymiarach od pozostałych ziaren masy podstawowej skały (pr. LD13). Prawdopodobnie kalcyt ten powstał w wyniku rekrystalizacji ziaren pierwotnego materiału węglanowego, w czasie procesów diagenety (Stanienda 2013a). W niektórych kryształach kalcytu można zaobserwować łupliwość (rys. 2A – pr. LD2). Wśród sparytowych ziaren, oprócz kalcytu, w niektórych próbkach zidentyfikowano również kryształy o pokroju euhedralnym, romboedrycznym (pr. LD3), które uznano za dolomit. Identyfikacji dokonano głównie na podstawie wyższego reliefu dolomitu w porównaniu z kalcytem. W składzie mineralnym skał ogniwa ziarnitu z Ligoty dominuje kalcyt, w niektórych próbkach obecne są również dolomit i kwarc (pr. LD15). Ponadto spotyka

się muskowitz, chalcedon oraz związki żelaza, tworzące laminy lub wypełniające stylolity (pr. LD15, pr. LD16) (Stanienda 2013a).

W obrazach mikroskopowych skał **ogniwa mikrytu z Kamiennej** uwidaczniają się bioklasty (pr. SA6, pr. SA8, rys. 2D – pr. SA6), głównie otwornice (rys. 2D – pr. SA6) i ślimaki (pr. SA8) oraz fragmenty muszli małżów (pr. SA8) (Adams i MacKenzie 1998). Bioklasty kontaktują się najczęściej w sposób punktowy. Spojone są zwykle cementem mikrosparytowym, sparytowym, miejscami palisadowym (rys. 2D – pr. SA6). Cement sparytowy wykazuje zróżnicowaną wielkość kryształów. Prawdopodobnie powstały one podczas procesów diagenety, wskutek rekrystalizacji i agradacji ziaren pierwotnego cementu (Boggs 2010; Kostecka 1978; Stanienda 2013a; Tucker i Wright 1990). W niektórych próbkach (pr. LD17, rys. 2C – pr. LD17) spotyka się skupienia kryształów kalcytu o większych wymiarach od sparytowych ziaren cementu, które powstały prawdopodobnie również podczas diagenety. W składzie mineralnym skał ogniwa mikrytu z Kamiennej dominuje kalcyt, w mniejszej ilości występują: dolomit (rys. 2C – pr. LD17, pr. SA6, SA8), zidentyfikowany na podstawie wyższego niż kalcyt reliefu, pojedyncze ziarna kwarcu (pr. LD14, LD17), chalcedon (pr. LD17) oraz niewielkie domieszki minerałów żelaza (Stanienda 2013a).

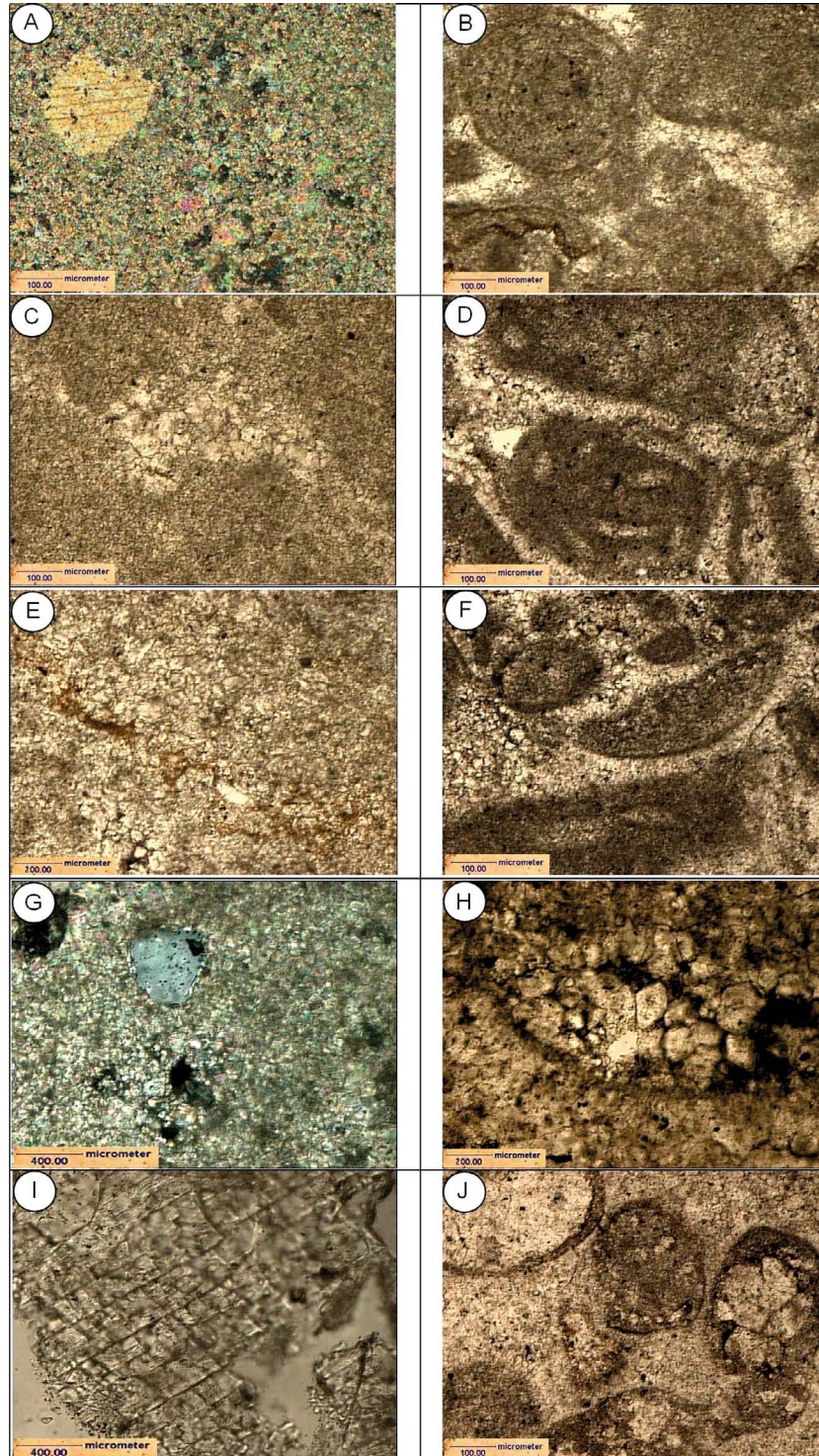
Skały **ogniwa ziarnitu z Choruli**, podobnie jak skały ogniwa mikrytu z Kamiennej, charakteryzują się obecnością sporej ilości allochemów – bioklastów (pr. LD21, LD22, SA5, W14, rys. 2F – pr. SA5). Wśród nich dominują małże (pr. W14), ramienionogi, otwornice (pr. LD19, LD20, LD21, LD22, SA5, W6, W14, rys. 2F – pr. SA5), ślimaki, fragmenty łożdgy liliowców (pr. LD21, LD22) lub pojedyncze trochity (Adams i MacKenzie 1998), oraz pokruszone szczątki organiczne (detrytus) (pr. SA7, SA9, W7). Obecność trochitów może wskazywać na tworzenie się badanych skał w strefie szelfu (Flügel 2004). Wnętrze niektórych bioklastów wypełnione jest sparytowymi kryształami kalcytu, które powstały prawdopodobnie w wyniku wtórnej krystalizacji pierwotnego materiału węglanowego, w czasie diagenety (pr. LD19). Allochemy kontaktują się ze sobą w sposób prosty, punktowy,

Rys. 2. Obrazy mikroskopowe badanych próbek wapieni

- A – próbka LD2 – sparytowy kryształ kalcytu w masie podstawowej, PX; B – próbka LD16 – bioklasty w sparytowej masie wapienia, 1P; C – próbka LD17 – sparytowe kryształy w mikrytowej masie podstawowej, 1P; D – próbka SA6 – bioklasty w sparytowej masie podstawowej, 1P; E – próbka W7 – minerały żelaza w sparytowej, miejscami mikrytowej masie podstawowej, 1P; F – próbka SA5 – bioklasty w sparytowej masie podstawowej, 1P; G – próbka W9 – kwarc w mikrosparytowej masie podstawowej, PX; H – próbka W13 – romboedryczne kryształy dolomitu w sparytowej masie podstawowej, 1P; I – próbka W2 – kryształ kalcytu z widoczną romboedryczną łupliwością, 1P; J – próbka SO25 – bioklasty w mikrytowej masie podstawowej, 1P

Fig. 2. Microscopic views of the examined limestone samples

- A – sample LD2 – sparry calcite crystal in the rock mass, PX; B – sample LD16 – bioclasts in the sparry rock mass of limestone, PX; C – sample LD17 – sparry crystals in the micritic rock mass, 1P; D – sample SA6 – bioclasts in the sparry rock mass, 1P; E – sample W7 – iron minerals in the sparry, in some areas micritic rock mass, 1P; F – sample SA5 – bioclasts in the sparry rock mass, 1P; G – sample W9 – quartz in the micro-sparry rock mass, PX; H – sample W13 – rhombohedral dolomite crystals in the sparry rock mass, 1P; I – sample W2 – calcite crystal with visible rhombohedral cleavage, 1P; J – sample SO25 – bioclasts in the micritic rock mass, 1P



miejscami kontakt jest wklęsło-wypukły. Niektóre posiadają powłokę mikrytową (pr. LD21, LD22). Spojone są cementem sparytowym, mikrosparytowym (pr. SA5, SA7, SA9, W6, W7, W11, W14), kontaktowym, porowym (pr. SA5, LD19, LD21, LD22, rys. 2F – pr. SA5), mozaikowym (pr. LD19, LD20, LD21, LD22, SA5, W6, W7, W11, W14) lub palisadowym (pr. SA5, LD20, LD21, rys. 2F – pr. SA5) (Stanienda 2013a). Kryształy mikrosparytowych i sparytowych ortochemów są zróżnicowane pod względem wielkości i kształtu. Obserwuje się to również w przypadku ziaren masy podstawowej skał uboższych w allochemy (pr. W7, rys. 2E – pr. W7). Prawdopodobnie ziarna pierwotnego materiału węglanowego uległy w czasie procesów diagenety, rekryształizacji i agradacji (Boggs 2010; Kostecka 1978; Stanienda 2013a; Tucker i Wright 1990). W niektórych wapieniach występują koncentracje ziaren kalcytu o większych wymiarach kryształów od ziaren tworzących sam cement (pr. LD22, SA9, W6, W7). Prawdopodobnie również i te kryształy powstały wskutek rekryształizacji i agradacji ziaren pierwotnego materiału węglanowego. W niektórych kryształach można zaobserwować łupliwość (pr. LD22). W masie tworzącej cement, oprócz kalcytu zaobserwowano kryształy o euhedralnym, romboedrycznym pokroju (pr. LD19, LD20, LD21), które wykazują wyższy relief niż kalcyt. Kryształy te uznano za dolomit. W składzie mineralnym skał ogniwa ziarnitu z Choruli dominuje kalcyt, dolomit obecny jest w mniejszej ilości. Ponadto występują pojedyncze, drobne ziarna kwarcu oraz związki żelaza (Stanienda 2013a).

W obrazach mikroskopowych skał **ogniwa mikrytu z Wysokiej** uwidaczniają się dobrze zachowane formy bioklastów – małże, trochity, otwornice (W4, W9, W10, W13) (Adams i MacKenzie 1998) oraz peloidy i agregaty zmikrytyzowanych grudek groniastych (pr. W5, W8). Obecność trochitów może wskazywać na tworzenie się również i tych utworów w strefie szelfu (Flügel 2004). Allochemy kontaktują się ze sobą w sposób prosty, punktowy, miejscami wklęsło-wypukły. Część z nich wypełniona jest mikrytowym kalcytem, inne – ziarnami sparytowymi. Bioklasty spojone są cementem, w przewodzie kontaktowym i porowym (pr. W10), w niektórych obszarach skały podstawowym. Zwykle jest to cement mikrosparytowy, sparytowy (pr. W4, W8, W9, W10, W13) o zróżnicowanej wielkości kryształów, miejscami palisadowy (pr. W4, W9, W10, W13) (Stanienda 2013a).

W niektórych próbkach (pr. W13) spotyka się skupienia sparytowych ziaren kalcytu oraz minerału, który uznano za dolomit (pr. W13, rys. 2H – pr. W13). W składzie mineralnym skał tego ogniwa dominuje kalcyt (pr. W4, W8, W9, W10, W13). Ponadto zaobserwowano też pojedyncze kryształy uznane za dolomit, ziarna kwarcu (pr. W9, rys. 2G – pr. W9), chalcodon (pr. W5, W9), minerały ilaste (pr. W9, W13) oraz niewielkie domieszki minerałów żelaza (pr. W5, W10) (Stanienda 2013a).

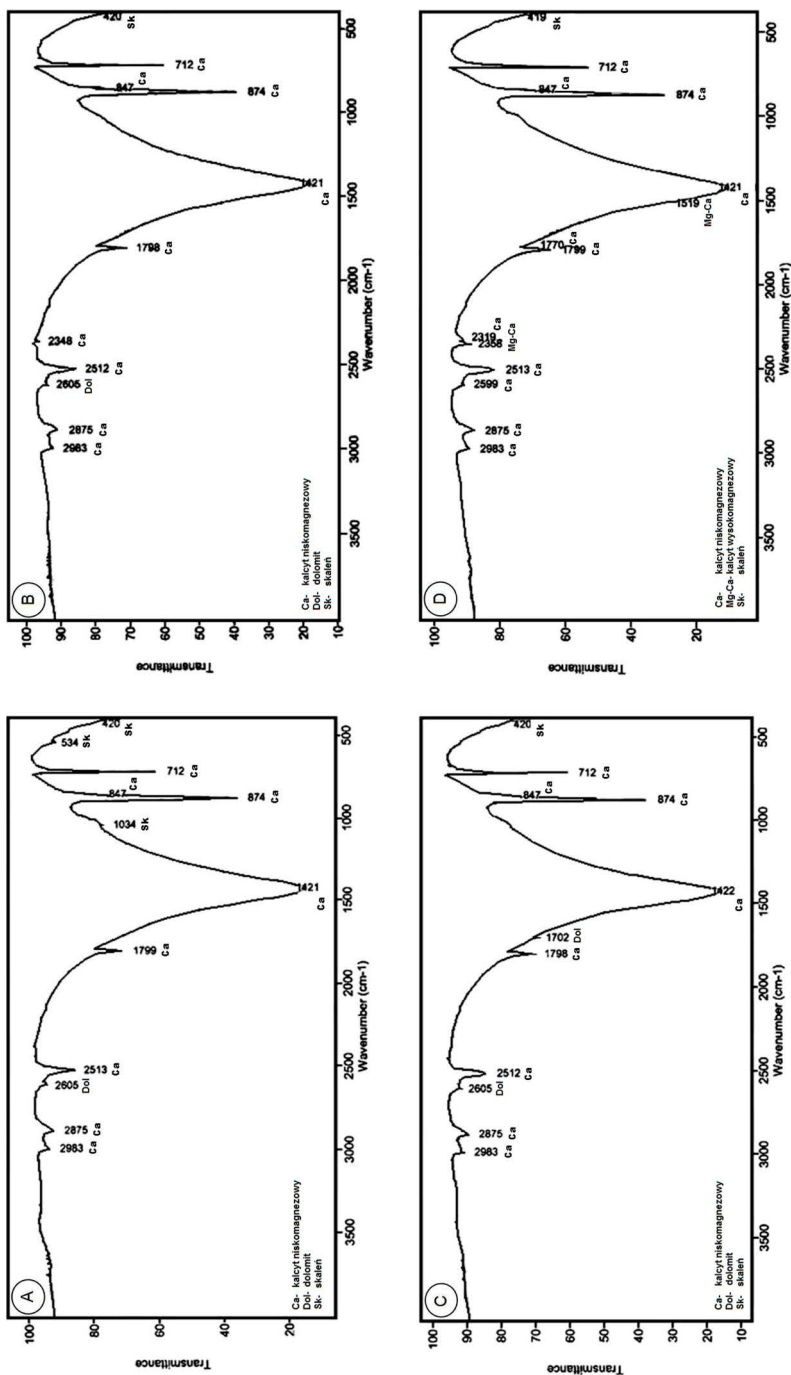
Skały **ogniwa ziarnitu z Rogowa**, charakteryzują się obecnością dużej ilości allochemów, o dobrze zachowanych formach. W skałach pobranych w kamieniołomie Strzelce Opolskie (pr. SO23, SO24, SO25, SO26) oraz w próbce W1, pochodzącej z kamieniołomu Wysoka, dominują różnego typu bioklasty (pr. SO24, SO25, rys. 2J – pr. SO25), wśród których przeważają muszle. Ponadto zaobserwowano peloidy oraz agregaty zmikrytyzowanych grudek groniastych. Często też spotyka się otwornice (pr. SO25, SO26) oraz trochity (pr. W1)

(Adams i MacKenzie 1998). Obecność trochitów może wskazywać na tworzenie się skał ogniwa ziarnitu z Rogowa w obszarze szelfu (Flügel 2004). Wnętrze niektórych bioklastów wypełnione jest sparytowym kalcytem (pr. SO23, SO24, SO25, SO26, rys. 2J – pr. SO25) który powstał, podobnie jak w poprzednich skałach wskutek rekrystalizacji i agradacji ziaren pierwotnego materiału węglanowego (Boggs 2010; Kostecka 1978; Stanienda 2013a; Tucker i Wright 1990). Bioklasty spojone są cementem sparytowym, mikrosparytowym, (pr. SO24, SO25, rys. 2J – pr. SO25), kontaktowym, porowym lub mozaikowym. Niektóre bioklasty obrasta cement palisadowy (pr. W1) (Stanienda 2013a). Kryształy mikrosparytowych i sparytowych ortochemów są również w przypadku skał tego ogniwa zróżnicowane pod względem wielkości i kształtu. Zróżnicowanie to jest efektem rekrystalizacji i agradacji ziaren pierwotnego materiału węglanowego podczas diagenety. W niektórych wapieniach występują koncentracje sparytowych kryształów kalcytu (pr. SO24, W2) o rozmiarach większych od ziaren tworzących podstawową masę skały. Prawdopodobnie powstały one również wskutek rekrystalizacji i agradacji ziaren pierwotnego materiału węglanowego. W niektórych kryształach kalcytu widoczna jest romboedryczna łupliwość (pr. W2, rys. 2I – pr. W2). W składzie mineralnym zidentyfikowano też dolomit (głównie na podstawie wyższego niż kalcyt reliefu) (rys. 2J – pr. SO25, pr. SO23, SO24, SO26, W2) oraz pojedyncze, drobne ziarna kwarcu (pr. SO23, SO24, SO25, SO26, W12), chalcedon (pr. W1, W2), minerały ilaste (pr. SO25, W1, W2) oraz minerały żelaza (pr. SO23, SO24, SO25, SO26, W1, W2, W3), wypełniające w niektórych próbkach stylolity (pr. SO25) (Stanienda 2013a).

Wyniki analizy mikroskopowej wykazały, że w skałach wszystkich ogniw warstw górażdżańskich dominuje kalcyt. Kryształy węglanów o pokroju euhedralnym, romboedrycznym, uznano za dolomit, głównie na podstawie zdecydowanie wyższego niż kalcyt reliefu (Stanienda 2013a i b). Różnice w składzie mineralnym skał poszczególnych ogniw warstw górażdżańskich polegają jedynie na wzbogaceniu skał w różnego typu minerały niewęglanowe, takie jak kwarc, chalcedon, miki czy minerały ilaste. Zawartość tych minerałów nie przekracza jednak 5%. Dotyczy to głównie kwarcu, ponieważ udział pozostałych minerałów jest zdecydowanie mniejszy. Kwarc występuje w skałach wszystkich ogniw, chalcedon – w utworach ogniwa ziarnitu z Ligoty, mikrytu z Kamiennej, mikrytu z Wysokiej i ziarnitu z Rogowa. Muskowit zaobserwowano jedynie w skałach ogniwa ziarnitu z Ligoty, natomiast minerały ilaste – w skałach mikrytu z Wysokiej i ziarnitu z Rogowa. W skałach węglanowych warstw górażdżańskich fazy niewęglanowe występują w nieznacznej ilości, zdecydowanie mniejszej niż w utworach warstw gogolińskich, które zawierają również ławice wapieni marglistych (Stanienda 2014).

2.3. Wyniki analizy fourierowskiej w podczerwieni

Widma absorpcyjne, uzyskane w wyniku przeprowadzenia analizy fourierowskiej w podczerwieni, dały możliwość identyfikacji minerałów, wchodzących w skład badanych wapieni. Identyfikacji faz węglanowych na podstawie danych przedstawionych na widmach



Rys. 3. Widma absorpcyjne w podzerwieni próbek wapieni w zakresie 400–4000 cm^{-1} (Stanienda 2013a)
 A – widmo absorpcyjne w podzerwieni próbki LD2, B – widmo absorpcyjne w podzerwieni próbki SA5, C – widmo absorpcyjne w podzerwieni próbki W1,
 D – widmo absorpcyjne w podzerwieni próbki W5

Fig. 3. Infrared absorption spectra of limestone samples in the range from 400 to 4000 cm^{-1} (Stanienda 2013a)
 A – absorption spectrum of sample LD2, B – absorption spectrum of sample SA5, C – absorption spectrum of sample W1,
 D – absorption spectrum of sample W5

absorpcyjnych można dokonać dzięki charakterystycznej strukturze kryształów węglanów. Pasma absorpcji, które odpowiadają drganiom wewnątrzcząsteczkowych anionów CO_3^{2-} , występujących w minerałach węglanowych, przypadają na podstawowy zakres podczerwieni, a drgania sieciowe dają pasma absorpcji w dalekiej podczerwieni (Ahn i in. 1996; Kubisz i Żabiński 1988; Pokrovsky i in. 2000; Ramseyer i in. 1997). Dzięki temu istnieje możliwość precyzyjnej identyfikacji minerałów węglanowych, w tym również faz o zróżnicowanej zawartości magnezu. Wynika to z faktu, że wraz ze wzrostem zawartości Mg wartości poszczególnych pasm absorpcji wzrastają od typowych dla niskomagnezowego kalcytu do wartości charakterystycznych dla dolomitu (Böttcher i in. 1997. Böttcher i Dietzel 2010).

Analizie fourierowskiej w podczerwieni (FTIR) poddano w sumie cztery próbki: LD2 (skała ogniwa ziarnitu z Ligoty) SA5 (skała ogniwa ziarnitu z Choruli), W1 (skała ogniwa mikrytu z Wysokiej) i W5 (skała ogniwa ziarnitu z Rogowa) (rys. 3) (Stanienda 2013a).

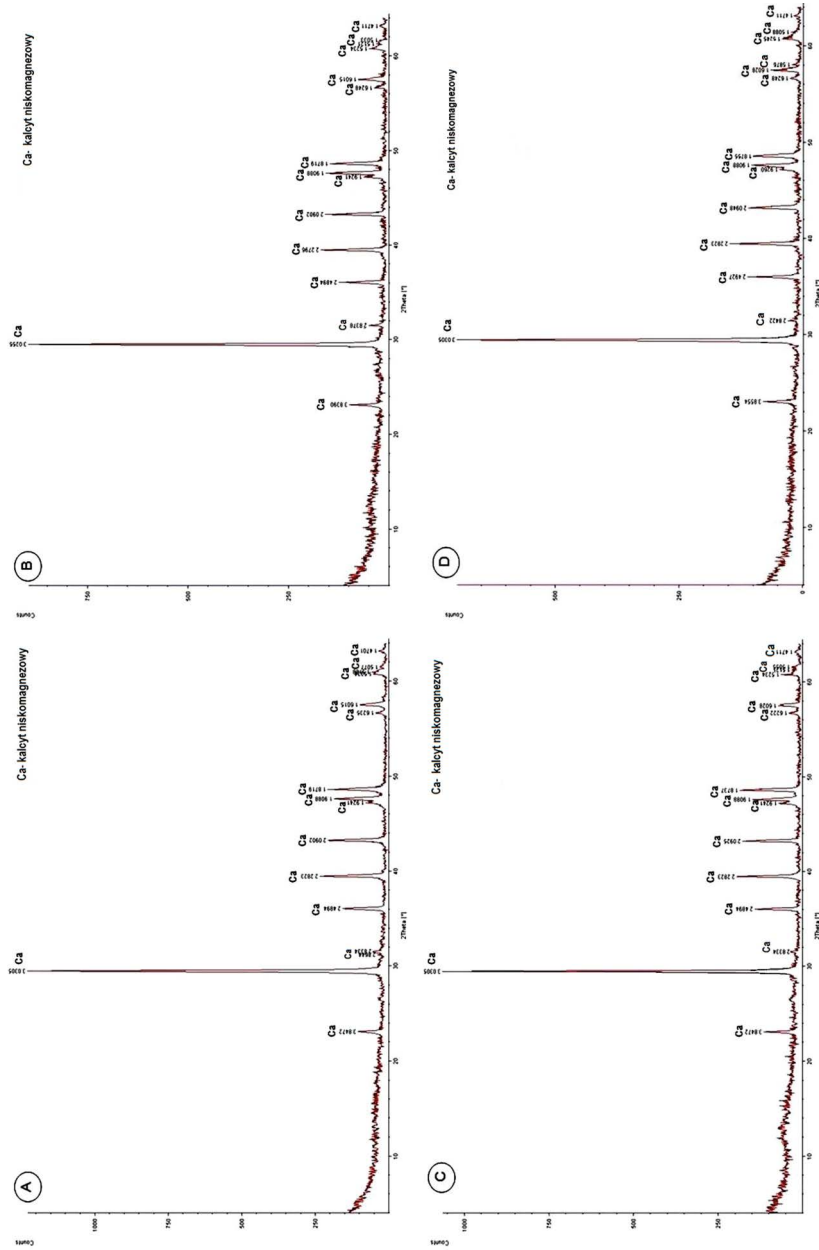
Wyniki badań wskazują na dominację niskomagnezowego kalcytu w analizowanych próbkach, który zidentyfikowano na podstawie typowych pasm $V_3 = 1421\text{--}1422\text{ cm}^{-1}$, $V_4 = 712\text{ cm}^{-1}$, $V_2 = 847\text{ cm}^{-1}$ i $V_2 = 874\text{ cm}^{-1}$, $V_1 + V_4 = 1798\text{--}1799\text{ cm}^{-1}$ i $V_1 + V_3 = 2512\text{--}2513\text{ cm}^{-1}$ oraz innych pasm niskomagnezowego kalcytu o wartościach 1770 cm^{-1} , 2319 cm^{-1} , 2349 cm^{-1} , 2599 cm^{-1} , 2875 cm^{-1} i 2983 cm^{-1} . Kalcyt wysokomagnezowy stwierdzono tylko w jednej próbce – pr. W5 (rys. 3D), pochodzącej z ogniwa mikrytu z Wysokiej. Mineral ten zidentyfikowano na podstawie dwóch pasm, o wartościach 1519 cm^{-1} i 2358 cm^{-1} . Dolomit oznaczono w widmach absorpcyjnych trzech próbek – LD2 (wapień z ogniwa ziarnitu z Ligoty; rys. 3A), SA5 (wapień z ogniwa ziarnitu z Choruli; rys. 3B) i W1 (wapień ogniwa ziarnitu z Rogowa; rys. 3C). Dolomit zidentyfikowano w próbce W1 na podstawie dwóch pasm: 1702 cm^{-1} i 2605 cm^{-1} , natomiast w próbkach LD2 i SA5 na podstawie jednego pasma o wartości 2605 cm^{-1} .

Z faz niewęglanowych, we wszystkich badanych skałach oznaczono jedynie skalenie, w próbce LD2 na podstawie trzech pasm – 420 cm^{-1} , 534 cm^{-1} i 1034 cm^{-1} , w próbkach SA5 i W1 na podstawie jednego pasma o wartości 420 cm^{-1} , a w próbce W5 również na podstawie jednego pasma o wartości 419 cm^{-1} .

Wyniki analizy fourierowskiej w podczerwieni nie wykazały zdecydowanego zróżnicowania pod względem obecności faz mineralnych w analizowanych skałach. Jedynie skład fazowy próbki W5 (skała ogniwa mikrytu z Wysokiej) odbiega, jednak w nieznacznym stopniu, od składu pozostałych próbek z uwagi na obecność w widmie absorpcyjnym tego wapienia pasm charakterystycznych dla kalcytu wysokomagnezowego, a brak pasm typowych dla dolomitu.

2.4. Wyniki badań metodą dyfraktometrii rentgenowskiej

Przeprowadzenie badań rentgenograficznych dało możliwość potwierdzenia wyników poprzednich analiz, a także zebrania dodatkowych danych na temat obecności faz mineralnych zarówno węglanowych jak i niewęglanowych w wapieniach warstw górażdzańskich

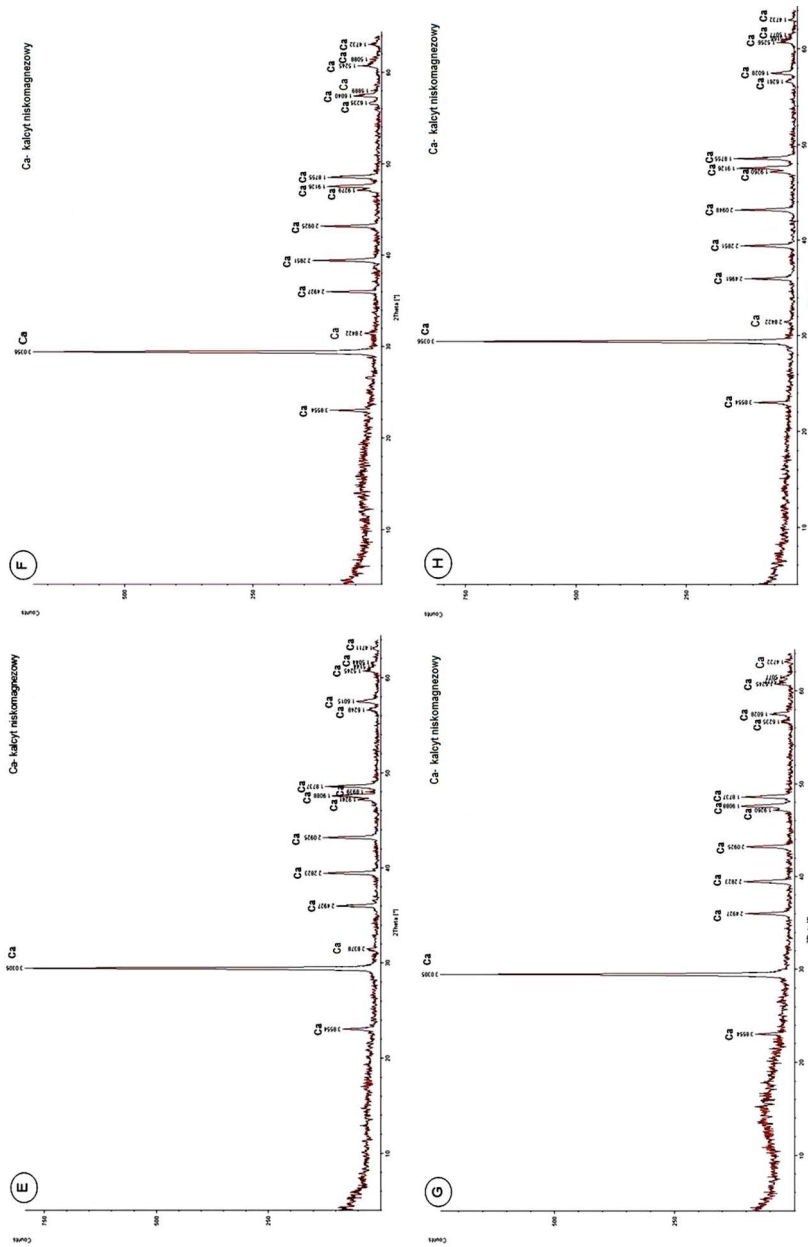


Rys. 4. Dyfraktogramy próbek wapieni

A – dyfraktogram próbki LD2, B – dyfraktogram próbki SA6, C – dyfraktogram próbki SA5, D – dyfraktogram próbki W7

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the limestone samples

A – X-ray diffraction pattern of sample LD2, B – X-ray diffraction pattern of sample SA6, C – X-ray diffraction pattern of sample SA5, D – X-ray diffraction pattern of sample W7



Rys. 4. Dyfraktoqramy próbek wapieni

E – dyfraktoqram próbki W5, F – dyfraktoqram próbki W13, G – dyfraktoqram próbki SO25, H – dyfraktoqram próbki W1

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the limestone samples

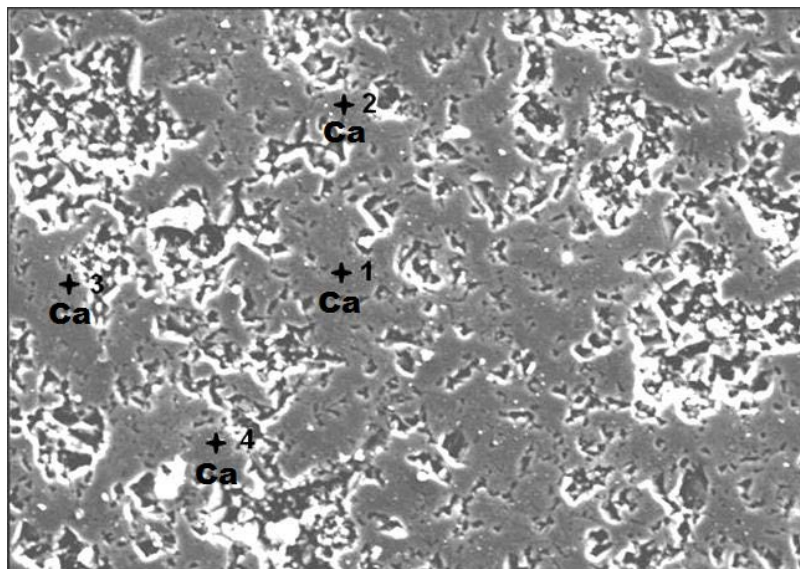
E – X-ray diffraction pattern of sample W5, F – X-ray diffraction pattern of sample W13, G – X-ray diffraction pattern of sample SO25, H – X-ray diffraction pattern of sample W1

obszaru Śląska Opolskiego. Wyniki badań wskazują, że w analizowanych próbkach, pochodzących ze wszystkich ogniów warstw górażdżańskich, dominuje kalcyt niskomagnezowy (rys. 4). Potwierdza to obecność szeregu refleksów typowych dla tej fazy.

Miejscami na analizowanych dyfraktogramach pojawiają się pojedyncze refleksy nieznacznie wyższe od tła, które mogą wskazywać na domieszki kalcytu magnezowego, dolomitu czy kwarcu. Uznano jednak, że zostały one zarejestrowane na poziomie szumów. Ponadto są to pojedyncze refleksy, które nie mogą wskazywać jednoznacznie na występowanie konkretnej fazy mineralnej. Wyniki dyfraktometrii rentgenowskiej wskazują zatem na czystość składu mineralnego wapieni górażdżańskich wszystkich ogniów tej formacji, które zbudowane są z niskomagnezowego kalcytu.

2.5. Wyniki badań w mikroobszarach

Badane przy zastosowaniu mikroanalizy rentgenowskiej próbki skał warstw górażdżańskich pochodzą z różnych ogniów: Próbka LD2 – wapień **ogniwa ziarnitu z Ligoty**, próbka SA5 – wapień **ogniwa ziarnitu z Choruli**, próbka W5 – wapień **ogniwa mikrytu z Wysokiej**, a próbka W1 – wapień **ogniwa ziarnitu z Rogowa**. Podczas mikroanalizy rentgenowskiej sporządzono fotografie mikroobszarów analizowanych próbek (rys. 5, 6, 7 i 8). Analiza



Rys. 5. Obraz BSE mikroobszaru próbki LD2 (Stanienda 2008)
Jasnoszare – kalcyt, ciemnoszare – faza węglanowa bogata w magnez;
1–4 – miejsca wykonanych analiz chemicznych; Ca – kalcyt niskomagnezowy

Fig. 5. BSE image of sample LD2 (Stanienda 2008)
Light grey – calcite, dark grey – carbonate phase rich in magnesium;
1–4 – points of the chemical analysis; Ca – low-Mg calcite

WDS polegała na określeniu ilościowego składu chemicznego w wybranych punktach mikroobszarów badanych skał (tab. 2 do 7). Mikroobszary wytypowano w obrębie cementu lub masy podstawowej wapieni.

Próbka LD2 – wapień ogniwa ziarnitu z Ligoty

W mikroobszarze próbki LD2 wykonano analizę WDS. Obraz elektronowy tego mikroobszaru przedstawia rysunek 5. Skład chemiczny próbki oznaczony w wybranych jego punktach zestawiono w tabeli 2.

Charakterystyczną cechą występującej tu fazy węglanowej jest jej w miarę stały skład chemiczny (pod względem zawartości Ca i Mg). Wyniki analiz chemicznych, wykonanych w czterech wybranych punktach mikroobszaru (tab. 2), wskazują na jednorodność składu fazowego próbki LD2. Świadczą o tym podobne zawartości poszczególnych pierwiastków w analizowanych punktach, szczególnie jednorodne zawartości Ca i Mg. Należy jednak zaznaczyć, że zawartości magnezu są stosunkowo niskie, poniżej 0,5%, co świadczy o tym, że analizowany wapień zbudowany jest głównie z niskomagnezowego kalcytu. W mikroobszarze oznaczono też niewielkie ilości krzemu, co może wskazywać na obecność niewielkiej ilości krzemianów.

Tabela 2. Ilościowy skład chemiczny mikroobszaru próbki LD2 (Stanienda 2008)

Table 2. Microprobe chemical analyses in the microarea of sample LD2 (Stanienda 2008)

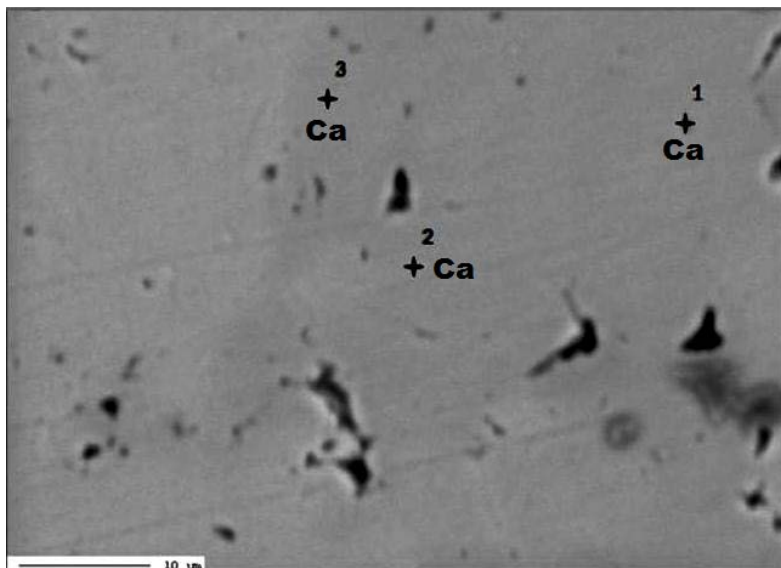
Nr punktu	Oznaczony pierwiastek [% mas]											Suma
	O	C	Mg	Si	Al	Ca	K	Sr	Ba	Fe	Mn	
1	54,82	6,21	0,10	0,07	0,00	38,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
2	54,57	6,10	0,17	0,05	0,00	39,10	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
3	54,53	6,02	0,09	0,10	0,00	39,26	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
4	55,26	6,29	0,21	0,50	0,00	37,74	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00

Próbka SA5 – wapień ogniwa ziarnitu z Choruli

Analizę WDS wykonano również w mikroobszarze próbki SA5. Obraz elektronowy tego mikroobszaru przedstawia rysunek 6. Skład chemiczny próbki oznaczony w wybranych jego punktach zestawiono w tabeli 3.

Charakterystyczną cechą występującej tu fazy węglanowej jest jej w miarę stały skład chemiczny (pod względem zawartości Ca i Mg). Również i w tym przypadku występuje nieznaczne wzbogacenie w magnez. Uwidacznia się ono w nielicznych obszarach o ciemniejszym zabarwieniu, które łącznie zajmuje około 10% powierzchni mikroobszaru.

Niska zawartość magnezu, podobnie jak w poprzedniej próbce, wskazuje na dominację w tej próbce kalcytu niskomagnezowego. Żelazo oznaczone w dwóch punktach mikroobsza-



Rys. 6. Obraz BSE mikroobszaru próbki SA5
 Jasnoszare fragmenty – kalcyt, ciemnoszare – faza węglanowa bogata w magnez;
 1–3 – miejsca wykonanych analiz chemicznych; Ca – kalcyt niskomagnezowy

Fig. 6. BSE image of sample SA5
 Light grey part – calcite, dark grey – carbonate phase rich in magnesium;
 1–3 – points of the chemical analysis; Ca – low-Mg calcite

Tabela 3. Ilościowy skład chemiczny mikroobszaru próbki SA5

Table 3. Microprobe chemical analyses in the microarea of sample SA5

Nr punktu	Oznaczony pierwiastek [% mas]											Suma
	O	C	Mg	Si	Al	Ca	K	Sr	Ba	Fe	Mn	
1	46,06	9,69	0,26	0,00	0,01	43,84	0,00	0,06	0,01	0,04	0,03	100,00
2	45,12	8,94	0,23	0,00	0,00	45,63	0,00	0,00	0,00	0,07	0,01	100,00
3	46,74	8,45	0,05	0,00	0,01	44,75	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00

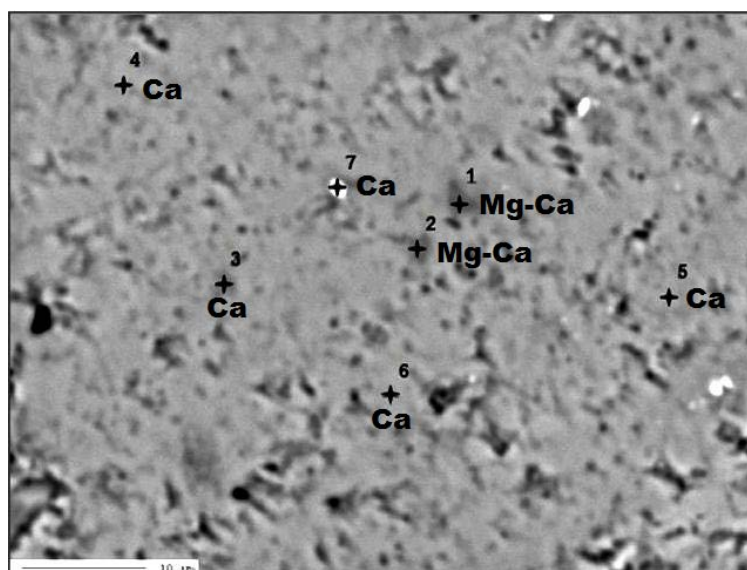
ru może być związane z fazą tlenkową, może też stanowić podstawienie wapnia w strukturze węglanów. Mangan oznaczony w dwóch punktach mikroobszaru stanowi prawdopodobnie podstawienie wapnia w węglanach. Stront i bar oznaczono tylko w jednym punkcie badanego mikroobszaru. Obecność strontu i baru wskazuje na występowanie pierwotnie w analizowanej skale aragonitu, niestabilnej fazy węglanowej, która uległa przeobrażeniu w kalcyt niskomagnezowy podczas procesów diagenety. Stront występuje w aragonitowych szkieletach i skorupkach organizmów morskich (Morse i Mackenzie 1990; Polański 1988).

Z uwagi jednak na jego większy promień jonowy od promienia jonowego wapnia, stront łatwiej wchodzi w strukturę aragonitu analogiczną do struktury stroncjanitu niż w strukturę kalcytu. Dlatego też materiał mineralny zbudowany z aragonitu jest bogatszy w stront od materiału kalcytowego (Boggs 2010; Polański 1988; Stanienda 2014, 2016). Aragonit jest niestabilną fazą węglanu wapnia, dlatego podczas procesów diagenety ulega przeobrażeniu w kalcyt niskomagnezowy. Zatem tylko obecność strontu wskazuje, że pierwotną fazą węglanu wapnia był właśnie aragonit.

Próbka W5 – wapień ogniwa mikrytu z Wysokiej

Analizę WDS wykonano również w mikroobszarze próbki W5. Obraz elektronowy tego mikroobszaru przedstawiono na fotografii (rys. 7). Skład chemiczny próbki, oznaczony w wybranych punktach mikroobszaru próbki W5, zestawiono w tabeli 4 (Stanienda 2013a).

Charakterystyczną cechą występującej tu fazy węglanowej jest jej nieznacznie zróżnicowany, z uwagi na zawartości Ca i Mg, skład chemiczny. W analizowanym wapieniu dominuje faza węglanowa, kalcytowa, z niewielkim udziałem fazy wzbogaconej w magnez oraz niewęglanowych faz, głównie minerałów, zawierających żelazo, w nieznacznym stopniu glinokrzemianów. Wzbogacenie w magnez występuje w obrębie obszarów ciemnoszarych, (rys. 7 – punkty 1 i 2), natomiast faza tlenkowa tworzy niewielkie pola o białym zabarwieniu (rys. 7). Faza wzbogacona w magnez zajmuje około 15 % powierzchni analizowanego



Rys. 7. Obraz BSE mikroobszaru próbki W5.

Jasnoszare fragmenty – kalcyt, ciemnoszare – faza węglanowa bogata w magnez; 1–7 – miejsca wykonanych analiz chemicznych; Ca – kalcyt niskomagnezowy; Mg-Ca – kalcyt wzbogacony w magnez

Fig. 7. BSE image of sample W5

Light grey part – calcite, dark grey – carbonate phase rich in magnesium; 1–7 – points of the chemical analysis; Ca – low-Mg calcite; Mg-Ca – calcite enriched in magnesium

Tabela 4. Ilościowy skład chemiczny mikroobszaru próbki W5 (Stanienda 2013a)

Table 4. Microprobe chemical analyses in the microarea of sample W5 (Stanienda 2013a)

Nr punktu	Oznaczony pierwiastek [% mas]											Suma
	O	C	Mg	Si	Al	Ca	K	Ba	Sr	Fe	Mn	
1	57,62	8,67	3,18	0,00	0,00	30,35	0,00	0,04	0,01	0,11	0,02	100,00
2	48,90	7,49	4,92	0,00	0,00	38,02	0,00	0,03	0,00	0,59	0,05	100,00
3	53,80	7,91	0,83	0,00	0,00	37,34	0,00	0,00	0,07	0,05	0,00	100,00
4	48,81	8,39	0,07	0,00	0,00	42,20	0,00	0,08	0,00	0,41	0,04	100,00
5	52,53	5,12	0,11	0,00	0,01	41,90	0,00	0,03	0,05	0,23	0,02	100,00
6	49,30	8,90	0,11	0,00	0,00	41,23	0,01	0,04	0,05	0,35	0,01	100,00
7	52,28	6,77	0,20	0,07	0,00	40,40	0,01	0,03	0,06	0,18	0,00	100,00

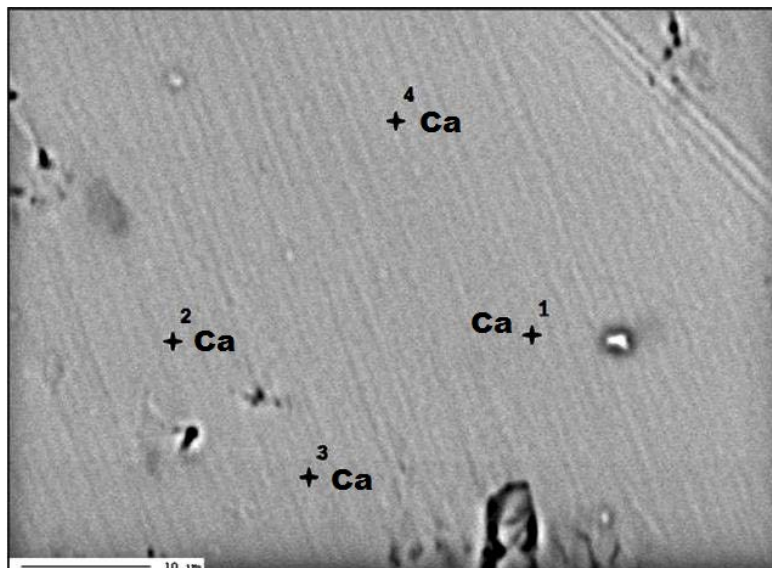
mikroobszaru próbki W5. Wyniki analizy chemicznej, przeprowadzonej w punktach 1 i 2 (rys. 7, tab. 5) wskazują na wzbogacenie w magnez w tych polach mikroobszaru. Może to być związane z obecnością kalcytu zawierającego podstawienia jonów magnezu w strukturze kryształu – kalcytu magnezowego, jednak nie jest to kalcyt o wysokiej zawartości magnezu. Oznaczone niewielkie zawartości żelaza mogą świadczyć o obecności minerałów żelaza w tym obszarze, co jednak nie wyklucza możliwości występowania Fe jako podstawienia Mg w strukturze węglanów. W pięciu punktach tego mikroobszaru (tab. 4) oznaczono również stront, w sześciu – bar, a w pięciu – mangan. Obecność strontu i baru wskazuje na występowanie pierwotnie w tych skałach aragonitu, niestabilnej fazy węglanowej, która uległa przeobrażeniu w kalcyt niskomagnezowy podczas procesów diagenety. Mangan stanowi najprawdopodobniej podstawienie Ca w kryształach węglanów. Część jonów manganu może być również związana z fazą tlenkową (Stanienda 2013a).

Próbka W1 – wapień ogniwa ziarnitu z Rogowa

W mikroobszarze próbki W1 wykonano również analizę WDS. Obraz elektronowy tego mikroobszaru próbki W1 przedstawia rysunek 8. Skład chemiczny próbki oznaczony w wybranych punktach mikroobszaru zestawiono w tabeli 5.

Charakterystyczną cechą występującej tu fazy węglanowej, podobnie jak w przypadku poprzednich próbek, jest jej stosunkowo niewielkie zróżnicowanie pod względem zawartości Ca i Mg, z nieznacznym wzbogaceniem w magnez. Świadczy to o dominacji w tym wapieniu kalcytu niskomagnezowego. Pola białe (rys. 8) związane są prawdopodobnie z fazą tlenkową.

We wszystkich punktach oznaczono żelazo, które może być związane z fazą tlenkową lub stanowić – podobnie jak mangan oznaczony w dwóch punktach (tab. 5) – podstawienie izomorficzne w węglanach. W dwóch punktach oznaczono nieznaczące zawartości baru, którego obecność może wskazywać na występowanie aragonitu w pierwotnym materiale



Rys. 8. Obraz BSE mikroobszaru 2 próbki W1.
 Jasnoszare fragmenty – kalcyt, ciemnoszare – faza węglanowa bogata w magnez;
 1–4 – miejsca wykonanych analiz chemicznych; Ca – kalcyt niskomagnezowy

Fig. 8. BSE second image of sample W1.
 Light grey part – calcite, dark grey – carbonate phase rich in magnesium;
 1–4 – points of the chemical analysis; Ca – low-Mg calcite

Tabela 5. Ilościowy skład chemiczny mikroobszaru 2 próbki W1

Table 5. Microprobe chemical analyses in the second microarea, sample W1

Nr punktu	Oznaczany pierwiastek [% mas]											Suma
	O	C	Mg	Si	Al	Ca	K	Ba	Sr	Fe	Mn	
1	54,74	5,62	0,33	0,00	0,00	39,00	0,00	0,01	0,00	0,28	0,02	100,00
2	51,82	6,78	0,15	0,00	0,01	41,01	0,00	0,00	0,00	0,21	0,02	100,00
3	54,36	4,56	0,12	0,00	0,00	40,70	0,01	0,01	0,00	0,24	0,00	100,00
4	52,10	5,73	0,35	0,00	0,00	41,49	0,00	0,00	0,00	0,33	0,00	100,00

węglanowym, który podczas diagenety uległ przeobrażeniu w niskomagnezowy kalcyt. Wapień ten charakteryzuje się też praktycznie brakiem krzemianów i glinokrzemianów. Świadczy o tym oznaczenie tylko w pojedynczych punktach nieznacznych ilości pierwiastków takich jak Al i K (tab. 5).

Wyniki badań w mikroobszarach, podobnie jak wyniki poprzednich analiz, nie wskazują na zdecydowane zróżnicowanie składu geochemicznego wapieni górażdzańskich. Wapienie tej formacji charakteryzują się stosunkowo wysoką zawartością i czystością fazy

węglanowej zbudowanej głównie z niskomagnezowego kalcytu. Wyniki rentgenowskiej mikroanalizy spektralnej (badania w mikroobszarach) wykazały, że faza węglanowa wapieni badanych ogniw warstw górażdżańskich charakteryzuje się w miarę stałym składem chemicznym ze względu na zawartość Ca i Mg, a dominującym w skałach minerałem węglanowym jest kalcyt niskomagnezowy. W przeciwieństwie do warstw gogolińskich (Stanienda 2014) wapienie te zawierają też niewielką ilość faz niewęglanowych.

Podsumowanie

Wyniki badań wykazały, że wapienie warstw górażdżańskich obszaru Śląska Opolskiego charakteryzują się mniejszym zróżnicowaniem zarówno faz węglanowych, jak i faz niewęglanowych w porównaniu ze skałami pozostałych formacji dolnego wapienia muszlowego (Stanienda 2013a, b, 2014).

W wapieniach wszystkich ogniw z faz węglanowych dominuje kalcyt niskomagnezowy. Prawdopodobnie w niektórych próbkach występuje też kalcyt wysokomagnezowy (Mg-kalcyt zwany również magnezjo-kalcytem) i dolomit. Z faz niewęglanowych oznaczono kwarc, skalenie, chalcedon, miki i minerały ilaste. Nie wszystkie metody badawcze, które zastosowano w celu identyfikacji faz mineralnych, szczególnie faz węglanowych zawierających magnez, pozwoliły na jednoznaczne stwierdzenie obecności tych faz w skałach poszczególnych ogniw warstw górażdżańskich.

Ogólnych informacji na temat możliwej obecności faz mineralnych zawierających magnez, głównie dolomitu, dostarczyły wyniki analizy mikroskopowej. Dolomit występuje w badanych skałach bardzo często w formie euhedralnych, romboedrycznych kryształów. Mineral ten zidentyfikowano jednak tylko na podstawie wyższego niż kalcyt reliefu i charakterystycznego kształtu kryształów. Analiza mikroskopowa dała zatem jedynie możliwość prawdopodobnego stwierdzenia występowania dolomitu w próbkach, ponieważ nie wykonano barwienia preparatów, co pozwoliłoby na uzyskanie bardziej szczegółowych informacji. Kalcyt buduje mikrytową, miejscami mikrosparytową masę podstawową wapieni ubogich w faunę lub mikrytowy cement w wapieniach bogatszych w bioklasty. Sparytowe, ksenomorficzne kryształy kalcytu (pseudosparyt) często wchodzi też w skład masy podstawowej wapieni ubogich w faunę lub cementu w skałach z allochemami. Wykazują zróżnicowanie pod względem wielkości i kształtu. Tworzą też bardzo często agregaty lub skupienia zbudowane z ziaren sparytowych oraz żyły. Kryształy te powstały prawdopodobnie podczas procesów diagenetyzacji wskutek rekryystalizacji i agradacji mikrytowych ziaren pierwotnego materiału węglanowego. W niektórych skałach zaobserwowano też ortosparytowe kryształy kalcytu tworzące cement palisadowy, który obrasta bioklasty. Zidentyfikowane w płytkach cienkich fazy niewęglanowe to głównie kwarc, chalcedon, minerały ilaste, muskowitz oraz nieprzeźroczyste minerały żelaza. Kwarc występuje w skałach wszystkich ogniw, chalcedon – w utworach ogniwa ziarnitu z Ligoty, mikrytu z Kamiennej, mikrytu z Wysokiej i ziarnitu z Rogowa. Muskowitz zaobserwowano jedynie w skałach ogniwa ziarnitu z Ligoty, natomiast

minerały ilaste – w skałach mikrytu z Wysokiej i ziarnitu z Rogowa. W skałach węglanowych warstw górażdzańskich fazy niewęglanowe występują jednak w mniejszej ilości niż w utworach warstw gogolińskich (Stanienda 2014).

Nowych danych na temat faz mineralnych występujących w skałach warstw górażdzańskich obszaru Śląska Opolskiego dostarczyły wyniki analizy Fourierowskiej w podczerwieni. Kalcyt niskomagnezowy w widmach absorpcyjnych FTIR oznaczony został na podstawie pasm: $V_4 = 712 \text{ cm}^{-1}$, $V_2 = 847 \text{ cm}^{-1}$ i $V_2 = 874 \text{ cm}^{-1}$, V_3 – wartości od 1421 do 1422 cm^{-1} , $V_1 + V_4$ – wartości od 1798 to 1799 cm^{-1} , $V_1 + V_3$ – wartości od 2512 do 2513 cm^{-1} oraz innych pasm, o wartościach 1770 cm^{-1} , 2319 cm^{-1} , 2349 cm^{-1} , 2599 cm^{-1} , 2875 cm^{-1} i 2983 cm^{-1} . Kalcyt wysokomagnezowy oznaczono tylko w jednej próbce, pochodzącej z ogniwa mikrytu z Wysokiej (pr. W5). Mineral ten zidentyfikowano na podstawie dwóch pasm, o wartościach 1519 cm^{-1} i 2358 cm^{-1} . Dolomit pojawił się w widmach absorpcyjnych próbek LD2 (wapień z ogniwa ziarnitu z Ligoty), SA5 (wapień z ogniwa ziarnitu z Choruli) i W1 (wapień z ogniwa ziarnitu z Rogowa). W próbce W1 zidentyfikowano tę fazę na podstawie dwóch pasm: 1702 cm^{-1} i 2605 cm^{-1} , w próbkach LD2 i SA5, na podstawie jednego pasma o wartości 2605 cm^{-1} . Z faz niewęglanowych, widmach wszystkich próbek oznaczono jedynie pasma skaleni. Wyniki analizy FTIR wskazały na możliwość wystąpienia w skałach warstw górażdzańskich, oprócz niskomagnezowego kalcytu, również dolomitu oraz kalcytu wysokomagnezowego. Nie wykazały jednak zdecydowanego zróżnicowania pod względem obecności faz mineralnych w analizowanych skałach. Jedynie skład fazowy próbki W5 pochodzącej z ogniwa ziarnitu z Choruli odbiega od składu pozostałych próbek z uwagi na obecność w widmie absorpcyjnym tego wapienia, pasm charakterystycznych dla kalcytu wysokomagnezowego, a brak pasm typowych dla dolomitu.

Z uwagi na wykonanie spektroskopii jedynie na czterech próbkach, konieczne było zastosowanie innej metody badawczej, która pozwoliłaby na uzyskanie większej ilości danych na temat faz mineralnych, szczególnie faz węglanowych, zawierających magnez. Wyniki dyfraktometrii rentgenowskiej wykazały jednak jedynie występowanie niskomagnezowego kalcytu.

W celu uzyskania dodatkowych, szczegółowych informacji na temat składu fazowego badanych skał, cztery próbki, pochodzące z różnych ogniw warstw górażdzańskich, poddano rentgenowskiej mikroanalizie spektralnej. Wyniki badań w mikroobszarach wykazały, że faza węglanowa wapieni wszystkich ogniw warstw górażdzańskich, charakteryzuje się w miarę stałym składem chemicznym, ze względu na zawartość Ca i Mg, a dominującym w skałach minerałem węglanowym jest niskomagnezowy kalcyt, o zawartości Mg zwykle poniżej 1%. Jedynie w próbce W5 (skała z ogniwa mikrytu z Wysokiej), w dwóch punktach oznaczono zawartość Mg przekraczającą 3%. Nie jest to jednak ilość magnezu, która wskazywałaby na obecność wysokomagnezowego kalcytu (Morse i in. 2006; Nürnberg i in. 1996). Wyniki rentgenowskiej mikroanalizy spektralnej nie potwierdziły zatem wyników poprzednich badań. Wskazują one natomiast na niewielkie zróżnicowanie składu geochemicznego wapieni poszczególnych ogniw warstw górażdzańskich. Wykazały ponadto, że wapień górażdzańskie charakteryzują się zdecydowanie niższą zawartością

faz niewęglanowych (krzemianów i glinokrzemianów) niż wapienie gogolińskie (Stanienda 2014). Świadczy o tym niska zawartość, a miejscami brak takich pierwiastków jak Si, Al i K. Podczas badań w mikroobszarach w niektórych punktach oznaczono drobne zawartości strontu i baru; pierwiastków, których obecność może świadczyć o występowaniu w pierwotnym materiale węglanowym aragonitu, który – podobnie jak kalcyt magnezowy – jest fazą niestabilną i uległ przeobrażeniu w kalcyt niskomagnezowy w czasie procesów diagenety. Stront, występujący w aragonitowych szkieletach i skorupkach organizmów morskich (Morse i Mackenzie 1990; Polański 1988), posiada większy promień jonowy od promienia jonowego wapnia, dlatego też łatwiej wchodzi w strukturę aragonitu analogiczną do struktury stroncjanitu, niż w strukturę kalcytu. Dlatego też materiał mineralny zbudowany z aragonitu jest bogatszy w stront od materiału kalcytowego (Boggs 2010; Polański 1988; Stanienda 2014, 2016). Bar, podobnie jak stront, wchodzi łatwiej w strukturę aragonitu niż kalcytu, dlatego też również i ten pierwiastek może wskazywać na obecność aragonitu w pierwotnym materiale węglanowym (Boggs 2010; Polański 1988; Stanienda 2014, 2016).

Wyniki przeprowadzonych badań wykazały, że wapienie górażdzańskie obszaru Śląska Opolskiego charakteryzują się stosunkowo wysoką czystością składu geochemicznego, szczególnie pod względem zawartości Ca i Mg, a zatem dominacją niskomagnezowego kalcytu, przy niewielkim udziale w niektórych próbkach faz wzbogaconych w magnez – kalcytu wysokomagnezowego (Mg-kalcytu, zwanego też magnezjo-kalcytem) i dolomitu. Dotyczy to praktycznie wszystkich ogniw warstw górażdzańskich. Charakteryzują się najmniejszym zróżnicowaniem składu geochemicznego wśród skał utworów dolnego Wapienia Muszłowego, a zatem mniejszym od skał warstw gogolińskich, terebratulowych i karchowickich (Stanienda 2011, 2013a i b, 2014). Nieznaczny jest też udział w analizowanych skałach faz niewęglanowych, takich jak kwarc, chalcedon, skalenie, miki i minerały ilaste. Niewielkie zróżnicowanie składu geochemicznego wapieni górażdzańskich może wynikać z warunków sedymentacji osadów tej formacji. Wapienie warstw górażdzańskich są to bowiem typowo morskie utwory barierowe, które tworzyły się w okresie transgresji morskiej. Obejmują kompleksy wapieni ziarnistych, z onkoidami i bioklastami, które są rozdzielone kompleksami wapieni mikrytowych (Bodzioch 2005; Niedźwiedzki 2000; Szulc 1993, 2000). Różnią się od basenowych skał warstw terebratulowych, których sedymentacja przypadła na szczyt morskiej transgresji, a także od lagunowych utworów górnych warstw gogolińskich. Ich skład geochemiczny i budowę petrograficzną można ewentualnie porównać ze skałami też barierowych warstw karchowickich. Jednak utwory formacji karchowickiej wykazują wyższe od wapieni górażdzańskich wzbogacenie w fazy węglanowe, zawierające magnez (Stanienda 2013a i b, 2014).

Wyniki badań wskazują, że wapienie warstw górażdzańskich, z uwagi na czystość składu geochemicznego, stanowią najlepszy – spośród skał wszystkich formacji dolnego wapienia muszłowego – materiał dla przemysłu wapienniczego. Dane na temat zawartości w tych skałach faz węglanowych zawierających magnez mogą być użyteczne przy ocenie możliwości zastosowania wapieni z magnezem jako sorbentu w procesie odsiarczania spalin w zakładach energetycznych. Zwykle jako sorbent stosowane są wapienie zawartości

MgO < 2%. Wyniki analizy zdolności sorbowania SO₂ przez sorbent wapienny zawierający magnez wskazują jednak, że wapienie zawierające fazy węglanowe z magnezem mogą stanowić lepszy sorbent niż tzw. czysty wapień (Pozzi i Stanienda 2000; Stanienda 2013a). Fazy węglanowe z magnezem ulegają procesowi dekarbonizacji w niższych temperaturach niż kalcyt, który nie zawiera podstawień Mg. Wynika to z różnicy promieni jonowych Ca i Mg oraz siły wiązań pomiędzy jonami. Magnez posiada mniejszy promień jonowy niż wapń, a zatem siła wiązań pomiędzy jonami wapnia i magnezu jest mniejsza niż siła wiązań pomiędzy dwoma jonami wapnia, dlatego łatwiej w niższych temperaturach ulega rozpadowi struktura fazy węglanowej zawierającej magnez niż struktura fazy kalcytowej bez podstawień. W związku z powyższym, proces dekarbonizacji faz węglanowych zawierających magnez będzie zachodził w niższych temperaturach niż dekarbonizacja kalcytu bez podstawień, a zatem proces wiązania SO₂ przez tlenki uwalniane z węglanów będzie się rozpoczął wcześniej (w niższych temperaturach). Wskutek tego wzrasta efektywność procesu odsiarczania spalin, szczególnie w przypadku zastosowania klasycznej metody suchego odsiarczania lub wykorzystania spalania węgla w kotłach fluidalnych. Należałoby zatem w zakładach górniczych prowadzących eksploatację wapieni warstw górażdżańskich wydzielić strefy, w których występują wapienie zawierające minerały węglanowe z magnezem, w celu wykorzystania ich jako sorbentu do odsiarczania gazów spalinowych w zakładach energetycznych oraz strefy, w których występują „czyste” wapienie o niskiej zawartości Mg, poniżej 1%, które byłyby wykorzystywane w przemyśle wapienniczym.

LITERATURA

- Adams, A.E. i MacKenzie, W.S. 1998. *A colour atlas. Carbonate sediments and rocks under the microscope*. Manson Publishing Ltd, London, 180 s.
- Ahn i in. 1996 – Ahn, D.J., Berman, A. i Charych, D. 1996. Probing the dynamics of template-directed calcite crystallization with in situ FTIR. *J. Phys. Chem.* 100, s. 12455–12461.
- Assmann, P. 1944. Die Stratigraphie der oberschlesischen Trias. Teil 2. Der Muschelkalk. *Abhandlungen des Reichsamtes für Bodenforschung. Neue Folge* 208, s. 1–124.
- Bodzioch, A., 2005. Biogeochemiczna diageneza dolnego wapienia muszlowego Opolszczyzny. Poznań: Wydawnictwo Naukowe UAM, s. 10–24.
- Boggs, S. Jr. 2010. *Petrology of sedimentary rocks*. Second Edition, Cambridge University Press, London, 600 s.
- Böttcher i in. 1997 – Böttcher, M.E., Gehlken, P.L. i Steele, F.D. 1997. Characterization of inorganic and biogenic magnesian calcites by Fourier Transform infrared spectroscopy. *Solid State Ionics* 101–103, s. 1379–1385.
- Böttcher, M.E. i Dietzel, M. 2010. Metal-ion partitioning during low-temperature precipitation and dissolution of anhydrous carbonates and sulphates. *EMU Notes in Mineralogy* 10, Chapter 4, s. 139–187.
- Flügel, E. 2004. *Microfacies in carbonate Rocks. Analysis, Interpretation and Application*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 976 s.
- Kostecka, A. 1978. Utwory węglanowe dolnego wapienia muszlowego południowo-zachodniego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich Cz. II. Diageniza. *Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego XLVIII* (3–4), s. 297–325.
- Kubisz, J. i Żabiński, W. 1988. *Spektroskopia absorpcyjna w podczerwieni*. Rozdział pracy pod redakcją A. Bolewskiego i W. Żabińskiego- Metody badań minerałów i skał. Warszawa: Wydawnictwa Geologiczne, 731 s.
- Morse i in. 2006 – Morse, J.W., Andersson, A.J. i Mackenzie, F.T. 2006. Initial responses of carbonate-rich shelf sediments to rising atmospheric pCO₂ and “ocean acidification”: Role of high Mg-calcites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, s. 5814–5830.

- Morse, J.W. i Mackenzie, F.T. 1990. *Geochemistry of sedimentary carbonates*. Elsevier, 707 s.
- Niedźwiedzki, R. 2000. Litostratygrafia formacji górażdżańskiej i formacji Dżiewkowieckiej na Śląsku Opolskim. *Prace Geologiczno-Mineralogiczne U. Wr.* LXXI, Wrocław, s. 7–59.
- Nürnberg i in. 1996 – Nürnberg, D., Nürnberg, D., Bijma, J. i Hemleben, C. 1996. Assessing the reliability of magnesium in foraminiferal calcite as a proxy for water mass temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60(5) s. 803–814.
- Pokrovsky i in. 2000 – Pokrovsky, O.S., Mielczarski, J.A., Barrea, O. i Schott, J. 2000. Surface spaciation models of calcite and dolomite aqueous solution interfaces and their spectroscopic evaluation. *Langmuir* 16, s. 2677–2688.
- Polański, A. 1988. *Podstawy geochemii*. Warszawa: Wydawnictwa geologiczne, 634 s.
- Pozzi, M. i Stanienda, K. 2000. Wpływ zawartości magnezu w wapieniach triasowych ze złoża „Tarnów Opolski” na ich własności sorpcyjne w procesie odsiarczania spalin. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria: Górnictwo* z. 246, s. 427–437.
- Ramseyer i in. 1997 – Ramseyer, K., Miano, T.M., D’Orazio, V., Wildberger, A., Wagner, T. i Geister, J. 1997. Nature and origin of organic matter in carbonates from speleothems, marine cements and coral skeletons. *Org. Geochem.* 26(5/6), s. 361–378.
- Senkowiczowa H. i Szyperko-Śliwczyńska A., 1972. Stratygrafia i paleografia triasu. *Instytut Geologiczny, Biuletyn* 252, s. 135–151.
- Stanienda, K. 2008. Charakterystyka faz węglanowych w wapieniach triasowych warstw gogolińskich i górażdżańskich z Ligoty Dolnej, Góry Św. Anny i Gogolina. *Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria: Górnictwo* z. 285, s. 259–269.
- Stanienda, K. 2011. *Przejawy dolomityzacji w wapieniach triasowych złoża Tarnów Opolski*. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 95 s.
- Stanienda, K. 2013a. *Diagenetyzacja wapieni Śląska Opolskiego w aspekcie obecności kalcytu magnezowego*. Gliwice: Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, 206 s.
- Stanienda, K. 2013b. Huntite in the Triassic limestones of Opolski Silesia. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 29(3), s. 79–98.
- Stanienda, K. 2014. Fazы mineralne w skałach węglanowych warstw gogolińskich obszaru Śląska Opolskiego. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* 30(3), s. 17–42.
- Stanienda, K. 2016. Strontium and barium in the Triassic limestone of the Opole Silesia Deposits. *Archives of Mining Sciences* 61(1), s. 29–46.
- Szulc, J. 1990. International Workshop – Field Seminar The Muschelkalk – Sedimentary Environments, Facies and Diagenesis – Excursion Guidebook and Abstracts. Kraków–Opole, s. 1–32.
- Szulc, J. 1993. *Early alpinie tectonics and lithofacies succession in the Silesian part of the Muschelkalk Basin. A synopsis* [In:] Hagdorn H. and Seilacher A. (eds.), *Muschelkalk*. Goldschneck, Stuttgart, s. 19–28.
- Szulc, J. 2000. Middle Triassic evolution of the Northern Peri-Tethys area is influenced by early opening of the Tethys Ocean. *Annales Societatis Geologorum Poloniae* 70, s. 1–48.
- Szulc, J. 2007. Stratigraphy and correlation with Tethys and other Germanic subbasins. International Workshop on the Triassic of Southern Poland. Pan-European Correlation of Epicontinental Triassic 4th Meeting, Fieldtrip Guide, September 3–8, s. 26–28.
- Tucker, M.E. i Wright, V.P. 1990. *Carbonate sedimentology*. Blackwell Scientific Publications, Oxford London, Edinburgh Boston Melbourne, 482 s.

**FAZY MINERALNE W SKAŁACH WĘGLANOWYCH WARSTW
GÓRAŹDZAŃSKICH OBSZARU ŚLĄSKA OPOLSKIEGO**

Słowa kluczowe

Śląsk Opolski, wapień warstw górażdzańskich, analiza mikroskopowa, spektroskopia FTIR, analiza rentgenowska, badania w mikroobszarach

Streszczenie

W niniejszym artykule zaprezentowano wyniki badań, które pozwoliły na określenie rodzaju faz mineralnych w skałach węglanowych wszystkich ogniw warstw górażdzańskich (utwory dolnego Wapienia Muszlowego – trias środkowy), obszaru Śląska Opolskiego. Próbki do badań pobrano w kamieniołomach w Ligocie Dolnej, Strzelcach Opolskich, Wysokiej oraz w obszarze Góry Św. Anny. W kamieniołomie Ligota Dolna, z warstw górażdzańskich pobrano w sumie 13 próbek, w Strzelcach Opolskich – 4 próbki, w niewielkim kamieniołomie Wysoka – 14 próbek, a w obszarze Góry Św. Anny – 5 próbek. W ramach badań dokonano opisu makroskopowego próbek oraz wykonano analizę mikroskopową w świetle przechodzącym spolaryzowanym, spektroskopię w podczerwieni FTIR, dyfraktometrię rentgenowską oraz mikroanalizę rentgenowską EPMA.

Wyniki badań wykazały, że wapień górażdzański obszaru Śląska Opolskiego nie wykazuje zdecydowanego zróżnicowania pod względem zawartości Ca i Mg. Charakteryzują się czystością składu geochemicznego, a zatem dominacją niskomagnezowego kalcytu, przy mniejszym udziale faz wzbogaconych w magnez – kalcytu wysokomagnezowego (Mg-kalcytu, zwanego też magnezjo-kalcytem) oraz dolomitu. Najwięcej danych na temat faz węglanowych zawierających magnez dostarczyły wyniki FTIR oraz badań w mikroobszarach, w mniejszym stopniu wyniki analizy mikroskopowej. Wyniki dyfraktometrii rentgenowskiej wskazują na obecność w badanych próbkach jedynie niskomagnezowego kalcytu. Dolomit oznaczono w niektórych wapieniach warstw górażdzańskich, natomiast kalcyt wysokomagnezowy w próbce pochodzącej z ogniwa mikrytu z Wysokiej. Nieznaczny jest też udział w skałach warstw górażdzańskich faz niewęglanowych, takich jak kwarc, chalcedon, skalenie, miki i minerały ilaste.

Niewielkie zróżnicowanie składu geochemicznego wapieni górażdzańskich może wynikać z warunków sedymentacji osadów tej formacji, reprezentują one bowiem typ utworów barierowych, których sedymentacja zachodziła podczas transgresji morskiej.

**MINERAL PHASES IN CARBONATE ROCKS OF THE GÓRAŹDŹE
BEDS FROM THE AREA OF OPOLE SILESIA****Key words**

Opole Silesia, limestones of Górażdże Beds, microscopic analysis, FTIR Spectroscopy,
X-ray diffraction, microprobe measurements

Abstract

This article presents the results of studies of carbonate rock samples that came from all members of the Górażdże Beds (Lower Muschelkalk – Middle Triassic), taken from the area of the Opole Silesia. Researches allowed the types of mineral phases which built the analyzed rocks to be determined. The limestone samples were collected in the Ligota Dolna Quarry, Strzelce Opolskie Quarry, Wysoka Quarry and the area of Saint Anne Mountain. Thirteen samples were taken from the Ligota Dolna Deposit, 4 samples – in the Strzelce Opolskie Quarry and 5 samples – in the area of St. Anne Mountain. Selected rock samples were examined using a microscope with polarized, transmitted light, FTIR spectroscopy, X-ray diffraction and microprobe measurements EPMA.

The results of the study show that the limestone of the Górażdże Beds from the area of Opole Silesia do not exhibit diversified types according to the Ca and Mg content of. They are characterized by the Ca and Mg high purity of geochemical composition, as well as the domination of the low magnesium calcite. There are lower contents of carbonate phases rich in magnesium – high magnesium calcite (high-Mg calcite, which is also known as magnesio-calcite) and dolomite. The majority of the data was obtained through the results of the FTIR spectroscopy and microprobe measurements. Some information gave the results of microscopic analysis. The results of X-ray diffraction indicate the occurrence only low magnesium calcite in the studied samples. Dolomite was identified in some samples of Górażdże Beds and high magnesium calcite – in sample of the Wysoka Micrite Member. Smaller amounts of non-carbonate phases occurred in the analyzed rocks. Quartz, chalcedony, feldspars, micas and clay minerals were identified among the non-carbonate phases.

The small diversification of the geochemical composition of the Górażdże limestones could be connected with their sedimentation environment conditions. These rocks represent the type of barrier sediments, which were formed during the sea transgression.