Katarzyna STANIENDA

DIAGENEZA TRIASOWYCH WAPIENI ŚLĄSKA OPOLSKIEGO W ASPEKCIE OBECNOŚCI KALCYTU MAGNEZOWEGO

MONOGRAFIA

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

GLIWICE 2013

Katarzyna STANIENDA

DIAGENEZA TRIASOWYCH WAPIENI ŚLĄSKA OPOLSKIEGO W ASPEKCIE OBECNOŚCI KALCYTU MAGNEZOWEGO

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
GLIWICE 2013

Opiniodawcy
Prof. zw. dr hab. Janusz SKOCZYLAS
Prof. dr hab. Joachim SZULC

Kolegium redakcyjne
REDAKTOR NACZELNY - Prof. dr hab. inż. Andrzej BUCHACZ
REDAKTOR DZIAŁU - Prof. dr hab. inż. Franciszek PLEWA
SEKRETARZ REDAKCJI - Mgr Roma ŁOŚ

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

Druk z materiałów przygotowanych przez Autorkę

ISBN 978-83-7880-071-2

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA w Gliwicach
S. 112100

© Copyright by
Wydawnictwo Politechniki Śląskiej
Gliwice 2013

Książka, którą nabyłeś, jest dziełem twórcy i wydawcy. Prosimy, abyś przestrzegał praw, jakie im przysługują. Jej zawartość możesz udostępnić nieodpłatnie osobom bliskim lub osobiście znanym, ale nie publikuj jej w Internecie. Jeśli cytujesz jej fragmenty, nie zmieniaj ich treści i koniecznie zaznacz, czyje to dzieło, a kopiując jej część, rób to jedynie na użytek osobisty.

Szanujmy cudzą własność i prawo.
Więcej na www.legalnakultura.pl
Polska Izba Książki

prawolubni

SPIS TREŚCI

WYKAZ WAŻNIEJSZYCH OZNACZEŃ.....5
1. WSTĘP 7
2. CEL I TEZA PRACY.....9
3. POŁOŻENIE ADMINISTRACYJNE I GEOGRAFICZNE TERENU BADAŃ.....11
4. BUDOWA GEOLOGICZNA OBSZARU ŚLĄSKA OPOLSKIEGO 13
5. DIAGENEZA W SKAŁACH WĘGLANOWYCH.....19
6. ISTNIEJĄCY STAN WIEDZY W ZAKRESIE BADAŃ KALCYTU MAGNEZOWEGO.....25
7. ZAKRES I METODYKA BADAŃ.....30
8. WYNIKI BADAŃ.....48
8.1. Charakterystyka makro- i mikroskopowa wapieni.....48
8.2. Wyniki analizy chemicznej.....70
8.3. Wyniki analizy XRF.....79
8.4. Wyniki analizy derywatograficznej.....83
8.5. Wyniki dyfraktometrii rentgenowskiej z wykorzystaniem programu Rietvelda.....89
8.6. Wyniki analizy fourierowskiej w podczerwieni.....97
8.7. Wyniki rentgenowskiej mikroanalizy spektralnej.....107
8.8. Wyniki badań izotopów stabilnych węgla (^{13}C) i tlenu (^{18}O).....169
8.9. Wyniki badań właściwości sorpcyjnych.....174
9. DYSKUSJA WYNIKÓW.....178
9.1. Charakterystyka mineralogiczno-chemiczna kalcytu magnezowego.....178
9.2. Przejawy diagenezy wapieni w aspekcie obecności kalcytu magnezowego.....183
9.3. wpływ podwyższonej zawartości MgO na własności sorpcyjne i możliwość wykorzystania wapieni z magnezem w procesie odsiarczania spalin.....188
10. WNIOSKI.....191
BIBLIOGRAFIA.....195
STRESZCZENIE.....201

CONTENTS

INDEX OF THE MOST IMPORTANT SYMBOLS.....5
1. INTRODUCTION.....7
2. OBJECTIVE AND THESIS OF WORK.....9
3. ADMINISTRATIVE AND GEOGRAPHIC LOCATION OF THE INVETIGATED AREA.....11
4. GEOLOGICAL BUILDING OF THE OPOLE SILESIA AREA.....13
5. DIAGENESIS IN CARBONATE ROCKS.....19
6. EXISTING RANGE OF KNOWLEDGE ABOUT MAGNESIUM CALCITE.....25
7. SCOPE AND METHODOLOGY OF RESEARCHES.....30
8. RESULTS OF RESEARCHES.....48
8.1. Macroscopic and microscopic analyses of limestone.....48
8.2. Results of chemical analysis.....70
8.3. Results of XRF analysis.....79
8.4. Results of thermal analysis.....83
8.5. Results of x-ray diffraction, with application of Rietveld Programme.....89
8.6. Results of Fourier Spectroscopy.....97
8.7. Results of microprobe measurements.....107
8.8. Results of researches of carbon (^{13}C) and oxide (^{18}O) stable isotopes.....169
8.9. Results of sorption researches.....174
9. DISCUSSION OF THE RESULTS.....178
9.1. Mineralogical and chemical characteristic of magnesian calcite.....178
9.2. Diagenesis of limestone in aspect of magnesium calcite presence.....183
9.3. Influence of the increased content of MgO on sorption properties and possibility of applying limestones with magnesium in desulphurization of flue gases.....188
10. CONCLUSIONS.....191
BIBLIOGRAPHY.....195
ABSTRACT.....201

Wykaz ważniejszych oznaczeń stosowanych w pracy

Oznaczenie	Opis oznaczenia	Jednostka
DTA	analiza termiczna różnicowa – rejestracja zmian różnic temperatury	–
TG	analiza termo grawimetryczna – rejestracja zmian ciężaru próbki	–
DTG	termograwimetria różnicowa – rejestracja prędkości zmian ciężaru próbki	–
T	temperatura	°C
^{18}O	izotop tlenu 18	–
^{16}O	izotop tlenu 16	–
^{13}C	izotop węgla 13	–
^{12}C	izotop węgla 12	–
R	stosunek izotopów $^{18}O/^{16}O$ lub $^{13}C/^{12}C$	–
δ	odchylenie stosunku izotopowego od wzorca	‰
δ_{PDB}	wartość delta w skali PDB (Pee Dee Belemnite – rostrum kredowego belemnita z Pee Dee Formation w Karolinie Południowej)	‰
δ_{SMOW}	wartość delta w skali SMOW – V-SMOW (Standard Mean Ocean Water – średnia wartość wody oceanicznej)	‰
I	intensywność linii dyfrakcyjnych	–
d_{hkl}	wskaźnik odstępów sieciowych naświetlanego systemu równoległych płaszczyzn sieciowych	–

1. WSTĘP

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). Wapienie są eksploatowane w wielu zakładach górniczych Opolszczyzny i wykorzystywane nie tylko w przemyśle wapienniczym, lecz również w innych gałęziach gospodarki (Osika R., 1987). Skały te stanowią między innymi sorbent, stosowany w procesie odsiarczania spalin w zakładach energetycznych (Brylicki W. i Lysek N., 1996). Wykorzystywany jest do tego celu surowiec, o zawartości MgO od 2 do 3%.

Zróżnicowanie osadów wapienia muszlowego jest związane z warunkami sedymentacji w zbiorniku germańskim (Kostecka A., 1978b; Myszkowska J., 1992; Senkowiczowa H. i Szyperko-Śliwczyńska A., 1972; Szulc J., 1990, 2000). Utwory wapienia muszlowego dolnego tworzyły się na zmianę, w warunkach transgresji i regresji morskich. W profilu tych utworów można wyróżnić makroskopowo kilka odmian wapieni. Zmienną ilość CaO i MgO, szczególnie w wapieniach warstw górażdżańskich, dziewkowickich (terebratulowych) i karchowickich, obserwuje się w profilu pionowym oraz w obrębie poszczególnych warstw. Podwyższona zawartość MgO jest między innymi efektem procesów dolomityzacji, które objęły utwory warstw karchowickich i diploporowych. Paleotopograficzna rekonstrukcja stanów zbiornika germańskiego wapienia muszlowego, w obszarze Śląska Opolskiego, wskazuje na tworzenie się dolomitu w czasie regresji środkowego i późnego anizyku. Na podstawie analizy tworzących się w tym okresie facji próbowano ustalić model dolomityzacji (Szulc J., 1990). Problem ten jednak wciąż pozostaje otwarty. Podwyższona zawartość MgO może być także efektem występowania w badanych wapieniach, innych oprócz dolomitu, faz mineralnych, zawierających magnez, np. kalcytu magnezowego (Mg-kalcyt, magnezjo-kalcyt) oraz huntytu. W badanych skałach oprócz faz węglanowych obecne są również minerały niewęglanowe, głównie krzemiany i glinokrzemiany, występujące w większej ilości, szczególnie w wapieniach warstw gogolińskich. Ich podwyższona zawartość wskazuje również, że analizowane wapienie podlegały procesom diagenezy, a w tym przypadku procesom, charakterystycznym dla wyższych stadiów diagenezy.

Celem badań było określenie rodzajów diagenezy, w tym etapów diagenezy konstruktywnej, jakie zachodziły w wapieniach triasowych Śląska Opolskiego, w aspekcie obecności kalcytu magnezowego, niestabilnej fazy węglanowej, występującej w tych wapieniach, której obecność została stwierdzona w trakcie realizacji rozprawy doktorskiej na temat: „Wpływ przejawów dolomityzacji wapieni triasowych w złożu Tarnów Opolski na możliwości ich zastosowania w procesie odsiarczania spalin" (Stanienda K., 2000) oraz projektu badawczego „Charakterystyka i geneza kalcytu magnezowego w wapieniach triasowych ze złoża Tarnów Opolski" (Stanienda K., 2003).

2. CEL I TEZA PRACY

W ramach niniejszej pracy określone zostały rodzaje diagenezy, zachodzącej w badanych wapieniach, w tym etapy diagenezy konstruktywnej. Ponadto potwierdzono także obecność i scharakteryzowano kalcyt magnezowy oraz przedstawiono pogląd na temat jego genezy. Przedmiotem badań były próbki pobrane w kamieniołomach Strzelce Opolskie, Gogolin, Ligota Dolna, Szymiszów i Wysoka oraz w odłonięciach, w obszarze Góry Świętej Anny. Zaprezentowane wyniki badań poszerzyły informacje dotyczące zróżnicowania mineralnego badanych skał. Wykazały, między innymi, w jakim stopniu, obecny w wapieniach magnez, występuje jako podstawienie w kryształach Mg-kalcytu i jaki jest udział dolomitu oraz huntytu w tych skałach. Ponadto stwierdzono, w jakich etapach diagenezy tworzyły się te fazy węglanowe, a także fazy niewęglanowe.

Wykazanie w wapieniach triasowych obecności Mg-kalcytu stanowi nowość, ponieważ wiadomo, że minerał ten jest fazą niestabilną i zazwyczaj nie zachowuje się w skałach tego okresu. Badania przejawów diagenezy były prowadzone dotychczas w wapieniach warstw karchowickich, a kalcyt magnezowy został zidentyfikowany również tylko w wapieniach warstw karchowickich, co zostało zaprezentowane w rozprawie doktorskiej na temat: „Wpływ przejawów dolomityzacji wapieni triasowych w złożu Tarnów Opolski na możliwości ich zastosowania w procesie odsiarczania spalin" (Stanienda K., 2000) oraz projekcie badawczym „Charakterystyka i geneza kalcytu magnezowego w wapieniach triasowych ze złoża Tarnów Opolski" (Stanienda K., 2003).

Celem naukowym niniejszej pracy było poznanie procesów diagenezy, jakie zachodziły w wapieniach triasowych Śląska Opolskiego, w aspekcie obecności niestabilnej fazy węglanowej – kalcytu magnezowego.

Cel praktyczny dotyczył analizy wpływu zawartości magnezu na własności sorpcyjne wapieni, w aspekcie możliwości wykorzystania ich jako sorbentu w procesie odsiarczania spalin.

Dla zrealizowania celów pracy wykonano następujące badania: analizę makroskopową próbek wapieni, analizę mikroskopową w świetle przechodzącym, analizę chemiczną metodą klasyczną, analizę XRF, analizę derywatograficzną,

dyfraktometrię rentgenowską (XRD) z wykorzystaniem programu Rietvelda, analizę spektralną w podczerwieni (metodą Fouriera), badania w mikroobszarach, badania stabilnych izotopów węgla (^{13}C) i tlenu (^{18}O) oraz analizę własności sorpcyjnych wapieni- zdolność sorbowania SO_2, w zależności od zawartości magnezu.

Na podstawie wykonanych badań, sformułowano pogląd na temat procesów diagenezy, zachodzących w wapieniach triasowych Śląska Opolskiego. Potwierdzono obecność kalcytu magnezowego w próbkach wapieni warstw karchowickich pobranych z kamieniołomu Strzelce Opolskie oraz odsłonięć z Góry Świętej Anny. Zidentyfikowano również tę fazę węglanową w próbkach pochodzących z innych formacji dolnego wapienia muszlowego – warstw gogolińskich, górażdżańskich i terebratulowych, pobranych w różnych obszarach Śląska Opolskiego.

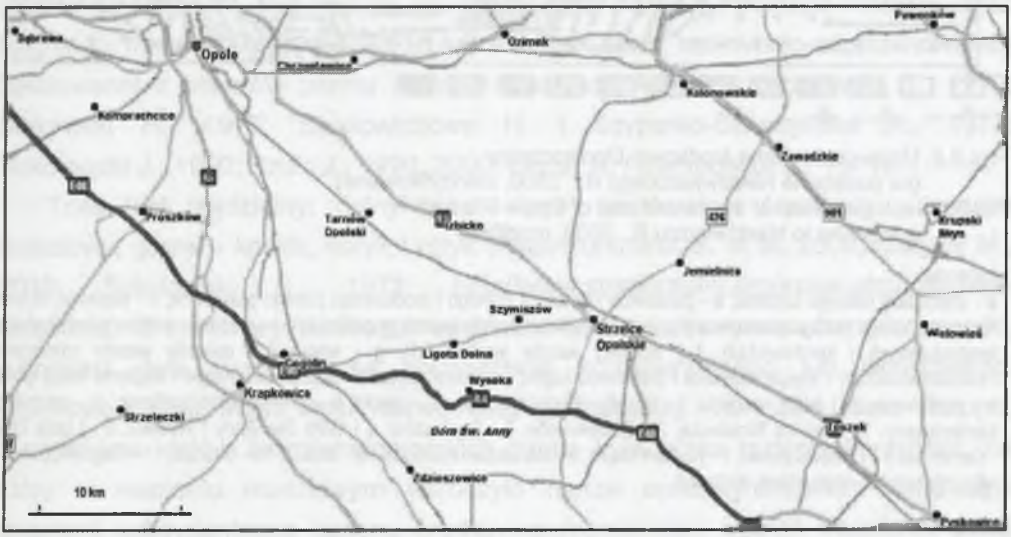
Obiekt prac stanowiły próbki wapieni pochodzące ze wszystkich formacji dolnego wapienia muszlowego – warstw gogolińskich, górażdżańskich, terebratulowych i karchowickich, poobrane w kamieniołomach Strzelce Opolskie, Gogolin, Ligota Dolna, Szymiszów, Wysoka oraz w odsłonięciach, w rejonie Góry Świętej Anny.

Na podstawie uzyskanych wyników badań przedstawiony został pogląd na temat procesów diagenezy, jakie zachodziły w wapieniach triasowych oraz warunków środowiska, w jakich tworzyły się minerały węglanowe budujące wapienie Śląska Opolskiego, a w szczególności Mg-kalcyt – niestabilna faza węglanowa, która teoretycznie nie powinna być obecna w utworach triasowych. Wyniki analiz wykazały między innymi, w jakim stopniu obecny w wapieniach magnez występuje jako podstawienie w kryształach Mg-kalcytu, a jaki jest udział dolomitu w tych skałach. Ponadto zidentyfikowano także nową fazę węglanową – huntyt o większej zawartości magnezu niż w dolomicie. W pracy zaprezentowano również pogląd, który wyjaśnia, w jakich etapach diagenezy tworzyły się fazy węglanowe bogate w magnez i jakie istniały warunki w zbiorniku, które pozwoliły na utrwalenie tej niestabilnej fazy węglanowej (Mg-kalcytu) w wapieniach triasowych.

Rozwiązanie analizowanego problemu będzie bardzo istotne, ponieważ dotyczy badań skał z rejonu Śląska Opolskiego, który stanowi znaczną bazę zasobową surowców węglanowych w naszym kraju, wykorzystywanych w wielu gałęziach gospodarki, między innymi w procesie odsiarczania spalin w zakładach energetycznych.

3. POŁOŻENIE ADMINISTRACYJNE I GEOGRAFICZNE TERENU BADAŃ

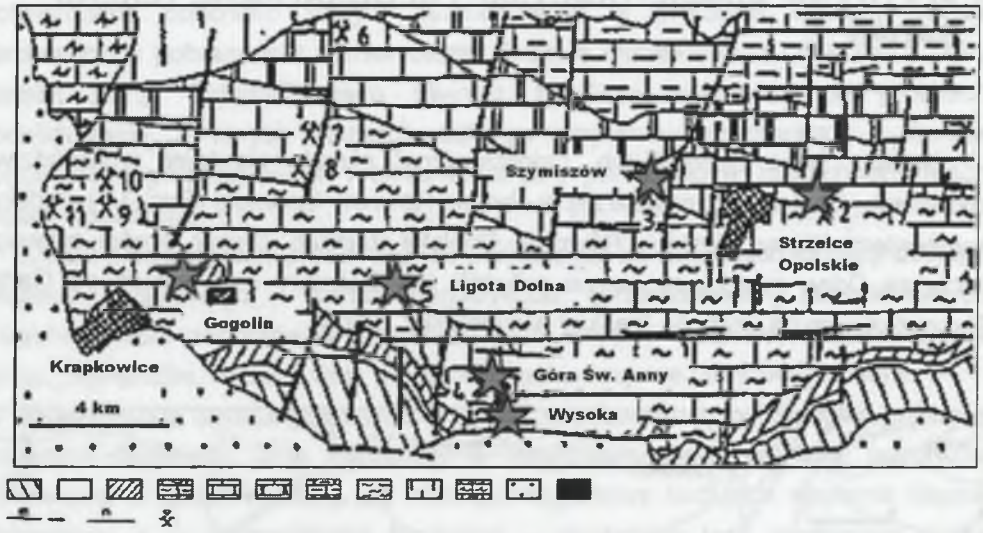
Nazwą „Śląsk Opolski" lub „Opolszczyzna" określa się teren województwa opolskiego. Obszar ten znajduje się w obrębie Równiny Opolskiej (Rys. 3.1), będącej fragmentem Niziny Śląskiej. Równina Opolska zajmuje obszar części prawego dorzecza Odry, znajdujący się na południe od Stobrawy i na północ od Garbu Tarnogórskiego na Wyżynie Śląskiej (Kondracki J., 2009).



Rys. 3.1. Lokalizacja obszaru badań
Fig. 3.1. Location of the investigated area

W rejonie środkowej Opolszczyzny w wielu obszarach, między innymi w pasie od Opola na zachodzie, do okolic Strzelec Opolskich na wschodzie (Rys. 3.1), odsłaniają utwory triasu, w tym skały triasu środkowego – wapienia muszlowego (Rys. 3.2).

Z kamieniołomów oraz odsłonięć wapieni tego terenu pobrane zostały próbki, stanowiące przedmiot badań niniejszego projektu. Próbki pobrano z kamieniołomów Strzelce Opolskie, Gogolin, Ligota Dolna, Wysoka, Szymiszów oraz z odsłonięć obszaru Góry Świętej Anny.



Rys.3.2. Mapa geologiczna środkowej Opolszczyzny
(na podstawie Niedźwiedzkiego R., 2000, zmodyfikowana)
Fig.3.2.Geological map of the central part of Opole Silesia
(according to Niedźwiedzki R., 2000, modified)

Legenda:
a - szarogłazy dolnego karbonu; b - piaskowce i mułowce dolnego i środkowego pstrego piaskowca; c - wapienie, dolomity i margle górnego pstrego piaskowca (retu); d - wapienie i margle warstw gogolińskich; e - wapienie warstw góraždžańskich, terebratulowych i karchowickich; f - dolomity warstw jemielnickich; g - wapienie i dolomity warstw rybniańskich i boruszowickich; h - iłowce, mułowce i piaskowce kajpru; i - iłowce retyku; j - piaskowce, margle i wapienie kredy górnej; k - piaskowce, iły i żwiry neogenu; l - bazalty trzeciorzędowe; m - uskoki; n - granice stratygraficzne; o - ważniejsze kamieniołomy: 1 - Błotnica Strzelecka; 2 - Dziewkowice; 3 - Szymiszów; 4 - Góra Św. Anny i Wysoka; 5 - Ligota Dolna i Kamienna; 6 - Tarnów Opolski; 7 - Kamień Śląski; 8 - Górażdże i Kamionek; 9 - Malnia; 10 - Chorula; 11 - Rogów Opolski
☆ miejsce pobrania próbek do badań

4. BUDOWA GEOLOGICZNA OBSZARU ŚLĄSKA OPOLSKIEGO

W podłożu utworów kenozoicznych w obszarze Opolszczyzny wydziela się cztery główne jednostki strukturalne: krystalinik bloku przedsudeckiego, strefę fałdów młodowaryscyjskich, fragment monokliny przedsudeckiej oraz depresję śląsko-opolską (Kozłowski S., 1979). Pokrywa kenozoiczna, zbudowana z utworów trzeciorzędu i czwartorzędu, występuje na przeważającej części powierzchni Opolszczyzny i tworzy szereg mniejszych jednostek (Kozłowski S., 1979).

Złoża wapieni triasowych znajdują się na obszarze strefy fałdów młodowaryscyjskich, obejmującej osadu górnego dewonu i dolnego karbonu, oraz fragmentu monokliny przedsudeckiej lub w innym ujęciu, krakowsko-częstochowskiej, zbudowanej z utworów permu i triasu (Bodzioch A., 1994; Kozłowski S., 1979; Makowski H., 1977; Senkowiczowa H. i Szyperko-Śliwczyńska A., 1972; Sokołowski J., 1990; Szulc J., 1990, 2000; Unrug R. i Dembowski Z., 1971).

Trias jest trójdzielny: dolny trias – pstry piaskowiec, środkowy – wapień muszlowy, górny – karnik, noryk i retyk (Feist-Burkhardt S. et al. 2008; Matysik M., 2010; Sokołowski S., 1973; http://www.stratigraphy.org/index.php/ics-chart-timescale). Z trzech wymienionych oddziałów tylko środkowy ma charakter morski, natomiast dwa pozostałe są pochodzenia kontynentalnego lub lagunowego. Środkowe piętro triasu nosi nazwę facji germańskiej. W triasie, cała Europa, z wyjątkiem krajów śródziemnomorskich zajęta była przez rozległy kontynent, na który w wapieniu muszlowym wkroczyło morze epikontynentalne. Stanowiący fragment subsydentnego basenu środkowoeuropejskiego, wapień muszlowy dzieli się na dolny, środkowy i górny, co jest związane z głównymi fazami rozwoju zbiornika (Senkowiczowa H. i Szyperko-Śliwczyńska A., 1972). W dolnej części wystąpiła transgresja, w środkowej, regresja i w górnej, ponowna transgresja morza.

Trias dolny (pstry piaskowiec)

Trias dolny dzieli się na pstry piaskowiec dolny, środkowy i górny (ret) (Senkowiczowa H. i Szyperko-Śliwczyńska A., 1972). Dolny pstry piaskowiec, w północnej i centralnej Polsce, reprezentowany jest przez osady iłowcowo-mułowcowe, czasem margliste, natomiast w południowej Polsce występują wyłącznie

piaskowce z wkładkami zlepieńców. Środkowy pstry piaskowiec, w północnej i zachodniej Polsce, dzieli się na dwa kompleksy, w obrębie których wyróżnić można piaskowce, miejscami, w części dolnej zlepieńce, a w górnej – skały iłowcowo-mułowcowe. W południowej Polsce obserwuje się zmienne wykształcenie środkowego pstrego piaskowca. W dolnej części profilu obecne są utwory piaszczyste i zlepieńcowate, w górnej ilaste z wkładkami piaskowców (Senkowiczowa H. i Szyperko-Śliwczyńska A., 1972). Górny pstry piaskowiec – ret (północna i południowo-wschodnia część Polski) reprezentowany jest głównie przez osady morskie z wkładkami margli oraz anhydrytów. Występującą powszechnie skamieniałością przewodnią, w obrębie morskich osadów węglanowych jest *Costatoria Costata (Zenker)* (Czermiński J., 1970). Według nowej klasyfikacji (http://www.stratigraphy.org/index.php/ics-chart-timescale) w obrębie pstrego piaskowca wyróżnia się dwa piętra: ind i olenek.

Trias środkowy (wapień muszlowy)

Trias środkowy (wapień muszlowy) obejmuje dwa piętra: dolne – anizyk i górne – ladyn (Feist-Burkhardt S., 2008; Matysik M., 2010; http://www.stratigraphy.org/index.php/ics-chart-timescale). Epikontynentalny zbiornik wapienia muszlowego graniczony był od południa Masywem Windelicko-Bohemskim, Masywem Reńskim i Masywem Brabantu, które oddzielały go od Oceanu Tetydy. Jedynymi połączeniami między oboma zbiornikami były Brama Karpat Wschodnich i Brama Śląsko-Morawska (Szulc J., 1990, 2000). Miąższość wapienia muszlowego na obszarze Polski wynosi średnio 150-220 m, tak więc jest to niewielki procent miąższości całego triasu, która np. w niektórych rejonach Niżu Polskiego przekracza 3000 m. Mała miąższość wapienia muszlowego świadczy o słabej subsydencji.

Dolny wapień muszlowy reprezentują głównie wapienie o teksturze falistej, gruzłowej. Obok nich występują wapienie płytowe, szare lub białe, często przepełnione szczątkami fauny oraz margle i iłowce (Senkowiczowa H. i Szyperko-Śliwczyńska A., 1972) (Fig. 4.1).

Według podziału dla dolnego wapienia muszlowego na Śląsku Opolskim, przeprowadzonego przez P. Assmanna (Assmann P., 1944; Makowski H., 1977, Szulc J., 1993, 2000), najniżej w profilu występują wapienie, margle i dolomity warstw błotnickich i gogolińskich (Kowal-Linka M., 2008, 2009). W obrębie warstw gogolińskich wyróżniono następujące ogniwa: **wapienie z Pecten i Dadocrinus, poziom margli ilastych, wapień komórkowy (warstwy gogolińskie dolne), zlepieniec śródformacyjny, poziom wapienia gruboławicowego, poziom wapienia marglistego** oraz **płówny poziom falisty (warstwy gogolińskie górne)** (Bodzioch A., 1990, 1998; Kowal-Linka M., 2008, 2009; Niedźwiedzki R., 2000).

M. Kowal-Linka (2008, 2009) łączy utwory zlepieńca śródformacyjnego oraz wapienia gruboławicowego w jedno ogniwo- **gruboławicowe wapienie i wkładki wapieni falistych,** które stanowi dolne ogniwo profilu warstw gogolińskich górnych.

Nad wapieniami gogolińskimi zalegają warstwy górażdżańskie (gorazdeckie) reprezentowane przez wapienie kremowe lub kremowo-beżowe ze stylolitami. W obrębie warstw górażdżańskich wyróżniono ogniwa: **ziarnitu z Ligoty, mikrytu z Kamiennej, ziarnitu z Choruli, mikrytu z Wysokiej** oraz **ziarnitu z Rogowa** (Bodzioch A., 1990, 1998; Niedźwiedzki R., 2000).

Nad warstwami górażdżańskimi leżą warstwy terebratulowe (dziewkowickie), zbudowane z ławic wapieni, wapieni marglistych i margli, przeważnie o strukturze falistej i barwie szarej lub niebiesko-szarej. Warstwy te są bogate w szczątki dobrze zachowanych muszli terebratul oraz szczątki krynoidów. Zawierają duże ilości fauny terebratul z gatunku *Coenothyris vulgaris* (Czermiński J., 1970; Makowski H., 1977). W obrębie warstw terebratulowych (dziewkowickich) wyróżniono następujące ogniwa: **margla z Kamionka, enkrynitu z Góry Św. Anny** oraz **muszlowca z Chełma** (Bodzioch A., 1990, 1998; Niedźwiedzki R., 2000).

Najwyżej w profilu, nad warstwami terebratulowymi, występują warstwy karchowickie (Matysik M., 2010; Szulc J, 1990, 1993, 2000). Złożone są one z krystalicznych, porowatych sparytowych wapieni organodetrytycznych, z liczną fauną małży, ślimaków, korali oraz z kolcami jeżowców, z gatunku *Cidaris Transversa* (Czermiński J., 1970). Można tu również znaleźć *Dasycladaceae* (Czermiński J., 1970; Makowski H., 1977).

W obrębie warstw karchowickich, R. Niedźwiedzki (2000) wyróżnił dwa ogniwa: **cienkoławicowe wapienie pelityczne z fauną szkarłupni** oraz **gruboławicowe enkrynity ze szkarłupniami** (tab. 4.1), natomiast A. Bodzioch (1990, 1994, 1997, 1998) wydzielił sześć ogniw: A – ciemnoszare, bioklastyczne utwory na granicy warstw terebratulowych i karchowickich, B – cienkoławicowe wapienie pelityczne z fauną szkarłupnii, C – gruboławicowe enkrynity ze szkarłupniami, D – bioklastyczne wapienie z fauną gąbek (Hexactinellida), E – biohermy koralowcowe i F – onkoidowe i pseudoooidowe wapienie oraz dolomity na granicy warstw karchowickich i diploporowych (tab. 4.1).

W obrębie warstw karchowickich, w złożu Tarnów Opolski, wyróżniono kilka zespołów litologicznych warstw karchowickich: u dołu profilu występują wapienie krynoidowe I, powyżej wapienie biohermowe ze szkarłupniami I, kolejno wapienie krynoidowe II, wapienie biohermowe gąbkowe, wapienie biohermowe ze szkarłupniami II, wapienie ubogie w faunę, ze zmikrytyzowanymi szczątkami organicznymi oraz dolomit glonowy (warstwa stropowa profilu) (Stanienda K., 2011).

Tabela 4.1

Odmiany wapieni wydzielone w obrębie warstw karchowickich

Odmiany wydzielone przez R. Niedźwieckiego (2000)	Odmiany wydzielone przez A. Bodziocha (1990)
Guboławicowe enkrynity ze szkarłupniami	F – onkoidowe i pseudoooidowe wapienie oraz dolomity na granicy warstw karchowickich i diploporowych
	E – biohermy koralowcowe
	D – bioklastyczne wapienie z fauną gąbek (Hexactinellida)
	C – guboławicowe enkrynity ze szkarłupniami
Cienkoławicowe wapienie pelityczne z fauną szkarłupni	B – cienkoławicowe wapienie pelityczne z fauną szkarłupnii
	A – ciemnoszare, bioklastyczne utwory na granicy warstw terebratulowych i karchowickich

Środkowy wapień muszlowy (stary podział wapienia muszlowego) (Makowski H., 1977; Senkowiczowa H. i Szyperko-Śliwczyńska A., 1972), występujący na Niżu Polskim i Nizinie Niemieckiej, reprezentowany jest przez syngenetyczne dolomity, margle dolomityczne, podrzędnie przez wapienie i wapienie margliste oraz osady ewaporatowe (gipsowo-anhydrytowe) (Fig. 4.2). Utwory środkowego wapienia muszlowego na Górnym Śląsku tworzą dolomity diploporowe, których wiek oznaczono na przełom anizyku i ladynu. Obecność bogatej fauny glonów może wskazywać na istnienie w tym okresie bezpośredniego połączenia z briansońsko-wierchową strefą Morza Alpejsko-Karpackiego. Świadczą o tym również znalezione otwornice alpejskie (Makowski H., 1997).

Górny wapień muszlowy charakteryzował się ponownym rozwojem fauny, będącym efektem uzyskania szerokich połączeń z morzem alpejskim, wskutek kolejnej transgresji. Prawdopodobnie czynne były wtedy Brama Wschodniokarpacka i dalej w kierunku zachodnim, Bramy Reńska i Burgundzka (Fig. 4.3).

Górny wapień muszlowy dzieli się na dwie części – dolną i górną (Senkowiczowa H. i Szyperko-Śliwczyńska A., 1972), a według M. Matysika – na fassan i longobard (Matysik M., 2010). Na początku transgresji dno morza było zasiedlone przez liliowce, z pokruszenia których powstały warstwy trochitowe, tworzące dolną część górnego wapienia muszlowego. Charakterystyczne są tu również warstwy z *Myophoria transversa Bornemann* oraz *Pecten discites (Schlotheim)* (Czerminski J., 1970; Makowski H., 1977; Senkowiczowa H. i Szyperko-Śliwczyńska A., 1972). Występują tu również wapienie z glaukonitem. Obecna tu fauna odróżnia te osady od utworów środkowego wapienia muszlowego. W części górnej występują wapienie z większym udziałem margli, lokalnie iłowców, dolomitów, a czasem wapieni piaszczystych i piaskowców wapnistych. Rozwinęły się tu bujnie

ceratyty, z których *Ceratites nodosus* pozwala na korelację z alpejskim podpiętrem longobard (środkowy ladyn). Najwyżej zalegają ławice terebratulowe (z *Coenothyris vulgaris*) (Czermiński J., 1970) i margle z łuskami ryb. Maksymalna miąższość górnego wapienia muszlowego wynosi około 50 m.

Morze wapienia muszlowego miało charakter zbiornika epikontynentalnego. Nie zaobserwowano śladów wielkich obszarów lądowych, które zaznaczyłyby się większym dopływem materiału terygenicznego. Na początku środkowego wapienia muszlowego w obszarze Prakarpat wystąpiły ruchy pionowe, które doprowadziły do zamknięcia lub znacznego spłycenia stref między zbiornikiem epikontynentalnym i alpejskim (Senkowiczowa H. i Szyperko-Śliwczyńska A., 1972). Początkowo zamknięte zostało połączenie przez Bramę Karpat Wschodnich (Brama Wschodniokarpacka), a później przez Bramę Śląsko-Morawską, przez którą na początku ladynu, w czasie sedymentacji dolomitów diploporowych, przedostawała się fauna. Po zamknięciu obu połączeń fauna nie migrowała do mocno już zasolonego zbiornika. Połączenie zbiorników nastąpiło na początku górnego wapienia muszlowego przez Bramę Polskich Karpat Wschodnich (Brama Wschodniokarpacka). Zmieniło to charakter zbiornika, który z lagunowego przekształcił się w płytkie morze.

Trias górny

Trias górny według starego podziału dzieli się na kajper i retyk (Makowski H., 1977; Senkowiczowa H. i Szyperko-Śliwczyńska A., 1972), według nowego – na karnik, noryk i retyk (http://www.stratigraphy.org/index.php/ics-chart-timescale).

Kajper (karnik i noryk) reprezentowany jest przez skały powstałe w czasie dwóch megacykli sedymentacyjnych, zbudowanych w części dolnej z utworów iłowcowo-mułowcowo-piaszczystych z wkładkami skał węglowych, w partiach górnych z iłowców zawierających wtrącenia i wkładki ewaporatów, głównie gipsów i anhydrytów. W kajprze morze wycofało się z obszaru środkowej Europy, w związku z wyniesieniem obszarów położonych na południe od Prakarpat. Na początku powstał tu wysładzający się zbiornik (Senkowiczowa H. i Szyperko-Śliwczyńska A., 1972), z obfitą roślinnością, w którym żyły ryby i małżoraczki. Prawdopodobnie wskutek zmiany klimatu na bardziej suchy, na początku górnego kajpru zbiornik ten przekształcił się w lagunę.

Retyk epikontynentalny reprezentowany jest przez osady pstre, głównie ilaste. Sedymentacja utworów retyku następowała w płytkim zbiorniku typu brakicznego (Senkowiczowa H. i Szyperko-Śliwczyńska A., 1972). Okresowo miewał on połączenia z otwartym morzem alpejskim, prawdopodobnie przez Bramę Polskich Karpat Wschodnich.

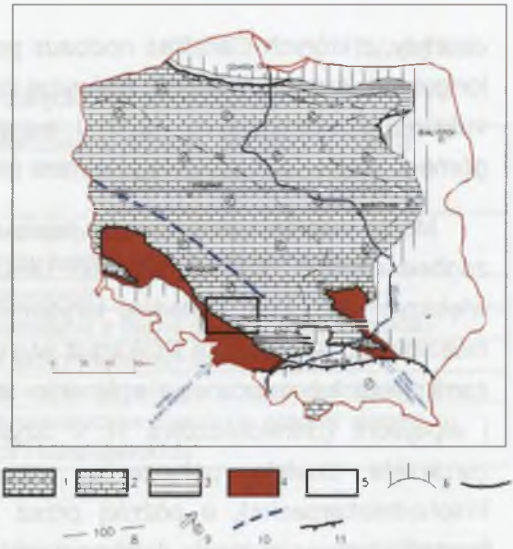
POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA w Gliwicach

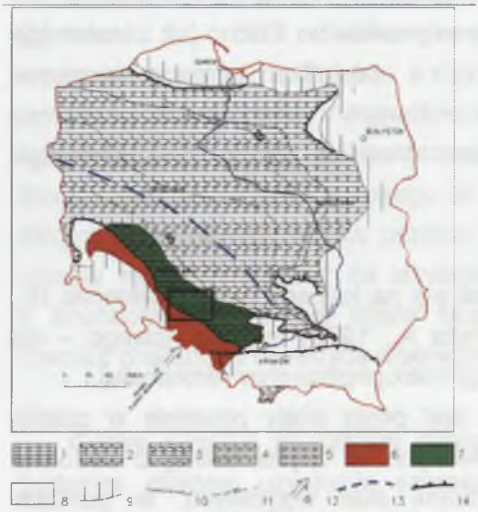
Rys. 4.1. Mapa litologiczno-facjalna dolnego wapienia muszlowego (według Senkowiczowej H. i Szyperko-Śliwczyńskiej A., 1972)

Fig. 4.1. Lithological – facial map of Lower Muschelkalk (according to Senkowiczowa H. and Szyperko-Śliwczyńska A., 1972)

1 – osady wapienne i dolomitowe z fauną, 2 – osady wapienne oraz marglisto-iłowcowe z fauną, 3 – osady marglisto-iłowcowe z fauną, 4 – facja morska, 5 – facja morska przybrzeżna, 6 – granica pierwotnego zasięgu osadów, 7 – granica obecnego rozprzestrzenienia osadów, 8 – izopachyty, 9 – kierunki migracji fauny alpejskiej, 10 – oś zbiornika, 11 – północna granica nasunięcia karpackiego

ogólny zarys obszaru badań





Rys. 4.2. Mapa litologiczno-facjalna środkowego wapienia muszlowego (według Senkowiczowej H. i Szyperko-Śliwczyńskiej A., 1972)

Fig. 4.2. Lithological – facial map of Middle Muschelkalk (according to Senkowiczowa H. and Szyperko-Śliwczyńska A. 1972)

1 – osady wapienne i dolomitowe organogeniczne, 2 – osady dolomitowe (dolomity diploporowe), wapienne oraz marglisto-iłowcowe z fauną, 3 – osady dolomitowe, wapienne oraz marglisto-iłowcowe z wkładkami anhydrytu, 4 – osady wapienno-dolomitowe i marglisto-iłowcowe, 5 – osady marglisto-iłowcowe i dolomitowe, 6 – facja morska, 7 – facja morska i brakiczna, 8 – facja brakiczna, 9 – granica pierwotnego zasięgu osadów, 10 – granica obecnego rozprzestrzenienia osadów, 11 – izopachyty, 12 – kierunki migracji fauny alpejskiej, 13 – oś zbiornika, 14 – północna granica nasunięcia karpackiego

ogólny zarys obszaru badań

Rys. 4.3. Mapa litologiczno-facjalna górnego wapienia muszlowego (według Senkowiczowej H. i Szyperko-Śliwczyńskiej A., 1972)

Fig. 4.3. Lithological – facial map of Upper Muschelkalk (according to Senkowiczowa H. and Szyperko-Śliwczyńska A. 1972)

1 – osady wapienne i dolomitowe z fauną, 2 – osady wapienne i dolomitowe oraz marglisto-iłowcowe z fauną, 3 – osady marglisto-iłowcowe i dolomitowe z fauną, 4 – osady marglisto-iłowcowe, 5 – facja morska, 6 – facja morska przybrzeżna, 7 – granica pierwotnego zasięgu osadów, 8 – granica obecnego rozprzestrzenienia osadów, 9 – izopachyty, 10 – kierunek migracji fauny alpejskiej, 11 – oś zbiornika, 12 – północna granica nasunięcia karpackiego

obszar ogólny zarys obszaru badań

5. DIAGENEZA W SKAŁACH WĘGLANOWYCH

Procesy diagenezy w skałach węglanowych rozpoczynają się praktycznie już w momencie sedymentacji osadu. Charakter tych procesów oraz ich przebieg związane są z warunkami, w jakich zachodzą te procesy. Procesy diagenezy można podzielić ze względu na ich charakter: diageneza destruktywna i diageneza konstruktywna, oraz z uwagi na rodzaj środowiska (Kostecka A., 1978a), w którym zachodzą: diageneza w środowisku wód morskich (płytkowodnych, głębokowodnych) oraz diageneza w środowisku wód meteorycznych (strefy freatycznej, strefy wadycznej) (Boggs S. Jr., 2010; Tucker M.E. i Wright V.P., 1990).

Diageneza destruktywna zachodzi w wyniku biologicznej i mechanicznej erozji materiału węglanowego, wskutek działalności organizmów roślinnych i zwierzęcych, polegającej na drążeniu zagłębień, a nawet dłuższych tuneli, zarówno w allochemach, jak i w twardym podłożu węglanowym. Procesy diagenezy destruktywnej przebiegają najczęściej w wyniku działalności skałotoczy, głównie glonów i grzybów. Efektem tego rodzaju diagenezy są między innymi zagłębienia w skałach węglanowych,a także podłużne tunele (Kostecka A., 1978a).

Diageneza konstruktywna polega na zachodzeniu procesów w skale węglanowej. Jeżeli procesy te przebiegają bez zachodzenia zmian pierwotnego składu chemicznego skały, to ten typ diagenezy określa się mianem **diagenezy izochemicznej**, jeśli natomiast dochodzi do przemian pierwotnego składu skał węglanowych, to występuje wówczas **diageneza allochemiczna** (Bodzioch A., 2005; Kostecka A., 1978a).

Diageneza izochemiczna obejmuje następujące typy przemian:

- *cementację wczesnodiagenetyczną* (*stadium eogenetyczne*) – powstaje cement mikrytowy, palisadowy lub ortosparytowy – zachodzi kosztem metastabilnych minerałów węglanowych, takich jak np. kalcyt magnezowy lub aragonit, w wyniku wytrącania minerałów z wód porowych lub wody morskiej;

- *cementację sparytową* (*stadium mezogenetyczne*) – powstaje cement mozaikowy, syntaksjalny, druzowy, pseudosparytowy (Boggs S. Jr., 2010; Tucker M.E. i Wright V.P., 1990);
- *agradację* (powiększanie rozmiaru kryształu) i *rekrystalizację* (proces prowadzący do zmiany pierwotnej struktury minerału) bez zmiany składu chemicznego minerału (stadium mezogenetyczne);
- *neomorfizm* (*stadium mezogenetyczne*) – procesy wywołujące przekrystalizowanie pierwotnych składników skały węglanowej; obejmuje głównie przemiany takie jak *transformacja* (np. przejście aragonitu w kalcyt, bez zmiany pierwotnej struktury minerału), a także zmiany struktury minerałów, związane m.in. z agradacją (powiększanie rozmiaru kryształu) i rekrystalizacją, prowadzących też do zmiany składu chemicznego minerału (Boggs S. Jr., 2010; Tucker M.E. i Wright V.P., 1990; Wu Y. i Wu Z., 1996);
- *rozpuszczanie* (*stadium mezogenetyczne*) – proces polegający na rozpuszczaniu składników skały węglanowej i powstawania tzw. szwów – *stylolitów*, które mogą być wypełnione związkami żelaza lub minerałami ilastymi.

Diageneza allochemiczna (*stadium telogenetyczne*) to przemiany prowadzące do zmiany pierwotnego składu chemicznego skały (*metasomatoza diagenetyczna*) (Boggs S. Jr., 2010; Tucker M.E. i Wright V.P., 1990). Obejmuje ona procesy takie jak:

- dolomityzacja (wczesno- lub późnodiagenetyczna- sparytowa) – przeobrażenie kalcytu w dolomit; proces ten może zachodzić równocześnie z sedymentacją osadów (*dolomityzacja wczesnodiagenetyczna*) lub w wyniku działania roztworów porowych, zwykle w warunkach podwyższonej temperatury (*dolomityzacja późnodiagenetyczna*);
- dedolomityzacja (rekalcyfikacja, kalcytyzacja) – przeobrażenie dolomitu w kalcyt; często można zaobserwować w skale: pseudomorfozy po dolomicie, relikty dolomitu we wnętrzu kryształu kalcytu, tlenki żelaza podkreślające zarys romboedrycznych pseudomorfoz po dolomicie, lub wypełniające te pseudomorfozy;
- sylifikacja – przeobrażenie minerałów węglanowych w krzemionkowe, wywołane wskutek doprowadzenia do skały węglanowej roztworów krzemionki; procesy sylifikacji zachodzą w wyniku bezpośredniego wytrącania krzemionki z roztworów w porach lub w efekcie metasomatycznego wypierania innych minerałów; wskutek sylifikacji drobne pory pierwotne i wtórne zostają wypełnione krzemionką, powstają otoczki na ziarnach detrytycznego kwarcu,

tworzą się konkrecje, sekrecje, a także geody i inne inkrustacje; na powierzchniach i we wnętrzach wietrzejących skał powstają pseudomorfozy po wypieranych minerałach węglanowych lub pseudomorfozy po wypieranych allochemach węglanowych, może krystalizować również cement krzemionkowy;
- powstawanie minerałów autigenicznych.

Analizując rodzaj środowiska, w którym zachodzą procesy diagenezy, można wyróżnić trzy strefy:
- strefę wód morskich,
- strefę wód meteorycznych
  - strefę wód wadycznych,
  - strefę wód freatycznych,
- strefę wód mieszanych.

S. Boggs Jr., stosując kryterium rodzaju środowiska, wyróżnił następujące strefy, w których zachodzą procesy diagenezy (Boggs S. Jr., 2010):
- strefę dna płytkiego morza i płytkiej zony podpowierzchniowej (stadium eogenetyczne diagenezy)
- strefę wód meteorycznych
- strefę głębokiego morza – morska strefa freatyczna (głęboka strefa freatyczna).

W **strefie dna płytkiego morza i płytkiej zony podpowierzchniowej** zachodzą następujące rodzaje procesów diagenetycznych (Boggs S. Jr., 2010; Kostecka A., 1978a):
- **procesy biogeniczne** – degradacja szczątków organicznych, biogeniczna modyfikacja materiału węglanowego wskutek działalności organizmów, wytrącanie drobnoziarnistego aragonitu i kalcytu magnezowego, powstawanie powłok mikrytowych, erozja i rozpuszczanie cząstek węglanowych wskutek działalności organizów, procesy bioturbacji;
- **procesy cementacji i rozpuszczania** – wytrącanie minerałów węglanowych w środowisku morskim, głównie aragonitu i kalcytu magnezowego, możliwe również tworzenie niewielkich ilości kalcytu niskomagnezowego, sedymentacja materiału węglanowego w środowisku o normalnym zasoleniu wód morskich lub w środowisku o podwyższonym zasoleniu wód morskich

(hipersalinarnym), wytrącanie minerałów węglanowych, częściowe rozpuszczanie węglanów, aktywne rozpuszczanie węglanów, szybkie rozpuszczanie węglanów (poniżej strefy kompensacji kalcytu), procesy cementacji, formowanie się twardego dna wskutek cementacji, powstawanie cementów: grawitacyjnego, meniskowego, izopachytowego, mikrytowego, blokowego, igiełkowego, botryoidalnego, syntaksjalnego i mozaikowego (Boggs S. Jr., 2010; Tucker M.E. i Wright V.P., 1990);

- **rozpuszczanie, w strefie wód podlegających procesom saturacji** – najłatwiej i najszybciej rozpuszcza się kalcyt magnezowy, potem aragonit, następnie kalcyt, a później dolomit; zachodzą procesy rozpuszczania w obszarze dna morskiego, uwalniania minerałów ze szkieletów organizmów, wytrącania niskomagnezowego kalcytu, wskutek rozpuszczania mułu aragonitowego, przetransportowanego w obszar głębokiej strefy saturacji (Tucker M.E. i Wright V.P., 1990);
- **morski neomorfizm** – zachodzi inwersja aragonitu w kalcyt, polimorficzna transformacja minerałów oraz zmiany ich struktury (Tucker M.E. i Wright V.P., 1990; Wu Y. i Wu Z., 1996).

W **strefie wód meteorycznych** zachodzą następujące procesy diagenezy (Boggs S. Jr., 2010; Kostecka A., 1978a; Tucker M.E. i Wright V.P., 1990):

- **procesy zachodzące w strefie mieszania wód morskich i meteorycznych** – rozpuszczanie kalcytu magnezowego i aragonitu, procesy hydrostatycznej korozji zachodzące w wyniku agresywnego działania wód meteorycznych, procesy kontrolowanego wytrącania minerałów, związanego z eliminacją z środowiska dwutlenku węgla (proces ten zachodzi wskutek podgrzewania, ewaporacji, spadku ciśnienia lub fotosyntezy), wytrącanie się pomimo występowania tych procesów, kalcytu, przy obecności takich jonów – jak Mg^{2+}, SO_4^-, czy PO_4^-; w strefie tej może się tworzyć również dolomitu (procesy dolomityzacji), a także, możliwe jest powstawanie cementu węglanowego, wzbogaconego w magnez;
- **procesy diagenezy w strefie wadycznej** – zachodzi rozpuszczanie Mg-kalcytu, aragonitu i niskomagnezowego kalcytu, transformacja Mg-kalcytu w kalcyt niskomagnezowy, neomorfizm aragonitu w kalcyt, procesy wytrącania kalcytu w porach deponowanego materiału, prowadzące do cementacji utworów;
- **procesy diagenezy w strefie freatycznej** – charakteryzują się zjawiskami kalcytyzacji i lityfikacji sedymentu; możliwe jest rozpuszczanie aragonitu oraz

tworzenie się następujących rodzajów cementu: grawitacyjnego, meniskowego, izopachytowego i blokowego, miejscami również syntaksjalnego;

- **procesy diagenezy w środowisku wód meteorycznych (stadium telogenetyczne)** – podczas tych procesów młode utwory, zbudowane głównie z Mg-kalcytu i aragonitu, ulegają rozpuszczaniu i kalcytyzacji w środowisku wód meteorycznych, podlegając jednocześnie kontrolowanym procesom rozpuszczania i wytrącania minerałów, a utwory starsze, pogrzebane, mogą być, wskutek wydźwignięcia sedymentu, wyniesione w obszar działalności wód meteorycznych i ulegać procesom telogenetycznym.

W obszarze **strefy głębokiego morza- morskiej strefy freatycznej (głęboka strefa freatyczna)** zachodzą następujące rodzaje procesów diagenezy (Boggs S. Jr., 2010; Kostecka A., 1978a; Tucker M.E. i Wright V.P., 1990):

- **procesy fizycznej kompakcji** – obejmują między innymi procesy upakowania ziaren i ich reorientacji oraz deformację ziaren, przebiegającą w obszarach głębszego pogrzebania materiału węglanowego, w warunkach wzrastającego ciśnienia. W wyniku tych procesów dochodzi do zmniejszenia porowatości osadu, powstają elipsoidalne struktury, pelety i inne agregaty ziarnowe, zaś szczątki organiczne podlegają upakowaniu, niektóre kruszeniu, tworzą się ooidy, powłoki mikrytowe oraz struktury stylolitopodobne; dochodzi też do przeobrażenia mułu węglanowego oraz wapieni typu wackstone (allochemiczny wapień mikrytowy, w którym jest więcej niż 10% allochemów luźno upakowanych) w wapienie typu packstone (allochemiczny wapień mikrytowy z dużą ilością allochemów gęsto upakowanych i stykających się ze sobą);
- **procesy chemicznej kompakcji** – zachodzą głównie wskutek ciśnienia, powstającego pod wpływem migrujących w sedymencie roztworów, ciśnienia, związanego z głębokim pogrzebaniem osadu, a także stresem tektonicznym. Procesom tym sprzyja obecność faz nierozpuszczalnych, takich jak minerały ilaste, obecność roztworów wodorowęglanów, odpowiedni skład wód porowych oraz ciśnienie porowe; powstają stylolity i mikrostylolity, stylobrekcje, struktury suturowe oraz masywne struktury, zbudowane z upakowanych grudek materiału węglanowego (ang. fitted fabric);
- **cementacja** – wytrącanie z roztworów kalcytu spajającego allochemy; powstają wówczas: głównie kalcytowy cement tabliczkowy pryzmatyczny, sparytowy cement mozaikowy, cement poikilitowy, gruboziarnisty cement

dolomitowy a także w niektórych utworach, gruboziarnisty cement anhydrytowy;

- **neomorfizm (stadium mezogenetyczne)** – obejmuje procesy polimorficznej transformacji i rekrystalizacji ziaren sedymentu węglanowego, ze zmianą ich składu chemicznego; powstaje neomorficzny kalcyt; sparytowy kalcyt nie posiada reliktowych struktur ani zanieczyszczeń; Mg-kalcyt oraz aragonit ulegają transformacji w niskomagnezowy kalcyt, powstaje cement typu pseudosparytu, możliwe jest również rozpuszczanie pogrzebanego osadu (Boggs S. Jr., 2010; Tucker M.E. i Wright V.P., 1990).

6. ISTNIEJĄCY STAN WIEDZY W ZAKRESIE BADAŃ KALCYTU MAGNEZOWEGO

Powstawanie Mg-kalcytu, tworzącego się prawdopodobnie wraz z dolomitem w wapieniach triasowych, to proces bardzo złożony, na który miało wpływ wiele czynników. Efektem tego jest zróżnicowanie zawartości MgO, badane szczegółowo między innymi w złożu Tarnów Opolski (Pozzi M. i Stanienda K., 2000; Stanienda K., 2000, 2003, 2011). W obrębie warstw karchowickich i diploporowych tego złoża, wydzielono trzy dolomityczne odmiany wapieni: wapienie krynoidowe I, wapienie krynoidowe II oraz wapienie biohermowe ze szkarłupniami II (Stanienda K., 2011).

Stwierdzono, że przejawy dolomityzacji zaznaczyły się również w pozostałych odmianach litostratygraficznych tego profilu (Stanienda K., 2000, 2003, 2011). W ramach niniejszej pracy, badaniami objęto również wapienie warstw gogolińskich, górażdżańskich oraz terebratulowych, stanowiących fragment profilu dolnego wapienia muszlowego. Utwory dolnego wapienia muszlowego stanowią fragment profilu facji germańskiej wapienia muszlowego Śląska Opolskiego. Paleotopograficzna rekonstrukcja stanów zbiornika germańskiego wapienia muszlowego tego obszaru wskazuje, że dolomit powstawał w czasie regresji morskiej środkowego i późnego anizyku (Myszkowska J., 1992; Szulc J., 1990 i 2000). Dotychczas problem dolomityzacji, a w szczególności obecności Mg-kalcytu, w wapieniach triasowych rejonu Śląska Opolskiego, nie był szczegółowo badany, oprócz przeprowadzenia analiz na kilku próbkach, pobranych jedynie z warstw karchowickich (Stanienda K., 2000, 2003, 2011).

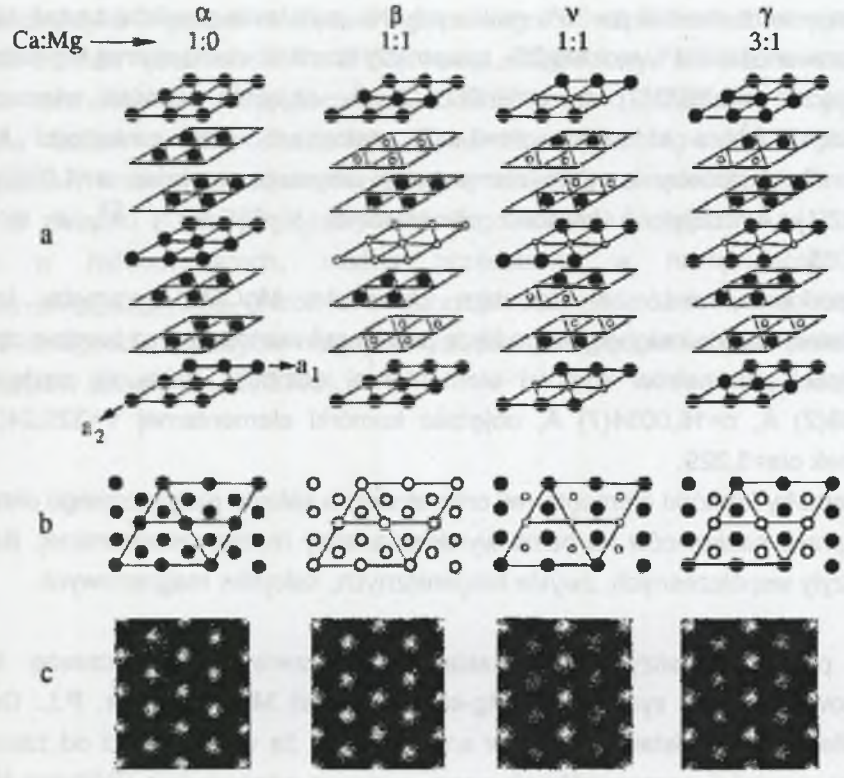
Źródłem magnezu są zwykle wody morskie (Fairbridge R.W., 1950, 1957; Migaszewski Z., 1990a i 1990b), czasem wody kontynentalne, w których stosunek Mg/Ca wzrasta przy wytrącaniu $CaCO_3$ (Adams J.E. et al., 1953; Blackwelder E., 1913; Chilingar G.V., 1956, 1957; Illing L.V., 1959; Ingerson E., 1962; Teodorowicz G.I., 1942a, 1942b, 1959). Magnez może być też uwalniany podczas procesów wietrzenia lądowych skał węglanowych i krzemionkowych. Doprowadzony do wody morskiej, w strefie szelfu kontynentalnego wiązany jest w dolomit, w mniejszym stopniu w kalcyt magnezowy (Mackenzie F.T i Anderson A.J., 2013,

Morse J.W. i Mackenzie F.T, 1990). W morzach płytkich i ciepłych rozpowszechniony jest najbardziej kalcyt zawierający w stałym roztworze do 30% węglanu magnezu oraz aragonit, w którym magnez występuje w nieznacznych ilościach, natomiast zaznacza się obecność węglanu strontu (Fairbridge R.W., 1957). Geneza kalcytu magnezowego nie została całkowicie wyjaśniona. Nie można wykluczyć jego pochodzenia związanego z budową skorupek i szkieletów organizmów morskich (Böttcher M.E. et al., 1997; Böttcher M.E. i Dietzel M., 2010; Boggs S. Jr., 2010; Fairbridge R.W., 1950; Nürnberg D. et al., 1996, Morse J.W. i Mackenzie F.T, 1990; Morse J.W. et al., 2006). Faktem jest, że wysokomagnezowy kalcyt, a także aragonit, tworzą fazy niestabilne lub metastabilne, dlatego też w warunkach normalnej temperatury (26°C) i ciśnienia (do 20atm) zmniejsza się wydzielanie kalcytu wysokomagnezowego, a aragonit przechodzi w kalcyt niskomagnezowy (Deleuze M. i Brantley S.L., 1997; Fairbridge R.W., 1950; Fairchild I.J. et al., 2000; Zhang Y. i Dave R.A., 2000).

Badaniami kalcytu magnezowego zajmowała się m.in. P.L. Althoff, która określiła parametry komórki elementarnej dla tej fazy węglanowej (Althoff P.L., 1977). Na podstawie wyników badań ustaliła, że do opisania struktury Mg-kalcytu stosuje się tę samą procedurę jak w wypadku dolomitu. Podczas analizy rentgenowskiej komórka elementarna Mg-kalcytu daje pik o największej intensywności khl=104. Ponadto przeanalizowała piętnaście refleksów o średniej wartości kątów w celu ustalenia kierunków parametrów komórki elementarnej. Uzyskała następujące wyniki: a=4,941(2) Å, c=16,854(2) Å, objętość komórki elementarnej V=356,60(22) $Å^3$, a stosunek c/a=3,413, dla heksagonalnej komórki romboedrycznej grupy przestrzennej $R\bar{3}c$. Badania komórki elementarnej Mg-kalcytu prowadzili również S.A. Markgraf i R.J. Reeder (1985), J. Paquette i R.J. Reeder (1990), H.R. Wenk, H. Meisheng, T. Lindsey i J.W. Morris Jr. (1991), a także S.J. Tsipursky i P. Buseck (1993).

Wenk i inni zaproponowali kilka modeli, w celu wyjaśnienia struktury Mg-kalcytu (Rys. 6.1) (Wenk H.R. et al., 1991). Rysunki 6.1a i 6.1b prezentują modele struktur oraz ich projekcje względem kierunku [001], w porównaniu z modelami typowymi dla kalcytu (struktura α) i dolomitu (struktura β). W dolomicie jony wapnia i magnezu leżą na przemian w warstwach prostopadłych do osi z. W każdej warstwie kationów w strukturze typu v, typowej dla dolomitu, stosunek jonów wapnia do magnezu wynosi 1 (Ca : Mg = 1 : 1). Warstwy zawierają szeregi kationów wapnia i szeregi kationów magnezu, ułożone na przemian, wzdłuż jednej z osi x (Rys. 6.1a).

Wszystkie warstwy w strukturze typu v są identyczne pod względem kompozycji, jednak w dolomicie, jest to wyraźnie dostrzegalne. Struktura typu γ może być opisana jako kompozycja struktury kalcytu typu v z regularną zmiennością warstw zawierających jony Ca oraz warstw zawierających jony Ca i Mg wzdłuż kierunku [100], w tym przypadku daje to stosunek wapnia do magnezu 3 : 1 (Ca : Mg = 3 : 1). Struktura typu γ może być także pochodną struktur dolomitu i struktury typu v, gdzie wszystkie warstwy zawierające jony magnezu zostały zastąpione przez warstwy typu v. Podobnie jak w dolomicie, sąsiadujące ze sobą warstwy posiadają jednak różną kompozycję.



Rys. 6.1. Struktury węglanów, w zależności od różnego stosunku Ca do Mg (wg. Tsipursky S.J. i Buseck P., 1993).
Fig. 6.1. Structures of carbonates, because of the Ca to Mg ratio (according to Tsipursky S.J. and Buseck P., 1993).

a) modele przedstawiające różne schematy ułożenia jonów Ca i Mg w strukturze; b) projekcje struktur względem [001], c) obrazy uzyskane w wyniku symulacji komputerowej; większe kropki czarne – jony Ca; małe kropki białe – jony Mg; duże kropki białe – kolumny zawierające jony Ca i Mg.

Na podstawie analizy H.R. Wenka i pozostałych, można stwierdzić, że struktura typu γ nie jest dominująca dla kalcytu. Oni podkreślili, że struktura typu γ może pojawiać się w dolomicie, może być również pochodną struktury typu v (Wenk H.R. et al., 1991). Zespół H.R. Wenka analizował materiał zmieniony diagenetycznie i stwierdził, że struktura typu γ jest charakterystyczna dla dolomitu, a struktura typu v dla kalcytu magnezowego. Jednak S.J. Tsipursky i P.R. Buseck, na podstawie wyników badań biogenicznego kalcytu sformułowali wniosek, że struktura typu γ może być również obserwowana w kalcycie (S.J. Tsipursky i P. Buseck, 1993) .

J. Paquette i R.J. Reeder ustalili, że biogeniczny kalcyt magnezowy zawiera od 6,4 do 12,9% molowych $MgCO_3$ (Paquette J. i Reeder R.J. 1990). Zawartość $MgCO_3$ w Mg-kalcycie dochodzić do 30% molowych. Na podstawie wyników badań określili, że przy zawartości 6,4% mol $MgCO_3$, parametry komórki elementarnej Mg-kalcytu są następujące: a=4,9673(3) Á, c=16,9631(7) Á, objętość komórki elementarnej V=362,48(4) $Á^3$, a stosunek c/a=3,415, natomiast, przy zawartości $MgCO_3$ 12,9% mol, parametry komórki elementarnej uzyskują wartości: a=4,9382(4) Á, c=16,832(1) Á, objętość komórki elementarnej V=355,48(7) $Á^3$, a stosunek c/a=3,4085.
Prawdopodobnie, wraz ze wzrostem zawartości $MgCO_3$, parametry komórki elementarnej kalcytu magnezowego będą przybierać wartości coraz bardziej zbliżone do wartości parametrów komórki elementarnej dolomitu, które są następujące: a=4,8069(2) Á, c=16,0034(7) Á, objętość komórki elementarnej V=320,24(2) $Á^3$, a stosunek c/a=3,329.

Parametry komórki elementarnej oraz struktura kalcytu magnezowego określone zostały przez naukowców na bazie wyników analizy rentgenostrukturalnej. Badania te dotyczyły współczesnych, zwykle biogenicznych, kalcytów magnezowych.

Za pomocą analizy fourierowskiej w podczerwieni współczesne kalcyty magnezowe, a także syntetyczne Mg-kalcyty, badali M.E. Böttcher, P.L. Gehlken i D.F. Steele. Na podstawie wyników analiz ustalili, że w zależności od zawartości magnezu, wartości poszczególnych pasm wynoszą odpowiednio (Böttcher M.E. et al., 1997):

- w przypadku naturalnych, biogenicznych kalcytów magnezowych – v_3 od 1422 do 1466 cm^{-1}, v_4 od 713,7 do 720,5 cm^{-1}, v_2 ($^{12}CO_3^{2-}$) od 875 do 877,8 cm^{-1} i v_2 ($^{13}CO_3^{2-}$) od 848 do 850,6 cm^{-1}, v_1+v_4 od 1798 do 1802 cm^{-1} i v_1+v_3 od 2516 do 2528 cm^{-1};

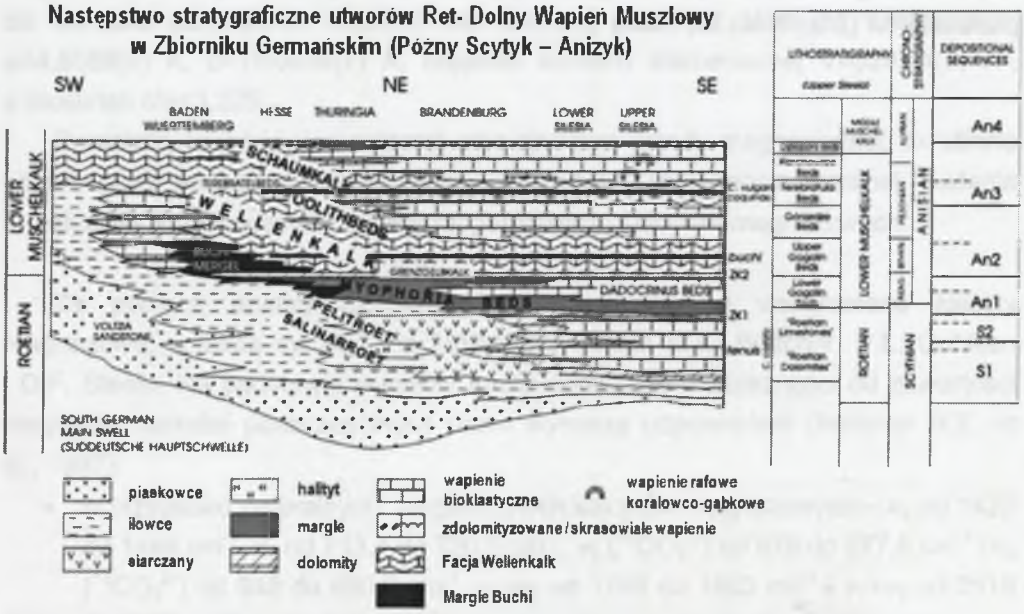
- w przypadku naturalnych, nieorganicznych kalcytów magnezowych – v_3 od 1428 do 1429 cm^{-1}, v_4 – 719,5 cm^{-1}, v_2 ($^{12}CO_3^{2-}$) od 876,2 do 876,5 cm^{-1} i v_2 ($^{13}CO_3^{2-}$) od 850,5 do 850,7 cm^{-1}, v_1+v_4 – 1802 cm^{-1} i v_1+v_3 – 2525 cm^{-1};
- w przypadku syntetycznych kalcytów magnezowych – v_3 od 1419 do 1454 cm^{-1}, v_4 od 711,8 do 721,4 cm^{-1}, v_2 ($^{12}CO_3^{2-}$) od 873,7 do 876 cm^{-1} i v_2 ($^{13}CO_3^{2-}$) od 847,8 do 850,1 cm^{-1}, v_1+v_4 od 1797 do 1802 cm^{-1} i v_1+v_3 od 2513 do 2529 cm^{-1}.

W pracy doktorskiej na temat „Wpływ przejawów dolomityzacji wapieni triasowych w złożu Tarnów Opolski na możliwości ich zastosowania w procesie odsiarczania spalin" (Stanienda K., 2000) oraz w projekcie badawczym na temat „Charakterystyka i geneza kalcytu magnezowego w wapieniach triasowych złoża Tarnów Opolski" (Stanienda K., 2003) kalcyt magnezowy, obecny w wapieniach warstw karchowickich i diploporowych, zidentyfikowano i opisano na podstawie wyników badań w mikroobszarach. Stwierdzono, że Mg-kalcyt, występujący w wapieniach triasowych, charakteryzuje się zmienną zawartością MgO, od 7 do 18%. W związku z tym poglądowy wzór tego minerału, określony na podstawie badań w mikroobszarach, można przedstawić w następującej postaci: $(Ca_{0,90-0,73},Mg_{0,10-0,27})CO_3$. Wzór ten obrazuje zakres zróżnicowania zawartości wapnia i magnezu w kalcycie magnezowym, bez uwzględnienia podstawień innych pierwiastków (Stanienda K., 2003).

7. ZAKRES I METODYKA BADAŃ

Opróbowanie

W obszarze Śląska Opolskiego znajdują się liczne kamieniołomy, w których prowadzona jest obecnie eksploatacja wapienia, kamieniołomy, w których zaniechano wydobycia węglanowych surowców skalnych, a także takie, w których nie była nigdy prowadzona eksploatacja. Ponadto występują tu liczne odsłonięcia triasowych skał węglanowych. Wapienie Opolszczyzny stanowią fragment komplesu utworów triasowych Zbiornika Germańskiego, występujących również w obszarze Niemiec (Rys. 7.1).

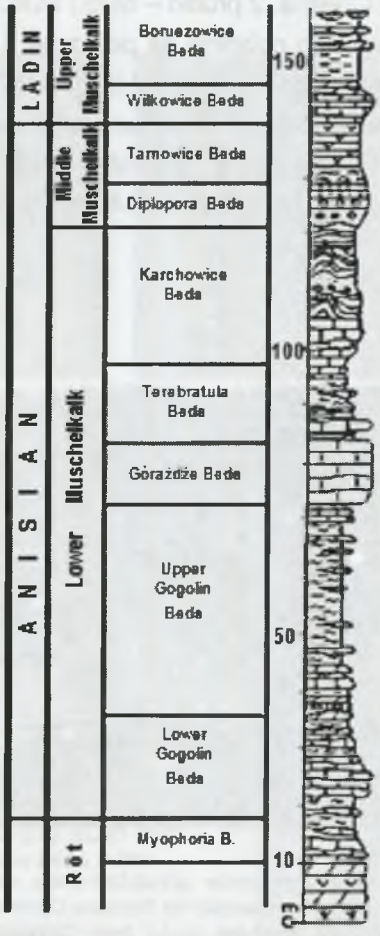


Rys. 7.1. Ogólny przekrój geologiczny utworów okresu Ret – Dolny Wapień Muszlowy Zbiornika Germańskiego (Szulc J. 2000, 2007)

Fig. 7.1. General geological cross-section of the Röt – Lower Muschelkalk sediments of the Germanic Basin (Szulc J. 2000, 2007)

Próbki skał dolnego wapienia muszlowego będące przedmiotem niniejszej pracy, zostały pobrane w kamieniołomach: Strzelce Opolskie, Gogolin, Ligota Dolna, Wysoka, Szymiszów oraz w odsłonięciach obszaru Góry Świętej Anny.

Opróbowaniem objęto utwory warstw gogolińskich dolnych i górnych, warstw górażdżańskich, terebratulowych (dziewkowickich) i karchowickich (Rys. 7.2). Próbki z warstw gogolińskich dolnych pobrano w kamieniolomie Gogolin, z warstw gogolińskich górnych – w kamieniołomach Gogolin oraz Ligota Dolna, z warstw górażdżańskich – w kamieniołomach Strzelce Opolskie, Ligota Dolna i Wysoka oraz z odsłonięcia w amfiteatrze na Górze Świętej Anny, z warstw terebratulowych – w kamieniołomach Strzelce Opolskie, Szymiszów oraz z odsłonięcia w rejonie Góry Świętej Anny, a z warstw karchowickich – w kamieniołomie Strzelce Opolskie oraz z odsłonięć w obszarze Góry Świętej Anny.



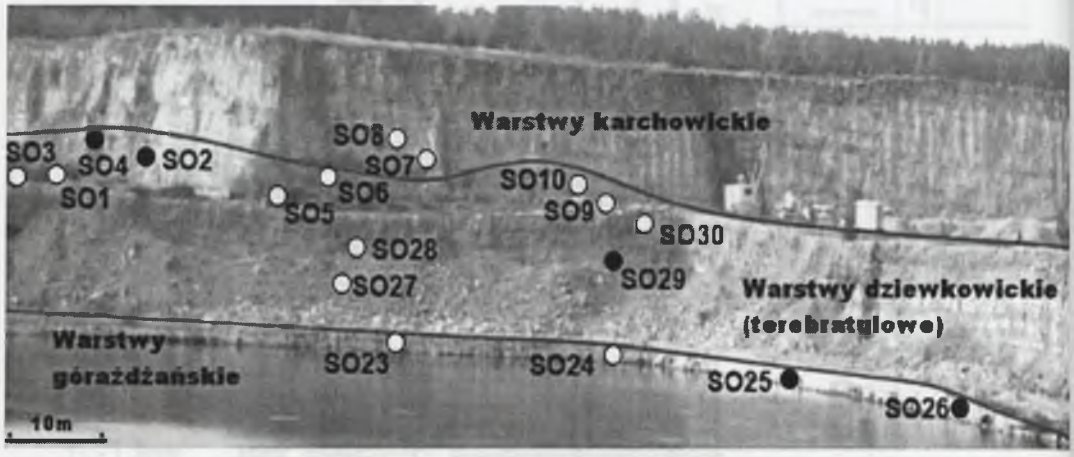
Rys. 7.2. Ogólny profil geologiczny utworów okresu Ret – Dolny Wapień Muszlowy Zbiornika Germańskiego (Szulc J. 2000)

Fig. 7.2. General geological profile of the Röt – Lower Muschelkalk sediments of the Germanic Basin (Szulc J. 2000)

Kamieniołom Strzelce Opolskie

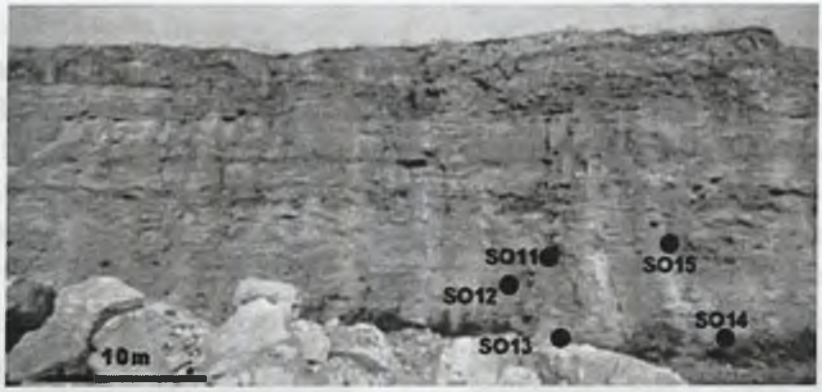
W kamieniołomie Strzelce Opolskie odsłaniają się utwory warstw górażdżańskich, dziewkowickich (terebratulowych) i karchowickich (Rys. 7.3). W kamieniołomie tym pobrano w sumie 30 próbek: 4 próbki z warstw górażdżańskich, 12 próbek z warstw dziewkowickich (terebratulowych) oraz 14 próbek z warstw karchowickich. Wapienie warstw górażdżańskich opróbowano w stropie poziomu III, zalanego prawie w całości przez wodę (Rys. 7.3). Opróbowanie objęto górną część profilu ogniwa ziarnitu z Rogowa – próbki SO23, SO24, SO25, SO26. Próbki wapieni dziewkowickich (terebratulowych) pobrano w ścianie zachodniej na poziomach I i II (Rys. 7.3). Z ogniwa margla z Kamionka pobrano 5 próbek – SO9, SO27, SO28, SO29 i SO30, z ogniwa enkrynitu z Góry Świętej Anny – pobrano również 5 próbek – SO1, SO2, SO3, SO4 i SO10, a z ogniwa muszlowca z Chełma, 2 próbki – SO5 i SO6.

Próbki z warstw karchowickich pobrano na poziomie I, część ze ściany zachodniej, pozostałe ze ściany północnej (Rys. 7.3, 7.4, 7.5, 7.6, 7.7). Z Ogniwa Cienkoławicowych Wapieni Pelitycznych z fauną szkarłupni pobrano 6 próbek – SO7, SO8, SO16, SO18, SO21 i SO22. Gruboławicowe enkrynity ze szkarłupniami reprezentują próbki SO11, SO12, SO13, SO14, SO15, SO17, SO19 i SO20 (w sumie 8 próbek).



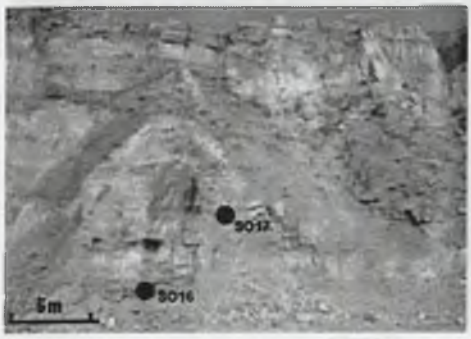
Rys. 7.3. Miejsca pobrania próbek z warstw górażdżańskich, dziewkowickich i wybranych próbek z warstw karchowickich w kamieniołomie Strzelce Opolskie

Fig. 7.3. Localization of the rock samples taken from Górażdże Beds, Dziewkowice Beds and selected samples of Karchowice Beds in the Strzelce Opolskie Quarry



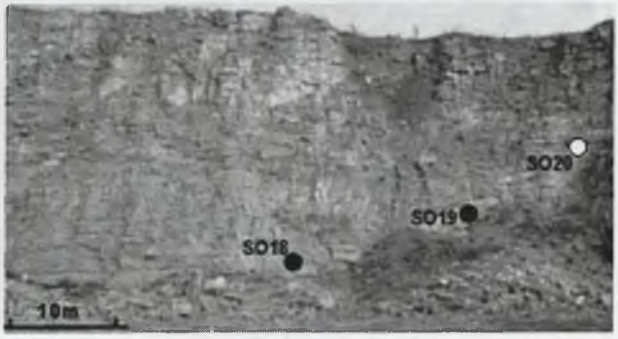
Rys. 7.4. Miejsca pobrania próbek SO11, SO12, SO13, SO14 i SO15 z warstw karchowickich w kamieniołomie Strzelce Opolskie

Fig. 7.4. Localization of the rock samples SO11, SO12, SO13, SO14 and SO15 taken from Karchowice Beds in the Strzelce Opolskie Quarry



Rys. 7.5. Miejsca pobrania próbek SO16 i SO17 z warstw karchowickich w kamieniołomie Strzelce Opolskie

Fig. 7.5. Localization of the rock Samples SO16 and SO17 taken from Karchowice Beds in the Strzelce Opolskie Quarry



Rys. 7.6. Miejsca pobrania próbek SO18, SO19 i SO20 z warstw karchowickich w kamieniołomie Strzelce Opolskie

Fig. 7.6. Localization of the rock samples SO18, SO19 and SO20 taken from Karchowice Beds in the Strzelce Opolskie Quarry

Rys. 7.7. Miejsca pobrania próbek SO21 i SO22 z warstw karchowickich w kamieniołomie Strzelce Opolskie

Fig. 7.7. Localization of the rock samples SO21 and SO23 taken from Karchowice Beds in the Strzelce Opolskie Quarry

Kamieniołom Gogolin

W nieczynnym już kamieniołomie Gogolin odsłaniają się wapienie warstw gogolińskich (Rys. 7.8, 7.9, 7.10). Pobrano tu w sumie 8 próbek. Z warstw gogolińskich dolnych, z poziomu wapienia komórkowego pobrano próbki G2, G3, G6, G7 i G8 (Rys. 7.8, 7.9, 7.10). Próbki G1, G4 i G5 pobrano z Ogniwa Gruboławicowych wapieni z wkładkami wapieni falistych (Rys. 7.8, 7.9) (wapienie gogolińskie górne).

Rys. 7.8. Miejsca pobrania próbek G1, G2 i G3 z warstw gogolińskich w kamieniołomie Gogolin

Fig. 7.8. Localization of the rock samples G1, G2 and G3 taken from Gogolin Beds in the Gogolin Quarry

Rys. 7.9. Miejsca pobrania próbek G4, G5 i G6 z warstw gogolińskich w kamieniołomie Gogolin

Fig. 7.9. Localization of the rock samples G4, G5 and G6 taken from Gogolin Beds in the Gogolin Quarry

Rys. 7.10. Miejsca pobrania próbek G7 i G8 z warstw gogolińskich w kamieniołomie Gogolin

Fig. 7.10. Localization of the rock samples G7 and G8 taken from Gogolin Beds in the Gogolin Quarry

Kamieniołom Ligota Dolna

W kamieniołomie Ligota Dolna odsłaniają się wapienie warstw gogolińskich i górażdżańskich (Rys. 7.11, 7.12, 7.13). W kamieniołomie tym pobrano w sumie 22 próbki – 8 z warstw gogolińskich oraz 14 z warstw górażdżańskich. Skały ogniwa wapienia marglistego warstw gogolińskich reprezentowane są przez próbkę LD9, natomiast wapienie głównego poziomu falistego przez próbki LD4, LD5, LD6, LD7, LD8, LD10 i LD11 (Rys. 7.11 i 7.12). Wapienie warstw górażdżańskich reprezentują skały pobrane z ogniwa ziarnitu z Ligoty – próbki LD1, LD2, LD3, LD13, LD15, LD18 (6 próbek), skały ogniwa mikrytu z Kamiennej- próbki: LD12, LD14, LD17 (3 próbki) oraz wapienie ogniwa ziarnitu z Choruli – próbki LD19, LD20, LD21, LD22 (4 próbki) (Rys. 7.11 i 7.13).

Rys. 7.11. Miejsca pobrania próbek z warstw gogolińskich i górażdżańskich ze skarpy wschodniej w kamieniołomie Ligota Dolna

Fig. 7.11. Localization of the rock samples of Gogolin Beds and Górażdże Beds taken from East Slope in the Ligota Dolna Quarry

Rys. 7.12. Miejsca pobrania próbek z warstw gogolińskich ze skarpy południowej w kamieniołomie Ligota Dolna

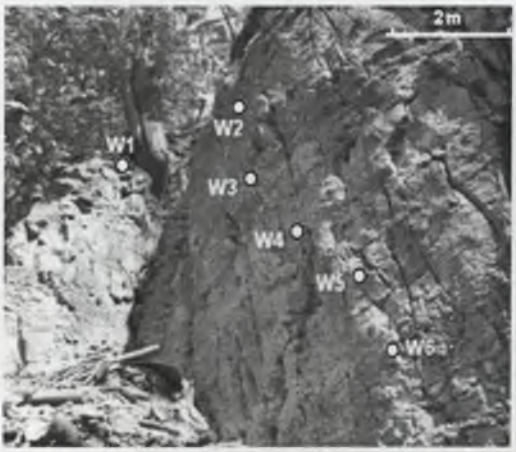
Fig. 7.12. Localization of the rock samples of Gogolin Beds taken from South Slope in the Ligota Dolna Quarry

Rys. 7.13. Miejsca pobrania próbek z warstw górażdżańskich ze skarpy południowej w kamieniołomie Ligota Dolna

Fig. 7.13. Localization of the rock samples of Górażdże Beds taken from South Slope in the Ligota Dolna Quarry

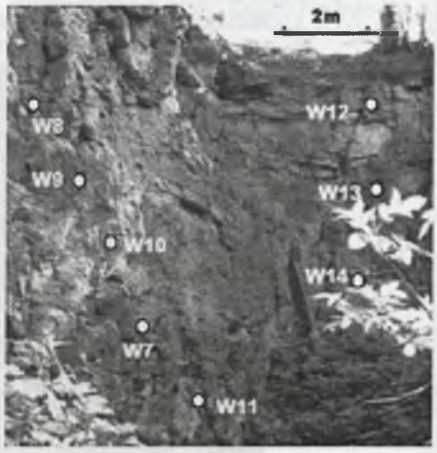
Kamieniołom Wysoka

W niewielkim, ale głębokim na ok. 10 m kamieniołomie Wysoka odsłaniają się wapienie warstw górażdżańskich (Rys. 7.14, 7.15). Pobrano tu w sumie 14 próbek z warstw górażdżańskich (Rys. 7.14 i 7.15). Wapienie ogniwa ziarnitu z Choruli, reprezentują 4 próbki – W6, W7, W11 i W14. Z ogniwa mikrytu z Wysokiej pobrano 6 próbek – W4, W5, W8, W9, W10 i W13, natomiast z ogniwa ziarnitu z Rogowa pobrano 4 próbki – W1, W2, W3 i W12.



Rys. 7.14. Miejsca pobrania wybranych próbek z warstw górażdżańskich w kamieniołomie Wysoka

Fig. 7.14. Localization of the selected rock samples taken from Górażdże Beds in the Wysoka Quarry

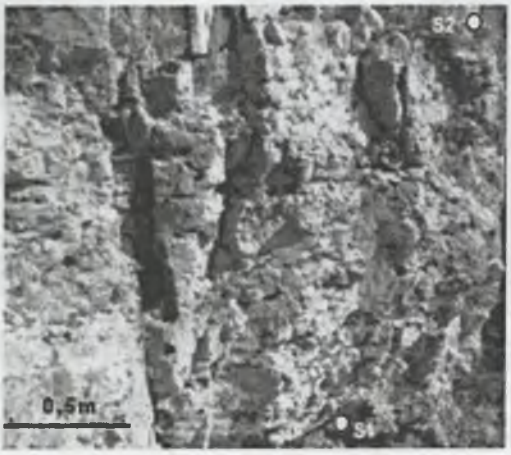


Rys. 7.15. Miejsca pobrania wybranych próbek z warstw górażdżańskich w kamieniołomie Wysoka

Fig. 7.15. Localization of the selected rock samples taken from Górażdże Beds in the Wysoka Quarry

Kamieniołom Szymiszów

W nieczynnym już kamieniołomie Szymiszów odsłaniają się wapienie warstw dziewkowickich (terebratulowych) (Rys. 7.16. 7.17, 7.18, 7.19, 7.20), z których pobrano w sumie 9 próbek – z ogniwa muszlowca z Chełma (próbki S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8 i S9); próbki S1, S2, S6 i S7, pobrano ze skarpy północnej na poziomie II (Rys. 7.19, 7.21), natomiast próbki S3, S4, S5, S8 i S9 na poziomie I (Rys. 7.20, 7.22, 7.23).



Rys. 7.16. Miejsca pobrania próbek S1 i S2 z warstw dziewkowickich w kamieniołomie Szymiszów
Fig. 7.16. Localization of the samples S1 and S2 taken from Dziewkowice Beds in the Szymiszów Quarry

Rys. 7.17. Miejsca pobrania próbek S3, S4 i S5 z warstw dziewkowickich w kamieniołomie Szymiszów
Fig. 7.17. Localization of the samples S3, S4 and S5 taken from Dziewkowice Beds in the Szymiszów Quarry

Rys. 7.18. Miejsca pobrania próbek S6 i S7 z warstw dziewko wickich w Kamieniołomie Szymiszów
Fig. 7.18. Localization of the samples S6 and S7 taken from Dziewkowice Beds in the Szymiszów Quarry

Rys. 7.19. Miejsce pobrania próbki S8 z warstw dziewkowickich w Kamieniołomie Szymiszów
Fig. 7.19. Localization of the sample S8 taken from Dziewkowice Beds in the Szymiszów Quarry

Rys. 7.20. Miejsce pobrania próbki S9 z warstw dziewkowickich w Kamieniołomie Szymiszów
Fig. 7.20. Localization of the sample S9 taken from Dziewkowice Beds in the Szymiszów Quarry

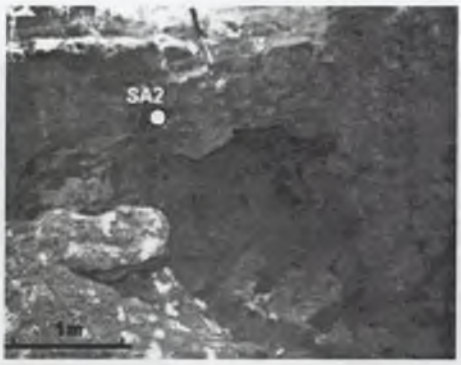
Odsłonięcia w rejonie Góry Świętej Anny

W rejonie Góry Świętej Anny odsłaniają się utwory warstw górażdżańskich, dziewkowickich (terebratulowych) i karchowickich (Rys. 7.21 do 7.26). W obszarze tym pobrano w sumie 16 próbek: 5 próbek z warstw górażdżańskich, 3 próbki z warstwy dziewkowickich (terebratulowych) i 8 próbek z warstw karchowickich. Skały warstw górażdżańskich, ogniwa mikrytu z Kamiennej – próbki SA6, SA8 oraz próbki wapieni ogniwa ziarnitu z Choruli – SA5, SA7 i SA9, pobrano w dolnej części ściany amfiteatru Góry Świętej Anny (Rys. 7.25).

Skały warstw dziewkowickich – 2 próbki ogniwa enkrynitu z Góry Świętej Anny (SA10, SA11) oraz jedną próbkę ogniwa muszlowca z Chełma (próbka SA12) pobrano ze odsłonięcia, znajdującego się w parku otaczającym amfiteatr (Rys. 26). Skały warstw karchowickich reprezentują dwie próbki ogniwa cienkoławicowych wapieni pelitycznych z fauną szkarłupni (SA13 i SA14) oraz 6 próbek ogniwa gruboławicowych enkrynitów ze szkarłupniami (SA1, SA2, SA3, SA4, SA15 i SA16). Próbki te pobrano w odsłonięciach znajdujących się na zboczu Wzgórza Chełma (próbki SA1, SA2, SA3, SA4) (Rys. 7.21, 7.22, 7.23, 7.24) oraz w odsłonięciu położonym w parku, otaczającym amfiteatr (SA15 i SA16) (Rys. 7.26). Próbki ze zbocza Wzgórza Chełma (SA1, SA2, SA3, SA4) (Rys. 7.21, 7.22, 7.23, 7.24) pobrano z warstw karchowickich, znajdujących się w strefie otuliny trzeciorzędowej (wg nowego podziału paleogeńsko-neogeńskiej/ oligoceńsko-mioceńskiej) intruzji bazaltowej (Badura J. et al., 2006; Niedźwiedzki R. et al., 2013). Wyniki badań tych próbek mogą być jednak odmienne od wyników badań próbek tej formacji, pobranych z innych obszarów i mogą nie dostarczyć konkretnych informacji na temat procesów diagenezy. Zamieszczono je jednak w niniejszej pracy, ponieważ mogą być źródłem informacji na temat wpływu procesów wulkanicznych na przeobrażenie skał węglanowych wskutek działalności migrującej w ich obręb magmy bazaltowej.

Rys. 7.21. Miejsce pobrania próbki SA1 z warstw karchowickich, w odsłonięciu na Górze Świętej Anny (Stanienda K. et al., 2011)

Fig. 7.21. Localization of the SA1 sample of Karchowice Beds taken from outcrop on the Saint Anne Mountain (Stanienda K. et al., 2011)



Rys. 7.22. Miejsce pobrania próbki SA2 z warstw karchowickich, w odsłonięciu na Górze Świętej Anny (Stanienda K. et al., 2011)

Fig. 7.22. Localization of the SA2 sample of Karchowice Beds taken from outcrop on the Saint Anne Mountain (Stanienda K. et al., 2011)

Rys. 7.23. Miejsce pobrania próbki SA3 z warstw karchowickich, w odsłonięciu na Górze Świętej Anny (Stanienda K. et al., 2011)

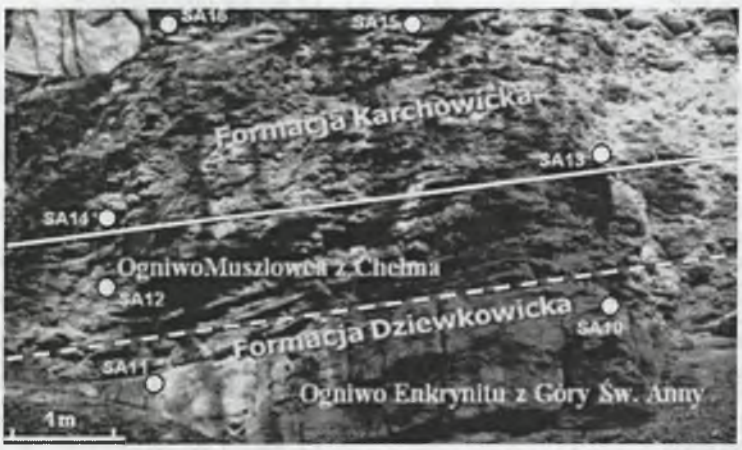
Fig. 7.23. Localization of the SA3 sample of Karchowice Beds taken from outcrop on the Saint Anne Mountain (Stanienda K. et al., 2011)

Rys. 7.24. Miejsce pobrania próbki SA4 z warstw karchowickich, w odsłonięciu na Górze Świętej Anny (Stanienda K. et al., 2011)

Fig. 7.24. Localization of the SA1 sample of Karchowice Beds taken from outcrop on the Saint Anne Mountain (Stanienda K. et al., 2011)

Rys. 7.25. Miejsca pobrania próbek z warstw góraždžańskich w amfiteatrze na Górze Świętej Anny (Stanienda K. et al., 2011)

Fig. 7.25. Localization of the selected rock samples taken from Góraždže Beds in the Amphitheatre on the Saint Anne Mountain (Stanienda K. et al., 2011)



Rys. 7.26. Miejsca pobrania wybranych próbek z warstw dziewkowickich i karchowickich ze skarpy w parku położonym przy amfiteatrze na Górze Świętej Anny (Stanienda K. et al., 2011)

Fig. 7.26. Localization of the selected rock samples taken from Dziewkowice Beds and Karchowice Beds form the slope in the park placed near the Amphitheatre on the Saint Anne Mountaint (Stanienda K. et al., 2011)

Prace laboratoryjne

Zebrane, podczas prac terenowych, próbki wapieni poddano badaniom laboratoryjnym (tab. 7.1). W ramach tych prac wykonano opis makroskopowy i mikroskopowy a na wytypowanych próbkach analizy: chemiczną, XRF, derywatograficzną, fourierowską w podczerwieni (FTIR), dyfraktometrię rentgenowską z wykorzystaniem programu Rietvelda, rentgenowską mikroanalizę spektralną (badania w mikroobszarach), badania stabilnych izotopów ^{13}C i ^{18}O oraz badania własności sorpcyjnych.

Tabela 7.1

Zestawienie wykonanych badań laboratoryjnych

Lp	Rodzaj analizy	Całkowita ilość próbek poddanych analizie	Ilość próbek z każdej formacji poddanych analizie
1	Opis makroskopowy	99	z warstw gogolińskich – 16 z warstw góraždžańskich – 37 z warstw terebratulowych (dziewkowickich) – 24 z warstw karchowickich – 22
2	Opis mikroskopowy	99	z warstw gogolińskich – 16 z warstw góraždžańskich – 37 z warstw terebratulowych (dziewkowickich) – 24 z warstw karchowickich – 22
3	Analiza chemiczna	50	z warstw gogolińskich – 7 z warstw góraždžańskich – 21 z warstw terebratulowych (dziewkowickich) – 13 z warstw karchowickich – 9 próbek
4	Analiza XRF	10	z warstw gogolińskich – 2 z warstw góraždžańskich – 3 z warstw terebratulowych (dziewkowickich) – 2 z warstw karchowickich – 3
5	Analiza derywatograficzna	23	z warstw gogolińskich – 4 z warstw góraždžańskich – 6 z warstw terebratulowych (dziewkowickich) – 7 z warstw karchowickich – 6
6	Dyfraktometria rentgenowska z wykorzystaniem programu Rietvelda	14	z warstw gogolińskich – 4 z warstw góraždžańskich – 3 z warstw terebratulowych (dziewkowickich) – 2 z warstw karchowickich – 5
7	Analiza fourierowska w podczerwieni (FTIR)	20	z warstw gogolińskich – 4 z warstw góraždžańskich – 5 z warstw terebratulowych (dziewkowickich) – 5 z warstw karchowickich – 6
8	Rentgenowska mikroanaliza spektralna (badania w mikroobszarach)	12	z warstw gogolińskich – 3 z warstw góraždžańskich – 3 z warstw terebratulowych (dziewkowickich) – 3 z warstw karchowickich – 3
9	Badania stabilnych izotopów ^{13}C i ^{18}O	14	z warstw gogolińskich – 4 z warstw góraždžańskich – 3 z warstw terebratulowych (dziewkowickich) – 3 z warstw karchowickich – 4
10	Badania własności sorpcyjnych	14	z warstw gogolińskich – 4 z warstw góraždžańskich – 3 z warstw terebratulowych (dziewkowickich) – 3 z warstw karchowickich – 4

Próbki wapieni pobrane na zboczu Wzgórza Chełma, z warstw karchowickich, znajdujących się w strefie otuliny paleogeńsko-neogeńskiej intruzji bazaltowej, mimo mniejszej użyteczności wyników badań tych próbek dla założonego celu pracy, z uwagi na ich przeobrażenie skał węglanowych wskutek działalności migrującej w ich obręb magmy bazaltowej, poddano również badaniom. Wyniki badań tych wapieni mogą być odmienne od wyników badań próbek tej formacji, pobranych z innych obszarów. Stanowić mogą jednak źródło danych na temat wpływu procesów wulkanicznych na przeobrażenie skał węglanowych wskutek działania magmy bazaltowej.

Analiza makroskopowa

Analizie makroskopowej poddano wszystkie próbki wapieni. Próbki pobrano z różnych formacji – warstw gogolińskich, górażdżańskich, dziewkowickich (terebratulowych) i karchowickich, z sześciu obszarów Śląska Opolskiego: ze Strzelec Opolskich 30 próbek, z Gogolina – 8 próbek, z Ligoty Dolnej – 22 próbki, z Szymiszowa – 9 próbek, z Wysokiej – 14 próbek i 16 próbek z Góry Świętej Anny. Opis makroskopowy obejmował charakterystykę cech strukturalno-teksturalnych oraz składu mineralnego badanych wapieni.

Analiza mikroskopowa

Analizie mikroskopowej również poddano wszystkie pobrane próbki wapieni. Badania mikroskopowe przeprowadzono w świetle przechodzącym, w mikroskopie polaryzacyjnym typu Axioskop firmy Carl Zeiss, wyposażonym w analizator obrazu K300. Płytki cienkie do analizy wykonano ze wszystkich pobranych próbek. Obserwacje mikroskopowe oraz fotografie prowadzono przy powiększeniach 100x, 200x i 400x.

Analiza chemiczna

Do analizy chemicznej wytypowano 50 próbek, pobranych ze wszystkich formacji, warstw: gogolińskich, górażdżańskich, terebratulowych i karchowickich. Przeanalizowano 10 próbek z Ligoty Dolnej (LD2, LD4, LD9, LD11, LD13, LD14, LD17, LD18, LD19 i LD22), 8 próbek z Góry Świętej Anny (SA1, SA2, SA5, SA8, SA10, SA12, SA13 i SA15), 10 próbek z Wysokiej (W1, W2, W3, W4, W5, W7, W8, W10, W13 i W14), 12 próbek ze Strzelec Opolskich (SO1, SO6, SO7, SO9, SO14, SO17, SO20, SO22, SO23, SO25, SO28i SO30), 6 próbek z Szymiszowa (S1, S2, S5, S6, S7 i S8) i 4 próbki z Gogolina (G1, G4, G6 i G8).

Analizę wykonano metodą klasyczną. W badanych próbkach oznaczono SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, MnO, wilgoć i straty prażenia. W wybranych próbkach oznaczono również Na_2O i K_2O.

Analiza XRF

Analizę XRF przeprowadzono na dziesięciu próbkach – po jednej próbce z Gogolina (G1) i Ligoty Dolnej (LD11), dwie próbki z Wysokiej (W1, W5), trzy z Góry Świętej Anny (SA2, SA5 i SA12) i trzy ze Strzelec Opolskich (SO1, SO17 i SO20).

Analizę wykonano w Oddziale Materiałów Ogniotrwałych z siedzibą w Gliwicach, Instytutu Ceramiki Materiałów Budowlanych w Warszawie przy zastosowaniu sekwencyjnego spektrometru fluorescencji rentgenowskiej WDXRF PW 2424 firmy PANalytical. W badanych próbkach oznaczono SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, TiO_2, Na_2O i K_2O oraz stratę prażenia. Ponadto, w próbkach oznaczono również zawartość Ba, Mn i Sr.

Analiza derywatograficzna

Analizie derywatograficznej poddano w sumie 23 próbki, zróżnicowane pod względem zawartości MgO – 4 próbki z Ligoty Dolnej (LD2, LD9, LD11, LD17), 6 próbek z Góry Świętej Anny (SA1, SA2, SA5, SA10, SA12, SA13), 3 próbki z Wysokiej (W1, W5, W7), 5 próbek ze Strzelec Opolskich (SO1, SO7, SO14, SO20, SO28), 3 próbki z Szymiszowa (S2, S7, S8) i 2 próbki z Gogolina (G1, G6).

Do badań zastosowano derywatograf typu F. Paulik – J. Paulik – L. Erdey, produkcji węgierskiej, stosując następujące parametry pomiaru: czas pomiaru- 100 minut, maksymalna temperatura – 1000°C, czułość DTA – 1/10, DTG – 1/5, TG – 500 mg, waga próbki – 900 mg, jedynie w przypadku próbki LD17 – 700 mg.

Dyfraktometria rentgenowska z wykorzystaniem programu Rietvelda

Dyfraktometrię rentgenowską, z wykorzystaniem programu Rietvelda, przeprowadzono na czternastu próbkach – jedna próbka z Szymiszowa (S8), dwie próbki z Gogolina (G1, G6), dwie z Ligoty Dolnej (LD9, LD11), dwie z Wysokiej (W1, W5), trzy z Góry Świętej Anny (SA2, SA5, SA12) i cztery ze Strzelec Opolskich (SO1, SO14, SO17, SO20).

Analizę wykonano w Oddziale Materiałów Ogniotrwałych z siedzibą w Gliwicach Instytutu Ceramiki Materiałów Budowlanych w Warszawie, przy zastosowaniu dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert PRO MPD firmy PANalytical. Analizę składu mineralnego wykonano przy użyciu programu do analizy jakościowej składu fazowego HighScore – zawierającego 89 zbiorów oraz programu do analizy ilościowej składu fazowego metodą Rietvelda – Siroquant v. 3.0.

Analiza fourierowska w podczerwieni

Analizie fourierowskiej w podczerwieni (FTIR) poddano dwadzieścia próbek – 3 próbki z Ligoty Dolnej (LD2, LD9, LD11), 5 próbek z Góry Świętej Anny (SA2, SA5, SA10, SA12, SA13), 3 próbki z Wysokiej (W1, W5, W7), 5 próbek ze Strzelec Opolskich (SO1, SO7, SO14, SO20, SO28) oraz po dwie próbki z Szymiszowa (S2, S8) i z Gogolina (G1, G6).

Badania wykonano w Instytucie Nauk Geologicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego. Analizę przeprowadzono na spektrometrze fourierowskim FTS 135 BioRad. Widma opracowano na oprogramowaniu dostarczonym przez producenta (Bio-Rad Sadtler Division 1981 – 1993).

Rentgenowska mikroanaliza spektralna (badania w mikroobszarach)

Badaniom w mikroobszarach poddano 12 próbek – jedną z Ligoty Dolnej (LD11), po dwie próbki z Gogolina (G1, G6), Góry Świętej Anny (SA5, SA12) i Wysokiej (W1, W5) oraz cztery ze Strzelec Opolskich (SO1, SO14, SO17, SO20).

Badania przeprowadzono w Instytucie Metali Nieżelaznych w Gliwicach. Analizy wykonano technikami mikroanalizy rentgenowskiej EPMA, przy użyciu mikroanalizatora rentgenowskiego JXA-8230 firmy JEOL. Badania przeprowadzono na próbkach w postaci zgładów, które wykonano techniką szlifowania i polerowania. W celu uzyskania przewodnictwa elektrycznego próbki napylono warstwą węgla. Wykonywano rentgenowskie mapy rozkładów pierwiastków spektrometrem EDS przy powiększeniu 100x (obrazowania 1,2 mm x 0,86 mm), a w wybranych miejscach również przy powiększeniu 500x (obszar obrazowania 240 µm x 170 µm). Mapy zawierają obok kompozycyjnego obrazu elektronowego (COMPO) rozkłady następujących pierwiastków: O, C, Mg, Al, Si, Ca, a w przypadku niektórych próbek również K i Fe. Do każdej mapy dołączono widmo EDS odpowiadające obrazowanemu obszarowi z zaznaczonymi liniami analizowanych pierwiastków oraz liczbowe wyniki pomiarów. Ze względu na niewielkie spodziewane rozmiary struktur różniących się składem chemicznym (rzędu kilku, kilkunastu mikrometrów) przeprowadzono również analizy z zastosowaniem spektrometrów WDS, które pozwoliły na osiągnięcie lepszej czułości i przestrzennej zdolności rozdzielczej w mikroobszarach. W wybranych miejscach każdej próbki, metodą WDS, wykonano mapy rozkładu wybranych pierwiastków (Ca, Mg), w mikroobszarach o rozmiarze 60 µm x 45 µm (powiększenie 2000x). Następnie dla wybranych punktów, różniących się składem chemicznym, przeprowadzono analizy ilościowe. Oznaczano zawartość następujących pierwiastków: O, C, Mg, Si, Al, Ca, K, Ba, Sr, Fe, Mn.

Badania stabilnych izotopów ^{13}C i ^{18}O

Do badań izotopowych wytypowano czternaście próbek, pobranych ze wszystkich formacji dolnego wapienia muszlowego. Analizom poddano cztery próbki pochodzące z warstw gogolińskich (dwie z Gogolina – G1, G6 i dwie z Ligoty Dolnej – LD9 i LD11), trzy z warstw górażdżańskich (jedna z Góry Świętej Anny – SA5 i dwie z Wysokiej – W1, W5), trzy z warstw dziewkowickich (terebratulowych) (jedna z Góry Świętej Anny – SA12, jedna ze Strzelec Opolskich – SO1 i jedna z Szymiszowa – S8) oraz cztery z warstw karchowickich (jedna z Góry Świętej Anny – SA2 i trzy ze Strzelec Opolskich – SO14, SO17, SO20).

Pomiary wykonano w Pracowni Spektrometrii Mas w Lublinie (Instytut Fizyki Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej) przy użyciu spektrometru mas na próbkach gazowych CO_2 spreparowanych z oryginalnych próbek geologicznych.

W próbkach oznaczono wielkości $^{13}C/^{12}C$ i $^{18}O/^{16}O$ oraz obliczono w skali PDB $\delta^{13}C$ i $\delta^{18}O$ kalcytu, kalcytu magnezowego i dolomitu. CO_2 z kalcytów i kalcytów magnezowych wydzielano w temperaturze 25°C, stosując czas reakcji 1h i 24h. Wartości delta normalizowano względem wzorca NBS-19 do skali VPDB. CO_2 z dolomitów wydzielano w temperaturze 50°C, po uprzednim wydzieleniu CO_2 frakcji kalcytowej (w temperaturze 25°C). Błąd analizy na spektrometrze mas wynosi 0,07 ‰ (dla obu delt).

Badania stabilnych izotopów węgla ^{13}C i tlenu ^{18}O są przeprowadzane zwykle w celu interpretacji środowiska tworzenia się skał (Hałas S. et al., 1993; Hałas S., 1997; Migaszewski Z., 1990a i 1990b; Migaszewski Z., 1986; Migaszewski et al., 1996; Polański A., 1988). Wyniki pomiarów stabilnych izotopów podaje się w postaci wartości δ (Migaszewski Z., 1989), definiowanej jako odchylenie stosunku izotopowego od wzorca. Wzorce stosowane przy oznaczaniu izotopów ^{18}O i ^{13}C to PDB (Pee Dee Belemnite)- rostrum kredowego belemnita z Pee Dee Formation w Karolinie Południowej lub V-SMOW (Standard Mean Ocean Water)- średnia woda oceaniczna (Migaszewski Z. et al., 1995).

Badania własności sorpcyjnych

Do badań własności sorpcyjnych wytypowano 14 próbek: cztery próbki pochodzące z warstw gogolińskich (dwie z Gogolina – G1, G6 i dwie z Ligoty Dolnej – LD9 i LD11), trzy z warstw górażdżańskich (jedna z Góry Świętej Anny – SA5 i dwie z Wysokiej – W1, W5), trzy z warstw dziewkowickich (terebratulowych) (jedna z Góry Świętej Anny – SA12, jedna ze Strzelec Opolskich- SO1 i jedna z Szymiszowa – S8) oraz cztery z warstw karchowickich (jedna z Góry Świętej Anny – SA2 i trzy ze Strzelec Opolskich – SO14, SO17, SO20).

Próbki o uziarnieniu <0,16 mm wprowadzono w platynowej łódeczce do strefy gazowej pieca, ogrzanej do temperatury maksymalnej 1400°C. Piec elektryczny, produkcji Przemysłowego Instytutu Elektroniki z Warszawy, z umieszczoną wewnątrz rurą kwarcową typu PR-40/1400S, stanowi główny element stanowiska badawczego. Do rury kwarcowej wprowadzano próbki wapieni w porcelanowych łódkach, aż do strefy grzania pieca. Pierwszy etap badań polegał na suszeniu próbek w temperaturze 378K, przez około 15 do 20 min. Podczas tego procesu przez rurę kwarcową przepływał azot (N_2) w ilości V_{n2}= 0,21 l_n/min. W drugim etapie analizy próbki podlegały procesowi kalcynacji oraz następowała sorpcja SO_2 przez uwolniony CaO. Procesy te przebiegały w temperaturze 1223 K przez okres ok. 90 min. W tym etapie przepływ azotu ustalono przepływomierzem na poziomie 0,51 l_n/min. Po uzyskaniu temperatury 1223 K w strumień azotu wprowadzano dwutlenek siarki (SO_2).

Parametry aparatury badawczej:

1. Piec rurowy PR-40/1400S wyprodukowany w Przemysłowym Instytutcie Elektroniki z Warszawy:
   - temperatura maksymalna – 1400°C,
   - rura ze szkła kwarcowego – ø26/20x840 mm,
   - długość części grzejnej – 200 mm.
2. Przepływomierz produkcji BRONKHORST Hi-Tec B.V. Netherlands: zakres przepływu 0,02 do 5,01 l_n/min.
3. Analizator gazów typu MGA 15, produkcji MRU GmbH – dla pomiaru SO_2 zastosowano sensor NDIR; zakres pomiaru od 0 do 6000 ppm.
4. Waga analityczna RADWAG, typu WPA 120/C
   - zakres max – 120 g, min – 10 mg,
   - dokładność – d= 0,1 mg.

8. WYNIKI BADAŃ

8.1. Charakterystyka makro- i mikroskopowa wapieni

Analizy makro- i mikroskopową przeprowadzono na próbkach wapieni, pochodzących z różnych formacji, pobranych we wszystkich odsłonięciach będących przedmiotem badań. W wapieniach, na podstawie danych, przedstawionych w publikacjach (Adams A.E. i MacKenzie W.S., 1998; Lehmann U. i Hillmer G., 1991; Szulc J., 1990), zidentyfikowano liczne skamieniałości, m.in. fragmenty łodyg liliowców (Crinoidea), otwornice (Foraminiferida), ramienionogi (Brachiopoda), ślimaki (Gastropoda), małżoraczki (Ostracoda) oraz małże (Bivalvia).

Wapienie warstw goglińskich

Wapienie warstw gogolińskich reprezentują skały pobrane z dwóch wydzieleń tej formacji. Z warstw gogolińskich dolnych, z poziomu wapienia komórkowego pobrano próbki G2, G3, G6, G7 i G8 w Gogolinie. Z warstw gogolińskich górnych pobrano w Gogolinie z ogniwa gruboławicowych wapieni z wkładkami wapieni falistych, próbki G1, G4 i G5 z poziomu wapienia marglistego próbkę LD9 w Ligocie Dolnej a z głównego poziomu falistego – próbki LD4, LD5, LD6, LD7, LD8, LD10 i LD11, również w Ligocie Dolnej.

Skały poziomu wapienia komórkowego (wapienie gogolińskie dolne) to utwory litoralne, otwartej rampy środkowej (Bodzioch A., 1998; Niedźwiedzki R., 2000, Szulc J., 1993, 2000). Są to zwięzłe, najczęściej szare wapienie, tworzące grube lub średnie ławice. Wykazują zwykle strukturę organodetrytyczną (próbki G6, G7) lub biomorficzną (dobrze zachowane fragmenty organiczne) (próbki G2, G3, G8) i teksturę zbitą, bezładną. W skałach tych dominują fragmenty muszli, łodyg liliowców, otwornice, a także małżoraczki (Ostracoda) (Rys. 8.1.47 – próbka G8), ślimaki (Rys. 8.1.48 – próbka G8), oraz peloidy. Bioklasty spojone cementem mikrosparytowym i sparytowym (Rys. 8.1.47 i 7.1.48 – próbka G8), miejscami

palisadowym (Rys. 8.1.44 – próbka G2). Niektóre bioklasty posiadają powłokę mikrytową. W składzie mineralnym dominuje kalcyt. Ponadto można zaobserwować również pojedyncze ziarna kwarcu, chalcedonu, skaleni i mik. Występują tu również kryształy dolomitu oraz ziązki żelaza.

Skały poziomu gruboławicowych wapieni z wkładkami wapieni falistych (wapienie gogolińskie górne) to utwory lagunowe, rampy wewnętrznej (Bodzioch A., 1998; Niedźwiedzki R., 2000, Szulc J., 1993, 2000). Stanowią wapienie (próbka G5) i wapienie margliste (próbki G1, G4) barwy białej, żółtawej lub szarej, które tworzą najczęściej grube i średnie ławice. Wykazują zwykle strukturę mikrosparytową (próbka G4), mikrytową (próbka G5) lub organodetrytyczną (próbka G1) i teksturę zbitą, bezładną lub kierunkową (Rys. 8.1.45 – próbka G5), związaną z obecnością warstewek bogatych w kwarc, chalcedon oraz związki żelaza. W skałach tych makroskopowo rzadko uwidacznia się fauna. W obrazach mikroskopowych widoczne są bioklasty, najczęściej trochity oraz fragmenty muszli, spojone cementem mikrytowym, mikrosparytowym lub sparytowym. W składzie mineralnym dominuje kalcyt. Występują tu też dolomit, pojedyncze ziarna chalcedonu, kwarcu, muskowitu oraz związki żelaza. Miejscami można zaobserwować pseudomorfozy po dolomicie, wypełnione związkami żelaza.

Skały ogniwa wapienia marglistego (wapienie gogolińskie górne) są to osady lagunowe, rampy wewnętrznej (Bodzioch A., 1998; Niedźwiedzki R., 2000, Szulc J., 1993, 2000). Reprezentują je głównie zwięzłe, żółtawe, szaro-żółte, żółtawo-szare lub żółtawowo-brunatne wapienie, wapienie margliste i wapienie dolomityczne (próbka LD9), płytowe, występujące najczęściej w postaci cienkich lub średnich ławic. Wykazują zwykle strukturę mikrytową, mikrosparytową lub biomorficzną (próbka LD9) (Rys. 8.1.3 – próbka LD9) i teksturę zbitą, bezładną. W skałach tych rzadko uwidacznia się makroskopowo fauna. W skałach dominuje masa sparytowa, miejscami mikrosparytowa. Niektóre próbki (LD9) obfitują w bioklasty, wśród których dominują fragmenty muszli, fragmenty łodyg liliowców oraz otwornice. Miejscami obserwuje się też peloidy. Wśród bioklastów występują osobniki zbudowane z pojedynczych kryształów kalcytu z widoczną łupliwością. Bioklasty spojone są cementem, w przewadze mikrytowym, miejscami palisadowym. W składzie mineralnym dominuje kalcyt. W niektórych próbkach można zaobserwować gniazda zbudowane ze sparytowych kryształów kalcytu. Sparytowe kryształy powstały prawdopodobnie wskutek rekrystalizacji i agradacji pierwotnych ziaren cementu mikrytowego, w stadium mezogenetycznym diagenezy konsytruktywnej. Ponadto, zidentyfikowano również dolomit, chalcedon i kwarc

(Rys. 8.1.3 – próbka LD9) oraz skalenie, miki i związki żelaza. Związki żelaza występują w postaci rozproszonej lub w formie owalnych struktur.

Skały głównego poziomu falistego stanowią osady lagunowe otwartej rampy zewnętrznej (Bodzioch A., 1998; Niedźwiedzki R., 2000; Szulc J., 1993, 2000). Są to w przewadze, płytowe, tworzące zwykle cienkie lub średnie ławice, zwięzłe, twarde wapienie (próbki LD7, LD8, LD10, LD11) oraz wapienie margliste (próbki LD4, LD5, LD6), o barwie żółtawej, żółtawo-szarej lub szaro-brunatnej. Wykazują zwykle strukturę mikrytową, mikrosparytową, biomorficzną, miejscami organodetrytyczną i teksturę zbitą, bezładną lub kierunkową, związaną z obecnością warstewek bogatych w kwarc, chalcedon oraz związki żelaza. W wapieniach tych makroskopowo trudno dostrzec faunę. Skały zbudowane są w większości z mikrosparytowej masy podstawowej, w której porozrzucane są chaotycznie pojedyncze bioklasty. Wśród nich dominują pokruszone szczątki organiczne, w tym otwornice, fragmenty muszli oraz peloidy i agregaty. Bioklasty spojone są cementem głównie mikrosparytowym, sparytowym, miejscami palisadowym. Kryształy masy podstawowej są zróżnicowane pod względem wielkości i kształtu. W związku z tym należy sądzić, że ziarna pierwotnej masy skały uległy rekrystalizacji i agradacji podczas procesów diagenetycznych, zachodzących w stadium mezogenetycznym diagenezy. Miejscami uwidaczniają się skupiska drobnych ziarn kwarcu (Rys. 8.1.4 – próbka LD11), chalcedonu (Rys. 8.1.1 – próbka LD4, Rys. 8.1.5 – próbka LD11) i związków żelaza, z domieszkami muskowitu (Rys. 8.1.2 – próbka LD8), a także minerały ilaste. W składzie mineralnym oprócz kalcytu, występuje również dolomit. Minerał ten tworzy drobne kryształy, o znacznie wyższym reliefie od kalcytu, co pozwoliło na zidentyfikowanie tego węglanu. Ponadto, w mniejszej ilości, występują w skale: kwarc, chalcedon, skalenie oraz owalne koncentracje związków żelaza (Rys. 8.1.1 – próbka LD4, Rys. 8.1.4 i 8.1.5 – próbka LD11).

Wapienie warstw górażdżańskich

Wapienie warstw górażdżańskich to utwory barierowe, obejmujące kompleksy wapieni ziarnistych z onkoidami i bioklastami, rozdzielone kompleksami wapieni mikrytowych (Bodzioch A., 1998; Niedźwiedzki R., 2000; Szulc J., 1993, 2000). Wapienie warstw górażdżańskich reprezentują skały pobrane ze wszystkich ogniw. Skały ogniwa ziarnitu z Ligoty to próbki: LD1, LD2, LD3, LD13, LD15, LD18, pobrane w kamieniołomie w Ligocie Dolnej. Skały ogniwa mikrytu z Kamiennej reprezentowane są przez próbki: LD12, LD14, LD17 z Ligoty Dolnej, oraz próbki SA6, SA8 z Góry Świętej Anny. Próbki wapieni z ogniwa ziarnitu z Choruli, pobrane zostały w kamieniołomie w Ligocie Dolnej (próbki LD19, LD20, LD21, LD22), w rejonie Góry Świętej Anny (próbki SA5, SA7 i SA9) oraz w kamieniołomie

w Wysokiej (próbki W6, W7, W11 i W14). Skały ogniwa mikrytu z Wysokiej, to próbki skał pochodzące z kamieniołomu w Wysokiej – W4, W5, W8, W9, W10 i W13, natomiast wapienie ogniwa ziarnitu z Rogowa, pobrano w kamieniołomie Strzelce Opolskie (próbki SO23, SO24, SO25 i SO26) oraz w kamieniołomie w Wysokiej (próbki W1, W2, W3 i W12).

Skały ogniwa ziarnitu z Ligoty to głównie żółtawo-brunatne, ciemnobrunatne, wapienie (próbki LD1, LD2, LD13, LD15, LD16), miejscami wapienie dolomityczne (próbki LD3, LD18), występujące w postaci średnich ławic. Są to masywne wapienie, w których rzadko makroskopowo widoczne są szczątki organiczne. W obrazach mikroskopowych skały wykazują strukturę w przewadze mikrosparytową (próbki LD1, LD3, LD15), miejscami organodetrytyczną (próbki LD2, LD13, LD18). Tekstura jest zbita, bezładna, w niektórych obszarach skały kierunkowa, związana z obecnością lamin i stylolitów, wypełnionych związkami żelaza (próbki LD1, LD13). Skały zbudowane są w przewadze z masy drobnokrystalicznego kalcytu (mikrytu, mikrosparytu). W wapieniach organodetrytycznych w masie podstawowej występują bioklasty, głównie szczątki organiczne, w tym pokruszone fragmenty muszli oraz otwornice (próbki LD3, LD18). Masa podstawowa zbudowana jest z ziaren o zróżnicowanej wielkości, mikrosparytowych i sparytowych. Zróżnicowanie wielkości ziaren i ich nieregularny kształt wskazują, że kryształy cementu uległy rekrystalizacji i agradacji, prawdopodobnie podczas procesów diagenetycznych w stadium mezogenetycznym diagenezy konstruktywnej. Charakterystyczną cechą wapieni Ogniwa Ziarnitu z Ligoty są żyły i gniazda, wypełnione sparytowymi kryształami kalcytu, o większych wymiarach od pozostałych ziaren masy podstawowej skały (Rys. 8.1.6 – próbka LD13). Prawdopodobnie kalcyt ten powstał w wyniku rekrystalizacji ziaren pierwotnego materiału węglanowego, w czasie procesów diagenezy. W gniazdach sparytowych, oprócz kalcytu, w niektórych próbkach zidentyfikowano również kryształy dolomitu o pokroju euhedralnym, romboedrycznym (próbka LD3). W składzie mineralnym wapieni dominuje kalcyt, w niektórych próbkach obecny jest również dolomit, kwarc (Rys. 8.1.7 – próbka LD15), muskowit, chalcedon oraz związki żelaza, tworzące laminy lub wypełniające stylolity (Rys. 8.1.8 – próbka LD15, Rys. 8.1.9 – próbka LD16).

Skały ogniwa mikrytu z Kamiennej to wapienie (próbki LD12, LD14, LD17, SA6, SA8), tworzące zwykle średnie ławice, żółtawe, brunatno-żółte, o strukturze najczęściej organodetrytycznej (próbka LD12), biomorficznej (próbki LD14, SA6, SA8) lub mikrosparytowej miejscami organodetrytycznej (próbka LD17) i teksturze zbitej, bezładnej. Zwykle są to masywne wapienie, w których rzadko można makroskopowo dostrzec szczątki organiczne. W wapieniach tych jednak występuje

spora ilość bioklastów (Rys. 8.1.31 – próbka SA6, Rys. 8.1.32 i 8.1.33 – próbka SA8), dostrzegalnych w obrazach mikroskopowych, w tym otwornice, ślimaki (Rys. 8.1.32 – próbka SA8) oraz fragmenty muszli małżów (Rys. 8.1.33 – próbka SA8). Bioklasty spojone są cementem mikrosparytowym, sparytowym, miejscami palisadowym (Rys. 8.1.31 – próbka SA6, Rys. 8.1.32 – próbka SA8). Cement sparytowy wykazuje zróżnicowaną wielkość kryształów (Rys. 8.1.32 – próbka SA8, Rys. 8.1.33 – próbka SA8). Prawdopodobnie pierwotne kryształy cementu podczas diagenezy, uległy rekrystalizacji i agradacji. W niektórych próbkach (próbka LD17) spotyka się gniazda sparytowe, wypełnione kryształami kalcytu, które również uległy przeobrażeniom w czasie diagenezy. W składzie mineralnym dominuje kalcyt, obecne są też dolomit (próbki SA6, SA8), pojedyncze ziarna kwarcu (próbki LD14, LD17), chalcedonu (próbka LD17) oraz niewielkie domieszki związków żelaza.

Skały ogniwa ziarnitu z Choruli reprezentowane są przez jasnobrunatne, brunatno-żółte, cienko i średnioławicowe wapienie (próbki LD19, LD22, SA5, SA7, SA9, W14) i wapienie dolomityczne (próbki LD20, LD21, W6, W7, W11), o strukturze zwykle biomorficznej (próbki LD19, LD22, LD20, LD21, SA5, W6, W11, W14) lub organodetrytycznej (próbki SA7, SA9, W7), a teksturze bezładnej, zbitej, w niektórych próbkach kawernistej (próbka W7). W wapieniach tych makroskopowo trudno dostrzec faunę. Analiza mikroskopowa wykazała jednak, że w skałach dominują allochemy – bioklasty (Rys. 8.1.11 – próbka LD21, Rys. 8.1.12 – próbka LD22, Rys. 8.1.53, 8.1.54 – próbka W14). Są to głównie małże (Rys. 8.1.53 – próbka W14), ramienionogi, otwornice (próbki LD19, LD20, LD21, LD22, SA5, W6, W14; Rys. 8.1.10 – próbka LD19, Rys. 8.1.11 – próbka LD21, Rys. 8.1.12 – próbka LD22, Rys. 8.1.30 – próbka SA5, Rys. 8.1.54 – próbka W14), ślimaki, fragmenty łodyg liliowców (próbki LD21, LD22), oraz pokruszone szczątki organiczne (detrytus) (próbki SA7, SA9, W7). Wnętrze niektórych bioklastów wypełnione jest sparytowym kalcytem, powstałym prawdopodobnie w wyniku wtórnej krystalizacji (próbka LD19). Allochemy kontaktują się ze sobą w sposób prosty, punktowy lub wklęsło-wypukły. Niektóre posiadają powłokę mikrytową (Rys. 8.1.11 – próbka LD21, Rys. 8.1.12 – próbka LD22). Bioklasty spojone są cementem sparytowym, mikrosparytowym, (próbki SA5, SA7, SA9, W6, W7, W11, W14), kontaktowym, porowym (próbka LD19) (Rys. 8.1.10 – próbka LD19, Rys. 8.1.11 – próbka LD21, Rys. 8.1.12 – próbka LD22), mozaikowym (próbki LD19, LD20, LD21, LD22, SA5, W6, W7, W11, W14; Rys. 8.1.10 – próbka LD19, Rys. 8.1.12 – próbka LD22, Rys. 8.1.51 – próbka W6) lub palisadowym (próbki LD20, LD21; Rys. 8.1.10 – próbka LD19). Kryształy mikrosparytowych i sparytowych ortochemów są zróżnicowane pod względem wielkości i kształtu. Prawdopodobnie, pierwotne ziarna cementu uległy rekrystalizacji i agradacji podczas procesów diagenezy. W niektórych wapieniach występują

gniazda wypełnione sparytowym kalcytem, o wielkości kryształów nawet większej od ziaren, tworzących sam cement (próbki LD22, SA9, W6; Rys. 8.1.51 – próbka W6). Prawdopodobnie również i te kryształy są efektem rekrystalizacji ziaren pierwotnego materiału węglanowego. Można w nich zaobserwować łupliwość (próbka LD22). W masie tworzącej cement, oprócz kalcytu występuje również dolomit o euhedralnym, romboedrycznym pokroju kryształów (próbki LD19, LD20, LD21). Niektóre bioklasty otacza cement palisadowy. Wnętrze niektórych bioklastów wypełnione jest grubokrystalicznym kalcytem, powstałym prawdopodobnie w wyniku rekrystalizacji pierwotnych ziaren kalcytowych (próbka LD21). W składzie mineralnym dominuje kalcyt, w mniejszej ilości obecny jest dolomit, pojedyncze drobne ziarna kwarcu oraz związki żelaza.

Skały ogniwa mikrytu z Wysokiej to wapienie (próbki W4, W5, W8, W9, W10, W13), tworzące najczęściej średnie ławice, zwykle białe lub beżowe, o strukturze biomorficznej (próbki W4, W8, W9, W10, W13) lub organodetrytycznej (próbka W5) i teksturze bezładnej, kawernistej (próbki W4, W8, W9, W10, W13), w niektórych próbkach zbitej (próbka W5). Dominujące w tych skałach allochemy słabiej uwidaczniają się makroskopowo. W obrazach mikroskopowych uwidaczniają się dobrze zachowane formy bioklastów. W wapieniach tych występują allochemy – szczątki organiczne, peloidy i agregaty (próbki W5, W8) oraz bioklasty takie jak małże, trochity, otwornice (próbki W4, W9, W10, W13; Rys. 8.1.52 – próbka W10). Allochemy kontaktują się ze sobą w sposób prosty, punktowy lub wklęsło-wypukły. Część allochemów wypełniona jest mikrytem, inne – sparytem. Bioklasty spojone są cementem, w przewadze kontaktowym i porowym (Rys. 8.1.52 – próbka W10), miejscami podstawowym, mikrosparytowym, sparytowym (próbki W4, W8, W9, W10, W13), o zróżnicowanej wielkości kryształów (efekt rekrystalizacji i agradacji ziaren pierwotnego materiału weglanowego), miejscami palisadowym (próbki W4, W9, W10, W13; Rys. 8.1.52 – próbka W10). W niektórych próbkach (próbka W13) spotyka się gniazda sparytowe, wypełnione kalcytem. W składzie mineralnym dominuje kalcyt, obecne są też: dolomit (próbki W4, W8, W9, W10, W13), pojedyncze ziarna kwarcu (próbka W9), chalcedonu (próbki W5, W9), minerały ilaste (próbki W9, W13) oraz niewielkie domieszki związków żelaza (próbki W5, W10).

Skały ogniwa ziarnitu z Rogowa reprezentowane są przez kremowe, jasnobrunatne lub ciemnobrunatne wapienie (próbki SO24, SO25, SO26, W2, W12), wapienie dolomityczne (próbki SO23, W1, W3), o strukturze zwykle biomorficznej (próbki SO23, SO24, SO25, SO26, W1) lub sparytowej, miejscami mikrosparytowej bądź organodetrytycznej (próbki W2, W3, W12), a teksturze bezładnej, kawernistej (próbki SO23, SO24, SO25, SO26, W1, W3), w niektórych próbkach zbitej (próbki

W2, W12). Tworzą zwykle średnie ławice. Allochemy dominujące w tych skałach słabiej uwidaczniają się makroskopowo, natomiast w obrazach mikroskopowych widoczne są dobrze zachowane formy allochemów. W skałach ze Strzelec Opolskich (próbki SO23, SO24, SO25, SO26) oraz w próbce W1 z Wysokiej, dominują allochemy- bioklasty (Rys. 8.1.23 – próbka SO24, Rys. 8.1.25 i 8.1.26 – próbka SO25) głównie różnego typu muszle, a także peloidy i agregaty. Spotyka się często otwornice (próbki SO25, SO26; Rys. 8.1.25 – próbka SO25) oraz trochity (próbka W1). Wnętrze niektórych bioklastów wypełnione jest sparytowym kalcytem, powstałym prawdopodobnie w wyniku rekrystalizacji i agradacji ziaren pierwotnego materiału węglanowego (próbki SO23, SO24, SO25, SO26). Bioklasty spojone są cementem sparytowym, mikrosparytowym, (Rys. 8.1.23 – próbka SO24, Rys. 8.1.25 i 8.1.26 – próbka SO25), kontaktowym, porowym, mozaikowym. Niektóre bioklasty obrasta cement palisadowy (Rys. 8.1.26 – próbka SO25, Rys. 8.1.49 – próbka W1). Kryształy mikrosparytowych i sparytowych ortochemów są zróżnicowane pod względem wielkości i kształtu. Prawdopodobnie jest to efekt rekrystalizacji ziaren pierwotnego materiału węglanowego. W niektórych wapieniach występują gniazda wypełnione sparytowym kalcytem (Rys. 8.1.24 – próbka SO24), powstałym prawdopodobnie wskutek rekrystalizacji, o wielkości kryształów większej od ziaren tworzących podstawową masę skały. W składzie mineralnym dominuje kalcyt, w mniejszej ilości obecny jest dolomit (próbki SO23, SO24, SO25, SO26, W2), pojedyncze, drobne ziarna kwarcu (próbki SO23, SO24, SO25, SO26, W12), związki żelaza (próbki SO23, SO24, SO25, SO26, W1, W2, W3), chalcedon (próbki W1, W2), a także minerały ilaste (próbki SO25, W1, W2). W niektórych próbkach związki żelaza wypełniają stylolity (próbka SO25).

Wapienie warstw terebratulowych (dziewkowickich)

Wapienie warstw terebratulowych (dziewkowickich), to utwory basenowe. Skały tej formacji pobrano ze wszystkich poziomów. Skały ogniwa margla z Kamionka to próbki SO9, SO27, SO28, SO29 i SO30 ze Strzelec Opolskich. Skały Ogniwa Enkrynitu z Góry Św. Anny reprezentowane są przez próbki: SA10, SA11 z Góry Świętej Anny oraz próbki SO1, SO2, SO3, SO4, SO10 pobrane w kamieniołomie Strzelce Opolskie. Próbki wapieni ogniwa muszlowca z Chełma pobrano w odsłonięciu, w obszarze Góry Świętej Anny (próbka SA12), w kamieniołomie Strzelce Opolskie (próbki SO5, SO6) oraz w kamieniołomie w Szymiszowie (próbki S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8, S9).

Skały ogniwa margla z Kamionka reprezentowane są przez wapienie (próbki SO9, SO27, SO28, SO29, SO30), tworzące najczęściej średnie lub cienkie ławice, wykazujące zwykle szare lub żółtawe zabarwienie, strukturę biomorficzną (próbki

SO27, SO28, SO29, SO30) lub mikrosparytową (próbka SO9) i teksturę bezładną, kawernistą (próbki SO27, SO28, SO29, SO30), w niektórych próbkach zbitą (próbka SO9). W skałach tego ogniwa makroskopowo można dostrzec liczne szczątki organiczne, zwykle faunę terebratul. Analiza mikroskopowa wykazała, że w większości wapieni (próbki SO27, SO28, SO29, SO30) występują allochemy (bioklasty), głównie fragmenty łodyg liliowców oraz muszle, zwykle ramienionogów-terebratul, często widoczne w obrazach mikroskopowych, w przekroju poprzecznym. Allochemy kontaktują się ze sobą w sposób prosty, punktowy lub wklęsło-wypukły. Część allochemów wypełniona jest sparytem, w niektórych przypadkach tworzącym formy listewek. Bioklasty spojone są cementem, w przewadze kontaktowym i porowym (próbki SO27, SO28, SO30), miejscami podstawowym (próbka SO29), sparytowym (próbki SO27, SO28, SO30), o zróżnicowanej wielkości kryształów, co wskazuje na obecność cementu drugiej generacji, mikrosparytowym, miejscami mikrytowym (próbka SO29), w niektórych obszarach próbek – palisadowym (próbki SO28, SO30). W niektórych próbkach (próbki SO28, SO29, SO30) spotyka się żyłki i gniazda sparytowe, wypełnione grubokrystalicznym kalcytem, powstałym prawdopodobnie wskutek rekrystalizacji i agradacji ziaren kalcytowych pierwotnego materiału węglanowego (Rys. 8.1.27 – próbka SO30). W niektórych kryształach kalcytu widoczna jest romboedryczna łupliwość (pr. SO30) (Rys. 8.1.27 – pr.SO30). W skałach o strukturze mikrosparytowej (próbka SO9), dominuje masa podstawowa, w której występują żyły i gniazda, wypełnione sparytowym kalcytem. Bioklasty spotykane są sporadycznie. W składzie mineralnym dominuje kalcyt. W wielu próbkach (próbki SO28, SO29, SO30) zidentyfikowano również dolomit. W mniejszej ilości występują: chalcedon (próbka SO27), kwarc (próbki SO9, SO28) oraz domieszki związków żelaza.

Skały ogniwa enkrynitu z Góry Świętej Anny to cienko-, średnio- bądź gruboławicowe wapienie (próbki SA10, SA11, SO1, SO2, SO3, SO4) i wapienie dolomityczne (próbka SO10), najczęściej żółtawe, kremowe lub szare, o strukturze organodetrytycznej (próbki SO3, SO4, SO10), biomorficznej (próbki SA10, SO1) lub mikrosparytowej (próbka SO2), miejscami organodetrytycznej (próbka SA11) i teksturze bezładnej, zbitej (próbki SA10, SA11, SO2, SO4, SO10), w niektórych próbkach kawernistej (próbki SO1, SO3). W skałach tego ogniwa makroskopowo można dostrzec szczątki organiczne, głównie muszle ramienionogów. W większości wapieni (próbki SA10, SO1, SO3, SO4, SO10) występują allochemy (bioklasty), głównie trochity, muszle, między innymi ramienionogów (próbka SO1), otwornice (Rys. 8.1.13 – próbka SO1, Rys. 8.1.34 – próbka SA10), pokruszone szczątki organiczne oraz peloidy i agregaty. Allochemy kontaktują się ze sobą w sposób prosty, punktowy lub wklęsło-wypukły. Część allochemów wypełniona jest sparytem,

inne mikrosparytem lub mikrytem. Bioklasty spojone są cementem, w przewadze kontaktowym i porowym (próbki SA10, SO1, SO3), sparytowym (Rys. 8.1.34 – próbka SA10, Rys. 8.1.13 – próbka SO1) lub mikrosparytowym, (próbki SA10, SO1, SO3), o zróżnicowanej wielkości kryształów, mikrytowym, miejscami mikrosparytowym (próbka SO10), w niektórych próbkach palisadowym (próbki SA10, SO1, SO3; Rys. 8.1.34 i 8.1.35 – próbka SA10). Kryształy sparytowe powstały, podobnie jak w przypadku poprzednich skał, wskutek rekrystalizacji i agradacji ziaren pierwotnego materiału węglanowego. W niektórych próbkach (próbki SO3, SO4) spotyka się żyłki i gniazda sparytowe, wypełnione grubokrystalicznym kalcytem (Rys. 8.1.15 – próbka SO4), którego kryształy powstały prawdopodobnie również wskutek rekrystalizacji i agradacji pierwotnych ziaren kalcytowych. W niektórych kryształach widoczna jest romboedryczna łupliwość (próbka SO4; Rys. 8.1.15 – próbka SO4). W skałach, o strukturze mikrosparytowej (próbka SO2) dominuje masa podstawowa, w której występują żyły i gniazda, wypełnione sparytowym kalcytem. Bioklasty spotykane są tu sporadycznie. W składzie mineralnym dominuje kalcyt, ponadto zidentyfikowano również euhedralne, romboedryczne kryształy dolomitu (próbki SA10, SO1, SO3, SO4, SO10; Rys. 8.1.18 – próbka SO10). W niektórych próbkach obecne są pseudomorfozy po dolomicie (próbka SO10; Rys. 8.1.18 – próbka SO10). Związki żelaza występują w postaci rozproszonej, tworzą koncentracje lub laminki (próbka SA11), bądź też wypełniają stylolity (próbka SO3; Rys. 8.1.14 – pr.SO3) lub pseudomorfozy po dolomicie (próbka SO10; Rys. 8.1.18 – próbka SO10).

Skały ogniwa muszlowca z Chełma- reprezentowane są przez kremowe, żółtawe wapienie (próbki SO5, S1, S2, S3, S4, S5, S6, S7, SA12), wapienie dolomityczne (próbki S8, S9), o strukturze sparytowej (próbka S4), sparytowej, miejscami mikrosparytowej (próbki S1, S3, S5, S8, S9, SA12) mikrosparytowej (próbka S6), mikrosparytowej, miejscami mikrytowej, organodetrytycznej lub sparytowej (próbka S7) bądź biomorficznej (próbki SO5, S2), o teksturze bezładnej, kawernistej. Wapienie te występują zwykle w postaci średnich ławic. W skałach tych często makroskopowo można dostrzec skupienia muszli ramienionogów o wielkości dochodzącej nawet do 2 cm. Skały zbudowane są głównie z mikrosparytowej, miejscami sparytowej bądź mikrytowej masy podstawowej – ortochemów o zróżnicowanej wielkości i formie (efekt rekrystalizacji i agradacji ziaren pierwotnego materiału węglanowego). W niektórych wapieniach występują też gniazda oraz żyły, wypełnione sparytowym kalcytem, o wielkości kryształów większej nawet od ziaren tworzących podstawową masę skały (próbki S1, S7, S8, SA12; Rys. 8.1.37 – próbka S1), prawdopodobnie powstałym również wskutek rekrystalizacji. W sparytowej masie podstawowej często spotyka się kryształy dolomitu, często o euhedralnym,

romboedryczm pokroju (próbki S1, S2, S4, S5, S8, S9; Rys. 7.1.40 – próbka S8, Rys. 8.1.41 i 7.1.42 – próbka S9). W niektórych próbkach zaobserwowano również pseudomorfozy po dolomicie (próbki S2, S4, S9), wypełnione związkami żelaza (Rys. 8.1.38 – próbka S4, Rys. 8.1.42 – próbka S9). W skałach o strukturze biomorficznej (próbki SO5, S2) lub organodetrytycznej (próbka S7) występują allochemy, głównie bioklasty- muszle, otwornice (Rys. 8.1.16 – próbka SO5) oraz fragmenty szkieletów, wypełnione najczęściej mikrytowym kalcytem, rzadziej sparytowym (próbka S2), a także agregaty mikrytowego kalcytu. Niektóre bioklasty posiadają powłokę mikrytową (Rys. 8.1.16 – próbka SO5). Bioklasty spojone są cementem sparytowym, (próbka S2), kontaktowym, porowym, miejscami palisadowym. W składzie mineralnym dominuje kalcyt, obecny jest również dolomit (próbki S1, S2, S4, S5, S8, S9), pojedyncze, drobne ziarna kwarcu (próbka S4), chalcedon (próbki S1, S2, S3, S4, S7, S8; Rys. 8.1.39 – próbka S8), związki żelaza (próbka S1, S2, S4, S5, S7, S8, S9, SA12), występujące w formie rozproszonej, tworzące agregaty lub wypełniające pseudomorfozy po dolomicie, a także minerały ilaste (próbka S2, S3, S8).

Wapienie warstw karchowickich

Wapienie warstw karchowickich to osady barierowe. Skały tej formacji pobrano ze wszystkich ogniw. Skały ogniwa cienkoławicowych wapieni pelitycznych z fauną szkarłupni reprezentowane są przez próbki: SA13 i SA14 z odsłonięć w obszarze Góry Świętej Anny oraz próbki SO16, SO18, SO21 i SO22 pobrane w kamieniołomie Strzelce Opolskie. Skały ogniwa gruboławicowych enkrynitów ze szkarłupniami to próbki SA1, SA2, SA3, SA4, SA15 i SA16 z odsłonięć obszaru Góry Świętej Anny oraz próbki SO11, SO12, SO13, SO14, SO15, SO17, SO19 i SO20 ze Strzelec Opolskich.

Skały ogniwa cienkoławicowych wapieni pelitycznych z fauną szkarłupni- to wapienie (próbki SA13, SA14, SO16) i wapienie dolomityczne (próbka SO18), barwy żółtawo-brunatnej (próbki SA13, SA14, SO21) lub szarej (próbki SO16, SO18, SO22), o strukturze zwykle biomorficznej (próbki SA13, SA14, SO16, SO21) lub sparytowej, miejscami mikrosparytowej (próbki SO18, SO22). Skały te występują w postaci cienkich ławic. Makroskopowo w wapieniach tych można zaobserwować fragmenty łodyg liliowców oraz gniazda i żyłki wypełnione sparytowym kalcytem. W wapieniach tych widoczne są zagłębienia i podłużne tunele, będące prawdopodobnie efektem drążenia skał przez organizmy (skałotocze). Analiza mikroskopowa wykazała, że w mikrytowej (próbka SO16), miejscami sparytowej (próbki SA13, SA14) masie wapieni występują trochity, otwornice (Rys. 8.1.36

– próbka SA13), odciski muszli, prawdopodobnie ramienionogów, oraz gniazda i żyłki sparytowe, zbudowane z kryształów kalcytu wielkości 0,5 – 1,5 mm. Kryształy te powstały prawdopodobnie podczas procesów diagenezy, wskutek rekrystalizacji i agradacji, pierwotnie mikrytowego materiału węglanowego. Charakterystyczna dla tych wapieni jest tekstura bezładna, zbita, w partiach zwietrzałych kawernista. Allochemy kontaktują się ze sobąw sposób prosty, punktowy lub wklęsło-wypukły. Zbudowane są z mikrytui mikrosparytu. Bioklasty są w małym stopniu uszkodzone lub zdekompletowane i pokruszone. Ortochemy tworzą nieliczne spoiwo typu porowego, miejscami kontaktowego, mozaikowego, którego kryształy są zróżnicowane co do wielkości i kształtu (mikrosparytowe i sparytowe). W niektórych próbkach bioklasty otoczone są cementem palisadowym (próbka SA13; Rys. 8.1.36 – próbka SA13). Występują też takie, które posiadają powłokę mikrytową. W obrębie ortochemów, tworzących cement, można zaobserwować również euhedralne, romboedryczne kryształy dolomitu (próbka SA13). Niektóre próbki (próbka SO18) zbudowane są z masy mikrosparytowej, miejscami sparytowej, w której dominuje kalcyt oraz romboedryczne kryształy dolomitu (Rys. 8.1.20 – próbka SO18). W składzie mineralnym dominuje kalcyt, sporo jest również dolomitu, domieszek związków żelaza (próbki SA14, SO16), występujących w postaci rozproszonej, w formie lamin lub stylolitów (próbki SO18, SO21), obecne są też pojedyncze ziarna kwarcu (próbki SO16, SO22), skupienia chalcedonu (próbki SO21, SO22), w niektórych próbkach minerały ilaste (próbka SO21).
Wyniki analizy mikroskopowej nie wykazały znaczącego zróżnicowania w budowie wapieni *ogniwa cienkoławicowych wapieni pelitycznych z fauną szkarłupni*, z rejonu Góry Świętej Anny oraz tych ze Strzelec Opolskich.

Skały ogniwa gruboławicowych enkrynitów ze szkarłupniami obejmują następujące warstwy wapieni: gruboławicowe enkrynity ze szkarłupniami, bioklastyczne wapienie z fauną gąbek (Hexactinellida), biohermy koralowcowe oraz onkoidowe i pseudoooidowe wapienie i dolomity strefy granicznej warstw karchowickich i diploporowych. W skałach tych często można zaobserwować szczątki organiczne, szczególnie trochity, mumie gąbkowe oraz koralowce. Wapienie tego ostatniego wydzielenia najlepiej jednak uwidaczniają się w kamieniołomach „Tarnów Opolski" oraz „Izbicko", a także w stropie utworów wapienia muszlowego w amfiteatrze na Górze Świętej Anny. Utwory te występują zazwyczaj w postaci grubych ławic, zawierających wtrącenia cienkich warstewek lub soczewek, wyróżniających się najczęściej odmiennym zabarwieniem lub odrębnymi cechami strukturalno-teksturalnymi. Wykazują najczęściej barwy: kremową (próbki SA15, SA16, SO11, SO12, SO13, SO14, SO15 i SO17), bądź też, w przypadku próbek, pobranych w rejonie Góry Świętej Anny, ze strefy kontaktu wapieni z bazaltami,

kremowo-brązową (próbki SA1, SA3, SA4) lub rdzawobrunatną (próbka SA2). W wapieniach *ogniwa gruboławicowych enkrynitów ze szkarłupniami* widoczne są zagłębienia i podłużne tunele, będące prawdopodobnie efektem drążenia skał przez organizmy (skałotocze).

Warstwy występujące w spągu Ogniwa Gruboławicowych Enkrynitów ze Szkarłupniami według A. Bodziocha określane taką samą nazwą jak całe ogniwo (Bodzioch A., 1990), zawierają wapienie o strukturze mikrosparytowej, miejscami sparytowej (próbki SA15, SA16) oraz wapienie dolomityczne (próbki SO13, SO14, SO17; Rys. 8.1.19 – próbka SO14), zwykle o strukturze organodetrytycznej (próbka SO13) lub sparytowej (próbka SO14). Tekstura bezładna, zbita, miejscami kawernista. W skałach o strukturze organodetrytycznej (próbka SO13) występują allochemy i ortochemy. Allochemy to głównie bioklasty oraz peloidy i agregaty, zróżnicowane pod względem wielkości i kształtu. Kontaktują się ze sobą w sposób punktowy, wklęsło-wypukły lub prosty. Niektóre bioklasty posiadają powłokę mikrytową. Ortochemy to mikrosparytowa lub sparytowa masa typu mozaikowego. Inną odmianą są skały zbudowane z masy podstawowej, przede wszystkim mikrosparytowej, miejscami mikrytowej lub sparytowej (próbki SA15, SA16, SO14). W obrębie ortochemów, tworzących cement w wapieniach organodetrytycznych oraz w masie wapieni sparytowych, można zaobserwować gniazda oraz żyły, wypełnione sparytowym kalcytem (próbka SA15), o wielkości kryształów większej od ziaren tworzących podstawową masę skały, powstałym prawdopodobnie wskutek rekrystalizacji pierwotnego materiału węglanowego, a także euhedralne, romboedryczne kryształy dolomitu (próbki SO13, SO14; Rys. 8.1.19 – próbka SO14, Rys. 8.1.20 – próbka SO14). W składzie mineralnym dominuje kalcyt, obecny jest również dolomit (próbki SO13, SO14), pojedyncze ziarna kwarcu (próbka SO13) oraz domieszki związków żelaza, występujące w formie rozproszonej lub wypełniające stylolity (próbka SO13).

Warstwy bioklastyczne wapieni z fauną gąbek (Hexactinellida) reprezentują wapienie (próbka SO12) lub wapienie dolomityczne (próbki SO19, SO20). Skały wykazują specyficzną budowę gruzełkową. Często są to wapienie dolomityczne o mikrosparytowej lub sparytowej strukturze (Rys. 8.1.21 – próbka SO20) i kawernistej teksturze. W masie skalnej tych wapieni obecna jest spora ilość euhedralnych, rombowych kryształów dolomitu (Rys. 8.1.21 – próbka SO20). Występują tu gniazda i żyłki wypełnione sparytowym kalcytem, o wielkości kryształów większej od ziaren tworzących podstawową masę skały (efekt rekrystalizacji i agradacji ziaren pierwotnego materiału węglanowego). W niektórych partiach skały duże kryształy kalcytu z widoczną łupliwością poprzerastane są rombowymi

kryształami dolomitu. W wapieniach tych warstw można również zaobserwować pseudomorfozy po dolomicie. W składzie mineralnym dominuje kalcyt, obecny jest również dolomit oraz związki żelaza, występujące w formie rozproszonej lub wypełniające stylolity.

Warstwy bioherm koralowcowych (próbki SA1, SA2, SA3, SA4, SO11) to wapienie o strukturze biomorficznej (próbki SA1, SA4), sparytowej (próbki SA3, SO11) lub mikrosparytowej (próbka SA4) i testurze bezładnej, zbitej (próbki SA1, SA2, SA3, SA4) lub kawernistej (próbka SO11). W skałach o strukturze biomorficznej występują allochemy, zróżnicowane pod względem wielkości (niektóre osiągają rozmiary dochodzące do 3 mm) i kształtu. Allochemy to bioklasty, w tym trochity i otwornice. Rzadziej wystepują peloidy i agregaty. Bioklasty to głównie trochity zbudowane w niektórych przypadkach z pojedynczego kryształu kalcytu. Otwornice tworzą formy owalne bądź okrągłe. Peloidy i agregaty zbudowane są z mikrytu. Allochemy kontaktują się ze sobą najczęściej w sposób wklęsło-wypukły lub punktowy. Niektóre bioklasty posiadają powłokę mikrytową. Ortochemy tworzą cement mozaikowy, porowy, kontaktowy, miejscami podstawowy (próbki SA1, SA4). Niektóre próbki (próbki SA2, SA3, SO11) zbudowane są z masy mikrosparytowej, miejscami sparytowej, w której dominuje kalcyt oraz euhedralne, romboedryczne kryształy dolomitu. W niektórych wapieniach występują gniazda oraz żyły, wypełnione sparytowym kalcytem, o wielkości kryształów większej od ziaren, tworzących podstawową masę skały (próbki SA1, SA2, SA3, SO11). Kryształy te oraz sparytowe ziarna ortochemów powstały prawdopodobnie wskutek rekrystalizacji i agradacji ziaren pierwotnego materiału węglanowego. W kryształach kalcytu można zaobserwować romboedryczną łupliwość (próbki SA2, SA3). W sparytowej masie podstawowej spotyka się kryształy dolomitu, często, o euhedralnym, romboedryczm pokroju (próbki SA1, SA2, SA3, SA4, SO11). Miejscami uwidaczniają się pseudomorfozy po dolomicie (pr.SA1). W składzie mineralnym dominuje kalcyt, obecny jest również dolomit oraz związki żelaza, występujące w formie rozproszonej lub wypełniające stylolity (próbki SO11).

Wyniki analizy mikroskopowej nie wykazały zdecydowanych różnic w budowie wapieni Ogniwa Gruboławicowych Enkrynitów ze Szkarłupniami, pochodzących z rejonu Góry Świętej Anny, ze strefy kontaktu wapieni triasowych z bazaltami oraz skał pobranych w kamieniołomie Strzelce Opolskie. Podczas prowadzenia obserwacji mikroskopowych nie zaobserwowano również efektów wpływu oddziaływania magmy bazaltowej na wapienie.

Przedstawione wyniki badań wskazują na zbliżone cechy mikroskopowe skał pochodzących z poszczególnych odmian. Ogólnie wydzielić można dwie skrajne, z ciągłymi przejściami, odmiany mikrostrukturalne, wapienie zawierające allochemy (składniki „ziarniste") i ortochemy (masa w różnym stopniu wykrystalizowana) oraz wapienie mikrokrystaliczne – mikrytowe z małą ilością lub brakiem allochemów. Charakterystyczną formą allochemów są bioklasty, przy zmiennych, mniejszych ilościach peloidów i agregatów. Część bioklastów zbudowana jest z kryształów sparytu lub mikrosparytu, które mogły powstać w wyniku procesów rekrystalizacji i agradacji ziaren pierwotnie mikrytowych. Procesy te zachodziły w stadium mezogenetycznym diagenezy konstruktywnej (Kostecka A., 1978a). Wśród „ziarnistych" odmian wapieni, kryształy dolomitu koncentrują się głównie w obrębie masy sparytowej. W wapieniach mikrokrystalicznych romboedry dolomitu, a także dedolomitu występują w mikrytowej masie skalnej. Zaobserwowano również skupienia chalcedonu (efekt procesu sylifikacji – stadium telogenetyczne diagenezy konstruktywnej allochemicznej) oraz domieszki związków żelaza, które występują w formie rozproszonej bądź wypełniają stylolity.

Rys. 8.1.1. Próbka LD4 – Wapień z warstw gogolińskich. Chalcedon oraz związki żelaza, w masie mikrosparytowej. XN, Pow. 200x
Fig. 8.1.1. Sample LD4 – Limestone from Gogolin Beds. Chalcedony and iron compounds in microsparry rock mass. XN, Magn. 200x

Rys. 8.1.2. Próbka LD8 – Wapień z warstw gogolińskich. Muskowit w masie mikrosparytowej. XN, Pow. 200x
Fig. 8.1.2. Sample LD8 – Limestone from Gogolin Beds. Muscovite in microsparry rock mass. XN, Magn. 200x

Rys. 8.1.3. Próbka LD9 – Wapień z warstw gogolińskich. Ziarna kwarcu w masie mikrytowej. XN, Pow. 100x
Fig. 8.1.3. Sample LD9 – Limestone from Gogolin Beds. Quartz grains in micritic rock mass. XN, Magn. 100x

Rys. 8.1.4. Próbka LD11 – Wapień z warstw gogolińskich. Kwarc oraz związki żelaza w masie mikrosparytowej. XN, Pow. 100x
Fig. 8.1.4. Sample LD11 – Limestone from Gogolin Beds. Quartz and iron compounds in microsparry rock mass. XN, Magn. 100x

Rys. 8.1.5. Próbka LD11 – Wapień z warstw gogolińskich. Chalcedon oraz związki żelaza w masie mikrytowej. XN, Pow. 100x
Fig. 8.1.5. Sample LD11 – Limestone from Gogolin Beds. Chalcedony and iron compounds in micritic rock mass. XN, Magn. 100x

Rys. 8.1.6. Próbka LD13 – Wapień z warstw gogolińskich. Sparytowy kalcyt w masie mikrosparytowej. XN, Pow. 100x
Fig. 8.1.6. Sample LD13 – Limestone from Gogolin Beds. Sparry calcite in microsparry rock mass. XN, Magn. 100x

Rys. 8.1.7. Próbka LD15 – Wapień z warstw gogolińskich. Kwarc w masie mikrosparytowej. XN, Pow. 100x
Fig. 8.1.7. Sample LD15 – Limestone from Gogolin Beds. Quartz in microsparry rock mass. XN, Magn. 100x

Rys. 8.1.8. Próbka LD15 – Wapień z warstw gogolińskich. Stylolit wypełniony związkami żelaza w masie mikrytowej. 1N, Pow. 100x
Fig. 8.1.8. Sample LD15 – Limestone from Gogolin Beds. Stylolite filled with iron compounds in micritic rock mass. 1N, Magn. 100x

Rys. 8.1.9. Próbka LD16 – Wapień z warstw gogolińskich. Stylolity wypełnione związkami żelaza w masie mikrytowej. 1N, Pow. 200x
Fig. 8.1.9. Sample LD16 – Limestone from Gogolin Beds. Stylolites filled with iron compounds in micritic rock mass. 1N, Magn. 200x

Rys. 8.1.10. Próbka LD19 – Wapień z warstw górażdżańskich. Bioklasty otoczone cementem sparytowym, miejscami palisadowym. 1N, Pow. 200x
Fig. 8.1.10. Sample LD19 – Limestone from Górażdże Beds. Bioclasts surrounded by sparry bond in some areas of rocks by palisade bond. 1N, Magn. 200x

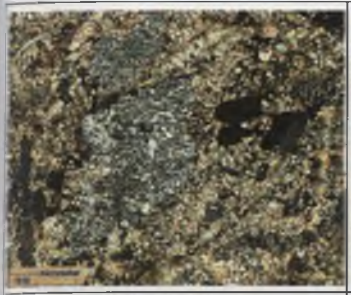
Rys. 8.1.11. Próbka LD21 – Wapień z warstw górażdżańskich. Bioklasty spojone cementem sparytowym. 1N, Pow. 200x
Fig. 8.1.11. Sample LD21 – Limestone from Górażdże Beds. Bioclasts cemented by sparry bond. 1N, Magn. 200x

Rys. 8.1.12. Próbka LD22 – Wapień z warstw górażdżańskich. Bioklasty spojone cementem sparytowym. 1N, Pow. 100x
Fig. 8.1.12. Sample LD22 – Limestone from Górażdże Beds. Bioclasts cemented by sparry bond. 1N, Magn. 100x

Rys. 8.1.13. Próbka SO1 – Wapień z warstw terebratulowych. Bioklasty spojone cementem sparytowym, miejscami mikrytowym. 1N, Pow. 100x
Fig. 8.1.13. Sample SO1 – Limestone from Terebratule Beds. Bioclasts cemented by sparry bond in some areas of rocks by micritic bond. 1N, Magn. 100x

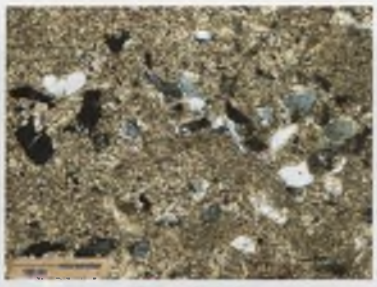
Rys. 8.1.14. Próbka SO3 – Wapień z warstw terebratulowych. Stylolit wypełniony związkami żelaza w masie mikrytowo-sparytowej. 1N, Pow. 100x
Fig. 8.1.14. Sample SO3 – Limestone from Terebratule Beds. Stylolite filled with iron compounds in micritic-sparry rock mass. 1N, Magn. 100x

Rys. 8.1.15. Próbka SO4 – Wapień z warstw terebratulowych. Żyła sparytowego kalcytu z widoczną łupliwością oraz związki żelaza w masie mikrosparytowej. 1N, Pow. 100x
Fig. 8.1.15. Sample SO4 – Limestone from Dziewkowice (Terebratule) Beds. Vein of sparry calcite with visible cleavage and iron compounds in microsparry rock mass. 1N, Magn. 100x

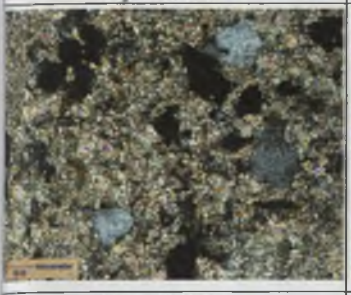


Rys. 8.1.1

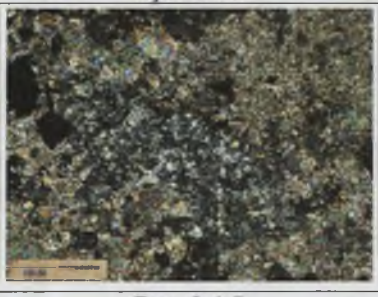
Rys. 8.1.2



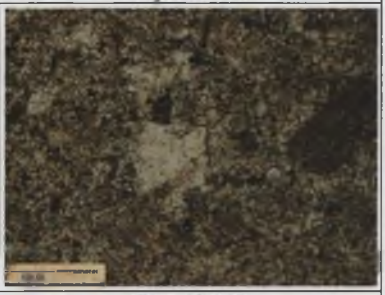
Rys. 8.1.3



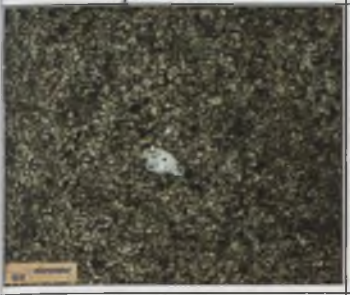
Rys. 8.1.4



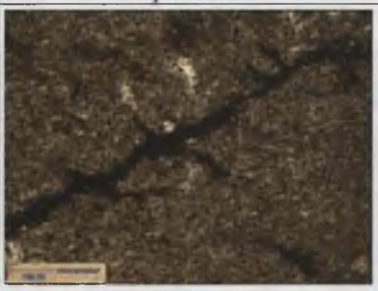
Rys. 8.1.5



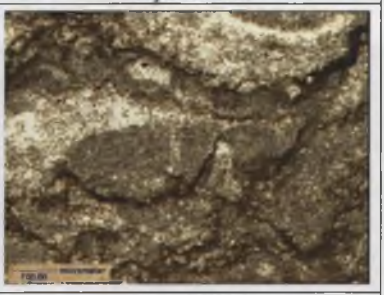
Rys. 8.1.6



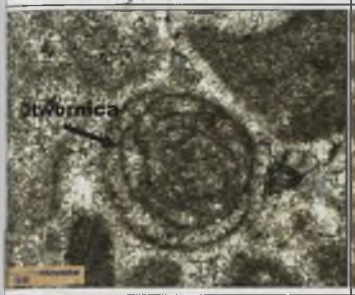
Rys. 8.1.7



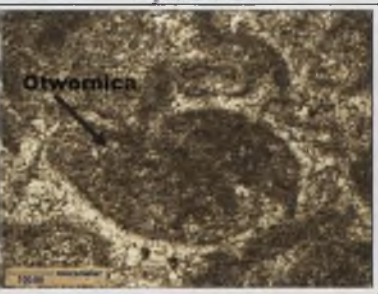
Rys. 8.1.8



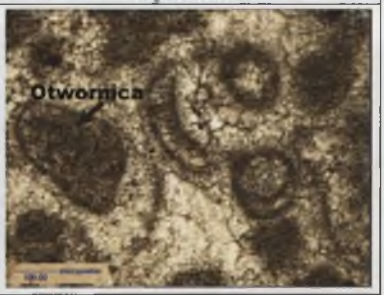
Rys. 8.1.9



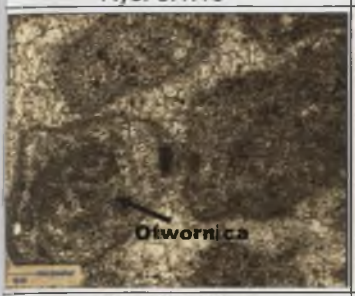
Rys. 8.1.10



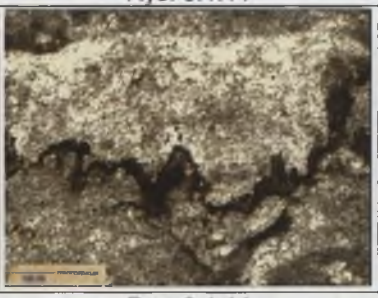
Rys. 8.1.11



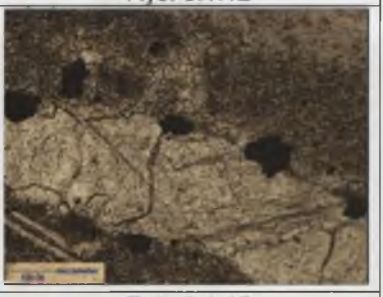
Rys. 8.1.12



Rys. 8.1.13



Rys. 8.1.14



Rys. 8.1.15

Rys. 8.1.16. Próbka SO5 – Wapień z warstw terebratulowych. Bioklasty spojone cementem mikrosparytowym. 1N, Pow. 100x
Fig. 8.1.16. Sample SO5 – Limestone from Terebratule Beds. Bioclasts cemented by microsparry bond. 1N, Magn. 100x

Rys. 8.1.17. Próbka SO5 – Wapień z warstw terebratulowych. Bioklasty spojone cementem sparytowym, miejscami palisadowym. XN, Pow. 100x
Fig. 8.1.17. Sample SO5 – Limestone from Terebratule Beds. Bioclasts cemented by sparry bond, in some areas by palisade bond. 1N, Magn. 100x

Rys. 8.1.18. Próbka SO10 – Wapień z warstw terebratulowych. Romboedryczne kryształy dolomitu oraz pseudomorfozy po dolomicie wypełnione związkami żelaza w sparytowej, miejscami mikrytowej masie. 1N, Pow. 100x
Fig. 8.1.18. Sample SO10 – Limestone from Terebratule Beds. Rhombohedral dolomite crystals and dolomite pseudomorphs filled with iron compounds in sparry rock mass, in some areas in micritic rock mass. 1N, Magn. 100x

Rys. 8.1.19. Próbka SO14 – Dolomityczny wapień z warstw karchowickich. Masa sparytowa zbudowana z dolomitu. XN, Pow. 100x
Fig. 8.1.19. Sample SO14 – Dolomitic limestone from Karchowice Beds. Sparry rock mass built of dolomite. 1N, Magn. 100x

Rys. 8.1.20. Próbka SO18 – Dolomityczny wapień z warstw karchowickich. Masa sparytowa zbudowana z dolomitu. 1N, Pow. 100x
Fig. 8.1.20. Sample SO18 – Dolomitic limestone from Karchowice Beds. Sparry rock mass built of dolomite. 1N, Magn. 100x

Rys. 8.1.21. Próbka SO20 – Dolomityczny wapień z warstw karchowickich. Masa sparytowa zbudowana z dolomitu. 1N, Pow. 100x
Fig. 8.1.21. Sample SO20 – Dolomitic limestone from Karchowice Beds. Sparry rock mass built of dolomite. 1N, Magn. 100x

Rys. 8.1.22. Próbka SO21 – Wapień z warstw karchowickich. Stylolity wypełnione związkami żelaza w mikrytowo-sparytowej masie. 1N, Pow. 100x
Fig. 8.1.22. Sample SO21 – Limestone from Karchowice Beds. Stylolites filled with iron compounds in micritic-sparry rock mass. 1N, Magn. 100x

Rys. 8.1.23. Próbka SO24 – Wapień z warstw górażdżańskich. Bioklast oraz widoczny cement palisadowy. 1N, Pow. 200x
Fig. 8.1.23. Sample SO24 – Limestone from Górażdże Beds. Bioclast and visible palisade cement. 1N, Magn. 200x

Rys. 8.1.24. Próbka SO24 – Wapień z warstw górażdżańskich. Sparytowa, kalcytowa masa mozaikowa. XN, Pow. 200x
Fig. 8.1.24. Sample SO24 – Limestone from Górażdże Beds. Sparry, mosaic rock mass built of calcite. XN, Magn. 200x

Rys. 8.1.25. Próbka SO25 – wapień z warstw górażdżańskich. Bioklasty spojone cementem mikrosparytowym, miejscami palisadowym. 1N, Pow. 100x
Fig. 8.1.25. Sample SO25 – Limestone from Górażdże Beds. Bioclasts cemented by microsparry bond in some areas by palisade bond. 1N, Magn. 100x

Rys. 8.1.26. Próbka SO25 – Wapień z warstw górażdżańskich. Bioklast oraz widoczny cement palisadowy. 1N, Pow. 200x
Fig. 8.1.26. Sample SO25 – Limestone from Górażdże Beds. Bioclast and visible palisade cement. 1N, Magn. 200x

Rys. 8.1.27. Próbka SO30 – Wapień z warstw terebratulowych. Kryształ kalcytu z widoczną romboedryczną łupliwością. 1N, Pow. 200x
Fig. 8.1.27. Sample SO30 – Limestone from Terebratule Beds. Calcite crystal with visible rhombohedral cleavage. 1N, Magn. 200x

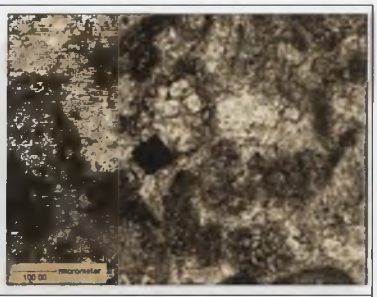
Rys. 8.1.28. Próbka SA3 – Wapień z warstw karchowickich. Gniazdo sparytowego kalcytu z widoczną romboedryczną łupliwością. XN, Pow. 100x
Fig. 8.1.28. Sample SA3 – Limestone from Karchowice Beds. Seat of sparry calcite with visible rhombohedral cleavage. XN, Magn. 100x

Rys. 8.1.29. Próbka SA3 – Wapień z warstw karchowickich. Żyła wypełniona sparytowym kalcytem, romboedryczne kryształy dolomitu oraz związki żelaza. 1N, Pow. 100x
Fig. 8.1.29. Sample SA3 – Limestone from Karchowice Beds. Vein filled with sparry calcite, rhombohedral dolomite crystals and iron compounds. 1N, Magn. 100x

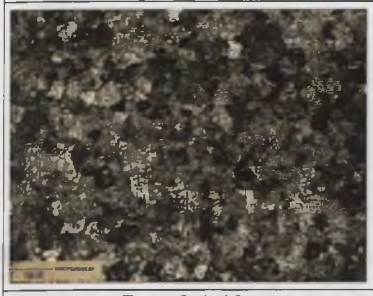
Rys. 8.1.30. Próbka SA5 – Wapień z warstw górażdżańskich. Bioklasty w sparytowej, miejscami mikrytowej masie podstawowej. 1N, Pow. 200x
Fig. 8.1.30. Sample SA5 – Limestone from Górażdże Beds. Bioclasts in sparry in some areas micritic rock mass. 1N, Magn. 200x

Rys. 8.1.16

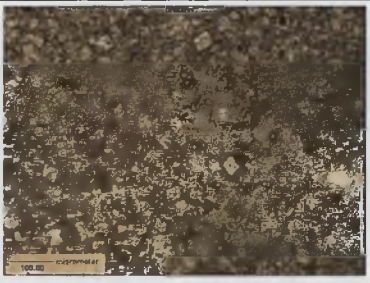
Rys. 8.1.17



Rys. 8.1.18

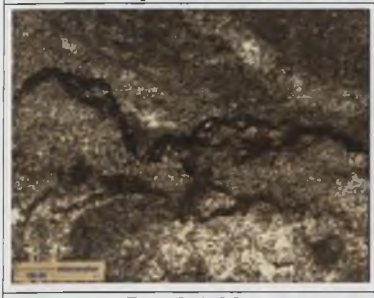


Rys. 8.1.19



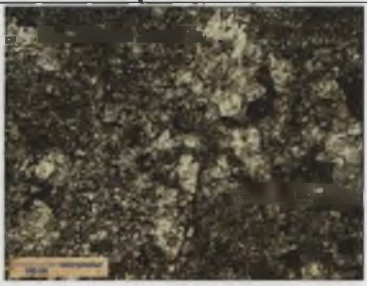
Rys. 8.1.20

Rys. 8.1.21

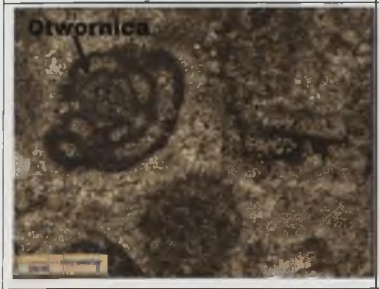


Rys 8.1.22

Rys. 8.1.23

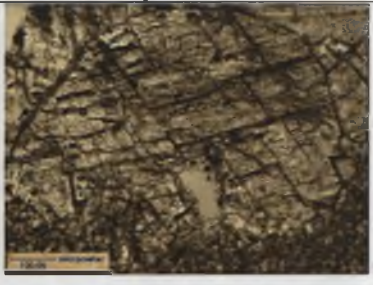


Rys. 8.1.24

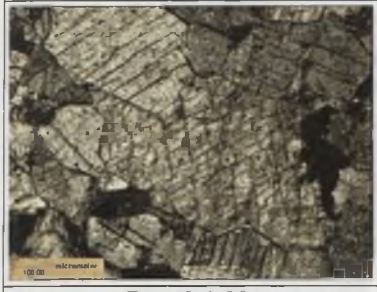


Rys. 8.1.25

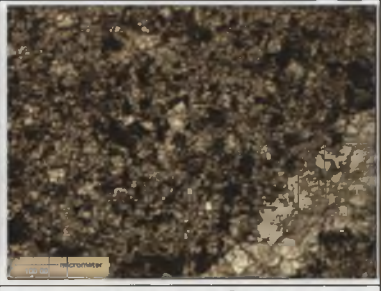
Rys. 8.1.26



Rys. 8.1.27



Rys. 8.1.28



Rys. 8.1.29

Rys. 8.1.30

Rys. 8.1.31. Próbka SA6 – Wapień z warstw górażdżańskich. Bioklasty w sparytowej masie podstawowej. 1N, Pow. 100x
Fig. 8.1.31. Sample SA6 – Limestone from Górażdże Beds. Bioclasts in sparry rock mass. 1N, Magn. 100x

Rys. 8.1.32. Próbka SA8 – Wapień z warstw górażdżańskich. Bioklast w sparytowej masie podstawowej. 1N, Pow. 100x
Fig. 8.1.32. Sample SA8 – Limestone from Górażdże Beds. Bioclasts in sparry rock mass. 1N, Magn. 100x

Rys. 8.1.33. Próbka SA8 – Wapień z warstw górażdżańskich. Bioklasty w sparytowej masie podstawowej. 1N, Pow. 100x
Fig. 8.1.33. Sample SA8 – Limestone from Górażdże Beds. Bioclasts in sparry rock mass. 1N, Magn. 100x

Rys. 8.1.34. Próbka SA10 – Wapień z warstw terebratulowych. Bioklasty spojone cementem sparytowym, miejscami palisadowym. 1N, Pow. 100x
Fig. 8.1.34. Sample SA10 – Limestone from Terebratule Beds. Bioclasts cemented by sparry bond, in some areas by palisade bond. 1N, Magn. 100x

Rys. 8.1.35. Próbka SA10 – Wapień z warstw terebratulowych. Bioklast otoczony cementem palisadowym oraz cement sparytowy. XN, Pow. 100x
Fig. 8.1.35. Sample SA10 – Limestone from Terebratule Beds. Bioclasts surrouned by palisade and sparry bond. XN, Magn. 100x

Rys. 8.1.36. Próbka SA13 – Wapień z warstw karchowickich. Bioklasty spojone cementem sparytowym, mikrosparytowym lub palisadowym. 1N, Pow. 100x
Fig. 8.1.36. Sample SA13 – Limestone from Karchowice Beds. Bioclasts cemented by sparry bond, microsparry or palisade bond. 1N, Magn. 100x

Rys. 8.1.37. Próbka S1 – Wapień z warstw terebratulowych. Gniazdo kalcytu sparytowego w masie podstawowej mikrosparytowej. XN, Pow. 200x
Fig. 8.1.37. Sample S1 – Limestone from Terebratule Beds. Seat of sparry calcite in microsparry rock mass. XN, Magn. 200x

Rys. 8.1.38. Próbka S4 – Wapień z warstw terebratulowych. Pseudomorfozy po dolomicie, wypełnione związkami Fe w masie mikrytowej. 1N, Pow. 100x
Fig. 8.1.38. Sample S4 – Limestone from Terebratule Beds. Dolomite pseudomorphs filled with iron compounds in micritic rock mass. 1N, Magn. 100x

Rys. 8.1.39. Próbka S8 – Wapień z warstw terebratulowych. Chalcedon w masie mikrytowej. XN, Pow. 200x
Fig. 8.1.39. Sample S8 – Limestone from Terebratule Beds. Chalcedony in micritic rock mass. XN, Magn. 200x

Rys. 8.1.40. Próbka S8 – Wapień z warstw terebratulowych. Kryształy dolomitu w mikrosparytowej masie podstawowej. XN, Pow. 200x
Fig. 8.1.40. Sample S8 – Limestone from Terebratule Beds. Dolomite crystals in microsparry rock mass. XN, Magn. 200x

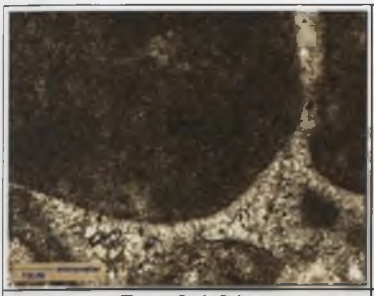
Rys. 8.1.41. Próbka S9 – Wapień z warstw terebratulowych. Pseudomorfozy po dolomicie wypełnione związkami Fe w mikrytowej masie podstawowej. XN, Pow. 100x
Fig. 8.1.41. Sample S9 – Limestone from Terebratule Beds. Dolomite pseudomorphs filled with iron compounds in micritic rock mass. XN, Magn. 100x

Rys. 8.1.42. Próbka S9 – Wapień z warstw terebratulowych. Romboedryczne kryształy dolomitu oraz pseudomorfoza po dolomicie, wypełniona związkami Fe w sparytowej masie podstawowej. 1N, Pow. 200x
Fig. 8.1.42. Sample S9 – Limestone from Dziewkowice (Terebratule) Beds. Rhombohedral crystals of dolomite and dolomite pseudomorph filled with iron compounds in sparry rock mass. 1N, Magn. 200x

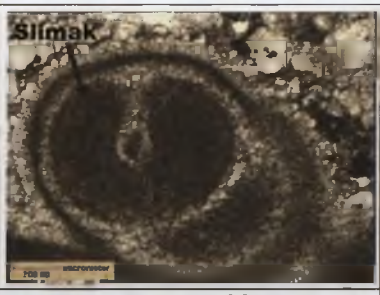
Rys. 8.1.43. Próbka G1 – Wapień z warstw gogolińskich. Gniazdo sparytowego kalcytu. XN, Pow. 100x
Fig. 8.1.43. Sample G1 – Limestone from Gogolin Beds. Seat of sparry calcite. XN, Magn. 100x

Rys. 8.1.44. Próbka G2 – Wapień z warstw gogolińskich. Bioklast otoczony cementem palisadowym, miejscami sparytowym. 1N, Pow. 100x
Fig. 8.1.44. Sample G2 – Limestone from Gogolin Beds. Bioclast surrounded by palisade cement, in some areas by sparry cement. 1N, Magn. 100x

Rys. 8.1.45. Próbka G5 – Wapień z warstw gogolińskich. Ziarna kwarcu oraz rozproszone związki Fe w mikrytowej masie podstawowej. XN, Pow. 100x
Fig. 8.1.45. Sample G5 – Limestone from Gogolin Beds. Quartz grains and dispersed iron compounds in micritic rock mass. XN, Magn. 100x

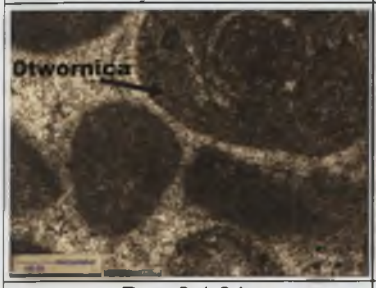


Rys. 8.1.31



Rys. 8.1.32

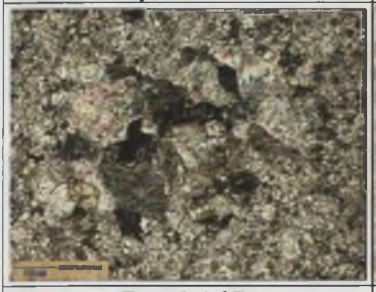
Rys. 8.1.33



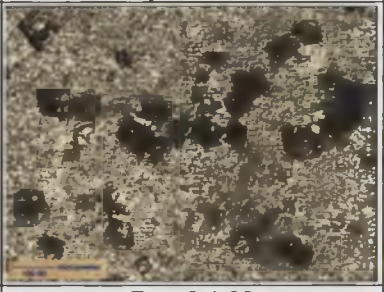
Rys. 8.1.34

Rys. 8.1.35

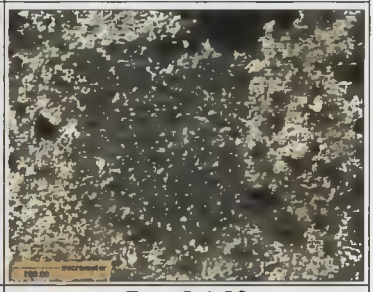
Rys. 8.1.36



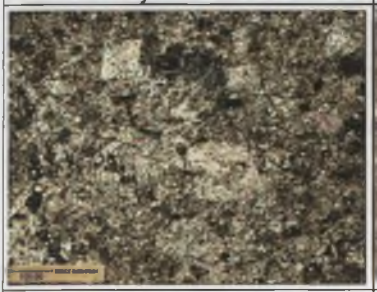
Rys. 8.1.37



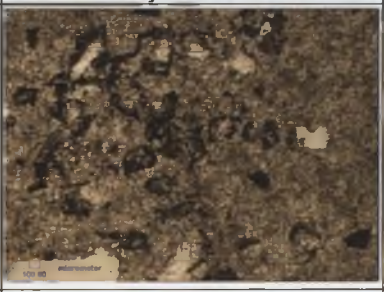
Rys. 8.1.38



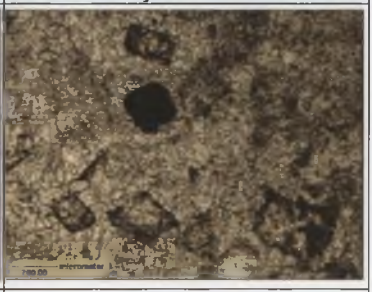
Rys. 8.1.39



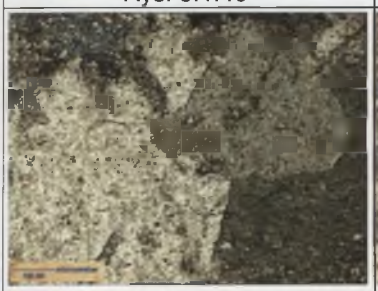
Rys. 8.1.40



Rys. 8.1.41

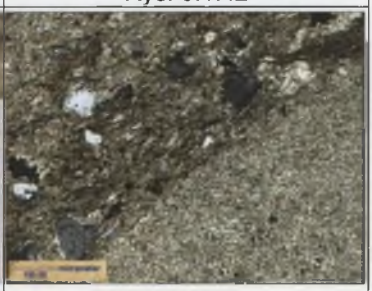


Rys. 8.1.42



Rys. 8.1.43

Rys. 8.1.44



Rys. 8.1.45

Rys. 8.1.46. Próbka G5 – Wapień z warstw gogolińskich. Ziarno plagioklazu w mikrytowej masie podstawowej. XN, Pow. 200x
Fig. 8.1.46. Sample G5 – Limestone from Gogolin Beds. Feldspar grain in micritic rock mass. XN, Magn. 200x

Rys. 8.1.47. Próbka G8 – Wapień z warstw gogolińskich. Bioklasty w sparytowej masie podstawowej. 1N, Pow. 100x
Fig. 8.1.47. Sample G8 – Limestone from Gogolin Beds. Bioclasts in sparry rock mass. 1N, Magn. 100x

Rys. 8.1.48. Próbka G8 – Wapień z warstw gogolińskich. Bioklast w sparytowej masie podstawowej. 1N, Pow. 100x
Fig. 8.1.48. Sample G8 – Limestone from Gogolin Beds. Bioclast in sparry rock mass. 1N, Magn. 100x

Rys. 8.1.49. Próbka W1 – Wapień z warstw górażdżańskich. Bioklast otoczony cementem palisadowym. Miejscami cement sparytowy. XN, Pow. 100x
Fig. 8.1.49. Sample W1 – Limestone from Górażdże Beds. Bioclast surrounded by palisade cement. In some areas sparry cement. XN, Magn. 100x

Rys. 8.1.50. Próbka W2 – Wapień z warstw górażdżańskich. Sparytowa masa podstawowa. XN, Pow. 100x
Fig. 8.1.50. Sample W2 – Limestone from Górażdże Beds. Sparry rock mass. XN, Magn. 100x

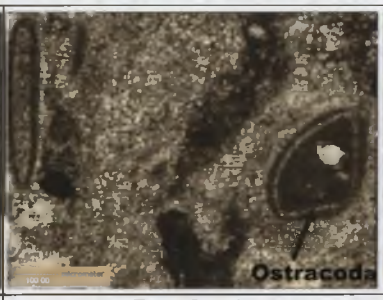
Rys. 8.1.51. Próbka W6 – Wapień z warstw górażdżańskich. Gniazdo kalcytu grubokrystalicznego w mikrosparytowej masie podstawowej. XN, Pow. 200x
Fig. 8.1.51. Sample W6 – Limestone from Górażdże Beds. Seat of coarse grained calcite in microsparry rock mass. XN, Magn. 200x

Rys. 8.1.52. Próbka W10 – Wapień z warstw górażdżańskich. Bioklasty otoczone cementem palisadowym, miejscami mikrytowym. XN, powiększenie 100 x
Fig. 8.1.52. Sample W10 – Limestone from Górażdże Beds. Bioclasts surrounded by palisade cement in some areas by micritic cement. XN, Magn. 100 x

Rys. 8.1.53. Próbka W14 – Wapień z warstw górażdżańskich. Bioklasty spojone cement sparytowym, mozaikowym. 1N, Pow. 100x
Fig. 8.1.53. Sample W14 – Limestone from Górażdże Beds. Bioclasts cemented by sparry, mosaic bond. 1N, Magn. 100x

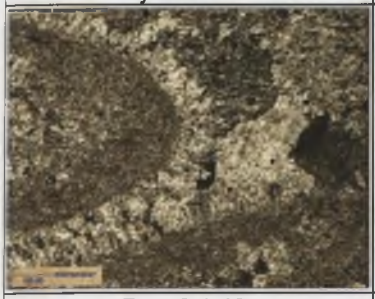
Rys. 8.1.54. Próbka W14 – Wapień z warstw górażdżańskich. Bioklasty w masie sparytowej, miejscami mikrosparytowej. 1N, Pow. 200x
Fig. 8.1.54. Sample W14 – Limestone from Górażdże Beds. Bioclasts in sparry rock mass. In some areas microsparry rock mass. 1N, Magn. 200x

Rys. 8.1.46

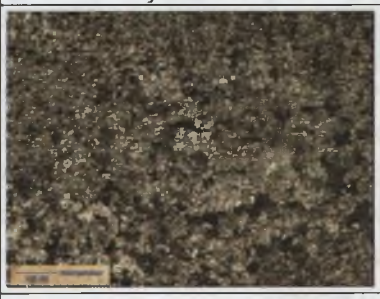


Rys. 8.1.47

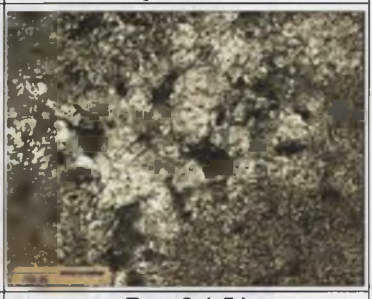
Rys. 8.1.48



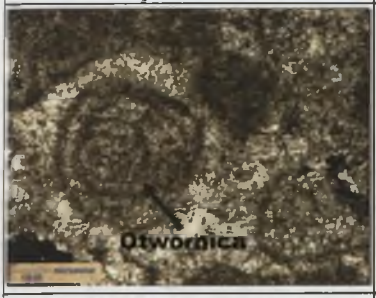
Rys. 8.1.49



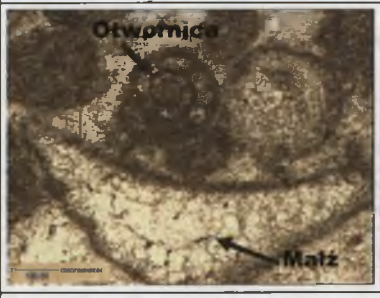
Rys. 8.1.50



Rys. 8.1.51



Rys. 8.1.52



Rys. 8.1.53

Rys. 8.1.54

8.2. Wyniki analizy chemicznej

Analizę chemiczną przeprowadzono na 50 próbkach pobranych ze wszystkich formacji: warstw gogolińskich, góraždžańskich, terebratulowych i karchowickich. W badanych próbkach oznaczono: SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3, CaO, MgO, MnO, wilgoć i straty prażenia. W wybranych próbkach oznaczono również Na_2O i K_2O. Wyniki badań zamieszczono w tabelach 8.2.1, 8.2.2, 8.2.3, 8.2.4, 8.2.5 i 8.2.6.

Wyniki analizy chemicznej wskazują na zróżnicowanie wapieni z poszczególnych formacji, nie tylko pod względem zawartości wapnia i magnezu, lecz również ilości SiO_2, Al_2O_3 i K_2O, które świadczą o obecności kwarcu, skaleni, mik oraz minerałów ilastych. Obecne w skałach żelazo może być związane z syderytem, fazą tlenkową, może też stanowić podstawienie jonów magnezu w węglanach. Mangan najczęściej stanowi podstawienie wapnia w węglanach. Podwyższona zawartość sodu związana jest prawdopodobnie z obecnością koralowców w zbiorniku, w którym zachodziła sedymentacja badanych wapieni.

Tabela 8.2.1

Wyniki analizy chemicznej próbek pobranych kamieniołomu w Ligocie Dolnej [%]

Pochodzenie i numer próbki	Warstwy gogolińskie			Warstwy góraždžańskie						
	poziom wapienia marglistego	główny poziom falisty		ogniwo ziarnitu z Ligoty			ogniwo mikrytu z Kamiennej		ogniwo ziarnitu z Choruli	
Składniki chemiczne	LD9	LD4	LD11	LD2	LD13	LD18	LD14	LD17	LD19	LD22
SiO_2	4,01	6,59	3,98	0,55	0,73	0,62	1,58	0,05	0,93	1,70
Al_2O_3	2,81	2,57	2,96	ślad	ślad	0,14	2,93	ślad	ślad	ślad
CaO	50,07	45,45	50,48	51,55	53,11	53,72	51,32	53,39	53,43	52,65
MgO	0,90	1,71	0,80	2,87	0,60	0,22	1,50	1,54	0,88	1,44
Fe_2O_3	1,24	1,35	1,26	1,35	0,73	0,55	0,70	0,70	1,39	1,30
MnO	0,03	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,01	0,03	0,03
Na_2O	0,01	0,03	0,01	-	-	-	0,01	-	-	-
K_2O	0,00	0,00	0,00	-	-	-	0,00	-	-	-
Wilgoć	0,13	0,22	0,11	0,06	0,06	0,07	0,10	0,06	0,16	0,19
Straty prażenia	40,80	41,00	40,38	43,23	43,45	43,29	41,74	43,58	43,16	42,49
Suma	100,00	98,94	100,00	99,63	98,71	98,64	99,90	99,33	99,98	99,80

Tabela 8.2.2

Wyniki analizy chemicznej próbek pobranych
z kamieniołomu w Gogolinie z warstw gogolińskich [%]

Pochodzenie i numer próbki	poziom wapienia komórkowego (wapienie gogolińskie dolne)		gruboławicowe wapienie i wkładki wapieni falistych (wapienie gogolińskie górne)	
Składniki chemiczne	G6	G8	G1	G4
SiO_2	1,88	2,31	3,03	4,15
Al_2O_3	0,13	ślad	1,18	1,84
CaO	53,71	52,35	50,90	50,00
MgO	0,22	0,48	0,83	0,44
Fe_2O_3	0,34	0,75	1,32	1,40
MnO	0,03	0,04	0,03	0,03
Na_2O	-	-	0,01	0,01
K_2O	-	-	0,00	0,00
Wilgoć	0,19	0,13	0,25	0,22
Straty prażenia	42,33	42,13	41,00	41,00
Suma	98,83	98,19	98,55	99,09

Tabela 8.2.3

Wyniki analizy chemicznej próbek pobranych z odsłonięć na Górze Świętej Anny [%]

Pochodzenie i numer próbki	Warstwy góraždžańskie		Warstwy terebratulowe (dziewkowickie)		Warstwy karchowickie			
Składniki	ogniwo mikrytu z Kamiennej	ogniwo ziarnitu z Choruli	ogniwo enkrynitu z Góry Świętej Anny	ogniwo muszlowca z Chełma	ogniwo cienko-ławicowych wapieni pelitycznych z fauną Szkarłupni	ogniwo gruboławicowych enkrynitów ze szkarłupniami		
Chemiczne	SA8	SA5	SA10	SA12	SA13	SA1	SA2	SA15
SiO_2	1,47	0,59	4,32	2,15	0,10	1,47	1,86	2,77
Al_2O_3	ślad	ślad	2,88	0,82	ślad	ślad	0,11	3,16
CaO	52,97	54,40	48,00	51,53	53,92	52,18	48,24	49,30
MgO	0,76	0,36	0,61	0,80	1,19	1,39	5,67	2,93
Fe_2O_3	0,97	0,85	1,28	1,30	1,02	1,10	1,02	1,03
MnO	0,01	0,01	0,02	0,03	0,02	0,01	0,01	0,02
Na_2O	-	-	0,01	0,04	-	-	-	0,02
K_2O	-	-	0,00	0,00	-	-	-	0,00
Wilgoć	0,07	0,06	0,07	0,12	0,07	0,43	0,15	0,08
Straty prażenia	42,37	43,64	42,65	42,35	43,68	42,92	42,65	40,66
Suma	98,62	99,91	99,84	99,14	100,00	99,50	99,71	99,97

Tabela 8.2.4

Wyniki analizy chemicznej próbek pobranych w kamieniołomie Strzelce Opolskie [%]

Pochodzenie i numer próbki	Warstwy górażdżańskie		Warstwy terebratulowe (dziewkowickie)					Warstwy karchowickie			
Składniki chemiczne	ogniwo ziarnitu z Rogowa		ogniwo margla z Kamionka			ogniwo enkrynitu z Góry Świętej Anny	ogniwo muszlowca z Chełma	ogniwo cienko-ławicowych wapieni pelitycznych z fauną szkarłupni	ogniwo gruboławicowych er ze szkarłupniami		
	SO23	SO25	SO9	SO28	SO30	SO1	SO6	SO7	SO14	SO17	SO20
SiO_2	0,61	1,54	2,87	1,69	2,91	0,67	4,09	0,73	1,68	2,61	1,30
Al_2O_3	ślad	ślad	3,22	0,21	1,19	ślad	2,76	1,36	ślad	1,37	ślad
CaO	53,11	53,09	49,63	52,05	50,98	51,49	47,93	49,78	44,74	41,64	52,00
MgO	1,61	0,94	1,71	2,06	1,93	0,76	2,15	3,96	6,98	8,72	0,89
Fe_2O_3	0,78	1,19	0,68	0,54	0,92	0,24	1,02	1,18	1,85	1,77	1,34
MnO	0,02	0,01	0,03	0,01	0,02	0,02	0,02	0,02	0,04	0,04	0,01
Na_2O	-	-	0,01	-	0,01	-	0,03	0,05	-	0,01	-
K_2O	-	-	0,00	-	0,00	-	0,00	0,00	-	0,00	-
Wilgoć	0,08	0,08	0,11	0,08	0,13	0,12	0,10	0,10	0,08	0,12	0,10
Straty prażenia	43,78	43,15	40,25	43,10	41,76	45,62	41,90	42,82	44,63	43,72	43,13
Suma	99,99	100,00	98,51	99,74	99,85	98,92	100,00	100,00	100,00	100,00	98,77

Tabela 8.2.5

Wyniki analizy chemicznej próbek pobranych z kamieniołomu w Szymiszowie z warstw terebratulowych (dziewkowickich) [%]

Pochodzenie i numer próbki	ogniwo muszlowca z Chełma					
Składniki chemiczne	S1	S2	S5	S6	S7	S8
SiO_2	1,08	0,88	1,11	1,15	1,26	0,68
Al_2O_3	ślad	ślad	0,60	ślad	ślad	0,78
CaO	53,14	53,30	52,74	52,20	52,88	53,04
MgO	0,73	1,73	1,20	1,91	2,05	0,85
Fe_2O_3	1,15	0,68	0,89	0,55	0,54	1,08
MnO	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Na_2O	-	-	-	-	-	-
K_2O	-	-	-	-	-	-
Wilgoć	0,09	0,08	0,08	0,76	0,05	0,07
Straty prażenia	43,50	43,31	43,37	43,42	43,21	43,49
Suma	99,71	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Tabela 8.2.6

Wyniki analizy chemicznej próbek pobranych
z kamieniołomu w Wysokiej z warstw górażdżańskich [%]

Pochodzenie i numer próbki	ogniwo ziarnitu z Choruli		ogniwo mikrytu z Wysokiej					ogniwo ziarnitu z Rogowa		
Składniki chemiczne	W7	W14	W4	W5	W8	W10	W13	W1	W2	W3
SiO_2	1,31	1,47	1,00	1,60	2,38	1,02	1,64	1,03	1,30	1,00
Al_2O_3	ślad	ślad	ślad	ślad	ślad	ślad	ślad	ślad	1,65	ślad
CaO	47,15	52,17	53,61	52,00	47,68	50,14	51,13	52,95	52,39	50,46
MgO	5,00	0,50	0,65	0,99	4,03	1,90	3,87	0,99	0,56	3,08
Fe_2O_3	1,48	1,33	1,03	0,98	3,33	1,09	ślad	0,83	0,86	0,66
MnO	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02
Na_2O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
K_2O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wilgoć	0,09	1,11	0,09	0,06	0,06	0,08	0,22	0,73	0,05	0,04
Straty prażenia	43,12	43,41	43,61	43,08	42,51	43,45	43,09	43,21	43,17	43,34
Suma	98,16	100,00	100,00	98,72	100,00	97,70	100,00	99,75	100,00	98,60

Wapienie warstw gogolińskich wykazują silne zróżnicowanie pod względem zawartości CaO, od 45,45% do 52,52%. Wyższy udział tlenku wapnia obserwuje się w wapieniach z rejonu Gogolina (50% CaO lub wyższy), gdzie występują wapienie gogolińskie dolne oraz dolne ogniwo wapieni gogolińskich górnych, natomiast mniejszy w wapieniach z Ligoty Dolnej (poniżej 48% CaO). Charakterystyczną cechą wapieni gogolińskich jest stosunkowo niski udział MgO, szczególnie w wapieniach gogolińskich dolnych, od 0,22% do 0,48% (Poziom Wapienia Komórkowego). Wyniki te są podobne do uzyskanych przez P. Assmanna (1944). W wapieniach warstw gogolińskich górnych ilość MgO wynosi od 0,44% do 1,71%. Wartość 1,71% jest wyższa w stosunku wartości MgO do podawanych przez P. Assmanna (1944). Stosunkowo niska jest również zawartość żelaza Fe_2O_3, od 0,34% do 0,75% w wapieniach gogolińskich dolnych i od 1,24% do 1,40% w wapieniach gogolińskich górnych. Magnez stanowi prawdopodobnie w tych wapieniach podstawienie wapnia w kalcycie, natomiast żelazo związane jest z fazą tlenkową, syderytem lub podstawia magnez w węglanach, zawierających ten pierwiastek. Wyższa jest zawartość SiO_2 od 1,88% do 2,31% w wapieniach gogolińskich dolnych i od 3,03% do 6,59% w wapieniach gogolińskich górnych. Zawartość Al_2O_3, wynosi maksymalnie 0,13% w przypadku wapieni gogolińskich dolnych, a dla wapieni gogolińskich górnych waha się od 1,18% do 2,96%. Wyniki te, z drobnymi wyjątkami, są porównywalne z uzyskanymi przez P. Assmanna (1944). Podwyższone zawartości SiO_2 i Al_2O_3 wskazują na występowanie w tych wapieniach minerałów krzemionkowych (kwarc, chalcedon) oraz glinokrzemianów (głównie minerały ilaste). Potwierdza to wyniki badań mikroskopowych. Niektóre próbki (LD4, LD9, LD11, G1, G4), pobrane z warstw wapieni gogolińskich górnych, reprezentują wapienie margliste. Zawartość MnO wynosi od 0,02% do 0,04%, Na_2O – od 0,01% do 0,03%, wilgoci – od 0,13% do

0,25%, a strat prażenia – od 40,38% do 42,33% (tab. 8.2.1, 8.2.2). W analizowanych próbkach nie zidentyfikowano potasu. Wyniki badań wskazują na zróżnicowanie składu chemicznego wapieni gogolińskich dolnych i górnych, co prawdopodobnie jest efektem tworzenia się tych utworów w różnych środowiskach. Wapienie gogolińskie dolne stanowią bowiem utwory litoralne, a gogolińskie górne – lagunowe.

Wapienie warstw górażdżańskich wykazują również silne zróżnicowanie pod względem zawartości CaO, od 43,21% do 54,40%. Największą zmienność w ilości tlenku wapnia obserwuje się w wapieniach z Wysokiej. Mniejsze zróżnicowanie, a zarazem wysoki udział CaO (powyżej 51% CaO) występuje w wapieniach z Ligoty Dolnej, Góry Świętej Anny oraz Strzelec Opolskich. Zawartość MgO w wapieniach górażdżańskich waha się od 0,22% do 5,00%, natomiast Fe_2O_3 – od 0,55% do 3,33%. Może to wskazywać na obecność faz węglanowych wzbogaconych w magnez. Obecne w skałach żelazo związane jest z fazą tlenkową, syderytem lub podstawia magnez w węglanach, zawierających ten pierwiastek. Zawartość SiO_2 jest niższa, niż w wapieniach warstw gogolińskich, od 0,05% do 2,38%, podobnie Al_2O_3, zmienia się od ilości śladowych, a oznaczonej wartości 0,14% do 2,93%, co wskazuje na występowanie w tych wapieniach niewielkich domieszek, głównie minerałów krzemionkowych (kwarc, chalcedon) w mniejszej ilości minerałów ilastych. Zawartość MnO wynosi od 0,02% do 0,04%, Na_2O – 0,01%, wilgoci – od 0,06% do 1,11%, a strat prażenia – od 41,74% do 43,78% (tab. 8.2.1, 8.2.2). W analizowanych próbkach nie zidentyfikowano potasu.

Wapienie warstw terebratulowych (dziewkowickich) wykazują, podobnie jak wapienie górażdżańskie, zróżnicowanie pod względem zawartości CaO, od 47,30% do 53,43%. Największe zróżnicowanie zawartości CaO obserwuje się w skałach z obszaru Góry Świętej Anny oraz ze Strzelec Opolskich. Mniejsza zmienność CaO, a zarazem wysoki udział tego tlenku występuje w wapieniach z kamieniołomu w Szymiszowie. Zawartość MgO waha się w wapieniach terebratulowych od 0,61% do 2,15%, natomiast Fe_2O_3 – od 0,24% do 1,30%. Magnez, stanowi podstawienie wapnia w kalcycie niskomagnezowym lub jest obecny w fazach węglanowych, wzbogaconych w Mg (kalcyt magnezowy), natomiast żelazo, podobnie jak w przypadku wapieni poprzednich formacji, związane jest z fazą tlenkową, syderytem lub podstawia magnez w węglanach, zawierających ten pierwiastek. W wapieniach terebratulowych zróżnicowany jest udział SiO_2, od 0,67% do 4,32% (w wielu próbkach przekracza wartość 1%), a także Al_2O_3, od ilości śladowych a oznaczonej wartości 0,21% do 3,22%, co wskazuje na występowanie w tych wapieniach domieszek, głównie minerałów krzemionkowych (kwarc, chalcedon) oraz glinokrzemianów. Zawartość MnO wynosi od 0,01% do 0,03%, Na_2O – od 0,01% do

0,04%, wilgoci – od 0,05% do 0,13%, a strat prażenia – od 40,25% do 45,62% (tab. 8.2.3, 8.2.4 i 8.2.5). W analizowanych próbkach, podobnie jak w wapieniach warstw górażdżańskich nie zidentyfikowano potasu.

Wapienie warstw karchowickich wykazują największe spośród skał wszystkich badanych formacji zróżnicowanie pod względem zawartości CaO, od 41,64% do 53,92%. W skałach tych obserwuje się również zmienny udział MgO, od 0,89% do 8,72%. Magnez, podobnie jak w przypadku wapieni terebratulowych, stanowi podstawienie wapnia w kalcycie niskomagnezowym lub jest obecny w fazach węglanowych, wzbogaconych w Mg (kalcyt magnezowy). Zróżnicowana jest także ilość Fe_2O_3, od 0,66% do 1,85% (w większości skał przekraczająca wartość 1%), a także SiO_2, od 0,10 % do 2,77 % i Al_2O_3, od ilości śladowych, oznaczonej wartości 0,11% do 5,74%, co wskazuje na występowanie w tych wapieniach domieszek minerałów krzemionkowych (kwarc, chalcedon) oraz glinokrzemianów. Żelazo, podobnie jak w przypadku wapieni poprzednich formacji, związane jest z fazą tlenkową, syderytem lub podstawia magnez w węglanach zawierających ten pierwiastek. Zawartość MnO wynosi od 0,01% do 0,04%, Na_2O – od 0,01% do 0,05%, wilgoci – od 0,07% do 0,43%, a strat prażenia – od 40,66% do 44,63% (tab. 8.2.3, 8.2.4). W analizowanych próbkach, podobnie jak w wapieniach górażdżańskich i terebratulowych nie zidentyfikowano potasu.

Wyniki analizy chemicznej próbek wapieni karchowickich, pobranych w obszarze Góry Świętej Anny, w strefie kontaktu wapieni z bazaltami (próbki SA1 i SA2) są analogiczne do wyników analiz innych próbek warstw karchowickich. Niższe, niż w pozostałych analizowanych próbkach wapieni karchowickich są w tych próbkach zawartości SiO_2 i Al_2O_3. Brak jest również potasu. Trudno więc na podstawie wyników tej analizy, określić ewentualny wpływ działalności magmy bazaltowej na zmianę składu chemicznego wapieni karchowickich, znajdujących się w strefie kontaktu triasowych skał węglanowych z paleogeńsko-neogeńskimi bazaltami.

Oznaczone wartości CaO i MgO wskazują na możliwość występowania w badanych wapieniach faz węglanowych, o zróżnicowanym udziale magnezu. Na podstawie uzyskanych wyników analiz chemicznych i obliczonych stosunków Ca/Mg i CaO/MgO, posługując się klasyfikacjami G.V. Chilingara (Chilingar G.V., 1957) (tab. 8.2.7) oraz F.J. Pettijohna (Pettijohn F.J., 1975) (tab. 8.2.8), dokonano chemicznej klasyfikacji badanych skał (tab. 8.2.9).

Tabela 8.2.7

Klasyfikacja wg Chilingara G.V. (1957)

Nazwa skały	Stosunek Ca/Mg
dolomit magnezowy	1,0 – 1,5
dolomit	1,5 – 1,7
dolomit wapnisty	1,7 – 2,0
dolomit wapienny	2,0 – 3,5
wapień silnie dolomitowy	3,5 – 16,0
wapień dolomitowy	16,0 – 60,0
wapień dolomityczny	60,0 – 105,0
wapień kalcytowy	powyżej 105,0

Tabela 8.2.8

Klasyfikacja wg Pettijohna F.J. (1975)

Nazwa skały	zawartość dolomitu w %	zawartość $MgCO_3$ w %	zawartość MgO w %
wapień	0,0 – 10	0,0 – 4,4	0,0 – 2,1
wapień dolomityczny	10 – 50	4,4 – 22,7	2,1 – 10,8
dolomit wapnisty	50 – 90	22,7 – 41,0	10,8 – 19,5
dolomit	90 – 100	44,0 – 45,4	19,5 – 21,6

Skały warstw gogolińskich w klasyfikacji F.J. Pettijohna (1975) reprezentują głównie wapienie (próbki LD4, G1, G4, G6, G8, LD11) lub wapienie dolomityczne (próbka LD9), natomiast według klasyfikacji G.V. Chilingara (1957) formacja ta obejmuje głównie wapienie dolomitowe (próbki LD4, LD9, LD11), przy mniejszym udziale wapieni dolomitycznych (próbka G1) i kalcytowych (próbki G4, G6, G8).

Skały warstw górażdżańskich pod względem występowania skał węglanowych, wzbogaconych w fazy zawierające magnez, wykazują większe zróżnicowanie od wapieni gogolińskich. W klasyfikacji F.J. Pettijohna (1975) skały te reprezentują głównie wapienie (próbki LD13, LD14, LD17, LD18, LD19, LD22, SA8, W1, W2, W4, W5, W10, W14, SO23, SO25) lub wapienie dolomityczne (próbki LD2, SA5, W3, W7, W8, W13). Mniejszy jest udział dolomitów wapnistych (próbka W1). Według klasyfikacji G.V. Chilingara (1957) formacja ta obejmuje głównie wapienie dolomityczne (próbki LD19, SA8, W1, W4, W5, SO25), wapienie dolomitowe (próbki LD2, LD14, LD17, LD22, SA5, W3, W10, SO23) lub wapienie silnie dolomitowe (próbki W7, W8, W13), przy mniejszym udziale wapieni kalcytowych (próbki LD13, LD18, W2, W14).

Skały warstw terebratulowych (dziewkowickich) wykazują mniejsze zróżnicowanie pod względem występowania skał węglanowych, wzbogaconych w fazy zawierające magnez, od wapieni góraŻdżańskich, natomiast większe od gogolińskich. W klasyfikacji F.J. Pettijohna (1975) skały te reprezentują głównie wapienie (próbki SO1, SO9, SO28, SO30, SA10, SA12, S1, S2, S5, S6, S7) w mniejszym stopniu wapienie dolomityczne (próbki SO6, S8). Według klasyfikacji G.V. Chilingara (1957) formacja ta obejmuje głównie wapienie dolomitowe (próbki SO6, SO9, SO28, SO30, S1, S2, S5, S6, S7) lub wapienie dolomityczne (próbki SO1, SA12, SA10, S1). W obrębie tej formacji dominują wapienie zawierające fazy węglanowe wzbogacone w magnez. Nie zidentyfikowano wśród skał warstw terebratulowych wapieni kalcytowych.

Skały warstw karchowickich, podobnie jak wapienie warstw terebratulowych, zbudowane są w przewadze z wapieni, zawierających fazy węglanowe o podwyższonej zawartości magnezu. W klasyfikacji F.J. Pettijohna (1975) skały te reprezentują głównie wapienie dolomityczne (próbki SO7, SO14, SO17, SA2), w mniejszym stopniu wapienie (próbki SA1, SA13, SO20, SO22). Według klasyfikacji G.V. Chilingara (1957) formacja ta obejmuje głównie wapienie dolomitowe (próbki SO22, SA1, SA13, SA15) lub wapienie silnie dolomitowe (próbki SO7, SO14, SO17, SA2), w mniejszym stopniu wapienie dolomityczne (próbka SO20). W obrębie tej formacji, podobnie jak w warstwach terebratulowych, dominują wapienie zawierające fazy węglanowe wzbogacone w magnez. Wśród skał warstw karchowickich nie zidentyfikowano również wapieni kalcytowych.

Tabela 8.2.9

Pozycja analizowanych skał w klasyfikacjach na pdstawie stosunku Ca/Mg oraz zawartość MgO [%] na bazie wyników analizy chemicznej

Nazwa odmiany	Ogniwo	Nr próbki	Ca/Mg	MgO [%]	Nazwa skały w klasyfikacji G.V. Chilingara (1957)	Nazwa skały w klasyfikacji F.J. Pettijohna (1975)
Wapienie gogolińskie	poziom wapienia marglistego	LD9	66,26	0,90	wapień dolomityczny	wapień
		G6	296,31	0,22	wapień kalcytowy	wapień
		G8	129,0	0,48	wapień kalcytowy	wapień
	główny poziom falisty	LD4	31,5	1,71	wapień dolomitowy	wapień
		LD11	40,09	0,80	wapień dolomitowy	wapień
		G1	73,4	0,83	wapień dolomityczny	wapień
		G4	132,4	0,44	wapień kalcytowy	wapień
Wapienie góraździańskie	ogniwo ziarnitu z Ligoty	LD2	21,3	2,87	wapień dolomitowy	wapień dolomityczny
		LD13	105,4	0,60	wapień kalcytowy	wapień
		LD18	295,3	0,22	wapień kalcytowy	wapień
	ogniwo mikrytu z Kamiennej	LD14	40,3	1,50	wapień dolomitowy	wapień
		LD17	41,0	1,54	wapień dolomitowy	wapień
		SA8	82,3	0,76	wapień dolomityczny	wapień
	ogniwo ziarnitu z Choruli	LD19	72,1	0,88	wapień dolomityczny	wapień
		LD22	43,3	1,44	wapień dolomitowy	wapień
		SA5	177	0,36	wapień kalcytowy	wapień
		W7	11,2	5,00	wapień silnie dolomitowy	wapień dolomityczny
		W14	126,1	0,50	wapień kalcytowy	wapień
	ogniwo mikrytu z Wysokiej	W4	99,3	0,65	wapień dolomityczny	wapień
		W5	61,9	0,99	wapień dolomityczny	wapień
		W8	14,0	4,03	wapień silnie dolomitowy	wapień dolomityczny
		W10	31,2	1,90	wapień dolomitowy	wapień
		W13	15,2	4,00	wapień silnie dolomitowy	wapień dolomityczny
	ogniwo ziarnitu z Rogowa	SO23	39,1	1,61	wapień dolomitowy	wapień
		SO25	66,6	0,94	wapień dolomityczny	wapień
		W1	63,07	0,99	wapień dolomityczny	wapień
		W2	110,11	0,56	wapień kalcytowy	wapień
		W3	19,4	3,08	wapień dolomitowy	wapień dolomityczny
Wapienie terebratulowe (dziewkowickie)	ogniwo margla z Kamionka	SO9	34,4	1,71	wapień dolomitowy	wapień
		SO28	30,0	2,06	wapień dolomitowy	wapień
		SO30	31,4	1,93	wapień dolomitowy	wapień
	ogniwo enkrynitu z Góry Świętej Anny	SA10	92,7	0,61	wapień dolomityczny	wapień
		SO1	80	0,76	wapień dolomityczny	wapień
	ogniwo muszlowca z Chełma	SA12	76,71	0,8	wapień dolomityczny	wapień
		SO6	26,4	2,15	wapień dolomitowy	wapień dolomityczny
		S1	86,3	0,73	wapień dolomityczny	wapień
		S2	36,6	1,73	wapień dolomitowy	wapień
		S5	53,0	1,20	wapień dolomitowy	wapień
		S6	33,0	1,91	wapień dolomitowy	wapień
		S7	30,8	2,05	wapień dolomitowy	wapień
		S8	74,33	0,85	wapień dolomityczny	wapień
Wapienie karchowickie	ogniwo cienkoławicowych wapieni pelitycznych z fauną szkarłupni	SA13	45,9	1,39	wapień dolomitowy	wapień
		SO7	14,9	3,96	wapień silnie dolomitowy	wapień dolomityczny
	ogniwo gruboławicowych enkrynitów ze szkarłupniami	SA1	44,4	1,39	wapień dolomitowy	wapień
		SA2	10,1	5,67	wapień silnie dolomitowy	wapień dolomityczny
		SA15	19,9	2,93	wapień dolomitowy	wapień dolomityczny
		SO14	7,6	6,98	wapień silnie dolomitowy	wapień dolomityczny
		SO17	5,66	8,72	wapień silnie dolomitowy	wapień dolomityczny
		SO20	68,81	0,89	wapień dolomityczny	wapień
		SO22	39,8	1,48	wapień dolomitowy	wapień

8.3. Wyniki analizy XRF

Analizę XRF przeprowadzono w celu potwierdzenia wyników analizy chemicznej, wykonanej metodą klasyczną. Dodatkowo oznaczono TiO_2 oraz Ba i Sr. Zastosowanie sekwencyjnego spektrometru fluorescencji rentgenowskiej dało możliwość oznaczenia poszczególnych składników z większą precyzją niż w przypadku metody klasycznej. Do badań wytypowano dwie próbki pochodzące z warstw gogolińskich (próbki LD11, G1), trzy z warstw górażdżańskich (próbki SA5, W1, W5), dwie z warstw terebratulowych (dziewkowickich) – próbki SA12, SO1 oraz trzy z warstw karchowickich – próbki SA2, SO17, SO20. Wyniki badań zamieszczono w tabelach 8.3.1 i 8.3.2.

Tabela 8.3.1

Wyniki analizy XRF wybranych próbek [%]

Pochodzenie i nr próbki	Warstwy gogolińskie		Warstwy górażdżańskie			Warstwy terebratulowe		Warstwy karchowickie		
Składniki chemiczne	LD11	G1	SA5	W1	W5	SA12	SO1	SA2	SO17	SO20
Analiza wykonana z próbki (sucha/wyprażona)	sucha	sucha	sucha	sucha	sucha	sucha	sucha	sucha	sucha	sucha
SiO_2	5,74	3,04	0,31	0,55	0,62	5,96	0,68	1,60	3,88	1,20
Al_2O_3	1,63	0,83	0,07	0,17	0,18	0,98	0,23	0,43	0,89	0,31
CaO	50,50	52,73	55,97	55,27	55,26	50,00	55,03	54,21	37,86	54,12
MgO	0,64	0,52	0,22	0,27	0,30	0,49	0,31	0,62	12,95	0,59
$Fe_{całkowite}$ przeliczone na Fe_2O_3	0,61	0,74	0,30	0,24	0,35	0,49	0,33	0,41	1,30	0,99
TiO_2	0,07	0,04	0,01	0,01	0,01	0,04	0,01	0,03	0,05	0,03
Na_2O	0,12	0,02	<0,01	0,44	0,06	0,11	0,18	0,14	<0,01	0,42
K_2O	0,47	0,31	<0,01	0,03	0,02	0,17	0,02	0,03	0,12	0,06
Strata prażenia 925°C	40,20	41,77	43,12	43,00	43,18	41,75	43,21	42,46	42,84	42,20
Suma	99,98	100,00	100,02	99,98	99,98	99,99	100,00	99,93	99,90	99,92

Tabela 8.3.2

Wyniki analizy XRF baru, manganu i strontu w wybranych próbkach [ppm]

Pochodzenie i nr próbki	Warstwy gogolińskie		Warstwy górażdżańskie			Warstwy terebratulowe		Warstwy karchowickie		
	LD11	G1	SA5	W1	W5	SA12	SO1	SA2	SO17	SO20
Analiza wykonana z próbki (sucha/wyprażona)	sucha	sucha	sucha	sucha	sucha	sucha	sucha	sucha	sucha	sucha
Ba	5,0	4,8	3,7	1,9	2,0	4,0	3,4	48,4	9,2	8,4
Mn	91,7	143,0	75,0	135,2	135,7	96,3	68,7	179,3	284,9	392,9
Sr	434,1	319,6	320,0	287,0	334,6	312,9	301,2	99,0	137,8	87,8

Wapienie warstw gogolińskich wykazują dość wysoką zawartość CaO, od 50,50% do 52,73%. Wyższy udział tlenku wapnia obserwuje się w wapieniach z rejonu Gogolina, a mniejszy w wapieniach z Ligoty Dolnej. Charakterystyczną cechą wapieni gogolińskich jest stosunkowo niski udział MgO, od 0,52% do 0,64% oraz nieprzekraczająca wartości 1% zawartość Fe_2O_3 (od 0,61% do 0,70%). Magnez stanowi prawdopodobnie w tych wapieniach podstawienie wapnia w kalcycie, natomiast żelazo związane jest z fazą tlenkową, syderytem lub podstawia magnez w węglanach zawierających ten pierwiastek. Wyższy jest udział SiO_2, od 3,04% do 5,74% i Al_2O_3, od 0,83% do 1,63%. W analizowanych próbkach występuje też niewielka ilość potasu (K_2O, od 0,31% do 0,47%) oraz tytanu (TiO_2, od 0,04% do 0,07%). Podwyższone zawartości krzemionki, glinki, potasu i tytanu wskazują na możliwość występowania w tych wapieniach minerałów krzemionkowych (kwarc, chalcedon), oraz glinokrzemianów (minerały ilaste, miki, skalenie potasowe). Wyniki analizy XRF potwierdzają dane uzyskane podczas obserwacji mikroskopowych oraz wyniki, wykonanej metodą klasyczną, analizy chemicznej, wskazujące, że próbki LD11 i G1 reprezentują wapienie margliste. Obecność sodu (Na_2O, od 0,02% do 0,12%) może wskazywać występowanie korali w zbiorniku morskim, w którym osadzały się wapienie warstw gogolińskich. Występujący w skałach mangan (Mn, od 91,7 ppm do 143 ppm), stanowi prawdopodobnie podstawienie jonów wapnia w kryształach kalcytu. Obecność baru (Ba, od 4,8 ppm do 5,0 ppm) oraz strontu (Sr, od 319,6 ppm do 434,1 ppm) wskazuje na możliwość występowania pierwotnie w tych wapieniach aragonitu.

Wapienie warstw górażdżańskich charakteryzują się zdecydowanie wyższym, od wapieni gogolińskich oraz w miarę stałym udziałem CaO (od 55,26% do 55,97%). Niska jest w tych wapieniach zawartość MgO, od 0,22% do 0,30%, a także Fe_2O_3, od 0,24% do 0,35%. Może to wskazywać na dominację w tych skałach węglanowej fazy kalcytowej. Magnez, podobnie jak w wapieniach gogolińskich, stanowi podstawienie wapnia w kalcycie, natomiast żelazo związane jest fazą tlenkową, syderytem lub podstawia magnez w węglanach zawierających ten pierwiastek. Niższa jest niż w wapieniach warstw gogolińskich zawartość SiO_2, od 0,31% do 0,62% i Al_2O_3, od 0,07% do 0,18%, co wskazuje na występowanie w tych wapieniach jedynie niewielkich domieszek, głównie minerałów krzemionkowych (kwarc, chalcedon), w mniejszej ilości minerałów ilastych. Potwierdzają to również niskie zawartości K_2O, od ilości poniżej 0,01% do 0,03% oraz TiO_2 (0,01%). Obecność sodu (Na_2O, od wartości poniżej 0,01% do 0,44%) świadczy, podobnie jak w przypadku wapieni warstw gogolińskich, o obecności korali w zbiorniku morskim, w którym osadzały się wapienie warstw górażdżańskich. Występujący w skałach mangan (Mn, od 75,0 ppm do 135,7 ppm) stanowi prawdopodobnie podstawienie jonów wapnia w kryształach

kalcytu. Obecność baru (Ba, od 2,0 ppm do 3,7 ppm) oraz strontu (Sr, od 287,0 ppm do 334,6 ppm) wskazuje na możliwość występowania pierwotnie również i w tych wapieniach, aragonitu.

Wapienie warstw terebratulowych (dziewkowickich), podobnie jak wapienie poprzednich formacji, charakteryzują się dość wysoką zawartością CaO (od 50,00% do 55,03%), natomiast niskim udziałem MgO (od 0,31% do 0,49%), Fe_2O_3 (od 0,33% do 0,49%) oraz TiO_2 (od 0,01% do 0,04%). Magnez, podobnie, jak w wapieniach poprzednich formacji, stanowi prawdopodobnie również i w skałach tej formacji podstawienie wapnia w kalcycie, natomiast żelazo może być związane z fazą tlenkową, syderytem, może też podstawiać magnez w węglanach zawierających ten pierwiastek. Zróżnicowany jest udział SiO_2 (od 0,68% do 5,96%), a także Al_2O_3 (od 0,23% do 0,98%) oraz K_2O (od 0,02% do 0,17%), co wskazuje na zmienny udział w tych wapieniach domieszek, głównie minerałów krzemionkowych (kwarc, chalcedon) oraz glinokrzemianów (minerały ilaste, miki, skalenie potasowe). Obecność sodu (Na_2O, od 0,11% do 0,18%) może wskazywać, podobnie jak w wapieniach formacji gogolińskiej i góraździańskiej, na występowanie koralowców w zbiorniku morskim, w którym osadzały się wapienie warstw terebratulowych. Zawartość Mn wynosi od 68,7 ppm do 96,3 ppm. Również i w tych wapieniach, pierwiastek ten stanowi prawdopodobnie podstawienie jonów wapnia w kryształach kalcytu. Obecność baru (Ba, od 3,4 ppm do 4,0 ppm) oraz strontu (Sr, od 301,2 ppm do 312,9 ppm) wskazuje na możliwość występowania w wapieniach warstw terebratulowych, pierwotnie aragonitu.

Wapienie warstw karchowickich charakteryzują się największym zróżnicowaniem pod względem zawartości CaO, od 37,86% do 54,21%, która jest niższa od ilości CaO w wapieniach góraździańskich. Zmienny jest w tych wapieniach również udział MgO, od 0,59% do 12,95%, a także Fe_2O_3, od 0,41% do 1,30%. Podwyższona zawartość MgO wskazuje na występowanie w tych skałach faz węglanowych, zawierających magnez. Wyższy udział żelaza w próbkach o podwyższonej zawartości magnezu świadczy o możliwości zastępowania magnezu przez żelazo w minerałach węglanowych. Może też świadczyć o obecności tlenków żelaza lub syderytu w badanych skałach. Wapienie warstw karchowickich charakteryzują się także podwyższoną zawartością SiO_2 od 1,20% do 3,88% i Al_2O_3 od 0,31% do 0,89%, co wskazuje na występowanie w tych wapieniach minerałów krzemionkowych (kwarc, chalcedon) oraz glinokrzemianów (minerałów ilastych, mik, skaleni potasowych). Potwierdza to również obecność potasu (K_2O, od 0,03% do 0,12%) oraz tytanu (TiO_2, od 0,03% do 0,05%). Obecność sodu (ilość Na_2O od wartości poniżej 0,01% do 0,42%) świadczy, podobnie jak w przypadku wapieni

poprzednich formacji, o występowaniu korali w zbiorniku morskim, w którym osadzały się wapienie warstw karchowickich. Występujący w skałach mangan (Mn, od 179,3 ppm do 392,9 ppm) stanowi prawdopodobnie podstawienie jonów wapnia w kryształach kalcytu. Obecność baru (Ba, od 8,4 ppm do 48,4 ppm) oraz strontu (Sr, od 87,80 ppm do 137,8 ppm) wskazuje na możliwość występowania pierwotnie również w wapieniach karchowickich aragonitu. Jednak w przypadku tych skał zawartości baru w próbkach są wyższe niż w wapieniach poprzednich formacji, natomiast strontu – niższe.

Wyniki analizy Próbki SA2, pobranej w obszarze Góry Świętej Anny, ze strefy kontaktu wapieni z bazaltami, nie są odmienne od wyników badań próbek wapieni karchowickich ze Strzelec Opolskich, podobnie jak w przypadku wyników analizy chemicznej, wykonanej metodą klasyczną. W związku z tym, również wyniki analizy XRF nie wykazały wpływu działalności magmy bazaltowej na zmianę składu chemicznego wapieni.

8.4. Wyniki analizy derywatograficznej

Analizie derywatograficznej poddano próbki wybrane w ten sposób aby reprezentowały skały pochodzące z różnych warstw, ze wszystkich opróbowanych odsłonięć.

Na podstawie wyników analizy derywatograficznej (Rys. 8.4.1., 8.4.2. i 8.4.3), zidentyfikowano w badanych próbach głównie kalcyt (efekt endotermiczny 890 – 950°C), tylko w jednej z próbek (SO14) stwierdzono obecność dolomitu (efekt endotermiczny 790 – 810°C i 910 – 940°C) (Rys. 8.4.2f). Na bazie uzyskanych wyników badań obliczono ubytki mas dla poszczególnych próbek (Rys. 8.4.1., 8.4.2. i 8.4.3).

Wyniki badań potwierdziły obecność kalcytu w analizowanych skałach, a w jednej dolomitu, stwierdzonych również w analizie mikroskopowej. Podwyższona zawartość MgO – 6,98%, oznaczona podczas analizy chemicznej próbki SO14, potwierdza obecność w tym wapieniu dolomitu. Nieznaczne wygięcie krzywej DTA w próbce S8 (Rys. 8.4.3b) może również świadczyć o obecności w skale fazy zawierającej magnez.

Nie zawsze jednak podwyższona ilość magnezu wskazuje na występowanie dolomitu w skale. Część jonów magnezu może stanowić podstawienie w kalcycie magnezowym. Obecność Mg-kalcytu w badanych wapieniach, minerału będącego fazą niestabilną i rzadko występującego w utworach triasowych, może wskazywać na tworzenie się tych osadów w warunkach odpowiadających stadium eogenetycznemu diagenezy konstruktywnej – tzn. wczesnej diagenezy (Kostecka A., 1978a).

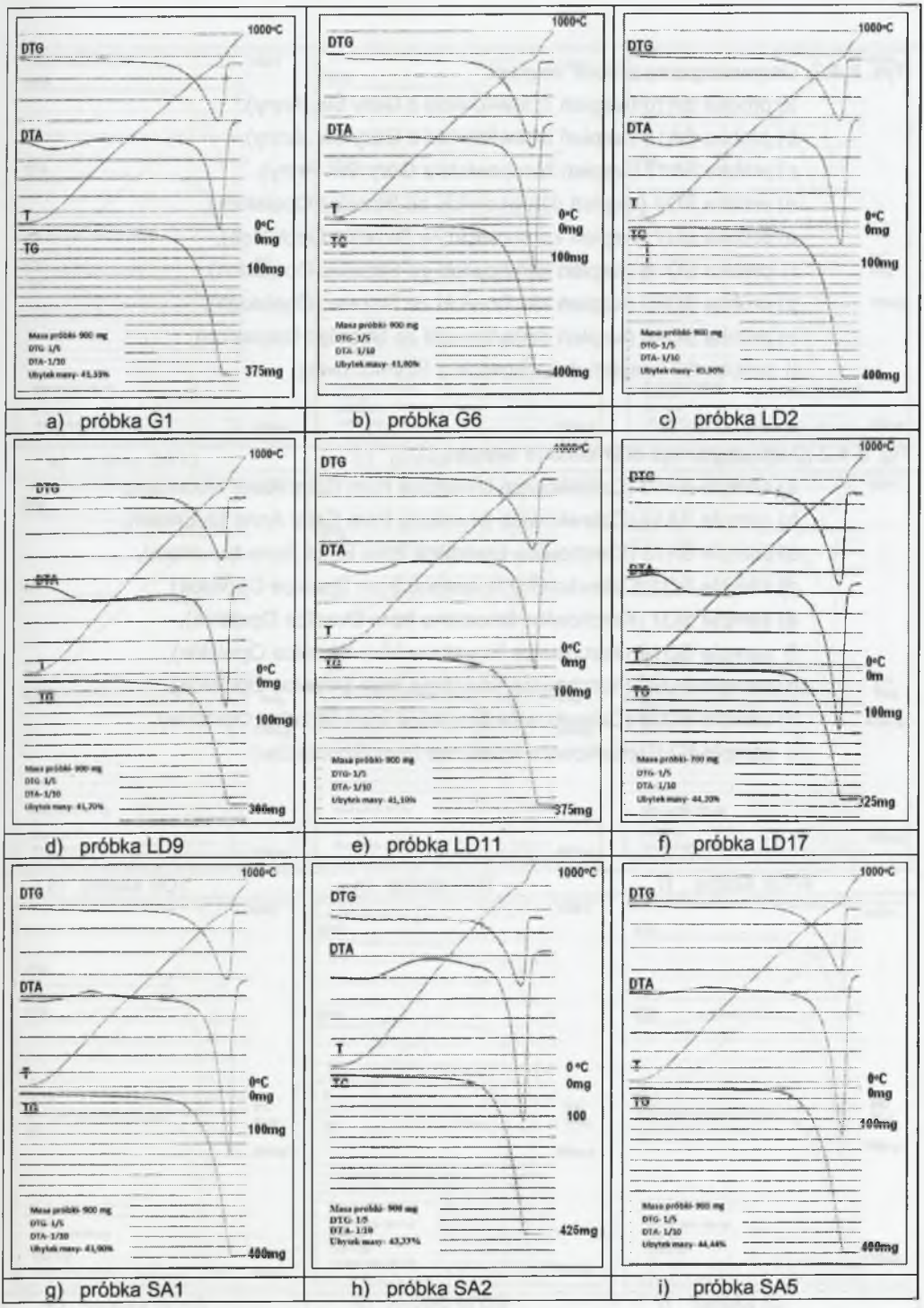
Obniżona temperatura efektu endotermicznego kalcytu – około 900°C (zbliżona do wartości drugiego efektu endotermicznego dla dolomitu) (Rys. 8.4.1h – próbka SA2, Rys. 8.4.2c – próbka SA13, Rys. 8.4.2.e – próbka SO7, Rys. 8.4.3.e – próbka W7) może wskazywać na obecność w wapieniach kalcytu magnezowego. Obniżenie temperatury efektu endotermicznego kalcytu może być związane z podstawieniem jonów magnezu w miejsce jonów wapnia w krysztale tego minerału. Potwierdziłoby to wyniki analizy chemicznej próbek, w których oznaczono podwyższoną zawartość MgO (próbki SO7, W7).

Rys. 8.4.1. Derywatogramy próbek wapieni:

a) próbka G1 (wapień gogoliński z Gogolina),
b) próbka G6 (wapień gogoliński z Gogolina),
c) próbka LD2 (wapień górażdżański z Ligoty Dolnej),
d) próbka LD9 (wapień gogoliński z Ligoty Dolnej),
e) próbka LD11 (wapień gogoliński z Ligoty Dolnej),
f) próbka LD17 (wapień górażdżański z Ligoty Dolnej),
g) próbka SA1 (wapień karchowicki z Góry Świętej Anny),
h) próbka SA2 (wapień karchowicki z Góry Świętej Anny),
i) próbka SA5 (wapień górażdżański z Góry Świętej Anny).

Fig. 8.4.1. Derivatogrames of limestone sample:

a) sample G1 (Gogolin limestone from Gogolin),
b) sample G6 (Gogolin limestone from Gogolin),
c) sample LD2 (Górażdże limestone from Ligota Dolna),
d) sample LD9 (Gogolin limestone from Ligota Dolna),
e) sample LD11 (Gogolin limestone from Ligota Dolna),
f) sample LD17 (Górażdże limestone from Ligota Dolna),
g) sample SA1 (Karchowice limestone from Saint Anne Mountain),
h) sample SA2 (Karchowice limestone from Saint Anne Mountain),
i) sample SA5 (Górażdże limestone from Saint Anne Mountain).



a) próbka G1

b) próbka G6

c) próbka LD2

d) próbka LD9

e) próbka LD11

f) próbka LD17

g) próbka SA1

h) próbka SA2

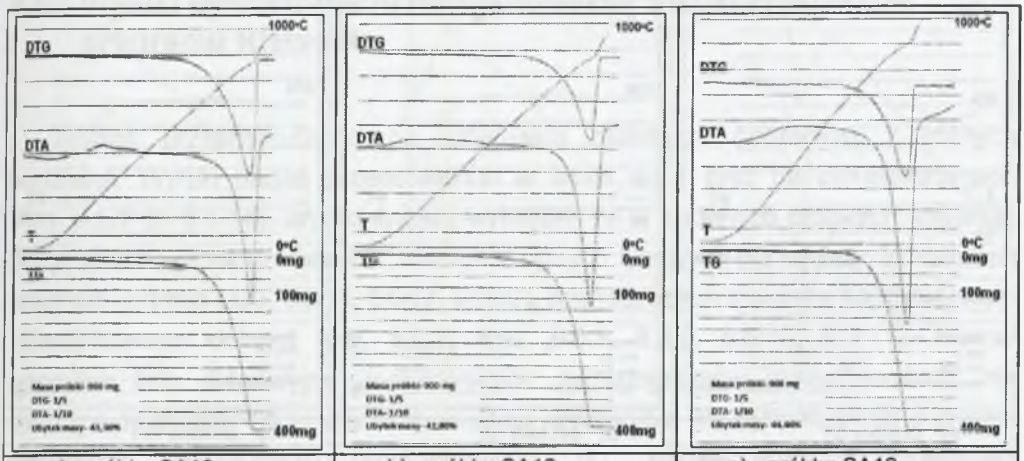
i) próbka SA5

Rys. 8.4.2. Derywatogramy próbek wapieni:

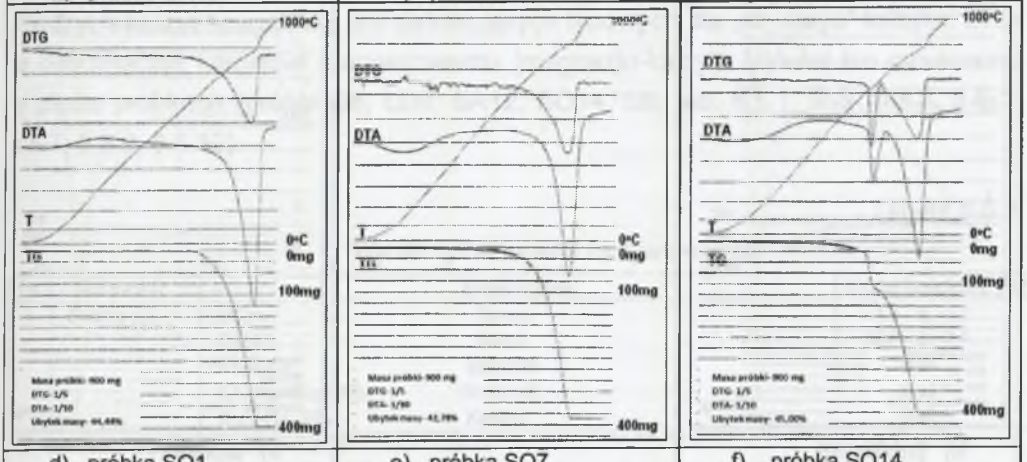
a) próbka SA10 (wapień dziewkowicki z Góry Św. Anny),
b) próbka SA12 (wapień dziewkowicki z Góry Św. Anny),
c) próbka SA13 (wapień karchowicki z Góry Św. Anny),
d) próbka SO1 (wapień dziewkowicki ze Strzelec Opolskich),
e) próbka SO7 (wapień karchowicki ze Strzelec Opolskich),
f) próbka SO14 (wapień karchowicki ze Strzelec Opolskich),
g) próbka SO20 (wapień karchowicki ze Strzelec Opolskich),
h) próbka SO28 (wapień dziewkowicki ze Strzelec Opolskich),
i) próbka S2 (wapień dziewkowicki z Szymiszowa).

Fig. 8.4.2. Derivatogrames of limestone sample:

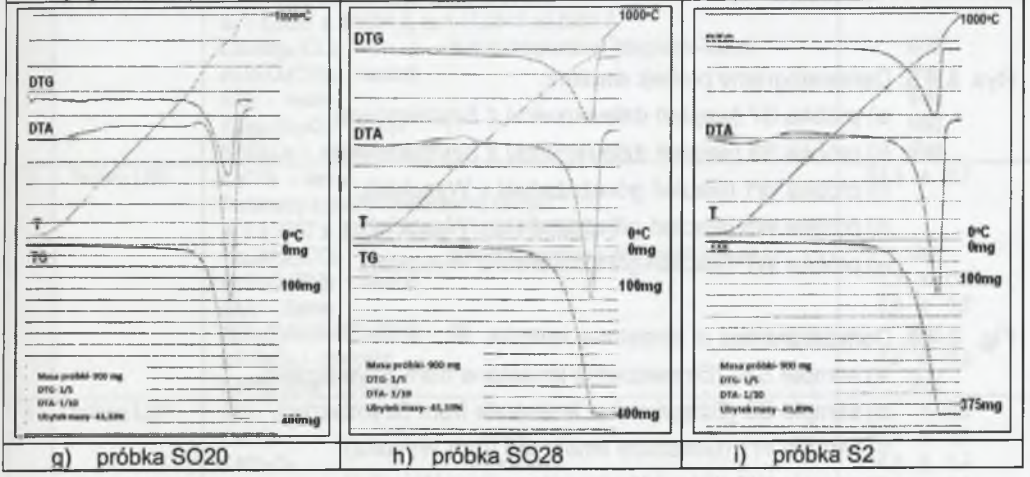
a) sample SA10 (Dziewkowice limestone from Saint Anne Mountain),
b) sample SA12 (Dziewkowice limestone from Saint Anne Mountain),
c) sample SA13 (Karchowice limestone from Saint Anne Mountain),
d) sample SO1 (Dziewkowice limestone from Strzelce Opolskie),
e) sample SO7 (Karchowice limestone from Strzelce Opolskie),
f) sample SO14 (Karchowice limestone from Strzelce Opolskie),
g) sample SO20 (Karchowice limestone from Strzelce Opolskie),
h) sample SO28 (Dziewkowice limestone from Strzelce Opolskie),
i) sample S2 (Dziewkowice limestone from Szymiszów).



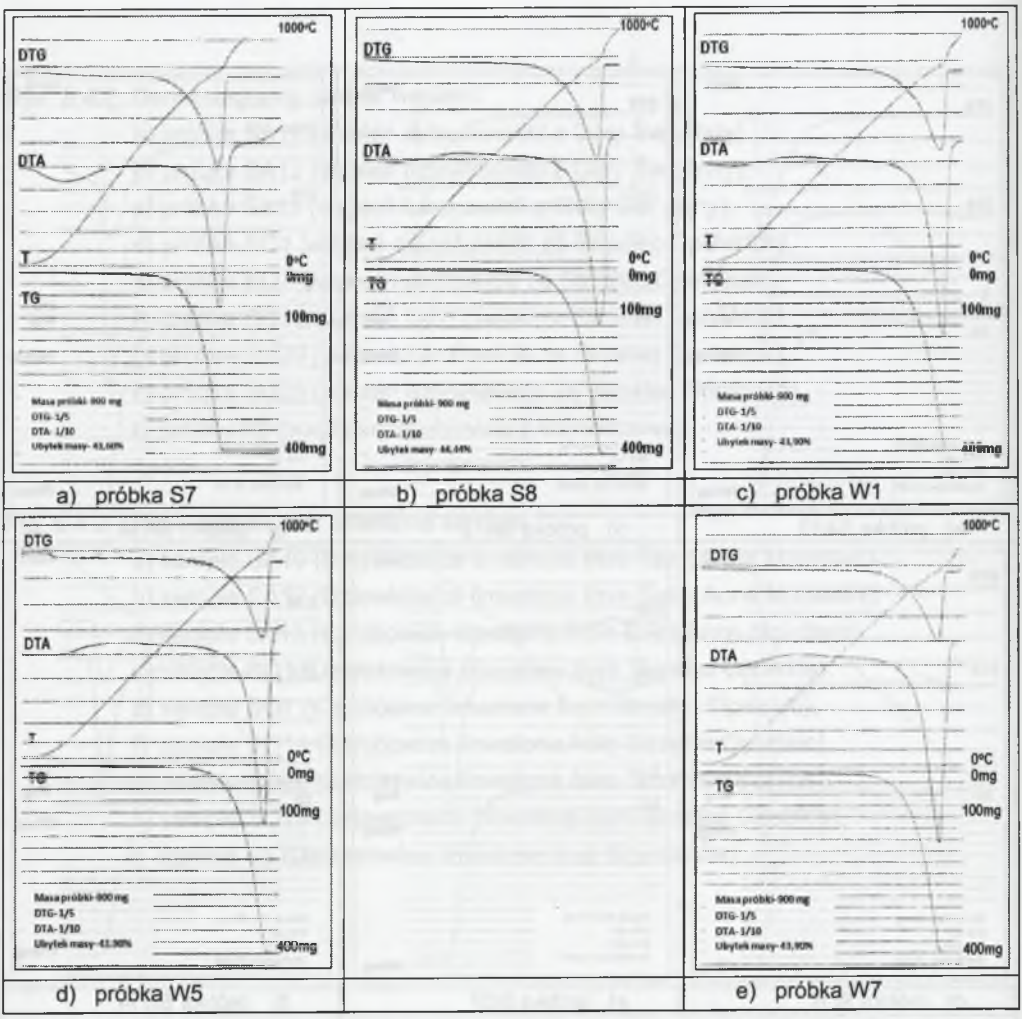
a) próbka SA10 b) próbka SA12 c) próbka SA13



d) próbka SO1 e) próbka SO7 f) próbka SO14



g) próbka SO20 h) próbka SO28 i) próbka S2



Rys. 8.4.3. Derywatogramy próbek wapieni:

a) próbka S7 (wapień dziewkowicki z Szymiszowa),

b) próbka S8 (wapień dziewkowicki z Szymiszowa),

c) próbka W1 (wapień górażdżański z Wysokiej),

d) próbka W5 (wapień górażdżański z Wysokiej),

e) próbka W7 (wapień górażdżański z Wysokiej).

Fig. 8.4.3. Derivatogrames of limestone sample:

a) sample S70 (Dziewkowice limestone from Szymiszów),

b) sample S8 (Dziewkowice limestone from Szymiszów),

c) sample W1 (Górażdże limestone from Wysoka),

d) sample W5 (Górażdże limestone from Wysoka),

e) sample W7 (Górażdże limestone from Wysoka)

8.5. Wyniki dyfraktometrii rentgenowskiej z wykorzystaniem programu Rietvelda

Analizę przeprowadzono na czternastu próbkach, pobranych z różnych wydzieleń. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 8.5.1 oraz na dyfraktogramach (Rys. 8.5.1 do 8.5.14). Wyniki analizy wykazały, że w badanych próbkach dominuje kalcyt. Wskazuje na to obecność linii dyfrakcyjnych typowych dla tej fazy. W czterech próbkach (próbka LD9, SO14, SO17, SO20), pochodzących z warstw karchowickich, zidentyfikowano dolomit (tab. 8.5.1, Rys. 8.5.3, 8.5.9, 8.5.10, 8.5.11). Niemal wszystkie linie dyfrakcyjne analizowanych dyfraktogramów rentgenowskich, nie należące do kalcytu i dolomitu, odpowiadają położeniom linii dyfrakcyjnych o stałych sieciowych, obniżonych proporcjonalnie do zmian wartości odległości międzypłaszczyznowych d_{hkl} linii dyfrakcyjnych typowych dla „czystego" kalcytu. Linie te odpowiadają kalcytowi magnezowemu (magnezjo-kalcyt). Minerał ten oznaczono w pięciu próbkach (próbki G6, LD9, SA12, SO14, S8; tab. 8.5.1, Rys. 8.5.2, 8.5.3, 8.5.7, 8.5.9, 8.5.12).

Tabela 8.5.1

Wyniki dyfraktometrii rentgenowskiej

Lp	Nr próbki	Skład fazowy	Udział ilościowy, [%]
1	Próbka G1	SiO_2 - Kwarc	1,6 ± 0,2
		$CaCO_3$ - Kalcyt	96,9 ± 0,4
		$KAlSi_3O_8$ - Mikroklin	ślad
		$KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$ - Muskowit	ślad
		$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ - Kaolinit	ślad
2	Próbka G6	$CaCO_3$ - kalcyt	98,7 ± 0,4
		Parametry komórki elementarnej kalcytu:	
		a_0 = 4,9867 ± 0,0001 Å, c_0 = 17,0513 ±0,0001 Å	
		$Ca_{0,9}Mg_{0,1}CO_3$ - Kalcyt magnezowy (Magnezjo-kalcyt)	ślad
		$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ - kaolinit	ślad
		SiO_2 - kwarc	ślad
		$KMg_{0,5}Si_{2,5}O_6$ - leucyt	ślad
		$KAlSi_3O_8$ - sanidyn (?)	ślad
3	Próbka LD9	$CaCO_3$ - kalcyt	93,3 ± 0,7
		Parametry komórki elementarnej kaicytu:	
		a_0 = 4,9837 ± 0,0001 Å, c_0 = 17,0417 ± 0,0001 Å	
		$Ca_{0,9}Mg_{0,1}CO_3$ - Kalcyt magnezowy (Magnezjo-kalcyt)	ślad
		$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ - kaolinit	1,1 ± 0,4
		SiO_2 - kwarc	2,6 ± 0,2
		$(K,H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$ - illit	ślad
		$KAlSi_3O_8$ - mikroklin	2,2 ± 0,2
		$CaMg(CO_3)_2$ - dolomit	ślad
4	Próbka LD11	SiO_2 - Kwarc	2,7 ± 0,2
		$CaCO_3$ - Kalcyt	93,3 ± 0,4
		$KAlSi_3O_8$ - Mikroklin	0,9 ± 0,2
		$KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$ - Muskowit	1,4 ± 0,2
		$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ - Kaolinit	1,7 ± 0,2

cd. tabeli 8.5.1

5	Próbka SA2	SiO_2 - Kwarc	ślad
		$CaCO_3$ - Kalcyt	99,5 ± 0,2
		$Ca_{0,2}Mg_{2,9}Si_4O_{10}(OH)_2\ 4H_2O$ - Smektyt	ślad
		$FeCO_3$ - Syderyt	ślad
6	Próbka SA5	SiO_2 - Kwarc	ślad
		$CaCO_3$ - Kalcyt	99,7 ± 0,1
7	Próbka SA12	$CaCO3$ - Kalcyt	97,3 ± 0,3
		Parametry komórki elementarnej kalcytu:	
		a_0 = 4,985 ± 0,001 Å, c_0 = 17,035 ± 0,001 Å	
		SiO_2 - Kwarc	1,4 ± 0,1
		$Ca_{0,97}Mg_{0,03}CO_3$ - Kalcyt magnezowy (Magnezjo-kalcyt)	ślad
		$KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$ - Muskowit	ślad
		$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ - Kaolinit	1,1 ± 0,2
8	Próbka SO1	SiO_2 - Kwarc	0,6 ± 0,2
		$CaCO_3$ - Kalcyt	98,6 ± 0,4
		$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ - Kaolinit	ślad
		$FeCO_3$ - Syderyt	ślad
		$(Mg,Al)(OH)_2(CO_3)_{0.167}(H_2O)_{0,5}$ - Hydrotalkit (?)	ślad
9	Próbka SO14	$CaCO_3$ - kalcyt	47,9 ± 0,3
		Parametry komórki elementarnej kalcytu:	
		a_0 = 4,9869 ± 0,0001 Å, c_0 = 17,0646 ± 0,0001 Å	
		$CaMg(CO_3)_2$ - dolomit	50,2 ± 0,3
		Parametry komórki elementarnej dolomitu:	
		a_0 = 4,8164 ± 0,0001 Å, c_0 = 16,0528 ± 0,0001 Å	
		$Ca_{0,9}Mg_{0,1}CO_3$ - Kalcyt magnezowy (Magnezjo-kalcyt)	ślad
		$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ - kaolinit	ślad
		SiO_2 - kwarc	1,0 ± 0,1
		$NaAlSi_3O_8$ – albit	ślad
10	Próbka SO17	SiO_2 - Kwarc	3,1 ± 0,1
		$CaCO_3$ - Kalcyt	32,6 ± 0,3
		$KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$ - Muskowit	ślad
		$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ - Kaolinit	ślad
		$CaMg(CO_3)_2$ - Dolomit	63,7 ± 0,3
11	Próbka SO20	SiO_2 - Kwarc	1,6 ± 0,2
		$CaCO_3$ - Kalcyt	97,0 ± 0,4
		$CaMg(CO_3)_2$ - Dolomit	1,3 ± 0,4
		$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ - Kaolinit	ślad
		$FeCO_3$ - Syderyt	ślad
12	Próbka S8	$CaCO_3$ – kalcyt	94,0 ± 0,6
		Parametry komórki elementarnej kalcytu:	
		a_0 = 4,9872 ± 0,0001 Å, c_0 = 17,0457 ±0,0001 Å	
		$Ca_{0,9}Mg_{0,1}CO_3$ - Kalcyt magnezowy (Magnezjo-kalcyt)	ślad
		SiO_2 – kwarc	ślad
		$CaMg(CO_3)_2$ – dolomit	5,4 ± 0,2
		$KMg_{0,5}Si_{2,5}O_6$ - leucyt	ślad
13	Próbka W1	SiO_2 - Kwarc	0,6 ± 0,2
		$CaCO_3$ - Kalcyt	99,2 ± 0,3
14	Próbka W5	SiO_2 - Kwarc	ślad
		$CaCO_3$ - Kalcyt	99,3 ± 0,2
		$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ - Kaolinit	ślad

W trzech próbkach (próbki SA2, SO1, SO20) (tab. 8.5.1, Rys. 8.5.5, 8.5.8, 8.5.11) oznaczono syderyt. W badanych próbach zidentyfikowano również fazy niewęglanowe takie jak: obecny we wszystkich próbkach kwarc (tab. 8.5.1, Rys. 8.5.1 do 8.5.14), kaolinit (próbki G1, G6, LD9, LD11, SA12, SO1, SO14, SO17, SO20, W1,

W5; tab. 8.5.1, Rys. 8.5.1, 8.5.2, 8.5.3, 8.5.4, 8.5.7, 8.5.8, 8.5.9, 8.5.10, 8.5.11, 8.5.13, 8.5.14), śladowe ilości smektytu w próbce SA2 (tab. 8.5.1, Rys. 8.5.5), muskowit (próbki G1, LD11, SA12, SO17) (tab.8.5.1, Rys. 8.5.1, 8.5.4, 8.5.7, 8.5.10), w trzech próbkach, mikroklin (próbki G1, LD9, LD11; tab. 8.5.1, Rys. 8.5.1, 8.5.3, 8.5.4), w dwóch próbkach śladowe ilości leucytu (próbki G6, S8; tab. 8.5.1, Rys. 8.5.2, 8.5.12), sanidyn w próbce G6 (tab. 8.5.1, Rys. 8.5.2), a w próbce SO14 – albit (tab. 8.5.1, Rys. 8.5.9).

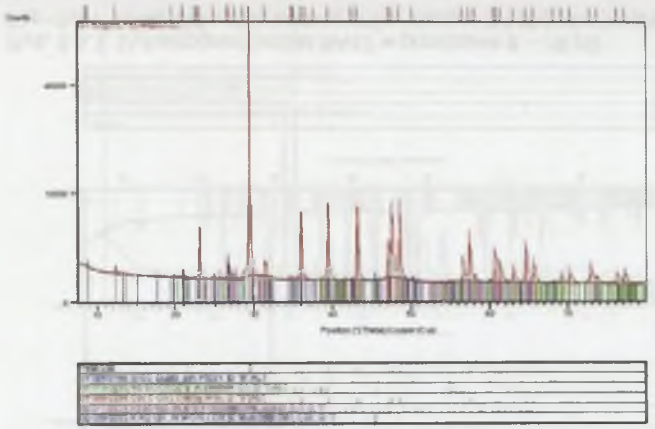
W trakcie analiz, z powodu niewielkich udziałów faz minerałów ilastych, występował problem rozróżnienia miki 2M1 od illitu. Z tego samego powodu, nie dało się rozpoznać odmiany polimorficznej kaolinitu. W analizie ilościowej przyjęto model nieuporządkowanego kaolinitu 1Md. Ponadto, w jednej próbce (próbka SO1; Rys. 7.5.6), występuje prawdopodobnie uwodniony węglan magnezu i glinu – hydrotalkit.

Wyniki dyfraktometrii rentgenowskiej próbki SA2 (wapień karchowicki), pobranej w obszarze Góry Świętej Anny, ze strefy kontaktu wapieni z bazaltami, nie wykazują różnic w porównaniu z wynikami próbek wapieni pobranych w kamieniołomie Strzelce Opolskie. Podobnie jak w przypadku analiz chemicznych, również wyniki dyfraktometrii rentgenowskiej nie dały podstaw do określenia ewentualnego wpływu trzeciorzędowego (w nowej klasyfikacji – paleogeńsko-neogeńskiego) wulkanizmu bazaltowego na zmianę składu chemicznego wapieni triasowych.

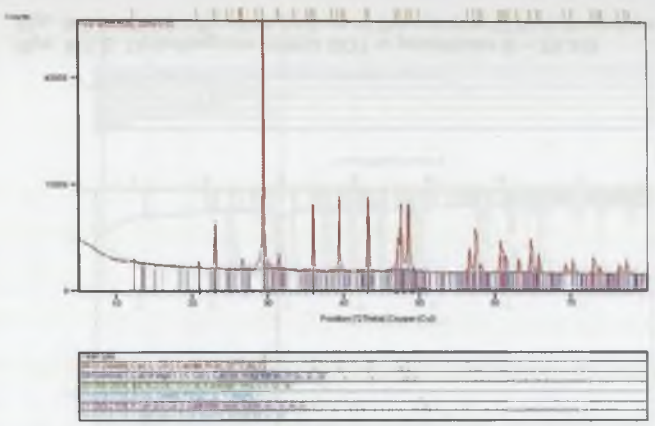
W pięciu próbkach oznaczono śladowe ilości kalcytu magnezowego, w jednej (próbka SA12) o wzorze $Ca_{0,97}Mg_{0,03}CO_3$ w pozostałych czterech (próbki G6, LD9, SO14, S8) o wzorze $Ca_{0,9}Mg_{0,1}CO_3$. Obserwuje się zniekształcenia profilu linii dyfrakcyjnych od kalcytu w miejscach, gdzie powinny występować linie dyfrakcyjne magnezjo-kalcytu. Zniekształcenia te wskazane czarnymi liniami pokazano na dodatkowym rysunku (Rys. 8.5.15). Z powodu dużej niepewności takiej interpretacji, nie uwzględniono tego w analizie ilościowej.

Wartości parametrów komórki elementarnej podano z dokładnością do czwartego miejsca po przecinku, oprócz próbki SO12, której parametry komórki elementarnej kalcytu, na widmie dyfrakcyjnym uzyskanym z tej próbki podano z dokładnością do trzeciego miejsca po przecinku. W literaturze najczęściej wartości parametrów komórki elementarnej wyznaczone metodą Rietvelda podawane są z dokładnością do trzeciego lub czwartego miejsca po przecinku, w zależności od jakości preparatu, jakości uzyskanego dyfraktogramu i pozostałych warunków eksperymentalnych. Przedstawione powyżej wyniki charakteryzowały się zmianami odchylenia standardowego obliczeń poniżej 0,0001 Å.

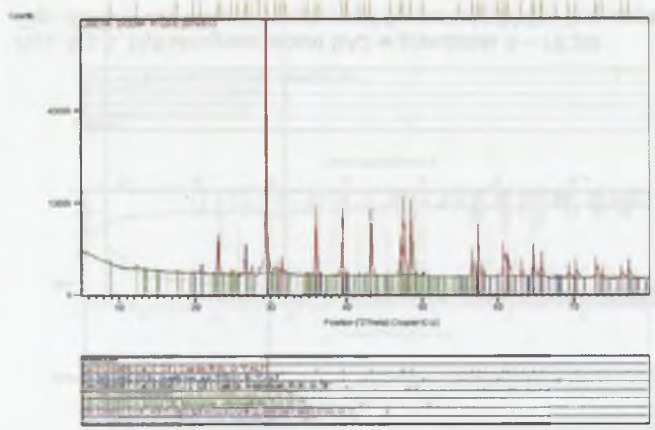
Trudno było oznaczyć parametry komórki elementarnej dla magnezjo-kalcytu z niewielkiego zniekształcenia profilu linii, tym bardziej, że zniekształcenie to pochodziło od fazy, która w analizowanych próbkach występuje w śladowych ilościach. W tym przypadku magnezjo-kalcytu było tak mało, że nie udało się oznaczyć go nawet ilościowo. Z uwagi na badanie próbek polimineralnych oraz niską zawartość Mg-kalcytu w tych próbach nie było również możliwe wyseparowanie kryształów tej fazy węglanowej, aby oznaczyć metodą klasyczną parametry komórki elementarnej, wykonując np. analizę rentgenostrukturalną wykorzystującą metodę obracanego kryształu. W związku z tym dla Mg-kalcytu, zidentyfikowanego w pięciu z badanych próbek, przyjęto wartości a_0 i c_0 z kartoteki ICDD (Kartoteka ICDD z bazy PDF-4+ o numerze 04-008-806).
Wartości te są następujące: a_0 = 4,941 Å, c_0 = 16,854 Å.



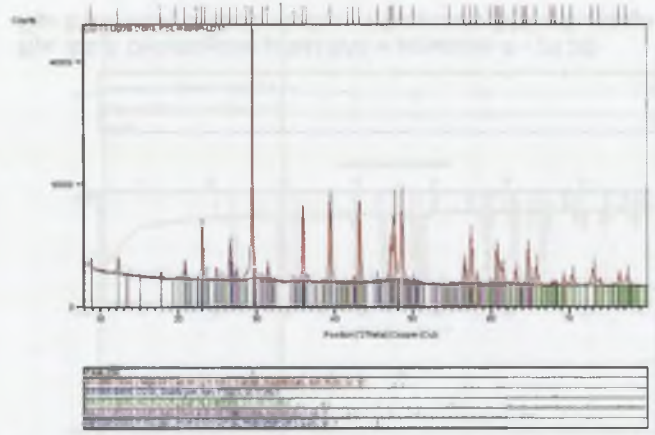
Rys. 8.5.1. Dyfraktogram próbki G1 w przedziale 8 – 79 2Θ
Fig. 8.5.1. X-ray diffraction pattern of the sample G1 in the range 8 – 79 2Θ



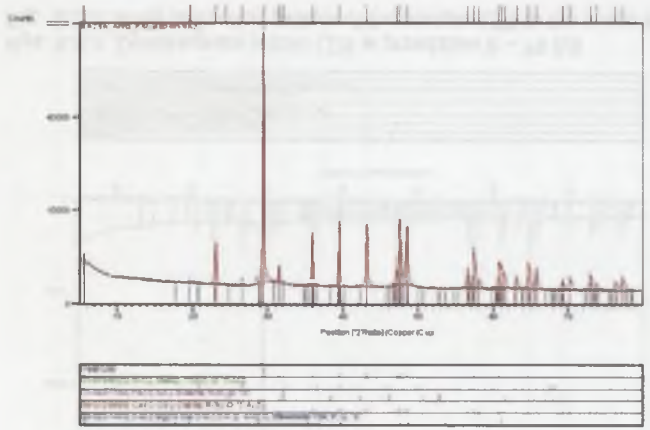
Rys. 8.5.2. Dyfraktogram próbki G6 w przedziale 8 – 79 2Θ
Fig. 8.5.2. X-ray diffraction pattern of the sample G6 in the range 8 – 79 2Θ



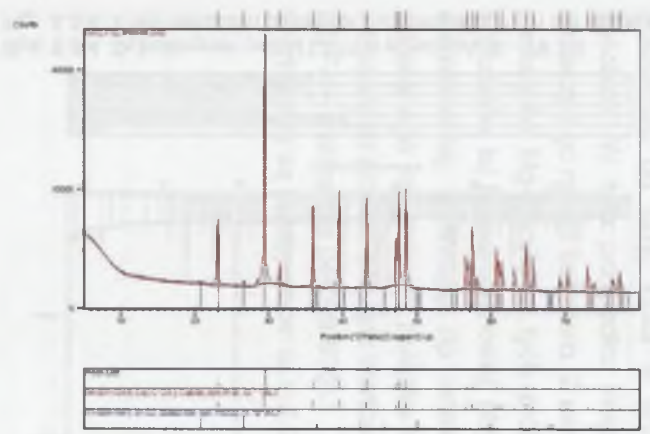
Rys. 8.5.3. Dyfraktogram próbki LD9 w przedziale 8 – 79 2Θ
Fig. 8.5.3. X-ray diffraction pattern of the sample LD9 in the range 8 – 79 2Θ



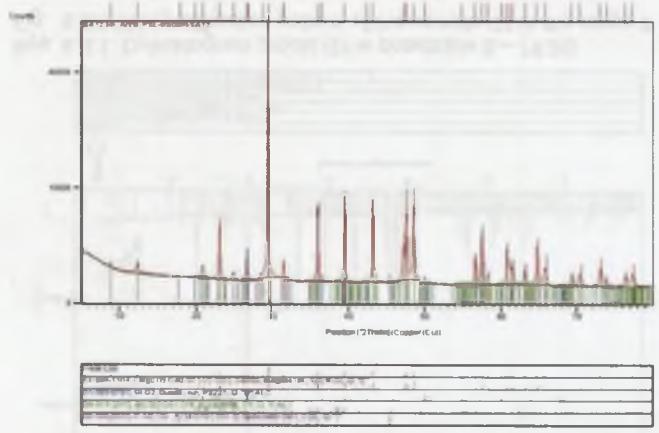
Rys. 8.5.4. Dyfraktogram próbki LD11 w przedziale 8 – 79 2Θ
Fig. 8.5.4. X-ray diffraction pattern of the sample LD11 in the range 8 – 79 2Θ



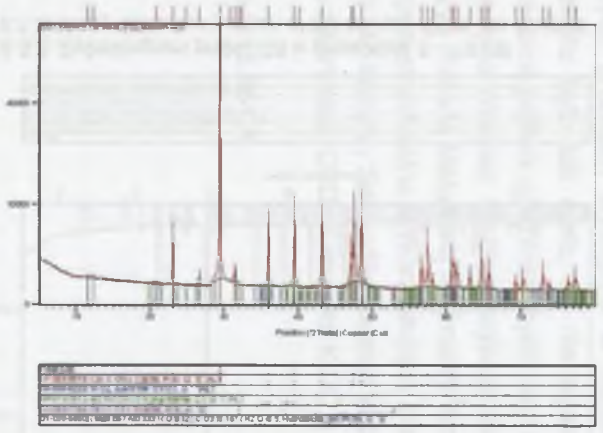
Rys. 8.5.5. Dyfraktogram próbki SA2 w przedziale 8 – 79 2Θ
Fig. 8.5.5. X-ray diffraction pattern of the sample SA2 in the range 8 – 79 2Θ



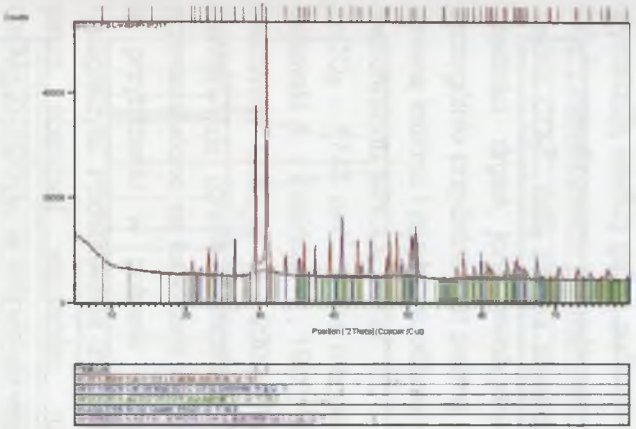
Rys. 8.5.6. Dyfraktogram próbki SA5 w przedziale 8 – 79 2Θ
Fig. 8.5.6. X-ray diffraction pattern of the sample SA5 in the range 8 – 79 2Θ



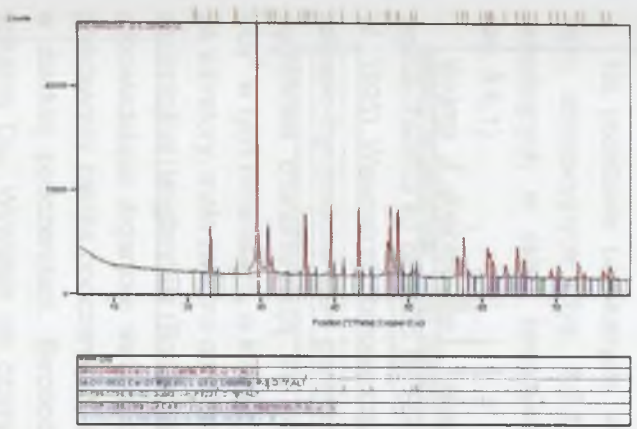
Rys. 8.5.7. Dyfraktogram próbki SA12 w przedziale 8 – 79 2Θ
Fig. 8.5.7. X-ray diffraction pattern of the sample SA12 in the range 8 – 79 2Θ



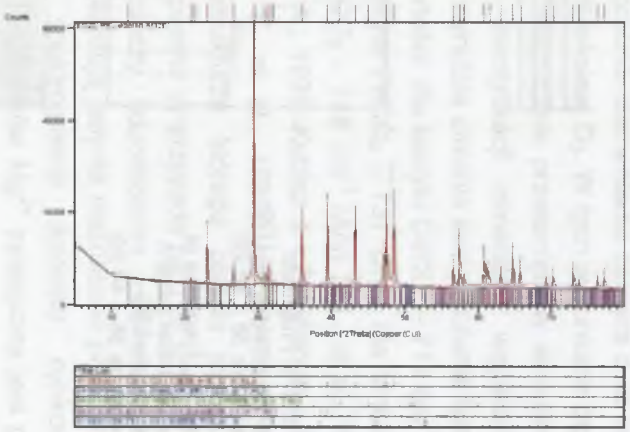
Rys. 8.5.8. Dyfraktogram próbki SO1 w przedziale 8 – 79 2Θ
Fig. 8.5.8. X-ray diffraction pattern of the sample SO1 in the range 8 – 79 2Θ



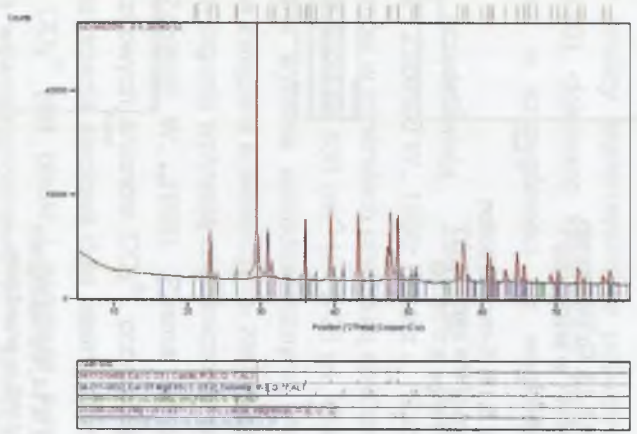
Rys. 8.5.9. Dyfraktogram próbki SO17 w przedziale 8 – 79 2Θ
Fig. 8.5.9. X-ray diffraction pattern of the sample SO17 in the range 8 – 79 2Θ



Rys. 8.5.10. Dyfraktogram próbki SO14 w przedziale 8 – 79 2Θ
Fig. 8.5.10. X-ray diffraction pattern of the sample SO14 in the range 8 – 79 2Θ



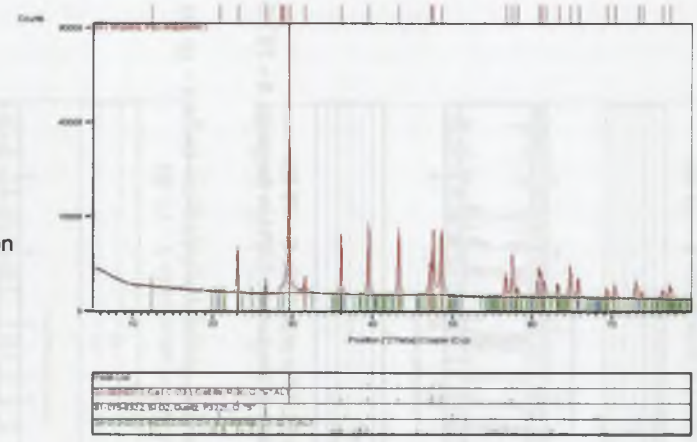
Rys. 8.5.11. Dyfraktogram próbki SO20 w przedziale 8 – 79 2Θ
Fig. 8.5.11. X-ray diffraction pattern of the sample SO20 in the range 8 – 79 2Θ



Rys. 8.5.12. Dyfraktogram próbki S8 w przedziale 8 – 79 2Θ
Fig. 8.5.12. X-ray diffraction pattern of the sample S8 in the range 8 – 79 2Θ

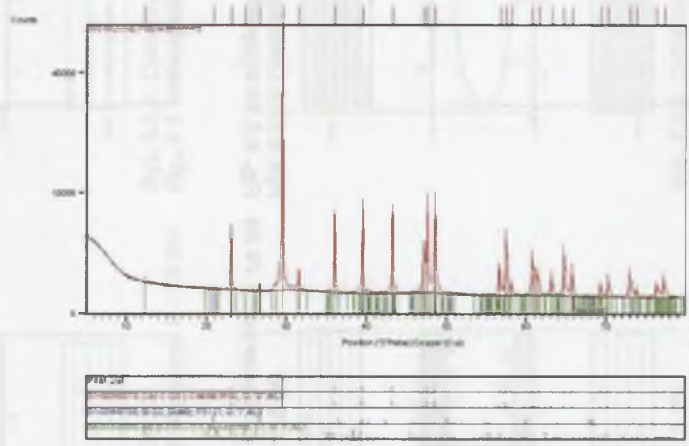
Rys. 8.5.13. Dyfraktogram próbki W1 w przedziale 8 – 79 2Θ

Fig. 8.5.13. X-ray diffraction pattern of the sample W1 in the range 8 – 79 2Θ



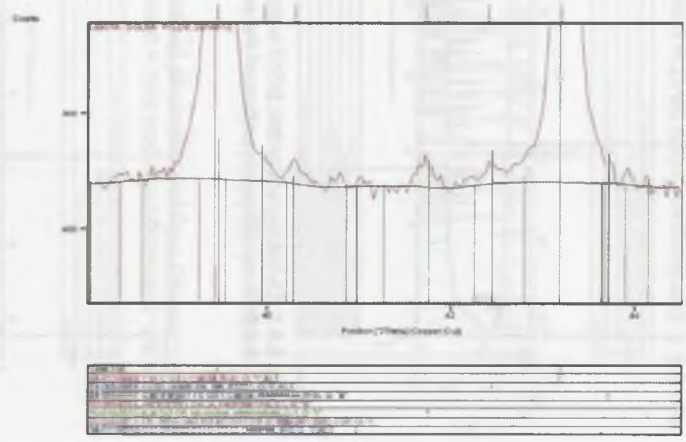
Rys. 8.5.14. Dyfraktogram próbki W5 w przedziale 8 – 79 2Θ

Fig. 8.5.14. X-ray diffraction pattern of the sample W5 in the range 8 – 79 2Θ



Rys. 8.5.15. Fragment dyfraktogramu próbki LD9 w przedziale 38 – 44 2Θ

Fig. 8.5.15. Fragment of X-ray diffraction pattern of the sample LD9 in the range 38 – 44 2Θ



8.6. Wyniki analizy Fourierowskiej w podczerwieni

Na podstawie uzyskanych, w wyniku analizy fourierowskiej w podczerwieni, widm absorpcyjnych (Rys. 8.6.1 do 8.6.20), dokonano identyfikacji minerałów wchodzących w skład badanych wapieni, w szczególności faz węglanowych (tab. 8.6.1).

Widma absorpcyjne minerałów przedstawiają zależność absorpcji promieniowania od długości fali (Bolewski A. i Żabiński W., 1988; Kubisz J. i Żabiński W., 1995). Wewnątrzdrobinowe drgania atomów w minerałach powodują absorpcję w zakresie tzw. podczerwieni podstawowej, od 5000 do 400 cm^{-1} (λ= 2-25 μ). Minerały węglanowe charakteryzują się połączeniami wybitnie anizodesmicznymi. Aniony CO_3^{2-} w tych minerałach, w których atomy są związane kowalencyjnie, zachowują się jak wibratory, mało zależne od otoczenia. Ich drgania wpływają zasadniczo na widma absorpcyjne węglanów (Bolewski A. i Żabiński W., 1988). Pasma absorpcji, odpowiadające drganiom wewnątrzcząsteczkowych anionów CO_3^{2-}, przypadają na podstawowy zakres podczerwieni, natomiast drgania sieciowe dają pasma absorpcji w dalekiej podczerwieni. Swobodny jon CO_3^{2-} jest płaski i wykazuje symetrię trójkątną D_{3h}. Wywołuje on cztery drgania wewnątrzdrobinowe v_1 – symetryczne rozciągające, v_2- zginające (poza płaszczyznę), v_3 – symetryczne rozciągające, v_4 – zginające (w płaszczyźnie).

W sieci krystalicznej trygonalnych węglanów bezwodnych (grupa kalcytu), które krystalizują według grupy punktowej D_{3d}, komórka elementarna zawiera dwa aniony CO_3^{2-}, zlokalizowane w miejscach o symetrii lokalnej D_3. W tych warunkach drgania anionu CO_3^{2-}, dają pasma absorpcji tylko nieznacznie przesunięte w stosunku do częstości drgań jonu swobodnego. Do identyfikacji minerałów węglanowych szczególnie przydatne jest pasmo v_4, które wyraźnie zmienia swe położenie wraz ze zmianą kationu i przybiera odpowiednio wartości: dla kalcytu $CaCO_3$ – 712 cm^{-1}, dla rodochrozytu $MnCO_3$ – 727 cm^{-1}, dla syderytu $FeCO_3$ – 737 cm^{-1}, dla smitsonitu $ZnCO_3$ – 7743 cm^{-1}, a dla magnezytu $MgCO_3$ – 748 cm^{-1} (Ahn D.J., et al., 1996; Bolewski A. i Żabiński W., 1988; Kostecka A., 1995; Kubisz J. i Żabiński W., 1995; Pokrovsky O.S. et al., 2000; Ramseyer K. et al., 1997). W widmie dolomitu $CaMg(CO_3)_2$ (grupa punktowa C_3), w strukturze którego płaskie jony CO_3^{2-} przewarstwione są kationami Ca^{2+} i Mg^{2+}, pasmo v_4 przypada na 729 cm^{-1}, a więc w przybliżeniu w połowie odległości między odpowiednim pasmem kalcytu i magnezytu. Podstawienia izomorficzne powodują jedynie nieznaczne przesunięcie pasm absorpcji węglanów, np. na spektrogramie dolomitu cynkowego $Ca(Mg,Zn)(CO_3)_2$, w którym co najmniej połowa jonów Mg^{2+} zastąpiona jest przez jony Zn^{2+}, obserwuje się przesunięcie pasma v_4 zaledwie do 726 cm^{-1}, tj. o 3 cm^{-1}

w porównaniu do zwykłego dolomitu (Moenke H., 1962). Pasmo v_1, wzbronione regułami wyboru dla węglanów grupy kalcytu, obserwuje się czasami w widmach próbek słabo wykrystalizowanych lub takich, których struktura została zaburzona wskutek ucierania.

Widma węglanów uwodnionych lub złożonych wzbogacone są przez pasma absorpcji, pochodzące od grup OH^-, H_2O, SO_4^{2-} i innych. Dalsza komplikacja widm może wynikać z zaangażowania tlenów grup CO_3^{2-} w silne wiązania wodorowe, co wywołuje ich znaczne odchylenie od modelu izolowanego anionu. Zjawisko to zaobserwowane zostało w przypadku kwaśnych węglanów oraz uwodnionych węglanów magnezu.

W analizowanych próbkach zidentyfikowano trzy fazy węglanowe: kalcyt niskomagnezowy, Mg-kalcyt i dolomit, a z faz niewęglanowych: kwarc, skalenie, minerały ilaste takie jak kaolinit, illit i montmorillonit oraz hydrargillit (gibbsyt).

Tabela 8.6.1

Wartości pasm minerałów występujących w badanych wapieniach w cm^{-1}

Numer próbki	Kalcyt	Kalcyt magnezowy	Dolomit	Kwarc	Skalenie	Minerały ilaste	Inne minerały
G1	V_4 = 712,3 V_2 = 847,6 V_2 = 874,9 V_3 = 1422,6 V_1+V_4= 1799,4 V_1+V_3= 2513,6 Inne pasma – 2348,3; 2875,6; 2983,9	–	–	469,4 800,9	420,8 1032,2	–	hydrargillit 664,5
G6	V_2 = 872,9 V_3 = 1415,99 V_1+V_4= 1797,9 Inne pasma – 2981,3	V_1+V_3= 2519,3	2605,2 2363,1 2868,5	463,9	706,0 770,6	montmorillonit 840,1 illit 1006,9	hydrargillit 662,65 huntyt 1555,8
LD2	V_4 = 712,3 V_2 = 847,7 V_2 = 874,5 V_3 = 1421,1 V_1+V_4= 1799,2 V_1+V_3= 2513,2 Inne pasma – 2875,6; 2983,9	–	2605,2	–	420,0 534,9 1034,29	–	hydrargillit 664,0
LD9	V_4 = 712,4 V_2 = 847,7 V_2 = 875,3 V_1+V_4= 1799,2 V_1+V_3= 2514,0 Inne pasma – 2599,4; 2875,7; 2983,9	V_3 = 1426,7	–	800,8	537,9	kaolinit 470,4 911,8 1002 1029,1 1103,9 montmorillonit 1656,3	–

cd. tabeli 8.6.1

LD11	V_4 = 712,4 V_2 = 847,6 V_2 = 875,1 V_1+V_4= 1799,3 V_1+V_3= 2513,9 Inne pasma – 2349,1; 2599,4; 2875,8; 2984,1	V_3 = 1425,9	–	800,2 1098,6	423,9 538,3	kaolinit 470,7 912,1 1029,1	hydrargillit 664,9 huntyt 1572,2
SA2	V_2 = 872,9 V_3 = 1411,1 V_1+V_4= 1797,9 V_1+V_3= 2513,5 Inne pasma – 2981,3	–	2352,5 2605,2 2868,5	–	420,5 706,0	kaolinit 1029,1	hydrargillit 662,6
SA5	V_4 = 712,3 V_2 = 847,6 V_2 = 874,3 V_3 = 1421,7 V_1+V_4= 1798,9 V_1+V_3= 2512,7 Inne pasma – 2349,0; 2875,6; 2983,7	–	2605,2	–	420,8	kaolinit 1012,7	hydrargillit 664,1
SA10	V_4 = 712,3 V_2 = 847,6 V_2 = 874,2 V_3 = 1420,5 V_1+V_4= 1799,3 V_1+V_3= 2513,2 Inne pasma – 2875,7; 2983,9	–	2360,3 2610,9	469,8 800,8	420,2 532,0 1033,5	–	hydrargillit 668,8
SA12	V_4 = 712,3 V_2 = 847,6 V_2 = 874,5 V_3 = 1422,3 V_1+V_3= 2513,8 Inne pasma – 2348,9; 2599,4; 2875,7;	V_1+V_4= 1800,2 Inne pasma 2984,0	–	469,8	420,7 537,9 1033,9	–	hydrargillit 664,9 huntyt 1561,9
SA13	V_4 = 712,4 V_2 = 847,7 V_2 = 873,7 V_3 = 1421,7 V_1+V_4= 1798,7 V_1+V_3= 2512,8 Inne pasma – 2599,4; 2875,2; 2983,7	–	–	–	420,3	–	hydrargillit 669,1
SO1	V_4 = 712,3 V_2 = 847,7 V_2 = 874,4 V_3 = 1422,1 V_1+V_4= 1798,6 V_1+V_3= 2512,8 Inne pasma- 2875,2; 2983,7	–	1385,2 2360,2 2605,2	–	421,1	kaolinit 1017,6	hydrargillit 668,7 huntyt 1562,1
SO7	V_4 = 712,3 V_2 = 847,7 V_2 = 875,1 V_1+V_4= 1798,9 V_1+V_3= 2513,1 Inne pasma – 2875,7; 2983,6	–	V_3 = 1438,7 V_4 = 729,5 Inne pasma 2359,6 2605,2	469,1 799,8	1034,2	kaolinit 1109,2	hydrargillit 668,9

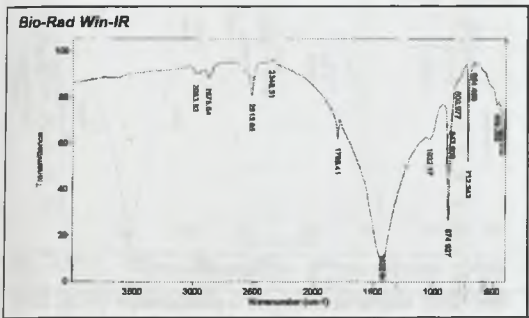
cd. tabeli 8.6.1

SO14	V_4 = 712,4 V_2 = 848,2 V_2 = 875,3 V_1+V_4= 1798,9 Inne pasma- 2319,7; 2876,6; 2984,8	V_3 = 1426,5 V_1+V_3= 2519,5 Inne pasma 2626,4	V_4 = 728,6 Inne pasma 2368,9	–	1034,09	–	hydrargillit 668,49
SO20	V_4 = 712,3 V_2 = 847,5 V_2 = 874,6 V_3 = 1421,7 V_1+V_4= 1798,9 V_1+V_3= 2513,1 Inne pasma – 2599,4; 2875,1; 2983,9	1087,9 2356,8	–	–	420,7	kaolinit 1017,6	–
SO28	V_4 = 712,3 V_2 = 847,6 V_2 = 874,9 V_3 = 1422,4 V_1+V_4= 1799,2 V_1+V_2= 2513,3 Inne pasma – 2599,4; 2875,7; 2983,7	–	–	469,4	537,8 1033,0	–	–
S2	V_4 = 712,3 V_2 = 847,6 V_2 = 874,5 V_3 = 1421,7 V_1+V_4= 1798,9 V_1+V_3= 2512,7 Inne pasma – 2594,6; 2875,3; 2983,7	–	2360,1	–	420,8	–	hydrargillit 668,58 huntyt 1555,8
S8	V_4 = 712,3 V_2 = 847,7 V_2 = 875,1 V_3 = 1421,7 V_1+V_4= 1799,0 V_1+V_3= 2513,5 Inne pasma – 1367,7; 2588,8; 2875,7; 2983,8	–	V_4 = 729,1		–	–	hydrargillit 663,9
W1	V_4 = 712,3 V_2 = 847,6 V_2 = 874,6 V_3 = 1422,2 V_1+V_4= 1798,9 V_1+V_3= 2513,5 Inne pasma – 2875,3; 2983,8	–	1702,7 2605,2	–	420,8	montmorillonit 1656,1	hydrargillit 669,0
W5	V_4 = 712,3 V_2 = 847,6 V_2 = 874,4 V_3 = 1421,7 V_1+V_4= 1799 V_1+V_3= 2513,0 Inne pasma – 1770,4; 2319,7; 2599,4; 2875,4; 2983,9	1519,5 2358,3	–	–	419,7	–	hydrargillit 668,7

cd. tabeli 8.6.1

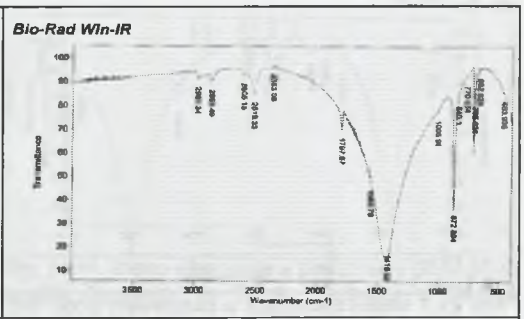
W7	V_4 = 712,3 V_2 = 847,7 V_2 = 874,3 V_3 = 1421,7 V_1+V_4= 1798,8 V_1+V_3= 2513,0 Inne pasma – 2348,5; 2599,4; 2874,9; 2983,8	–	–	–	420,1	–	hydrargillit 664,8

W wielu badanych próbkach, oprócz kalcytu, który dominuje w tych skałach, wykazano również obecność dolomitu (tab. 8.6.1, Rys. 8.6.2. 8.6.3, 8.6.6, 8.6.7, 8.6.8, 8.6.11, 8.6.12, 8.6.13, 8.6.16, 8.6.17 i 8.6.18). Minerał ten najczęściej występuje w wapieniach warstw dziewkowickich (próbki SA10, SO1, S2, S8), karchowickich (próbki SA2, SO7, SO14) i górażdżańskich (próbki LD2, SA5, W1), rzadziej w gogolińskich (próbka G6). Minerał ten zidentyfikowano na podstawie pasma v_4= 728 i 729 cm^{-1} (tab. 8.6.1, Rys. 8.6.12, 8.6.13 i 8.6.17), w przypadku próbki SO7 na podstawie pasma v_3= 1438,68 cm^{-1} (tab. 8.6.1, Rys. 8.6.12), a w niektórych próbkach również na podstawie pasma 1385 cm^{-1}, 1702 cm^{-1}, 2352 do 2368 cm^{-1}, 2605 cm^{-1}, 2610 cm^{-1} oraz 2868 cm^{-1} (tab.8.6.1, Rys. 8.6.2. 8.6.3, 8.6.6, 8.6.7, 8.6.8, 8.6.11, 8.6.12, 8.6.13, 8.6.16 i 8.6.18) (Ji J. et al. 2009). W analizowanych wapieniach zidentyfikowano również fazę węglanu wapnia, wzbogaconą w magnez, kalcyt magnezowy (Tab.8.6.1, Fig. 8.6.2. 8.6.4, 8.6.5, 8.6.9, 8.6.13, 8.6.14 i 8.6.19). W trzech próbkach (LD9, LD11 i SO14) obecność tego minerału stwierdzono na podstawie pasma v_3, przesuniętego w kierunku wartości 1425 cm^{-1} i 1426 cm^{-1} (Tab.8.6.1, Fig. 8.6.4, 8.6.5 i 8.6.13).



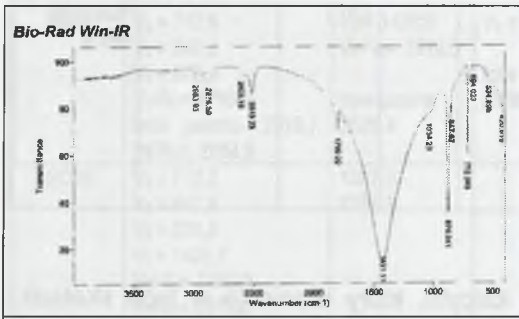
Rys. 8.6.1. Widmo absorpcyjne w podczerwieni próbki G1 (wapień gogoliński z Gogolina) w zakresie 400 – 4000 cm^{-1}

Fig. 8.6.1. Infrared absorption spectrum of the sample G1 (Gogolin limestone from Gogolin) in the range from 400 to 4000 cm^{-1}



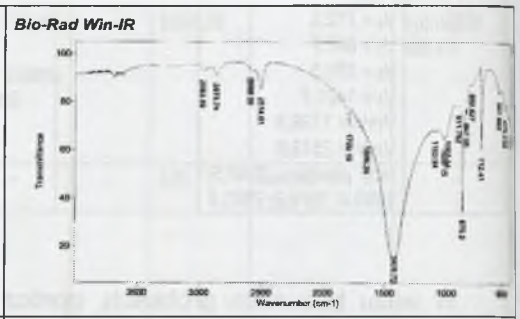
Rys. 8.6.2. Widmo absorpcyjne w podczerwieni próbki G6 (wapień gogoliński z Gogolina) w zakresie 400 – 4000 cm^{-1} (Stanienda K., 2013)

Fig. 8.6.2. Infrared absorption spectrum of the sample G6 (Gogolin limestone from Gogolin) in the range from 400 to 4000 cm^{-1} (Stanienda K., 2013)



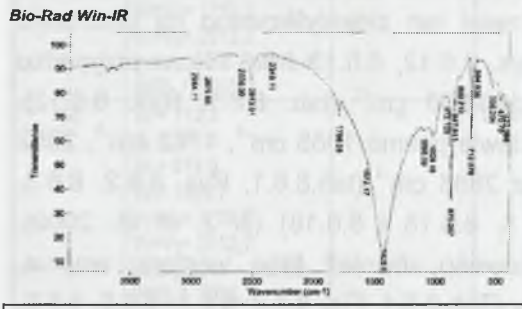
Rys. 8.6.3. Widmo absorpcyjne w podczerwieni próbki LD2 (wapień górażdżański z Ligoty Dolnej) w zakresie 400 – 4000 cm^{-1}

Fig. 8.6.3. Infrared absorption spectrum of the sample LD2 (Górażdże limestone from Ligota Dolna) in the range from 400 to 4000 cm^{-1}



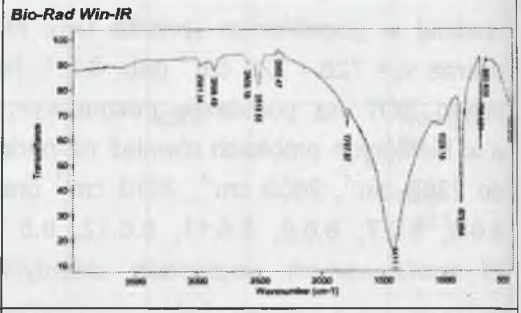
Rys. 8.6.4. Widmo absorpcyjne w podczerwieni próbki LD9 (wapień górażdżański z Ligoty Dolnej) w zakresie 400 – 4000 cm^{-1}

Fig. 8.6.4. Infrared absorption spectrum of the sample LD9 (Górażdże limestone from Ligota Dolna) in the range from 400 to 4000 cm^{-1}



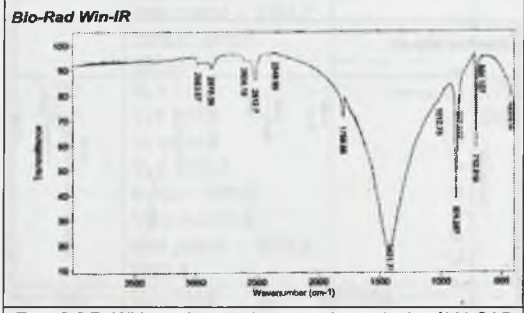
Rys. 8.6.5. Widmo absorpcyjne w podczerwieni próbki LD11 (wapień górażdżański z Ligoty Dolnej) w zakresie 400 – 4000 cm^{-1} (Stanienda K., 2013)

Fig. 8.6.5. Infrared absorption spectrum of the sample LD11 (Górażdże limestone from Ligota Dolna) in the range from 400 to 4000 cm^{-1} (Stanienda K., 2013)



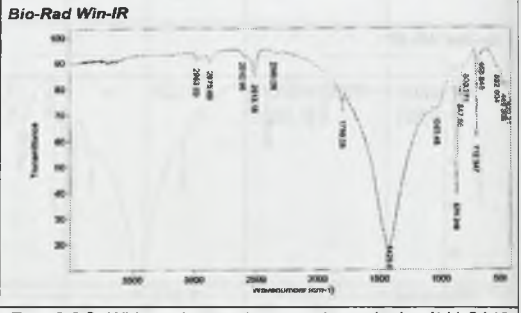
Rys. 8.6.6. Widmo absorpcyjne w podczerwieni próbki SA2 (wapień karchowicki z Góry Świętej Anny) w zakresie 400 – 4000 cm^{-1}

Fig. 8.6.6. Infrared absorption spectrum of the sample SA2 (Karchowice limestone from Saint Anne Mountain) in the range from 400 to 4000 cm^{-1}



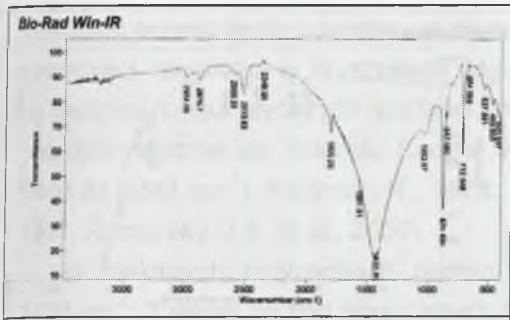
Rys. 8.6.7. Widmo absorpcyjne w podczerwieni próbki SA5 (wapień górażdżański z Góry Świętej Anny) w zakresie 400 – 4000 cm^{-1}

Fig. 8.6.7. Infrared absorption spectrum of the sample SA5 (Górażdże limestone from Saint Anne Mountain) in the range from 400 to 4000 cm^{-1}



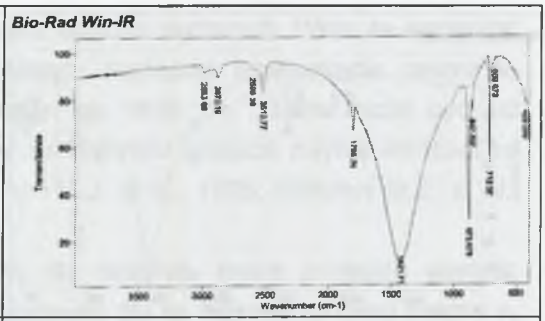
Rys. 8.6.8. Widmo absorpcyjne w podczerwieni próbki SA10 (wapień dziewkowicki z Góry Świętej Anny) w zakresie 400 – 4000 cm^{-1}

Fig. 8.6.8. Infrared absorption spectrum of the sample SA10 (Dziewkowice limestone from Saint Anne Mountain) in the range from 400 to 4000 cm^{-1}



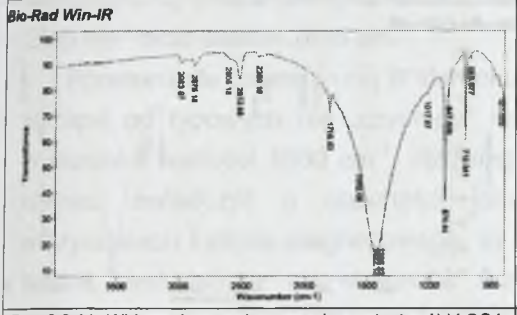
Rys. 8.6.9. Widmo absorpcyjne w podczerwieni próbki SA12 (wapień dziewkowicki z Góry Świętej Anny) w zakresie 400 – 4000 cm^{-1}

Fig. 8.6.9. Infrared absorption spectrum of the sample SA12 (Dziewkowice limestone from Saint Anne Mountain) in the range from 400 to 4000 cm^{-1}



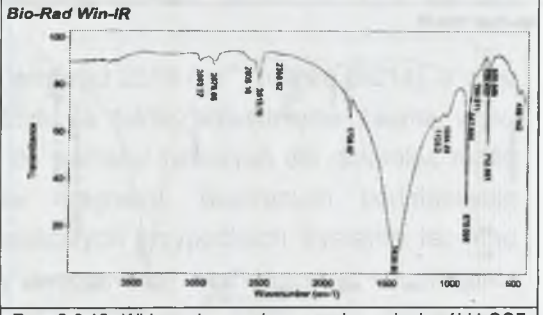
Rys. 8.6.10. Widmo absorpcyjne w podczerwieni próbki SA13 (wapień karchowicki z Góry Świętej Anny) w zakresie 400 – 4000 cm^{-1}

Fig. 8.6.10. Infrared absorption spectrum of the sample SA13 (Karchowice limestone from Saint Anne Mountain) in the range from 400 to 4000 cm^{-1}



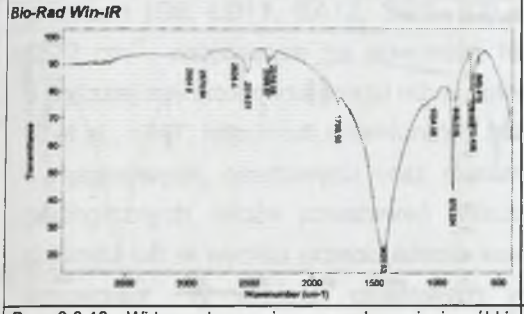
Rys. 8.6.11. Widmo absorpcyjne w podczerwieni próbki SO1 (wapień dziewkowicki ze Strzelec Opolskich) w zakresie 400 – 4000 cm^{-1} (Stanienda K., 2013)

Fig. 8.6.11. Infrared absorption spectrum of the sample SO1 (Dziewkowice limestone from Strzelce Opolskie) in the range from 400 to 4000 cm^{-1} (Stanienda K., 2013)



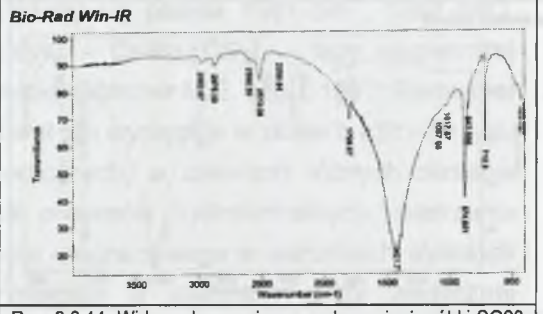
Rys. 8.6.12. Widmo absorpcyjne w podczerwieni próbki SO7 (wapień karchowicki ze Strzelec Opolskich) w zakresie 400 – 4000 cm^{-1}

Fig. 8.6.12. Infrared absorption spectrum of the sample SO7 (Karchowice limestone from Strzelce Opolskie) in the range from 400 to 4000 cm^{-1}



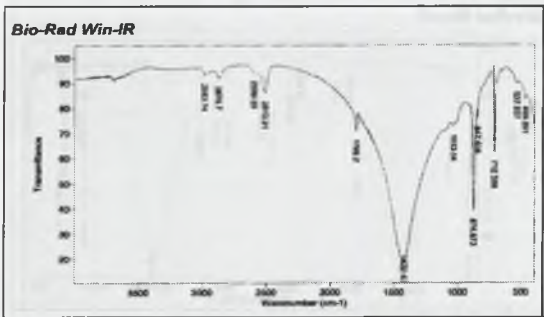
Rys. 8.6.13. Widmo absorpcyjne w podczerwieni próbki SO14 (wapień karchowicki ze Strzelec Opolskich) w zakresie 400 – 4000 cm^{-1}

Fig. 8.6.13. Infrared absorption spectrum of the sample SO14 (Karchowice limestone from Strzelce Opolskie) in the range from 400 to 4000 cm^{-1}



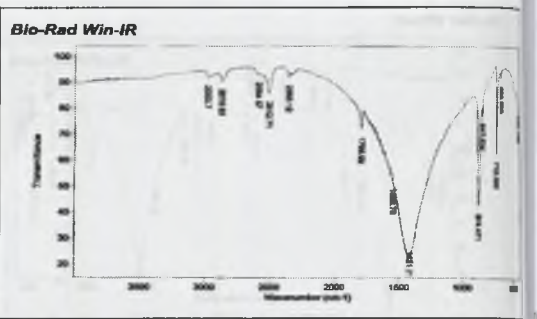
Rys. 8.6.14. Widmo absorpcyjne w podczerwieni próbki SO20 (wapień karchowicki ze Strzelec Opolskich) w zakresie 400 – 4000 cm^{-1}

Fig. 8.6.14. Infrared absorption spectrum of the sample SO20 (Karchowice limestone from Strzelce Opolskie) in the range from 400 to 4000 cm^{-1}



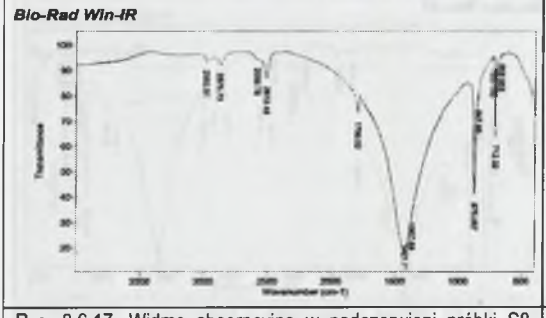
Rys. 8.6.15. Widmo absorpcyjne w podczerwieni próbki SO28 (wapień dziewkowicki ze Strzelec Opolskich) w zakresie 400 – 4000 cm^{-1}

Fig. 8.6.15. Infrared absorption spectrum of the sample SO28 (Dziewkowice limestone from Strzelce Opolskie) in the range from 400 to 4000 cm^{-1}



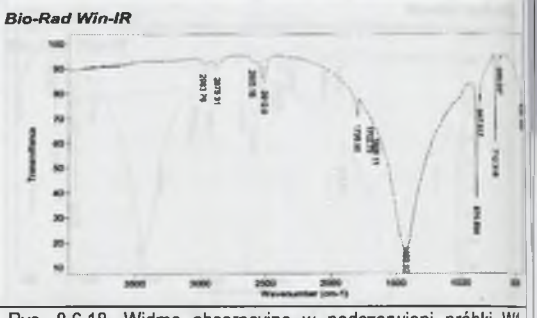
Rys. 8.6.16. Widmo absorpcyjne w podczerwieni próbki S2 (wapień dziewkowicki z Szymiszowa) w zakresie 400 – 4000 cm^{-1} (Stanienda K., 2013)

Fig. 8.6.16. Infrared absorption spectrum of the sample S2 (Dziewkowice limestone from Szymiszów) in the range from 400 to 4000 cm^{-1} (Stanienda K., 2013)



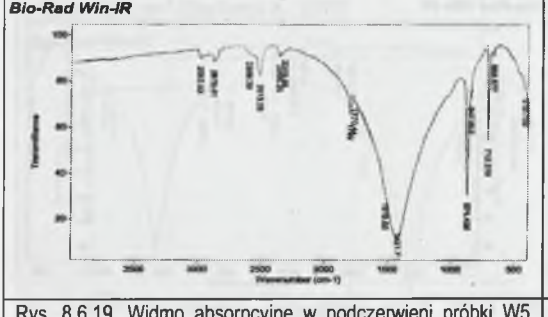
Rys. 8.6.17. Widmo absorpcyjne w podczerwieni próbki S8 (wapień dziewkowicki z Szymiszowa) w zakresie 400 – 4000 cm^{-1}

Fig. 8.6.17. Infrared absorption spectrum of the sample S8 (Dziewkowice limestone from Szymiszów) in the range from 400 to 4000 cm^{-1}



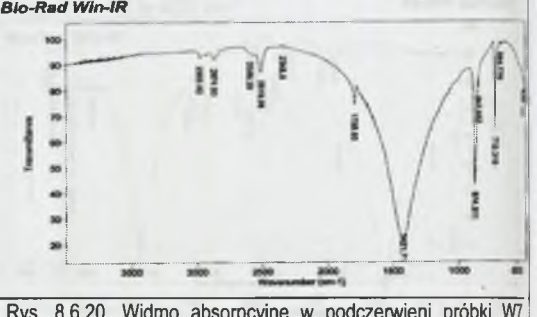
Rys. 8.6.18. Widmo absorpcyjne w podczerwieni próbki W1 (wapień górażdżański z Wysokiej) w zakresie 400 – 4000 cm^{-1}

Fig. 8.6.18. Infrared absorption spectrum of the sample W1 (Górażdże limestone from Wysoka) in the range from 400 to 4000 cm^{-1}



Rys. 8.6.19. Widmo absorpcyjne w podczerwieni próbki W5 (wapień górażdżański z Wysokiej) w zakresie 400 – 4000 cm^{-1}

Fig. 8.6.19. Infrared absorption spectrum of the sample W5 (Górażdże limestone from Wysoka) in the range from 400 to 4000 cm^{-1}



Rys. 8.6.20. Widmo absorpcyjne w podczerwieni próbki W7 (wapień górażdżański z Wysokiej) w zakresie 400 – 4000 cm^{-1}

Fig. 8.6.20. Infrared absorption spectrum of the sample W7 (Górażdże limestone from Wysoka) in the range from 400 to 4000 cm^{-1}

„Czysty" kalcyt charakteryzuje się zwykle pasmem v_3, o wartościach niższych od 1400 do 1422 cm^{-1}. Podstawienia magnezu w kryształach kalcytu magnezowego

powodują przesunięcie pasma v_3 w kierunku wartości wyższych. Wraz ze wzrostem zawartości magnezu w kryształach Mg-kalcytu następuje przesunięcie pasma v_3 w kierunku coraz wyższych wartości, nawet do 1439 cm^{-1}, które może być już charakterystyczne dla dolomitu (pasmo v_3 dla dolomitu posiada zwykle wartości od 1440 do 1443 cm^{-1}) (Newman R., 1979; Ahn D.J. et al., 1996; Böttcher M.E. et al., 1997; Pokrovsky O.S. et al., 2000).

W niektórych przypadkach pasmo v_3 dla dolomitu może posiadać wartość 1420 cm^{-1}. Z uwagi na fakt braku innych typowych dla tej fazy węglanowej pasma v_3 o wartościach 1425 cm^{-1} oraz 1426 cm^{-1} uznano za pasma Mg-kalcytu. Wyjątek stanowi próbka SO14 (wapień karchowicki ze Strzelec Opolskich). W widmie tej próbki występuje pasmo dolomitu v_4. Jednak w przypadku tej próbki oprócz pasma Mg-kalcytu v_3 (1426 cm^{-1}), w widmie występują również: pasmo v_1+v_3 o wartości 2519 cm^{-1} oraz pasmo 2626 cm^{-1}.

Przesunięcie pasma v_1+v_3 w kierunku wartości 2519 cm^{-1} (próbka SO14), a więc wyższej od typowych dla „czystego" kalcytu, a także przesunięcie pasma v_1+v_4 w kierunku wartości 1800 cm^{-1}, zbliżonej do wartości typowych dla dolomitu, może również świadczyć o obecności jonów magnezu, tworzących podstawienia w kryształach kalcytu magnezowego. W niektórych przypadkach wystąpiły też inne pasma, wskazujące na obecność fazy węglanowej wzbogaconej w magnez (Mg-kalcyt), takie jak: 1087 cm^{-1}, 1519 cm^{-1}, 2356 cm^{-1}, 2358 cm^{-1}, 2626 cm^{-1}, 2984 cm^{-1}. Przesunięcie tych pasm w kierunku wartości typowych dla dolomitu, zależy od zawartości magnezu występującego w kryształach Mg-kalcytu. Kalcyt magnezowy zidentyfikowano w wapieniach wszystkich formacji. W niektórych próbkach (G6, LD11, SA12, SO1, S2) pojawiły się pasma 1561 cm^{-1}, 1562 cm^{-1}, 1572 cm^{-1}, wskazujące na obecność huntytu – $CaMg_3[CO_3]_4$ – fazy węglanowej o wyższej zawartości magnezu niż w dolomicie (Böttcher M.E. et al., 1997; Ramseyer K. et al., 1997; http://rruff.info/Huntite). Minerał ten występuje w skałach różnego typu – magmowych, osadowych oraz metamorficznych, w utworach różnych okresów geologicznych. Może powstawać wskutek procesów hydrotermalnych, wietrzenia dolomitu lub w wyniku przeobrażenia kalcytu magnezowego w warunkach wysokich temperatur,. W skałach osadowych występuje w utworach strefy wadycznej (Deelman C., 2011).

Inne pasma, występujące w analizowanych widmach wapieni triasowych, wskazują na obecność domieszek kwarcu (463 – 469 cm^{-1}, 799 – 800 cm^{-1}, 1098 cm^{-1}), skaleni (419 – 423 cm^{-1}, 532 – 538 cm^{-1}, 706 cm^{-1}, 770 cm^{-1}, 1032 – 1034 cm^{-1}), minerałów ilastych, głównie kaolinitu (470 cm^{-1}, 911 – 912 cm^{-1}, 1002 cm^{-1}, 1012 cm^{-1}, 1017 cm^{-1}, 1029 cm^{-1}, 1103 – 1109 cm^{-1}) i illitu (1006 cm^{-1}), a także montmorillonitu (840 cm^{-1}, 1656 cm^{-1}). W większości próbek zidentyfikowano również

hydrargillit (gibbsyt), w oparciu o pasma 662 – 664 cm^{-1}, 668 – 669 cm^{-1} (Newman R., 1979; Ramseyer K. et al., 1997).

Na podstawie uzyskanych wyników badań próbek wapieni triasowych ze Śląska Opolskiego sformułowano następujące wnioski:

1. Analizowane wapienie zbudowane są głównie z kalcytu niskomagnezowego. W niektórych próbkach występują również fazy węglanowe wzbogacone w magnez: kalcyt magnezowy, dolomit oraz huntyt.
2. Kalcyt niskomagnezowy, tzw. „czysty" kalcyt, dominuje w badanych wapieniach. Pozostałe trzy fazy – Mg-kalcyt, dolomit i huntyt, występują w mniejszych ilościach.
3. Kalcyt niskomagnezowy, w widmach uzyskanych w wyniku badań w podczerwieni metodą Fouriera, oznaczono między innymi na podstawie wartości pasm v_2, v_4, v_3, v_1+v_3 i v_1+v_4. W widmach oznaczono też pasma kalcytu niskomagnezowego o wyższych wartościach.
4. Mg-kalcyt zidentyfikowano na podstawie wartości pasm v_3 (1425 cm^{-1} i 1426 cm^{-1}), v_1+v_3 (2519 cm^{-1}), v_1+v_4 (1800 cm^{-1}), których wartości są podwyższone w stosunku do typowych dla „czystego" (niskomagnezowego) kalcytu. W niektórych próbkach oznaczono również inne pasma charakteryzujące tę fazę węglanową – 1087 cm^{-1}, 1519 cm^{-1}, 2356 cm^{-1}, 2358 cm^{-1}, 2626 cm^{-1}, 2984 cm^{-1}.
5. Dolomit został zidentyfikowany na podstawie analizy pasma v_4=728 cm^{-1} i 729 cm^{-1}, a w próbce SO7 na podstawie pasma v_3= 1438,68 cm^{-1}, w niektórych próbkach na podstawie analizy pasma 1385 cm^{-1}, 1702 cm^{-1}, 2352 do 2368 cm^{-1}, 2605 cm^{-1}, 2610 cm^{-1} oraz 2868 cm^{-1}.
6. Obecność hutytu stwierdzono zwykle na podstawie obecności jednego pasma: 1555 cm^{-1}, 1561 cm^{-1}, 1562 cm^{-1} oraz 1572 cm^{-1}.
7. W badanych wapieniach zidentyfikowano również kalcyt, skalenie, minerały ilaste, takie jak kaolinit, illit i montmorillonit, a także hydrargillit.
8. Podobnie, jak w przypadku poprzednich badań, również wyniki analizy FTIR próbki SA2, pobranej z otuliny paleogeńsko-neogeńskiej (trzeciorzędowej wg poprzedniej kalsyfikacji) intruzji bazaltowej, nie wykazały różnic w składzie mineralnym w porównaniu z innymi próbkami wapieni.

8.7. Wyniki rentgenowskiej mikroanaiizy spektralnej

Przeprowadzona w mikroobszarach badanych wapieni rentgenowska mikroanaliza spektralna stanowi istotne uzupełnienie, omówionych w poprzednich rozdziałach, podstawowych badań fazowych i chemicznych. Do analiz wytypowano siedem próbek wapieni, pochodzących z różnych formacji, o zróżnicowanych zawartościach CaO i MgO.

Na obrazach elektronowych, wykonanych przed analizą i po jej zakończeniu, widoczny jest wpływ wiązki elektronowej na badaną punktowo próbkę. Ze względu na brak przewodzenia elektrycznego w objętości próbki i jej niskie przewodnictwo cieplne możliwy jest rozkład węglanów na skutek lokalnego ogrzania materiału wiązką elektronów analizujących. W przypadku wapieni skutkiem tego procesu może być głównie zaniżenie koncentracji tlenu. W przypadku analizy przeprowadzonej rozogniskowaną wiązką o średnicy około 10 μm energia rozłożona jest na znacznie większym obszarze, a wyniki, z uwagi na niższą koncentrację tlenu, sumowały się bardzo często do wartości poniżej 90%. Proporcje atomowe dla Ca, C i O wynoszą jednak odpowiednio 21,6 : 21,7 : 56,3, co niemal dokładnie odpowiada stechiometrii $CaCO_3$. Z uwagi na to, że wyniki otrzymane dla pierwiastków innych niż tlen są poprawne, przyjęto szacunkowo zawartość tlenu w celu znormalizowania analiz ilościowych do 100% wag.

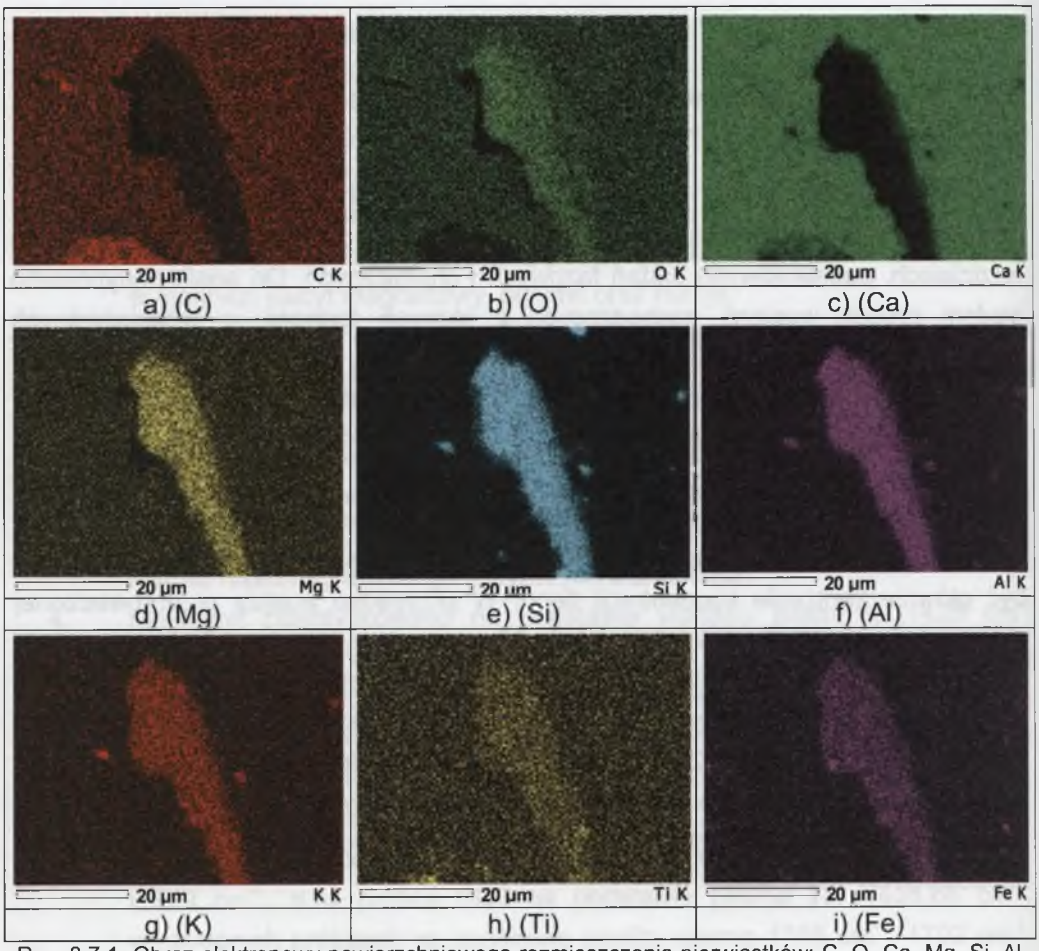
Próbka G1 – wapień marglisty z warstw gogolińskich

Badania przeprowadzono w dwóch mikroobszarach. W mikroobszarze 1 wykonano analizę EDS, natomiast w mikroobszarze 2 – analizę WDS, z oznaczeniem składu chemicznego w wybranych punktach.

Próbka G1- mikroobszar 1- analiza EDS

W mikroobszarze 1 próbki G1 wykonano analizę EDS. Przeglądowy obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia podstawowych pierwiastków w próbce G1 przedstawiono na rysunku 8.7.1.

Na podstawie współwystępowania pól Ca (Rys. 8.7.1c) i Mg (Rys. 8.7.1d) można wydzielić obszary odpowiadające występowaniu kalcytu oraz obszary (pokrywania się pól Ca i Mg), odpowiadające występowaniu fazy węglanowej nieznacznie wzbogaconej w magnez.



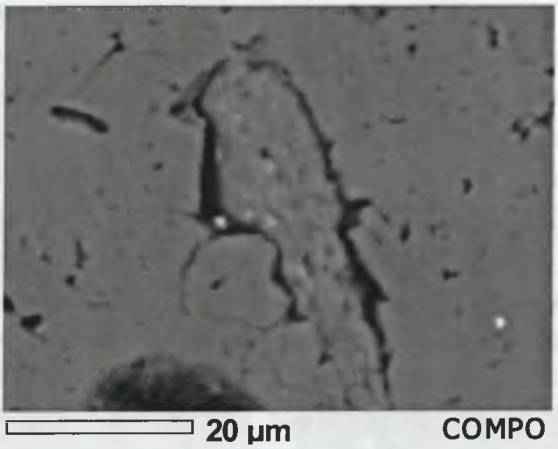
Rys. 8.7.1. Obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków: C, O, Ca, Mg, Si, Al, K, Ti, Fe, w mikroobszarze 1 próbki G1 (wapień gogoliński z Gogolina). Pow. 2000x. a – i – obrazy rozmieszczenia pierwiastków

Fig. 8.7.1. BSE first image of the elements: C, O, Ca, Mg, Si, Al, K, Ti and Fe distribution in the microarea of sample G1 (Gogolin limestone from Gogolin). Magn. 2000x. a – i – images of chemical elements distribution

Pozostałe pierwiastki, Al (Rys. 8.7.1f), Si (Rys. 8.7.1e), K (Rys. 8.7.1g), Ti (Rys. 8.7.1h) i Fe (Rys. 7.7.1i), są nierównomiernie rozmieszczone w miejscach występowania fazy węglanowej.

Obraz elektronowy pierwszego mikroobszaru (1) próbki G1 przedstawiono na fotografii 8.7.2. Wybrany fragment próbki G1 zbudowany jest głównie z węglanowej fazy kalcytowej. Potwierdza to oznaczony w tym mikroobszarze średni skład pierwiastkowy (tab. 8.7.1). Wyniki analizy chemicznej wskazują na czystość węglanowej fazy kalcytowej, wzbogaconej nieznacznie w magnez, glin, krzem, potas i żelazo. W śladowych ilościach występuje też tytan. Dodatkowo w mikroobszarze 1

próbki G1 wykonano widmo energetyczno-dyspersyjne składu pierwiastkowego (Rys. 8.7.3).

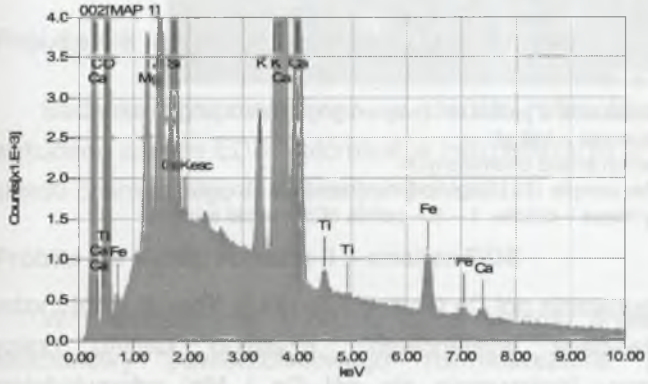


Rys. 8.7.2. Obraz elektronowy wybranego mikroobszaru 1 próbki G1 (wapień gogoliński z Gogolina) Powiększenie 2000x. Jasnoszara masa – kalcyt
Fig. 8.7.2. BSE first image of the sample G1 (Gogolin limestone from Gogolin) Magn. 2000x. Light grey – calcite

Tabela 8.7.1

Ilościowy skład chemiczny próbki G1 w mikroobszarze 1

Rodzaj oznaczonego pierwiastka [% mas]									Suma
O	C	Mg	Si	Al	Ca	K	Fe	Ti	
26,31	10,09	1,09	3,50	1,63	52,55	1,45	2,88	0,50	100,00



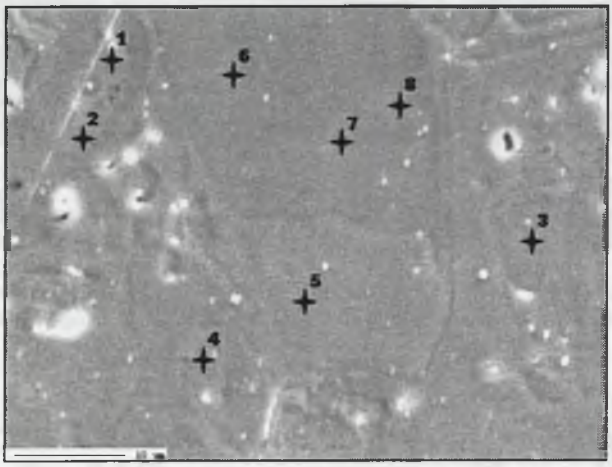
Acquisition Condition
Instrument : 8230
Volt : 15.00 kV
Current : 0.10 nA
Process Time : T2
Live time : 69.97 sec.
Real Time : 78.61 sec.
Dead Time : 11.00 %
Count Rate : 22542.00 CPS

Rys. 8.7.3. Widmo pierwiastkowe w pierwszym mikroobszarze próbki G1
Fig. 8.7.3. Spectrum of chemical elements in the first microarea of sample G1

Próbka G1 – mikroobszar 2 – analiza WDS

W mikroobszarze 2 próbki G1 wykonano analizę WDS. Obraz elektronowy tego mikroobszaru (2) próbki G1 przedstawiono na fotografii 8.7.4. Skład chemiczny próbki, oznaczony w wybranych w wyniku penetracji punktach mikroobszaru 2, zestawiono w tabeli 8.7.2. Charakterystyczną cechą występującej tu fazy węglanowej jest jej w miarę stały skład chemiczny (pod względem zawartości Ca i Mg), a także niewielka zmienność zawartości pierwiastków takich jak Ba, Sr, Fe i Mn. Obecność strontu i baru może wskazywać na występowanie w tych wapieniach aragonitu, niestabilnej fazy węglanu wapnia, która podczas procesów diagenezy ulega przeobrażeniu w kalcyt niskomagnezowy. Żelazo i mangan stanowią prawdopodobnie postawienia wapnia w kryształach kalcytu. Niewielka ilość glinu i potasu może wskazywać na obecność w tej skale minerałów ilastych i skaleni, co potwierdzałoby wyniki poprzednich analiz, szczególnie mikroskopowej, chemicznej, wykonanej metodą klasyczną, XRF, dyfraktometrii rentgenowskiej oraz analizy FTIR.

Przeglądowy obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków Ca i Mg w mikroobszarze 2 próbki G1 przedstawiono na fotografii 8.7.5.



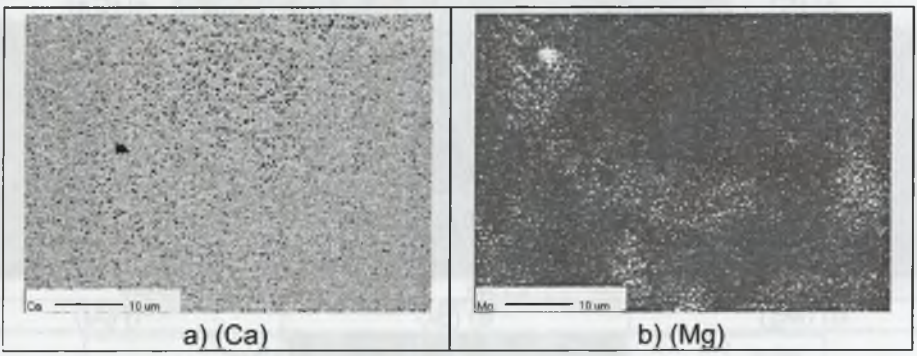
Rys. 8.7.4. Obraz elektronowy mikroobszaru 2 próbki G1 (wapień gogoliński z Gogolina)
Pow. 2000x. Jasnoszara masa – kalcyt.
1 – 8 – miejsca wykonanych analiz chemicznych
Fig. 8.7.4. BSE second image of the sample G1 (Gogolin limestone from Gogolin)
Magn. 2000x. Light grey mass – calcite. 1 – 8 – points of chemical analysis

Na podstawie współwystępowania pól Ca (Rys. 8.7.5a) i Mg (Rys. 8.7.5b) można wydzielić obszary odpowiadające występowaniu czystego kalcytu (kalcyt niskomagnezowy) oraz obszary (pokrywania się pól Ca i Mg) odpowiadające występowaniu fazy węglanowej, nieznacznie wzbogaconej w magnez.

Tabela 8.7.2

Ilościowy skład chemiczny próbki G1 w mikroobszarze 2

Nr punktu	Rodzaj oznaczonego pierwiastka [% mas]											Suma
	O	C	Mg	Si	Al	Ca	K	Ba	Sr	Fe	Mn	
1	51,44	5,72	0,34	0,00	0,00	42,30	0,00	0,07	0,09	0,04	0,00	100,00
2	51,95	5,50	0,27	0,00	0,00	42,03	0,01	0,00	0,03	0,20	0,01	100,00
3	50,44	8,67	0,06	0,00	0,00	40,75	0,00	0,00	0,01	0,04	0,03	100,00
4	51,33	7,09	0,30	0,00	0,02	41,21	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	100,00
5	49,92	7,81	0,34	0,00	0,00	41,10	0,01	0,04	0,02	0,71	0,05	100,00
6	53,41	6,58	0,04	0,00	0,00	39,80	0,00	0,03	0,05	0,06	0,03	100,00
7	52,97	5,86	0,05	0,00	0,00	41,02	0,00	0,00	0,00	0,06	0,04	100,00
8	53,56	4,70	0,03	0,00	0,00	41,62	0,00	0,00	0,01	0,06	0,02	100,00



Rys. 8.7.5. Obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków: Ca i Mg, w mikroobszarze 2 próbki G1 (wapień gogoliński z Gogolina). Pow. 2000x. a – b – obrazy rozmieszczenia pierwiastków

Fig. 8.7.5. BSE image of the elements: Ca and Mg distribution in the second microarea of sample G1 (Gogolin limestone from Gogolin). Magn. 2000x. a – b – images of elements distribution

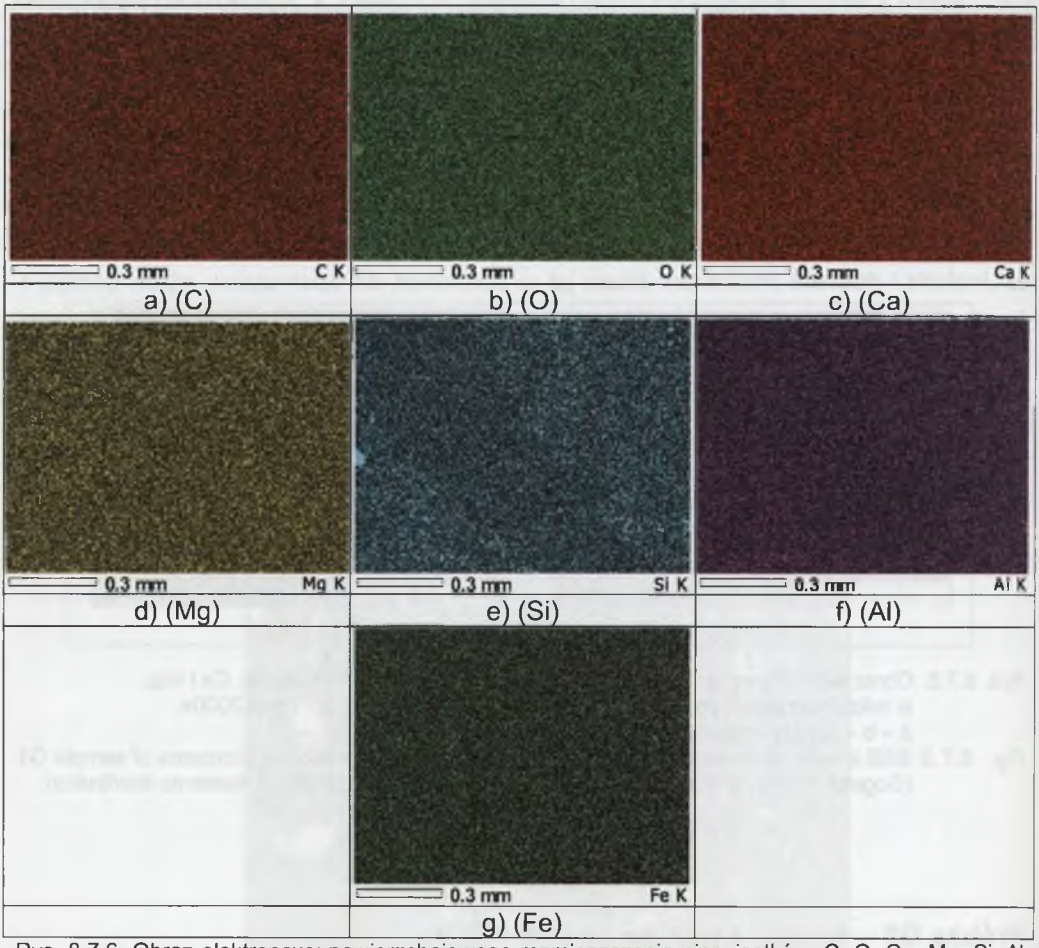
Próbka G6 – wapień z warstw gogolińskich

Badania przeprowadzono w dwóch mikroobszarach. W mikroobszarze 1 wykonano analizę EDS, natomiast w mikroobszarze 2- analizę WDS, z oznaczeniem składu chemicznego w wybranych punktach.

Próbka G6 – mikroobszar 1 – analiza EDS

W mikroobszarze 1 próbki G6 wykonano analizę EDS. Przeglądowy obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia podstawowych pierwiastków przedstawiono na fotografii 8.7.6. Na podstawie współwystępowania pól Ca (Rys. 8.7.6c) i Mg (Rys. 8.7.6d), można wydzielić obszary odpowiadające występowaniu

kalcytu oraz obszary (pokrywania się pól Ca i Mg), odpowiadające występowaniu fazy węglanowej nieznacznie wzbogaconej w magnez. Współwystępowanie pól Si i Al (Rys. 8.7.6e, 8.7.6f) (pokrywanie się tych pól), wskazuje na obecność faz glinokrzemianowych w badanej próbce. W mniejszej ilości występuje żelazo (Rys. 8.7.6g).



Rys. 8.7.6. Obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków: C, O, Ca, Mg, Si, Al i Fe, w mikroobszarze 1 próbki G6 (wapień gogoliński z Gogolina). Pow. 500x.
a – g – obrazy rozmieszczenia pierwiastków
Fig. 8.7.6. BSE first image of the elements: C, O, Ca, Mg, Si, Al and Fe distribution in the microarea of sample G6 (Gogolin limestone from Gogolin). Magn. 500x. a – g – images of chemical elements distribution

Obraz elektronowy pierwszego mikroobszaru (1) próbki G6 przedstawiono na fotografii 8.7.7. Wybrany fragment próbki G6 zbudowany jest głównie z węglanowej fazy kalcytowej, wzbogaconej nieznacznie w minerały glinokrzemianowe. Potwierdza to oznaczony w tym mikroobszarze, średni skład pierwiastkowy (tab. 8.7.3). Wyniki analizy chemicznej wskazują na czystość węglanowej fazy kalcytowej o niskiej

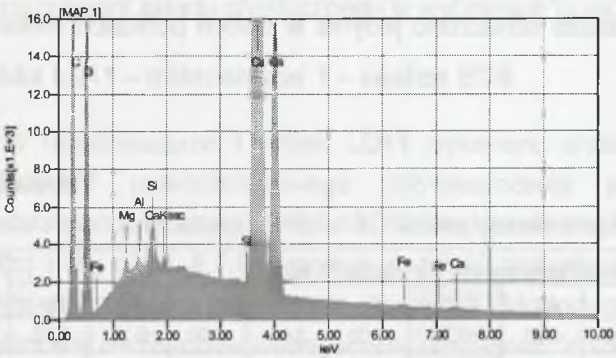
zawartości magnezu. Wyniki te potwierdza, wykonane w tym mikroobszarze widmo energetyczno-dyspersyjne składu pierwiastkowego (Rys. 8.7.8).

Rys. 8.7.7. Obraz elektronowy wybranego mikroobszaru 1 próbki G6 (wapień gogoliński z Gogolina)
Pow. 2000x. Szara masa – kalcyt
Fig. 8.7.7. BSE first image of the sample G6 (Gogolin limestone from Gogolin)
Magn. 2000x. Grey mass – calcite

Tabela 8.7.3

Ilościowy skład chemiczny próbki G6 w mikroobszarze 1

Rodzaj oznaczonego pierwiastka [% mas]							Suma
O	C	Mg	Si	Al	Ca	Fe	
27,11	9,36	0,20	0,42	0,11	62,56	0,24	100,00

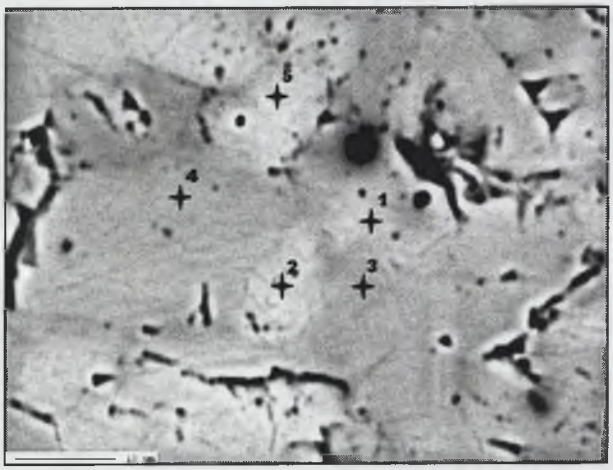


Acquisition Condition
Instrument : 8230
Volt : 15.00 kV
Current : 0.10 nA
Process Time : T2
Live time : 166.34 sec.
Real Time : 186.71 sec.
Dead Time : 11.00 %
Count Rate : 22932.00 CPS

Rys. 8.7.8. Widmo pierwiastkowe w pierwszym mikroobszarze próbki G6
Fig. 8.7.8. Spectrum of chemical elements in the first microarea of sample G6

Próbka G6 – mikroobszar 2 – analiza WDS

W mikroobszarze 2 próbki G6 wykonano analizę WDS. Obraz elektronowy tego mikroobszaru (2) próbki G1 przedstawiono na fotografii 8.7.9. Skład chemiczny próbki, oznaczony w wybranych, w wyniku penetracji, punktach mikroobszaru 2, zestawiono w tabeli 8.7.4.



Rys. 8.7.9. Obraz elektronowy wybranego mikroobszaru 2 próbki G6 (wapień gogoliński z Gogolina). Pow. 2000x. Jasnoszara masa- kalcyt. 1 – 5 – miejsca wykonanych analiz chemicznych
Fig. 8.7.9. BSE second image of the sample G6 (Gogolin limestone from Gogolin) Magn. 2000x. Light grey mass- calcite. 1 – 5 – points of chemical analysis.

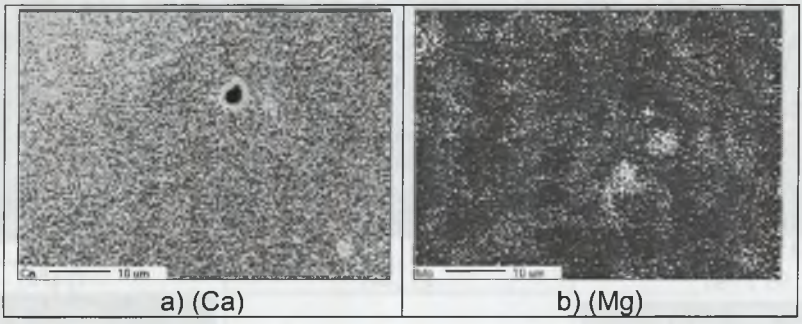
Charakterystyczną cechą występującej tu fazy węglanowej jest jej w miarę stały skład chemiczny (pod względem zawartości Ca i Mg), podobnie jak w mikroobszarze 2, oraz brak pierwiastków takich jak Si, Al, K, Ba i Mn. Wskazuje to na czystość węglanowej fazy kalcytowej (występuje to głównie kalcyt niskomagnezowy). Stront i żelazo oznaczono jedynie w dwóch punktach badanego mikroobszaru.

Tabela 8.7.4

Ilościowy skład chemiczny próbki G6 w mikroobszarze 2

Nr punktu	Rodzaj oznaczonego pierwiastka [% mas]											Suma
	O	C	Mg	Si	Al	Ca	K	Ba	Sr	Fe	Mn	
1	49,50	7,90	0,30	0,00	0,00	42,20	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	100,00
2	50,40	5,60	0,20	0,00	0,00	43,60	0,00	0,00	0,00	0,20	0,00	100,00
3	48,20	9,50	0,80	0,00	0,00	41,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
4	47,10	9,70	0,30	0,00	0,00	42,80	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	100,00
5	50,20	5,70	0,30	0,00	0,00	43,70	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	100,00

Przeglądowy obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków Ca i Mg w mikroobszarze 2 próbki G6 przedstawiono na fotografii 8.7.10. Na podstawie współwystępowania pól Ca (Rys. 8.7.10a) i Mg (Rys. 8.7.10b) można wydzielić obszary odpowiadające występowaniu czystego kalcytu oraz obszary (pokrywania się pól Ca i Mg), odpowiadające występowaniu fazy węglanowej, nieznacznie wzbogaconej w magnez.



Rys. 8.7.10. Obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków: Ca i Mg, w mikroobszarze 1 próbki G6 (wapień gogoliński z Gogolina). Pow. 2000x. a – b – obrazy rozmieszczenia pierwiastków

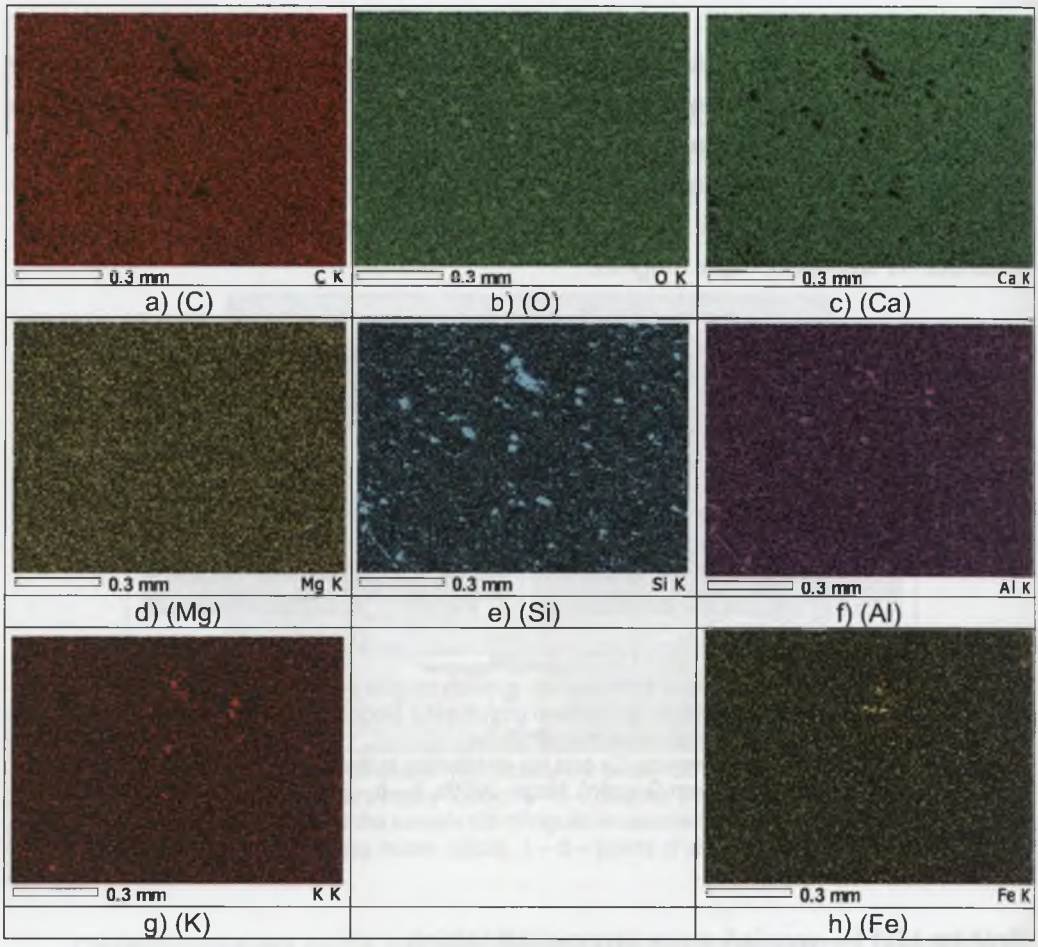
Fig. 8.7.10. BSE image of the elements Ca and Mg distribution in the first microarea of sample G6. (Gogolin limestone from Gogolin). Magn. 2000x. a – b – images of elements distribution

Próbka LD11 – wapień z warstw gogolińskich

Badania przeprowadzono w dwóch mikroobszarach. W mikroobszarze 1 wykonano analizę EDS, natomiast w mikroobszarze 2 – analizę WDS, z oznaczeniem składu chemicznego w wybranych punktach.

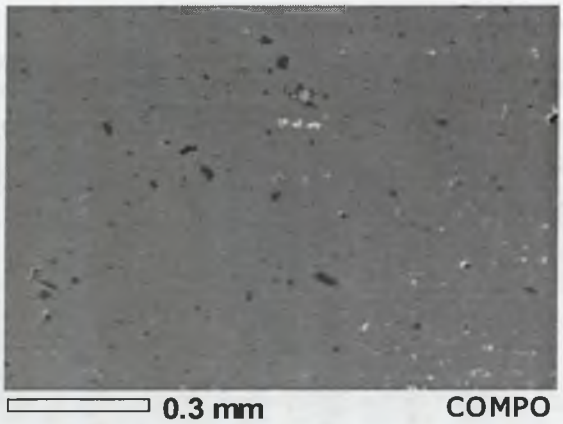
Próbka LD11 – mikroobszar 1 – analiza EDS

W mikroobszarze 1 próbki LD11 wykonano analizę EDS. Przeglądowy obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia podstawowych pierwiastków przedstawiono na fotografii 8.7.11. Na podstawie współwystępowania pól Ca (Rys. 8.7.6c) i Mg (Rys. 8.7.6d) można wydzielić obszary odpowiadające występowaniu kalcytu oraz obszary (pokrywania się pól Ca i Mg) odpowiadające występowaniu fazy węglanowej nieznacznie wzbogaconej w magnez. Współwystępowanie pól Si, Al i K (Rys. 8.7.6e, 8.7.6f i 8.7.6g) (pokrywanie się tych pól) wskazuje na obecność faz glinokrzemianowych w badanej próbce. W mniejszej ilości występuje żelazo (Rys. 8.7.6g).



Rys. 8.7.11. Obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków: C, O, Ca, Mg, Si, Al, K i Fe, w mikroobszarze 1 próbki G6 (wapień gogoliński z Ligoty Dolnej). Pow. 500x.
a – g – obrazy rozmieszczenia pierwiastków
Fig. 8.7.11. BSE first image of the elements: C, O, Ca, Mg, Si, Al, K and Fe distribution in the microarea of sample G6 (Gogolin limestone from Ligota Dolna). Magn. 500x.
a – g – images of elements distribution

Obraz elektronowy pierwszego mikroobszaru (1) próbki LD11 przedstawiono na fotografii 8.7.12. Wybrany fragment próbki LD11 zbudowany jest głównie z węglanowej fazy kalcytowej, wzbogaconej nieznacznie w minerały glinokrzemianowe. Potwierdza to oznaczony w tym mikroobszarze średni skład pierwiastkowy (tab. 8.7.5). Wyniki analizy chemicznej wskazują na czystość węglanowej fazy kalcytowej o niskiej zawartości magnezu. Wyniki te potwierdza wykonane w tym mikroobszarze widmo energetyczno-dyspersyjne składu pierwiastkowego (Rys. 8.7.13).



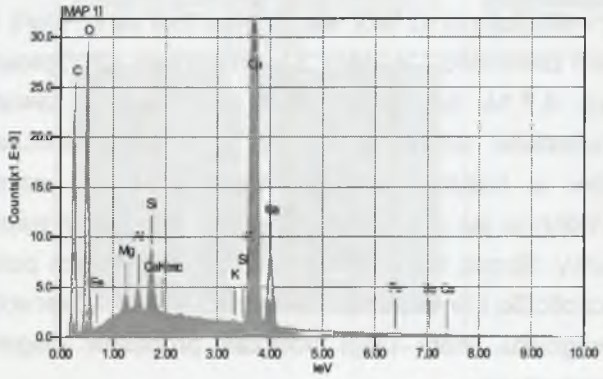
Rys. 8.7.12. Obraz elektronowy wybranego mikroobszaru 1 próbki LD11 (wapień gogoliński z Ligoty Dolnej). Pow. 2000x. Szara masa – kalcyt

Fig. 8.7.12. BSE first image of the sample LD11 (Gogolin limestone from Ligota Dolna) Magn. 2000x. Grey mass – calcite.

Tabela 8.7.5

Ilościowy skład chemiczny próbki LD11 w mikroobszarze 1

Rodzaj oznaczonego pierwiastka [% mas]								Suma
O	C	Mg	Si	Al	Ca	K	Fe	
42,18	16,25	0,47	1,61	0,54	38,55	0,21	0,19	100,00



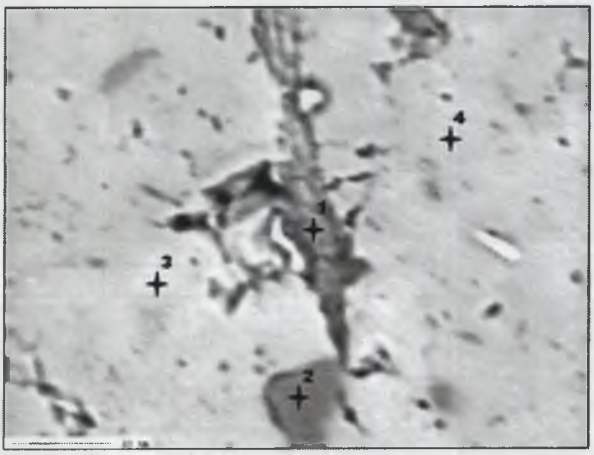
Acquisition Condition
Instrument : 8230
Volt : 15.00 kV
Current : 0.10 nA
Process Time : T2
Live time : 166.34 sec.
Real Time : 186.71 sec.
Dead Time : 11.00 %
Count Rate : 22932.00 CPS

Rys. 8.7.13. Widmo pierwiastkowe w piewrszym mikroobszarze próbki LD11

Fig. 8.7.13. Spectrum of chemical elements in the first microarea of sample LD11

Próbka LD11 – mikroobszar 2 – analiza WDS

W mikroobszarze 2 próbki LD11 wykonano analizę WDS. Obraz elektronowy tego mikroobszaru (2) próbki LD11 przedstawiono na fotografii 8.7.14. Skład chemiczny próbki, oznaczony w wybranych, w wyniku penetracji, punktach mikroobszaru 2, zestawiono w tabeli 8.7.6.



Rys. 8.7.14. Obraz elektronowy wybranego mikroobszaru 2 próbki LD11 (wapień gogoliński z Ligoty Dolnej). Pow. 2000x. Jasnoszara masa- kalcyt.
1 – 5 – miejsca wykonanych analiz chemicznych
Fig. 8.7.14. BSE second image of the sample G6 (Gogolin limestone from Ligota Dolna) Magn. 2000x. Light grey mass- calcite. 1 – 5 – points of chemical analysis.

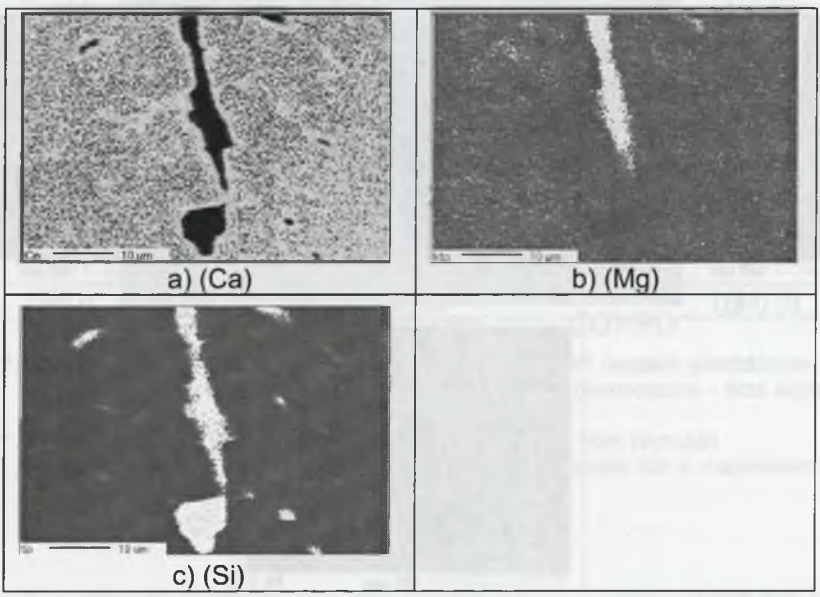
Charakterystyczną cechą występującej tu fazy węglanowej jest jej w miarę stały skład chemiczny (pod względem zawartości Ca i Mg), z nieznacznym wzbogaceniem w magnez w punkcie 2 (Rys. 8.7.14, tab. 8.7.4) oraz podwyższona zawartość w niektórych punktach pierwiastków takich jak Si, Al i K, co wskazuje na występowanie glinokrzemianów w badanej próbce. Wskazuje to na czystość węglanowej fazy kalcytowej. Podobnie jak w próbkach G1 i G6, tak i w tym wapieniu dominuje kalcyt niskomagnezowy. Stront, bar i żelazo oznaczono w trzech puntach badanego mikroobszaru. Obecność Ba i Sr wskazuje na występowanie w pierwotnym sedymencie węglanowym, aragonitu, który uległ podczas procesów diagenezy przeobrażeniu w kalcyt niskomagnezowy.

Tabela 8.7.6

Ilościowy skład chemiczny próbki LD11 w mikroobszarze 2

Nr punktu	Rodzaj oznaczonego pierwiastka [% mas]											Suma
	O	C	Mg	Si	Al	Ca	K	Ba	Sr	Fe	Mn	
1	54,00	8,70	2,20	14,20	17,00	1,10	1,40	0,00	0,00	1,40	0,00	100,00
2	69,50	9,80	0,00	20,20	0,00	0,40	0,00	0,10	0,00	0,00	0,00	100,00
3	53,60	9,90	0,50	0,20	0,30	35,40	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	100,00
4	53,1	10,70	0,30	0,20	0,20	35,10	0,00	0,20	0,10	0,10	0,00	100,00

Przeglądowy obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków Ca, Mg i Si, w mikroobszarze 2 próbki LD11, przedstawiono na fotografii 8.7.15. Na podstawie współwystępowania pól Ca (Rys. 8.7.15a) i Mg (Rys. 8.7.15b) można wydzielić obszary odpowiadające występowaniu czystego kalcytu oraz obszary (pokrywania się pól Ca i Mg), odpowiadające występowaniu fazy węglanowej, nieznacznie wzbogaconej w magnez. W badanej próbce występuje również podwyższona zawartość Si (Rys. 8.7.15c).



Rys. 8.7.15. Obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków: Ca, Mg, Si, w mikroobszarze 1 próbki LD11 (wapień gogoliński z Ligoty Dolnej). Pow. 2000x.
a – c – obrazy rozmieszczenia pierwiastków

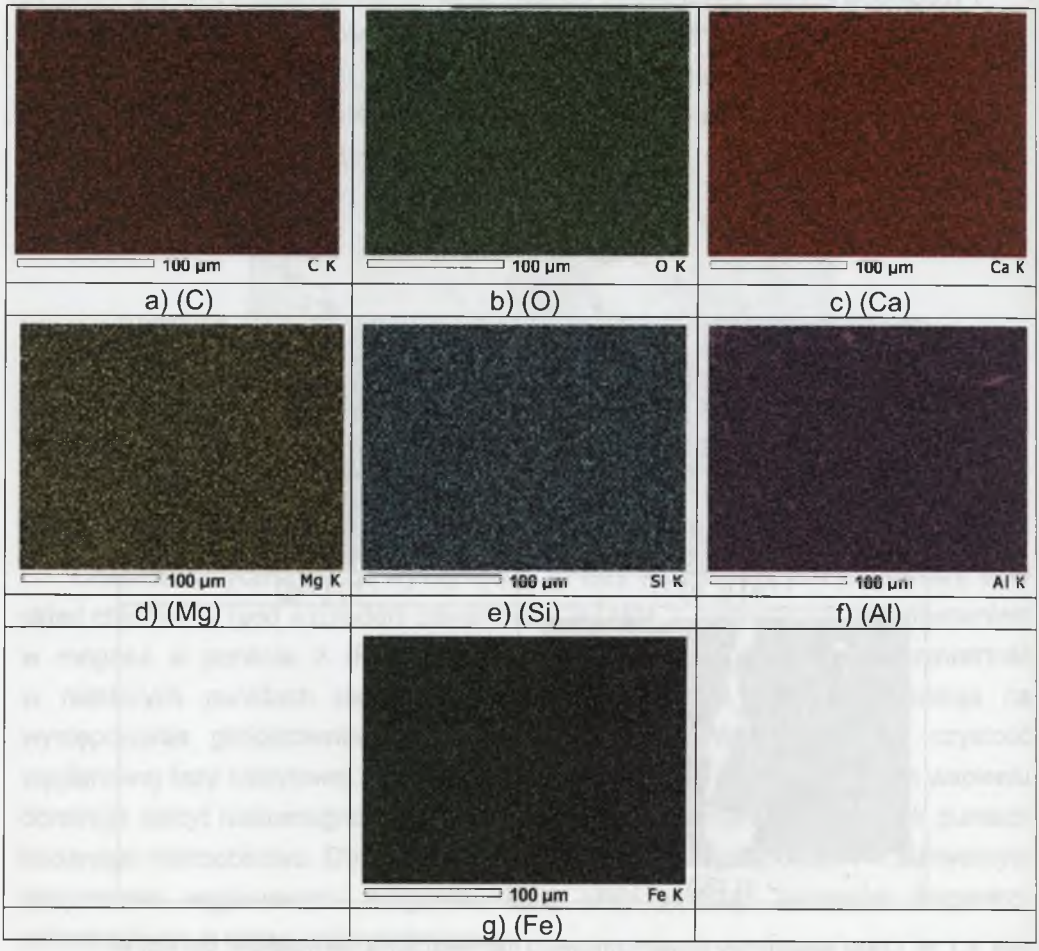
Fig. 8.7.15. BSE image of the elements: Ca, Mg, Si distribution in the second microarea of sample LD11 (Gogolin limestone from Ligota Dolna). Magn. 2000x.
a – c – images of elements distribution

Próbka W1 – wapień z warstw górażdżańskich

Badania przeprowadzono w dwóch mikroobszarach. W mikroobszarze 1 wykonano analizę EDS, natomiast w mikroobszarze 2 – analizę WDS, z oznaczeniem składu chemicznego w wybranych punktach.

Próbka W1 – mikroobszar 1 – analiza EDS

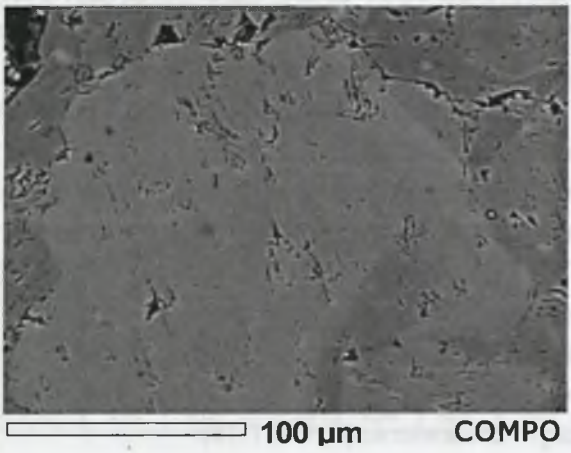
W mikroobszarze 1 próbki W1 wykonano analizę EDS. Przeglądowy obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia podstawowych pierwiastków przedstawiono na fotografii 8.7.16.



Rys. 8.7.16. Obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków: C, O, Ca, Mg, Si, Al, Fe, w mikroobszarze 1 próbki W1 (wapień górażdżański z Wysokiej). Pow. 500x.
a – g – obrazy rozmieszczenia pierwiastków
Fig. 8.7.16. BSE first image of the elements: C, O, Ca, Mg, Si, Al and Fe distribution in the microarea of sample W1 (Górażdże limestone from Wysoka). Magn. 500x.
a – g – images of elements distribution

W mikroobszarze 1 próbki W1 na podstawie współwystępowania pól Ca (Rys. 8.7.16c) i Mg (Rys. 8.7.16d) można stwierdzić, że w badanym fragmencie próbki dominuje faza węglanowa, kalcytowa, o niewielkim udziale magnezu. Zarówno wapń, jak i magnez rozłożone są w miarę równomiernie w analizowanym mikroobszarze. Rozmieszczenie pierwiastków takich jak Si (Rys. 8.7.16e), Al (Rys. 8.7.16f) i Fe (Rys. 8.7.16g) wskazuje na występowanie nieznacznych ilości tych pierwiastków w próbce W1.

Obraz elektronowy pierwszego mikroobszaru (1) próbki W1 przedstawiono na fotografii 8.7.17. Badany mikroobszar zbudowany jest głównie z fazy węglanowej kalcytowej, o szarej barwie, z małym udziałem faz węglanowych, zawierających magnez oraz również niewielkiej zawartości faz niewęglanowych. Wyniki badań potwierdzają oznaczony w tym mikroobszarze średni skład pierwiastkowy (tab. 8.7.7) oraz wykonane w tym mikroobszarze, widmo energetyczno-dyspersyjne składu pierwiastkowego (Rys. 8.7.18).



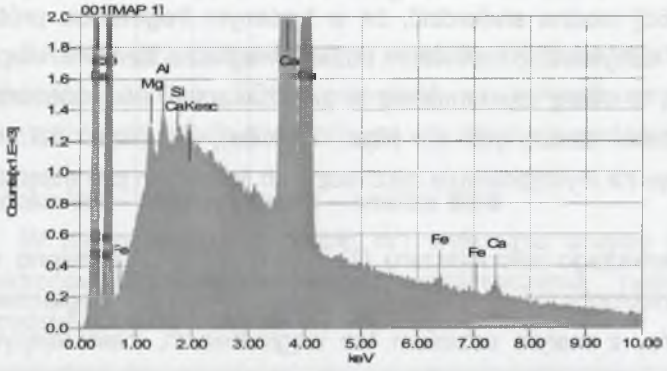
Rys. 8.7.17. Obraz elektronowy wybranego mikroobszaru 1 próbki W1 (wapień górażdżański z Wysokiej). Pow. 500x. Szara faza mineralna – kalcyt; ciemnoszara – faza wzbogacona w magnez

Fig. 8.7.17. BSE first image of the sample W1 (Górażdże limestone from Wysoka) Magn. 500x. Grey mineral phase – calcite, dark grey – phase rich in magnesium.

Tabela 8.7.7

Ilościowy skład chemiczny próbki W1 w mikroobszarze 1

Rodzaj oznaczonego pierwiastka [% mas]								Suma
O	C	Mg	Si	Al	Ca	K	Fe	
27,57	9,25	0,18	0,02	0,11	62,65	0,00	0,22	100,00



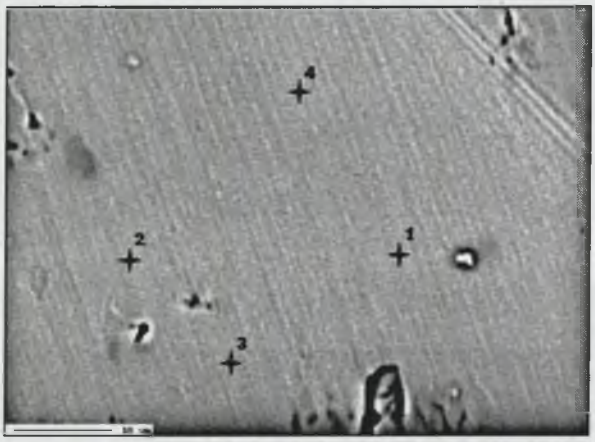
Rys. 8.7.18. Widmo pierwiastkowe w pierwszym mikroobszarze próbki W1
Fig. 8.7.18. Spectrum of chemical elements in the first microarea of sample W1

Próbka W1 – mikroobszar 2 – analiza WDS.

W mikroobszarze 2 próbki W1 wykonano analizę WDS. Obraz elektronowy tego mikroobszaru (2) próbki W1 przedstawiono na fotografii 8.7.19. Skład chemiczny próbki, oznaczony w wybranych, w wyniku penetracji, punktach mikroobszaru 2 próbki W1, zestawiono w tabeli 8.7.8.

Charakterystyczną cechą występującej tu fazy węglanowej jest jej w miarę jednorodny, z uwagi na zawartości Ca i Mg, skład chemiczny. W analizowanym fragmencie próbki W1 dominuje faza węglanowa, kalcytowa, z nieznacznym udziałem fazy wzbogaconej w magnez oraz niewęglanowych faz, głównie tlenkowej (m.in. związki żelaza) i glinokrzemianów. Wzbogacenie w magnez występuje w obrębie obszarów ciemnoszarych (Rys. 8.7.19), natomiast faza tlenkowa to niewielkie pola o białym zabarwieniu (Rys. 8.7.19).

Wyniki analizy chemicznej, przeprowadzonej w czterech punktach (Rys. 8.7.19, tab. 8.7.8), wskazują na niewielkie zróżnicowanie składu chemicznego w badanym mikroobszarze, a w związku z tym na czystość węglanowej fazy kalcytowej (dominuje kalcyt niskomagnezowy). Ponadto w analizowanym mikroobszarze nie występują glinokrzemiany, natomiast oznaczone żelazo występuje prawdopodobnie w postaci tlenków. W niektórych punktach tego mikroobszaru (tab. 8.7.8) oznaczono również niewielkie zawartości manganu i baru. Obecność baru może wskazywać na występowanie pierwotnie w tych skałach aragonitu, niestabilnej fazy węglanowej, która podczas procesów diagenezy uległa przeobrażeniu w kalcyt niskomagnezowy. Można to jednak tylko podejrzewać, ponieważ w mikroobszarze 2 nie oznaczono strontu, który mógłby jednoznacznie wskazywać na występowanie pierwotnie aragonitu w badanej próbce.



Rys. 8.7.19. Obraz elektronowy wybranego mikroobszaru 2 próbki W1 (wapień górażdżański z Wysokiej). Pow. 2000x. Szara faza mineralna – kalcyt.
1 – 4 – miejsca wykonanych analiz chemicznych

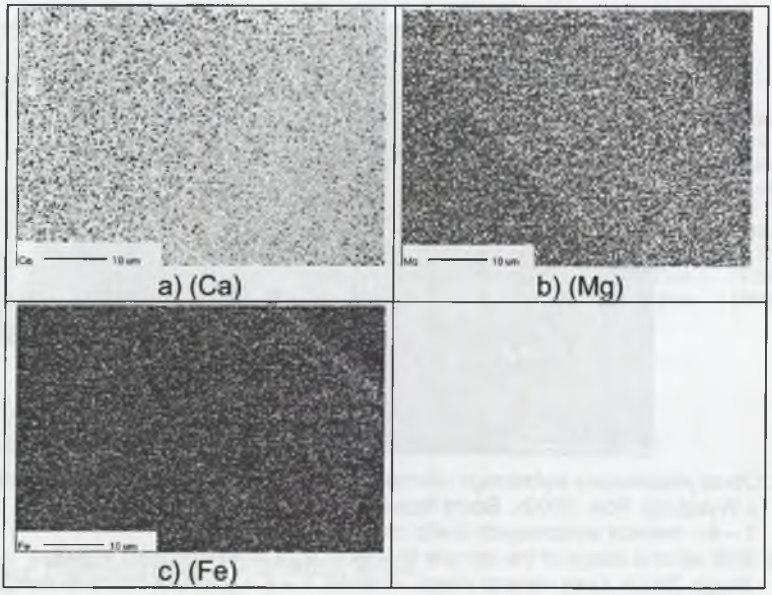
Fig. 8.7.19. BSE second image of the sample W1 (Górażdże limestone from Wysoka) Magn. 2000x. Grey mineral phase – calcite. 1 – 4 – points of chemical analysis.

Tabela 8.7.8

Ilościowy skład chemiczny próbki W1 w mikroobszarze 2

Nr punktu	Rodzaj oznaczanego pierwiastka [% 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

Przeglądowy obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków: Ca, Mg i Fe w mikroobszarze 2 próbki W1 przedstawiono na fotografii 8.7.20. Fotografie rozmieszczenia pierwiastków potwierdzają dominację w tym mikroobszarze fazy kalcytowej z niewielkim udziałem fazy węglanowej wzbogaconej w magnez oraz faz zawierających żelazo.



Rys. 8.7.20. Obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków: Ca, Mg, Fe, w mikroobszarze 2 próbki W1 (wapień górażdżański z Wysokiej). Pow. 2000x. a – c – obrazy rozmieszczenia pierwiastków

Fig. 8.7.20. BSE image of the elements: Ca, Mg, Fe distribution in the second microarea of sample W1 (Górażdże limestone from Wysoka). Magn. 2000x. a – c – images of elements distribution

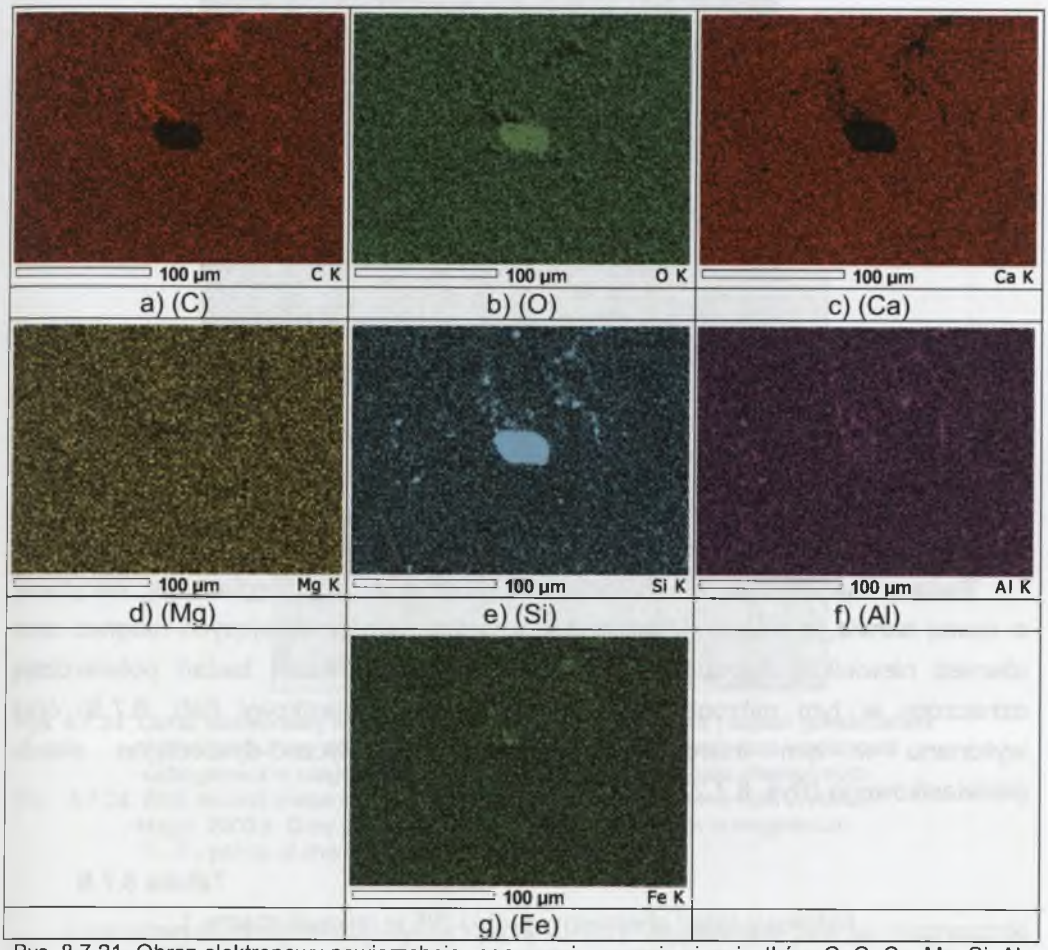
Próbka W5 – wapień z warstw górażdżańskich

Badania przeprowadzono dwóch mikroobszarach. W mikroobszarze 1 wykonano analizę EDS, natomiast w mikroobszarze 2 – analizę WDS, z oznaczeniem składu chemicznego w wybranych punktach.

Próbka W5 – mikroobszar 1 – analiza EDS

W mikroobszarze 1 próbki W5 wykonano analizę EDS. Przeglądowy obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia podstawowych pierwiastków przedstawiono na fotografii 8.7.21.

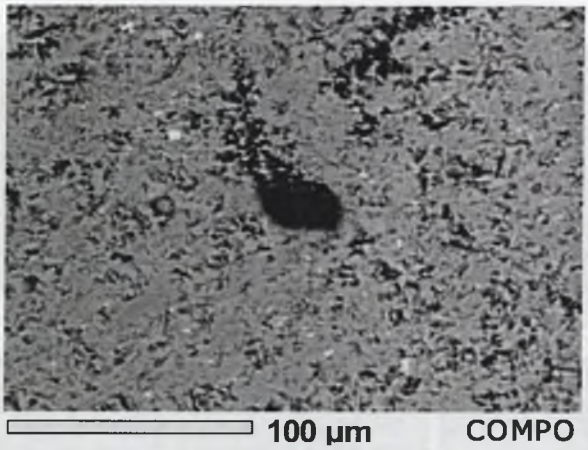
W mikroobszarze 1 próbki W1 na podstawie współwystępowania pól Ca (Rys. 8.7.21c) i Mg (Rys. 8.7.21d) można stwierdzić, że w badanym fragmencie próbki, podobnie jak w próbce W1, pochodzącej również z warstw górażdżańskich, dominuje faza węglanowa, kalcytowa, o niewielkim udziale magnezu.



Rys. 8.7.21. Obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków: C, O, Ca, Mg, Si, Al, Fe, w mikroobszarze 1 próbki W5 (wapień górażdżański z Wysokiej). Pow. 500x.
a – g – obrazy rozmieszczenia pierwiastków
Fig. 8.7.21. BSE first image of the elements: C, O, Ca, Mg, Si, Al, K, Fe distribution in the microarea of sample W5 (Górażdże limestone from Wysoka). Magn. 500x.
a – g – images of elements distribution

Zarówno wapń jak i magnez rozłożone są w miarę równomiernie w analizowanym mikroobszarze. Rozmieszczenie pierwiastków takich jak Si (Rys. 8.7.21e) i Al (Rys. 8.7.21f) wskazuje na występowanie krzemianów, w mniejszej ilości glinokrzemianów w tej próbce. Rozmieszczenie żelaza w mikroobszarze (Rys. 8.7.21g) świadczy o powiązaniu tego pierwiastka, głównie z fazą tlenkową.

Obraz elektronowy pierwszego mikroobszaru (1) próbki W5 przedstawiono na fotografii 8.7.22.



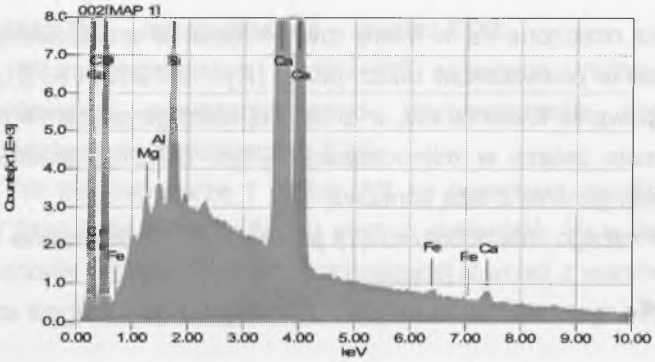
Rys. 8.7.22. Obraz elektronowy wybranego mikroobszaru 1 próbki W5 (wapień górażdżański z Wysokiej). Pow. 500x. Szara faza mineralna – kalcyt
Fig. 8.7.22. BSE first image of the sample W5 (Górażdże limestone from Wysoka) Magn. 500x. Grey mineral phase – calcite.

Badany mikroobszar zbudowany jest głównie z fazy węglanowej kalcytowej o szarej barwie, z małym udziałem faz węglanowych zawierających magnez oraz również niewielkiej zawartości faz niewęglanowych. Wyniki badań potwierdzają oznaczony w tym mikroobszarze średni skład pierwiastkowy (tab. 8.7.9) oraz wykonane w tym mikroobszarze widmo energetyczno-dyspersyjne składu pierwiastkowego (Rys. 8.7.23).

Tabela 8.7.9

Ilościowy skład chemiczny próbki W5 w mikroobszarze 1

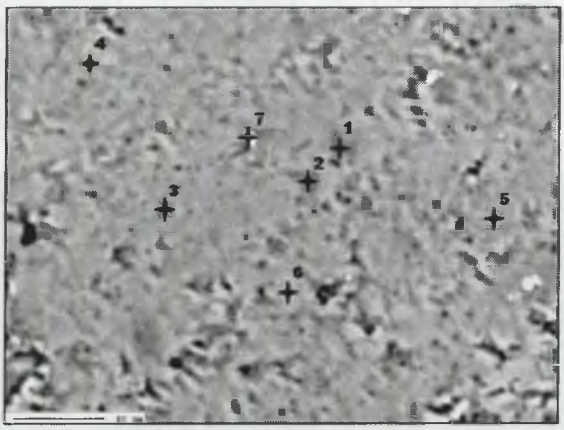
Rodzaj oznaczonego pierwiastka [% mas]								Suma
O	C	Mg	Si	Al	Ca	K	Fe	
26,65	10,00	0,18	1,12	0,13	61,59	0,00	0,33	100,00



Rys. 8.7.23. Widmo pierwiastkowe w pierwszym mikroobszarze próbki W5
Fig. 8.7.23. Spectrum of chemical elements in the first microarea of sample W5

Próbka W5 – mikroobszar 2 – analiza WDS

W mikroobszarze 2 próbki W5 wykonano analizę WDS. Obraz elektronowy tego mikroobszaru (2) próbki W5 przedstawiono na fotografii 8.7.24. Skład chemiczny próbki, oznaczony w wybranych, w wyniku penetracji, punktach mikroobszaru 2 próbki W5 zestawiono w tabeli 8.7.10.



Rys. 8.7.24. Obraz elektronowy wybranego mikroobszaru 2 próbki W5 (wapień górażdżański z Wysokiej). Pow. 2000x. Szara faza- kalcyt; ciemnoszara - faza węglanowa wzbogacona w magnez. 1 – 7 – miejsca wykonanych analiz chemicznych

Fig. 8.7.24. BSE second image of the sample W5 (Górażdże limestone from Wysoka) Magn. 2000 x. Grey phase- calcite; dark grey- phase rich in magnesium. 1 – 7– points of chemical analysis.

Charakterystyczną cechą występującej tu fazy węglanowej jest jej nieznacznie zróżnicowany, pod względem zawartości Ca i Mg, skład chemiczny. W analizowanym fragmencie próbki W5 dominuje faza węglanowa, kalcytowa, z niewielkim udziałem fazy wzbogaconej w magnez oraz niewęglanowych faz, głównie tlenkowej (m.in. związki żelaza), w nieznacznym stopniu glinokrzemianów. Wzbogacenie w magnez występuje w obrębie obszarów ciemnoszarych, (Rys. 8.7.24 – punkty 1 i 2), natomiast faza tlenkowa to niewielkie pola o białym zabarwieniu (Rys. 8.7.24). Faza wzbogacona w magnez zajmuje około 15% powierzchni mikroobszaru. Wyniki analizy chemicznej, przeprowadzonej w punktach 1 i 2 (Rys. 8.7.24, tab. 8.7.10), wskazują, że wzbogacenie w magnez tych polach mikroobszaru 2 związane może być z obecnością kalcytu, zawierającego podstawienia jonów magnezu w strukturze kryształu (kalcytu magnezowego).

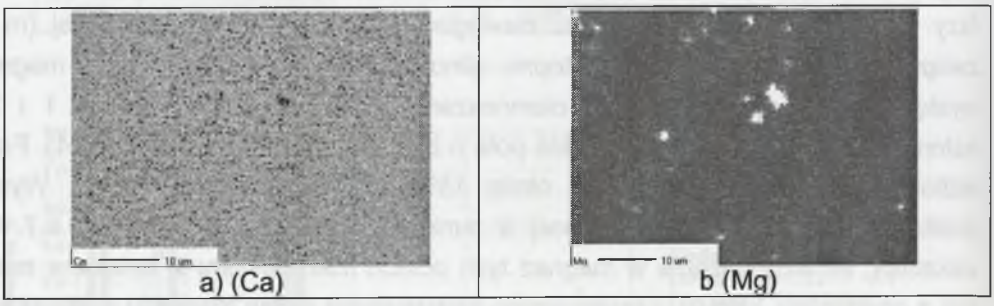
Tabela 8.7.10

Ilościowy skład chemiczny próbki W5 w mikroobszarze 2

Nr punktu	Rodzaj oznaczonego pierwiastka [% 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

Oznaczone zawartości żelaza świadczą o występowaniu tlenków żelaza w tym polu mikroobszaru 2, a także niewielkiej ilości glinokrzemianów. W wielu punktach tego mikroobszaru (tab. 8.7.10) oznaczono również stront, bar i mangan. Obecność strontu i baru wskazuje na występowanie pierwotnie w tych skałach aragonitu, niestabilnej fazy węglanowej, która podczas procesów diagenezy uległa przeobrażeniu w kalcyt niskomagnezowy. Mangan stanowi najprawdopodobniej podstawienie w kryształach węglanów. Część jonów manganu może być również związana z fazą tlenkową.

Przeglądowy obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków Ca i Mg w mikroobszarze 2 próbki W5 przedstawiono na fotografii 8.7.25. Fotografie rozmieszczenia pierwiastków potwierdzają dominację w tym mikroobszarze fazy kalcytowej, z niewielkim udziałem fazy węglanowej wzbogaconej w magnez (kalcyt magnezowy).



Rys. 8.7.25. Obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków: Ca i Mg, w mikroobszarze 2 próbki W5 (wapień górażdżański z Wysokiej). Pow. 2000 x. Fot. a – b – obrazy rozmieszczenia pierwiastków

Fig. 8.7.25. BSE image of the elements: Ca and Mg distribution in the second microarea of sample W5 (Górażdże limestone from Wysoka). Magn. 2000 x. a – b – images of elements distribution

Próbka SA5 – wapień z warstw górażdżańskich

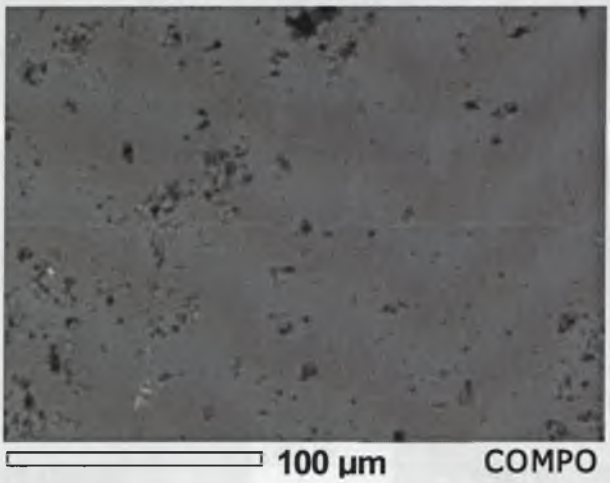
Badania przeprowadzono trzech mikroobszarach. W mikroobszarze 1 wykonano analizę EDS, natomiast w mikroobszarze 2 – analizę WDS, z oznaczeniem składu chemicznego w wybranych punktach.

Próbka SA5 – mikroobszar 1 – analiza EDS

W mikroobszarze 1 próbki SA5 wykonano analizę EDS. Przeglądowy obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia podstawowych pierwiastków przedstawiono na fotografii 8.7.26.

Rys. 8.7.26. Obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków: C, O, Ca, Mg, Si, Al, Fe i S w mikroobszarze 1 próbki SA5 (wapień górażdżański z Góry Świętej Anny). Pow. 500x.
a – g – obrazy rozmieszczenia pierwiastków
Fig. 8.7.26. BSE first image of the elements: C, O, Ca, Mg, Si, Al, Fe and S distribution in the microarea of sample SA5 (Górażdże limestone from Saint Anne Mountain). Magn. 500x.
a – g – images of elements distribution

W mikroobszarze 1 próbki SA5 na podstawie współwystępowania pól Ca (Rys. 8.7.26c) i Mg (Rys. 8.7.26d) można stwierdzić, że w badanym fragmencie próbki dominuje węglanowa faza kalcytowa o niewielkim udziale magnezu. Zarówno wapń, jak i magnez rozłożone są w miarę równomiernie w analizowanym mikroobszarze. Rozmieszczenie pierwiastków takich jak Si (Rys. 8.7.26e) i Al (Rys. 8.7.26f) wskazuje na występowanie krzemianów i glinokrzemianów w tej próbce. Obecność siarki (Rys. 8.7.26h) wskazuje na podwyższone zasolenie zbiornika, w którym tworzyły się badane wapienie. Występująca w skale siarka może być związana z siarczkami, prawdopodobnie żelaza, cynku i ołowiu, w mniejszym stopniu z siarczanami. Rozmieszczenie żelaza w mikroobszarze (Rys. 8.7.26g) świadczy o powiązaniu tego pierwiastka, głównie z fazą tlenkową, w mniejszym stopniu z fazą siarczkową. Obraz elektronowy pierwszego mikroobszaru (1) próbki SA5, przedstawiono na fotografii 8.7.27.



Rys. 8.7.27. Obraz elektronowy wybranego mikroobszaru 1 próbki SA5 (wapień górażdżański z Góry Świętej Anny). Pow. 500x. Szara faza mineralna – kalcyt

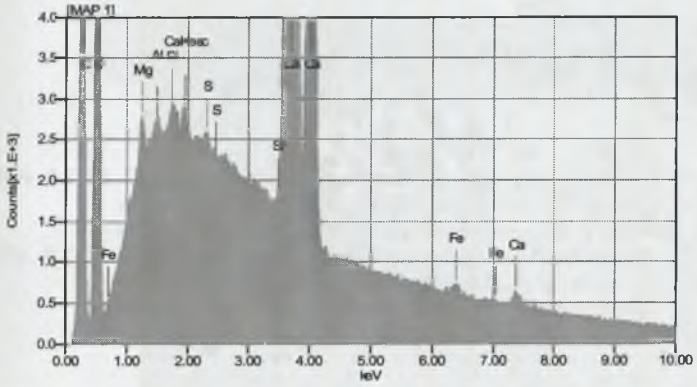
Fig. 8.7.27. BSE first image of the sample SA5 (Górażdże limestone from Saint Anne Mountain) Magn. 500 x. Grey mineral phase – calcite.

Badany mikroobszar zbudowany jest głównie z węglanowej fazy kalcytowej o szarej barwie, z małym udziałem faz węglanowych, zawierających magnez o ciemnoszarym zabarwieniu oraz niewielkiej również zawartości faz niewęglanowych. Wyniki badań potwierdzają oznaczony w tym mikroobszarze średni skład pierwiastkowy (tab. 8.7.11) oraz wykonane w tym mikroobszarze widmo energetyczno-dyspersyjne składu pierwiastkowego (Rys. 8.7.28).

Tabela 8.7.11

Ilościowy skład chemiczny próbki SA5 w mikroobszarze 1

Rodzaj oznaczonego pierwiastka [%mas]								Suma
O	C	Mg	Si	Al	Ca	S	Fe	
27,31	9,15	0,13	0,02	0,03	63,02	0,06	0,28	100,00



Acquisition Condition
Instrument : 8230
Volt : 15.00 kV
Current : 0.10 nA
Process Time : T2
Live time : 120.56 sec.
Real Time : 137.58 sec.
Dead Time : 12.00 %
Count Rate : 25642.00 CPS

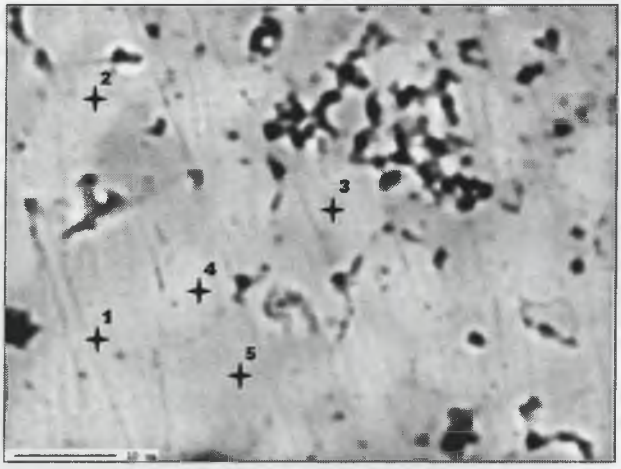
Rys. 8.7.28. Widmo pierwiastkowe w pierwszym mikroobszarze próbki SA5
Fig. 8.7.28. Spectrum of chemical elements in the first microarea of sample SA5

Próbka SA5 – mikroobszar 2 – analiza WDS

W mikroobszarze 2 próbki SA5 wykonano analizę WDS. Obraz elektronowy tego mikroobszaru (2) próbki SA5 przedstawiono na fotografii 8.7.29. Skład chemiczny próbki, oznaczony w wybranych, w wyniku penetracji, punktach mikroobszaru 2 próbki W5 zestawiono w tabeli 8.7.12.

Charakterystyczną cechą występującej tu fazy węglanowej jest jej nieznacznie zróżnicowany, z uwagi na zawartości Ca i Mg, skład chemiczny. W analizowanym fragmencie próbki SA5 dominuje węglanowa faza kalcytowa, z niewielkim udziałem fazy wzbogaconej w magnez oraz niewęglanowych faz, głównie tlenkowej (związki żelaza), w nieznacznym stopniu glinokrzemianów. Faza wzbogacona w magnez zajmuje około 10% powierzchni mikroobszaru. Wyniki analizy chemicznej, przeprowadzonej w punktach 1 do 5 (Rys. 8.7.29, tab .8.7.12), wskazują, że wzbogacenie w magnez w tych polach mikroobszaru 2 związane może być z obecnością kalcytu, zawierającego podstawienia jonów magnezu w strukturze kryształu (kalcytu magnezowego). Ilość Mg nie przekracza wartości 0,3%, co świadczy o dominacji w badanej próbce kalcytu niskomagnezowego. Oznaczone

zawartości żelaza świadczą o występowaniu tlenków żelaza w tym polu mikroobszaru 2, a także niewielkiej ilości glinokrzemianów. We wszystkich punktach tego mikroobszaru (tab. 8.7.12) oznaczono również stront, którego obecność wskazuje na występowanie pierwotnie w tych skałach aragonitu, niestabilnej fazy węglanowej, która podczas procesów diagenezy uległa przeobrażeniu w kalcyt niskomagnezowy. W dwóch punktach zidentyfikowano mangan, a w jednym bar. Mangan i bar stanowią najprawdopodobniej podstawienia w kryształach węglanów. Część jonów manganu może być również związana z fazą tlenkową.



Rys. 8.7.29. Obraz elektronowy wybranego mikroobszaru 2 próbki SA5 (wapień górażdżański z Góry Świętej Anny). Pow. 2000x. Szara faza – kalcyt; ciemnoszara – faza węglanowa wzbogacona w magnez.1 – 5 – miejsca wykonanych analiz chemicznych

Fig. 8.7.29. BSE second image of the sample SA5 (Górażdże limestone from Saint Anne Mountain) Magn. 2000x. Grey phase – calcite; dark-grey – phase rich in magnesium. 1 – 5 – points of chemical analysis.

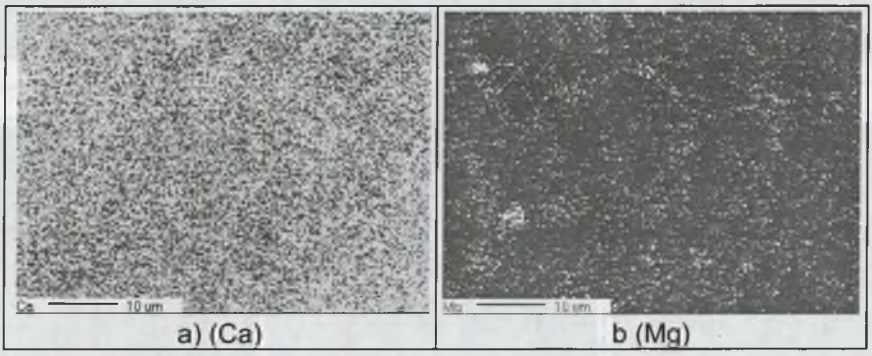
Tabela 8.7.12

Ilościowy skład chemiczny próbki SA5 w mikroobszarze 2

Nr punktu	Rodzaj oznaczonego pierwiastka [% mas]											Suma
	O	C	Mg	Si	Al	Ca	K	Ba	Sr	Fe	Mn	
1	48,01	7,12	0,15	0,00	0,00	44,59	0,00	0,00	0,07	0,06	0,00	100,00
2	48,75	6,93	0,17	0,00	0,00	43,91	0,01	0,05	0,09	0,05	0,04	100,00
3	51,00	5,50	0,10	0,00	0,00	43,18	0,01	0,00	0,04	0,13	0,04	100,00
4	49,99	5,02	0,30	0,00	0,01	44,61	0,00	0,00	0,05	0,02	0,00	100,00
5	47,40	8,48	0,22	0,00	0,00	43,74	0,00	0,00	0,12	0,04	0,00	100,00

Przeglądowy obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków Ca i Mg w mikroobszarze 2 próbki SA5, przedstawiono na fotografii 8.7.30. Fotografie rozmieszczenia pierwiastków potwierdzają dominację w tym

mikroobszarze fazy kalcytowej (kalcytu niskomagnezowego) z niewielkim udziałem fazy węglanowej wzbogaconej w magnez (kalcyt magnezowy).



Rys. 8.7.30. Obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków: Ca i Mg, w mikroobszarze 2 próbki SA5 (wapień górażdżański z Góry Świętej Anny). Pow. 2000x. Fot. a – b – obrazy rozmieszczenia pierwiastków

Fig. 8.7.30. BSE image of the elements: Ca Mg, Fe distribution in the second microarea of sample SA5 (Górażdże limestone from Saint Anne Mountain). Magn. 2000x. a – b – images of elements distribution

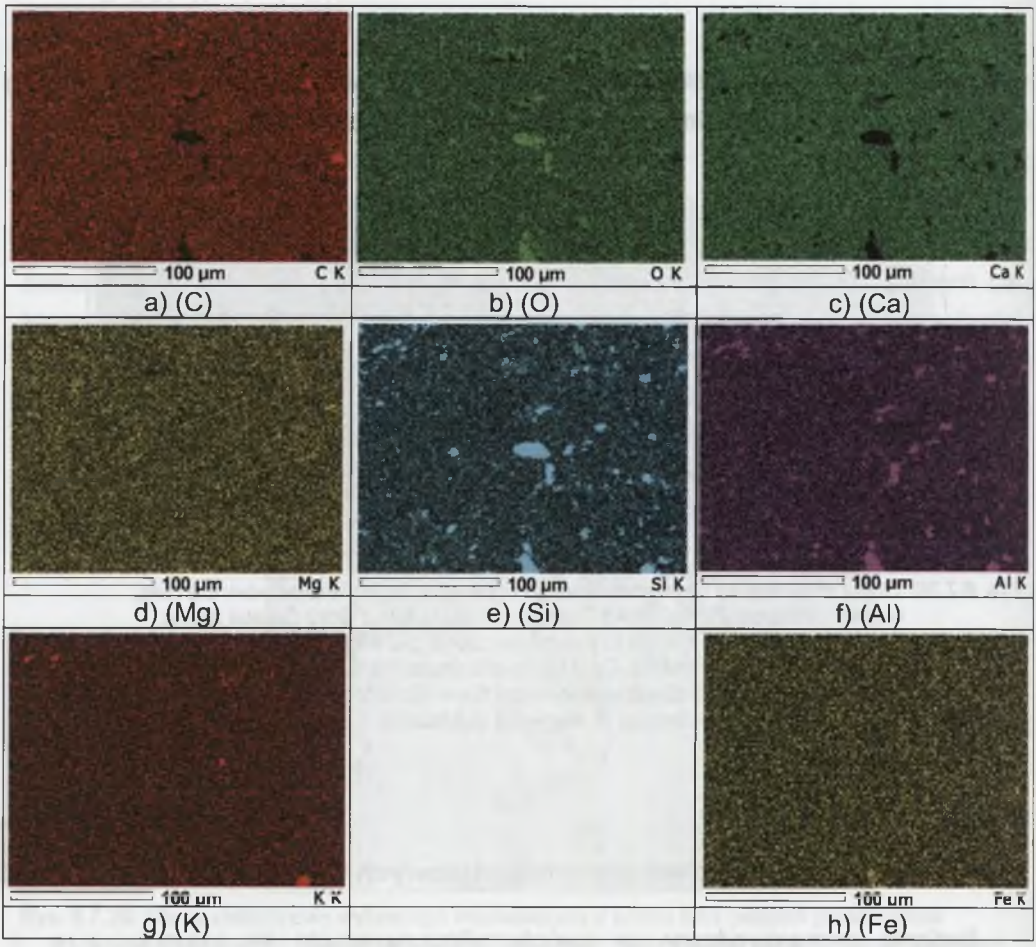
Próbka SA12 – wapień z warstw terebratulowych (dziewkowickich)

Badania przeprowadzono w dwóch mikroobszarach. W mikroobszarze 1 wykonano analizę EDS, natomiast w mikroobszarze 2 – analizę WDS, z oznaczeniem składu chemicznego w wybranych punktach.

Próbka SA12 – mikroobszar 1 – analiza EDS

W mikroobszarze 1 próbki SA12 wykonano analizę EDS. Przeglądowy obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia podstawowych pierwiastków przedstawiono na fotografii 8.7.31.

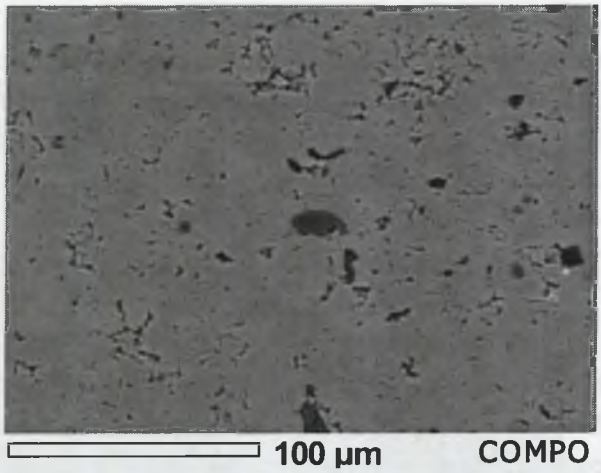
Na podstawie współwystępowania pól Ca (Rys. 8.7.31c) i Mg (Rys. 8.7.31d) (pokrywania się pól Ca i Mg) można stwierdzić, że w badanym obszarze występuje faza węglanowa kalcytowa o niewielkiej zawartości podstawień magnezu. Współwystępowanie pól Si i Al (Rys. 8.7.31e i 8.7.31f), wskazuje na obecność faz glinokrzemianowych w badanej próbce, co potwierdza wyniki wcześniejszych badań. Mniejszy jest natomiast udział potasu (Rys. 8.7.31g) i żelaza (Rys. 8.7.31h).



Rys. 8.7.31. Obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków: C, O, Ca, Mg, Si, Al, K, Fe, w mikroobszarze 1 próbki SA12 (wapień dziewkowicki terebratulowy z Góry Świętej Anny). Pow. 500x. a – h – obrazy rozmieszczenia pierwiastków

Fig. 8.7.31. BSE first image of the elements: C, O, Ca, Mg, Si, Al, K, Fe distribution in the microarea of sample SA12 (Dziewkowice limestone from Saint Anne Mountain). Magn. 500x. a – h – images of elements distribution

Obraz elektronowy pierwszego mikroobszaru (1) próbki SA12, przedstawiono na fotografii 8.7.32. Wybrany fragment próbki SA12 zbudowany jest głównie z węglanowej fazy kalcytowej, wzbogaconej nieznacznie w minerały glinokrzemianowe. Potwierdza to oznaczony w tym mikroobszarze średni skład pierwiastkowy (tab. 8.7.13). Wyniki analizy chemicznej wskazują na czystość węglanowej fazy kalcytowej, wzbogaconej nieznacznie w magnez. Większy jest udział Si, Al i K, mniejszy natomiast Fe. Wyniki te potwierdza wykonane w tym mikroobszarze widmo energetyczno-dyspersyjne składu pierwiastkowego (Rys. 8.7.33).



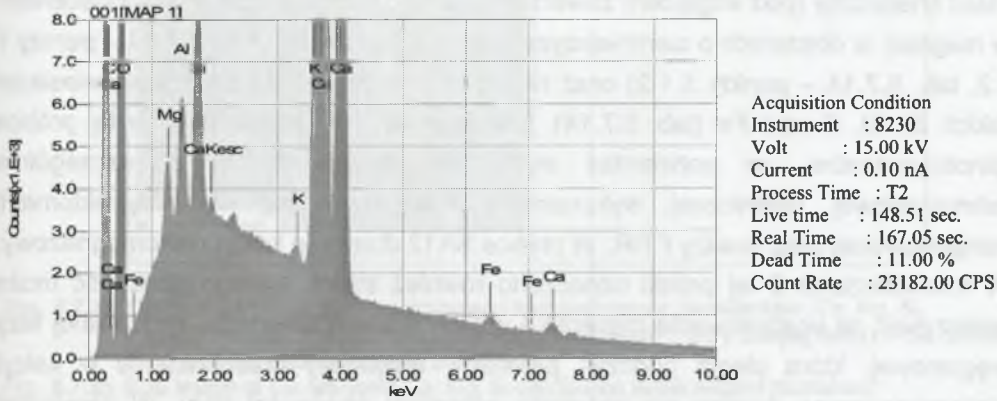
Rys. 8.7.32. Obraz elektronowy wybranego mikroobszaru 1 próbki SA12 (wapień dziewkowicki z Góry Świętej Anny). Pow. 500x. Jasnoszara masa – kalcyt

Fig. 8.7.32. BSE first image of the sample SA12 (Dziewkowice limestone from Saint Anne Mountain) Magn. 500x. Light grey mass – calcite.

Tabela 8.7.13

Ilościowy skład chemiczny próbki SA12 w mikroobszarze 1

Rodzaj oznaczonego pierwiastka [% mas]								Suma
O	C	Mg	Si	Al	Ca	K	Fe	
29,07	9,02	0,34	1,09	0,49	59,47	0,16	0,36	100,00

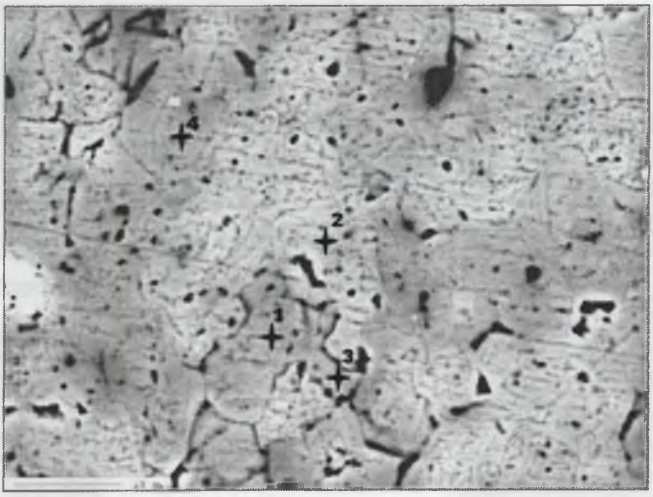


Rys. 8.7.33. Widmo pierwiastkowe w pierwszym mikroobszarze próbki SA12

Fig. 8.7.33. Spectrum of chemical elements in the first microarea of sample SA12

Próbka SA12 – mikroobszar 2 – analiza WDS

W mikroobszarze 2 próbki SA12 wykonano analizę WDS. Obraz elektronowy tego mikroobszaru (2) próbki SA12 przedstawiono na fotografii 8.7.34. Skład chemiczny próbki, oznaczony w wybranych, w wyniku penetracji, punktach mikroobszaru 2 próbki SA12, zestawiono w tabeli 8.7.14.



Rys. 8.7.34. Obraz elektronowy wybranego mikroobszaru 2 próbki SA12 (wapień dziewkowicki z Góry Świętej Anny). Pow. 2000x. Jasnoszara masa – kalcyt.
1 – 4 – miejsca wykonanych analiz chemicznych

Fig. 8.7.34. BSE second image of the sample SA12 (Dziewkowice limestone from Saint Anne Mountain) Magn. 2000 x. Light grey mass – calcite.
1 – 4 – points of chemical analysis.

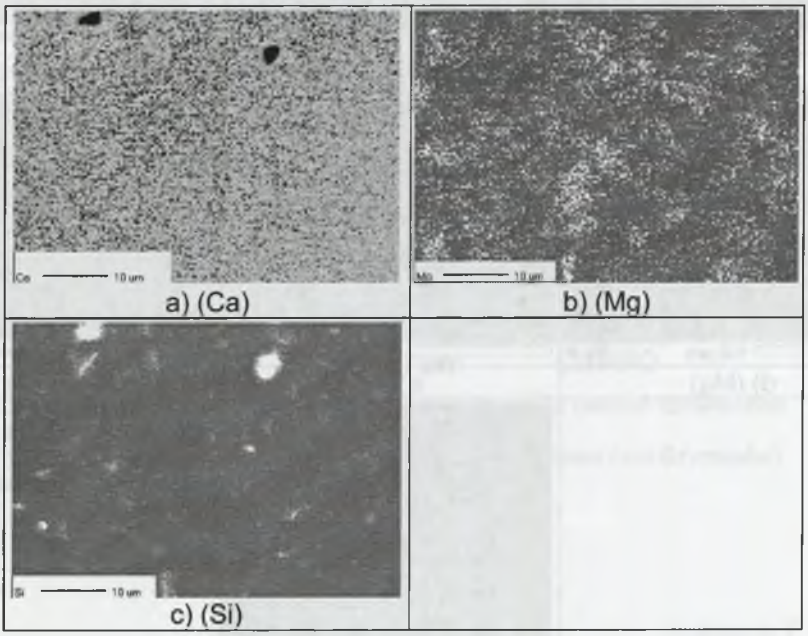
Charakterystyczną cechą występującej tu fazy węglanowej jest jej w miarę stały skład chemiczny (pod względem zawartości Ca i Mg), z nieznacznym wzbogaceniem w magnez, w obszarach o ciemniejszym szarym zabarwieniu (Rys. 8.7.34 – punkty 1 i 2, tab. 8.7.14 – punkty 1 i 2) oraz niewielka zmienność zawartości pierwiastków takich Si, Al, K oraz Fe (tab. 8.7.14). Wskazuje to na występowanie w tej próbce glinokrzemianów, co potwierdza wyniki wcześniejszych analiz, szczególnie mikroskopowej, chemicznej, wykonanej metodą klasyczną, XRF, dyfraktometrii rentgenowskiej oraz analizy FTIR. W próbce SA12 dominuje kalcyt niskomagnezowy. W mikroobszarze 2 tej próbki oznaczono również stront, którego obecność może wskazywać na występowanie pierwotnie w tych skałach aragonitu, niestabilnej fazy węglanowej, która uległa podczas procesów diagenezy przeobrażeniu w kalcyt niskomagnezowy. Analiza nie wykazała natomiast obecności baru. W niewielkiej ilości występuje mangan. Prawdopodobnie stanowi on podstawienie wapnia w minerałach węglanowych.

Tabela 8.7.14

Ilościowy skład chemiczny próbki SA12 w mikroobszarze 2

Nr punktu	Rodzaj oznaczonego pierwiastka [% mas]											Suma
	O	C	Mg	Si	Al	Ca	K	Ba	Sr	Fe	Mn	
1	48,12	8,90	1,08	0,04	0,06	41,66	0,02	0,00	0,04	0,06	0,02	100,00
2	51,88	9,00	0,94	0,63	0,27	36,94	0,05	0,08	0,08	0,13	0,00	100,00
3	49,72	8,43	0,25	0,13	0,19	40,91	0,03	0,00	0,00	0,34	0,00	100,00
4	50,33	10,78	0,18	0,32	0,12	37,91	0,04	0,00	0,12	0,20	0,00	100,00

Przeglądowy obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków: Ca, Mg i Si w mikroobszarze 2 próbki SA12 przedstawiono na fotografii 8.7.35. Na podstawie współwystępowania pól Ca (Rys. 8.7.35a) i Mg (Rys. 8.7.35b) można wydzielić obszary odpowiadające występowaniu czystego kalcytu oraz obszary (pokrywania się pól Ca i Mg) odpowiadające występowaniu fazy węglanowej, nieznacznie wzbogaconej w magnez. Rozmieszczenie krzemu wskazuje na domieszki tego pierwiastka w mikroobszarze 2 próbki SA12, potwierdzające obecność w próbce faz krzemianowych.



Rys. 8.7.35. Obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków: Ca, Mg, Si, w mikroobszarze 2 próbki SA12 (wapień dziewkowicki z Góry Świętej Anny). Pow. 2000x. a – c – obrazy rozmieszczenia pierwiastków

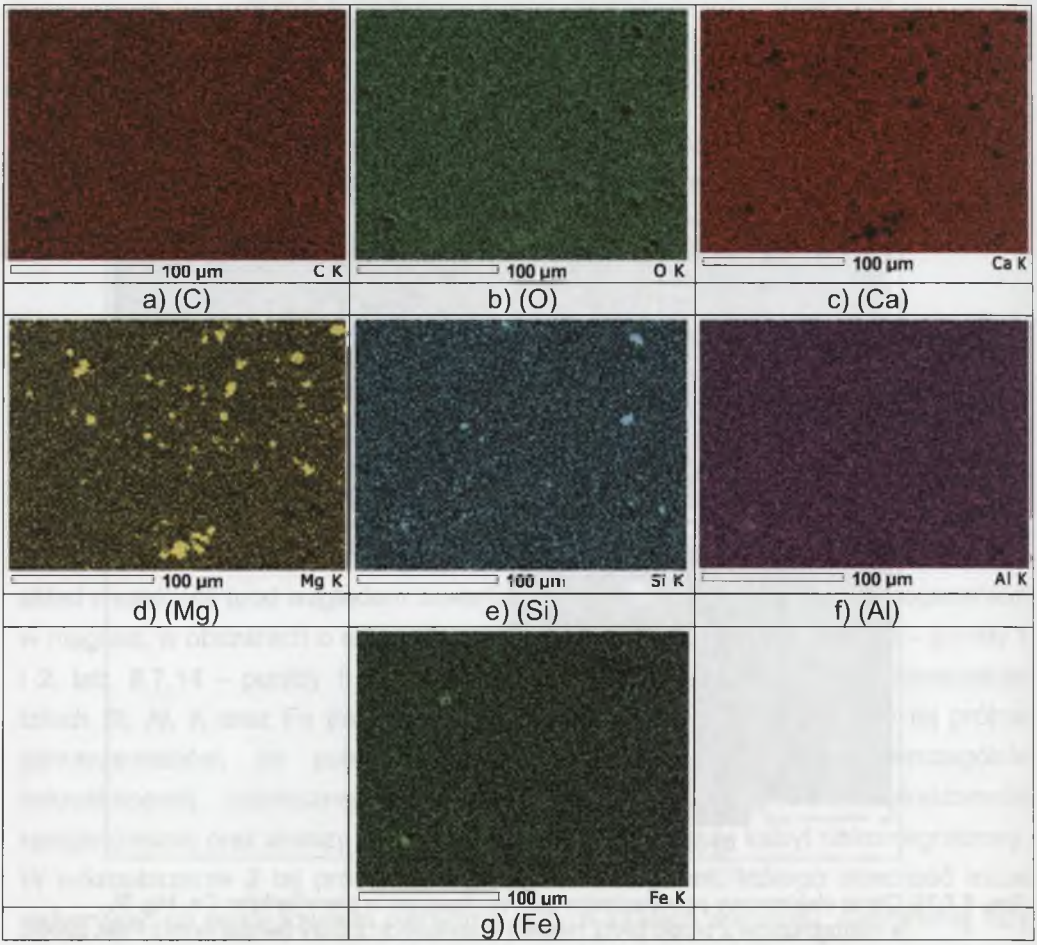
Fig. 8.7.35. BSE image of the elements Ca, Mg, Si distribution in the second microarea of sample SA12 (Dziewkowice limestone from Saint Anne Mountain). Magn. 2000x. a – c – images of elements distribution

Próbka S2 – wapień z warstw terebratulowych (dziewkowickich)

Badania przeprowadzono w trzech mikroobszarach. W mikroobszarze 1 wykonano analizę EDS, natomiast w mikroobszarach 2 i 3 – analizę WDS, z oznaczeniem składu chemicznego w wybranych punktach.

Próbka S2 – mikroobszar 1 – analiza EDS

W mikroobszarze 1 próbki S2 wykonano analizę EDS. Przeglądowy obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia podstawowych pierwiastków przedstawiono na fotografii 8.7.36.



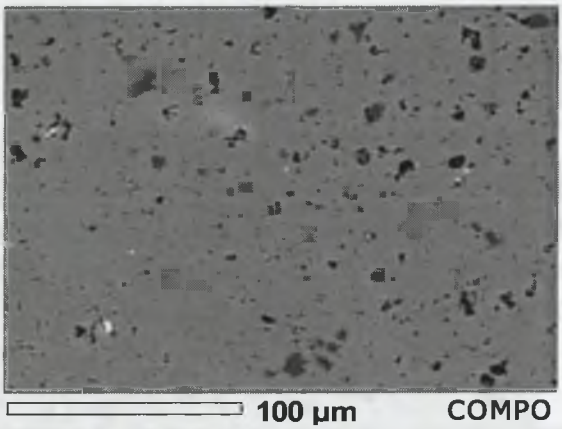
Rys. 8.7.36 Obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków: C, O, Ca, Mg, Si, Al, Fe w mikroobszarze 1 próbki S2 (wapień dziewkowicki z Szymiszowa). Pow. 500x. a – g – obrazy rozmieszczenia pierwiastków

Fig. 8.7.36. BSE first image of the elements: C, O, Ca, Mg, Si, Al, Fe distribution in the microarea of sample S2 (Dziewkowice limestone from Szymiszów). Magn. 500x. a – g – images of elements distribution

Na podstawie współwystępowania pól Ca (Rys. 8.7.36c) i Mg (Rys. 8.7.36d) (pokrywania się pól Ca i Mg) można stwierdzić, że w badanym obszarze dominuje faza węglanowa kalcytowa, o niewielkiej zawartości podstawień magnezu.

Współwystępowanie pól Si i Al (Rys. 8.7.36e, 8.7.36f), wskazuje na obecność faz glinokrzemianowych w badanej próbce. W analizowanym mikroobszarze zidentyfikowano również niewielkie domieszki żelaza (Rys. 8.7.36g).

Obraz elektronowy pierwszego mikroobszaru (1) próbki S2 przedstawiono na fotografii 8.7.37. Wybrany fragment próbki S2 zbudowany jest głównie z węglanowej fazy kalcytowej, wzbogaconej nieznacznie w minerały glinokrzemianowe. Potwierdza to, oznaczony w tym mikroobszarze średni skład pierwiastkowy (tab. 8.7.15). Wyniki analizy chemicznej wskazują na czystość węglanowej fazy kalcytowej, wzbogaconej nieznacznie w magnez. Większy jest udział Si i Al, mniejszy natomiast Fe. Wyniki te potwierdza wykonane w tym mikroobszarze widmo energetyczno-dyspersyjne składu pierwiastkowego (Rys. 8.7.38).



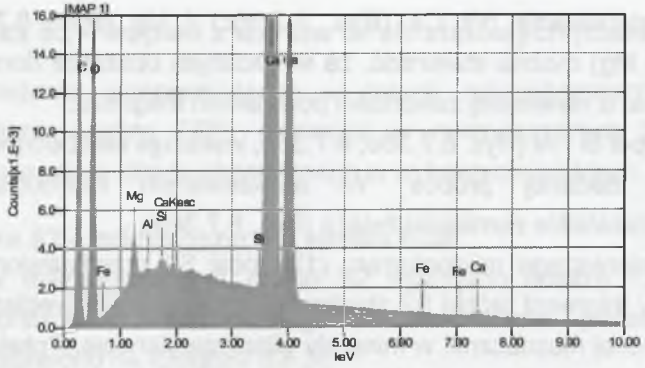
Rys. 8.7.37. Obraz elektronowy wybranego mikroobszaru 1 próbki S2 (wapień dziewkowicki z Szymiszowa). Pow. 500x. Jasnoszara masa – kalcyt

Fig. 8.7.37. BSE first image of the sample SA12 (Dziewkowice limestone from Szymiszów) Magn. 500x. Light grey mass – calcite.

Tabela 8.7.15

Ilościowy skład chemiczny próbki S2 w mikroobszarze 1

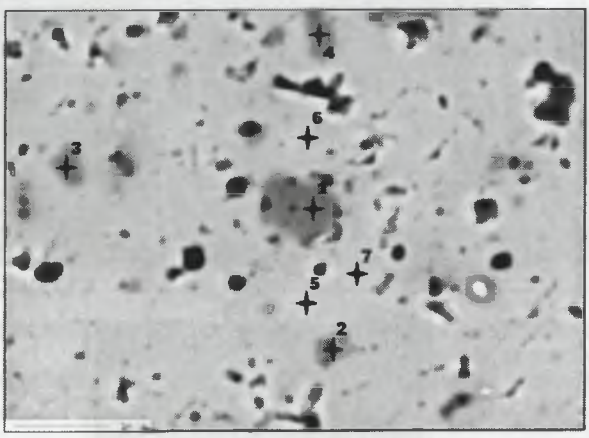
Rodzaj oznaczonego pierwiastka [% mas]							Suma
O	C	Mg	Si	Al	Ca	Fe	
26,70	8,33	0,47	0,09	0,02	64,26	0,13	100,00



Rys. 8.7.38. Widmo pierwiastkowe w pierwszym mikroobszarze próbki S2
Fig. 8.7.38. Spectrum of chemical elements in the first microarea of sample S2

Próbka S2 – mikroobszar 2 – analiza WDS

W mikroobszarze 2 próbki S2 wykonano analizę WDS. Obraz elektronowy tego mikroobszaru (2) próbki S2 przedstawiono na fotografii 8.7.39. Skład chemiczny próbki, oznaczony w wybranych, w wyniku penetracji, punktach mikroobszaru 2 próbki S2 zestawiono w tabeli 8.7.16.



Rys. 8.7.39. Obraz elektronowy mikroobszaru 2 próbki S2 (wapień dziewkowicki z Szymiszowa). Pow. 2000x. Jasnoszara masa- kalcyt, ciemnoszara- faza wzbogacona w magnez 1 – 7 – miejsca wykonanych analiz chemicznych
Fig. 8.7.39. BSE second image of the sample S2 (Dziewkowice limestone from Szymiszów) Magn. 2000x. Light grey mass- calcite, dark grey- carbonate phase rich in magnesium. 1 – 7 – points of chemical analysis.

Charakterystyczną cechą występującej tu fazy węglanowej jest jej zróżnicowany skład chemiczny (pod względem zawartości Ca i Mg). Obszary o ciemniejszym, szarym zabarwieniu wykazują wzbogacenie w magnez, w obszarach (Rys. 8.7.39 – punkty 1, 2, 3 i 4, tab. 8.7.16 – punkty od 1 do 4). oraz niewielką zmienność

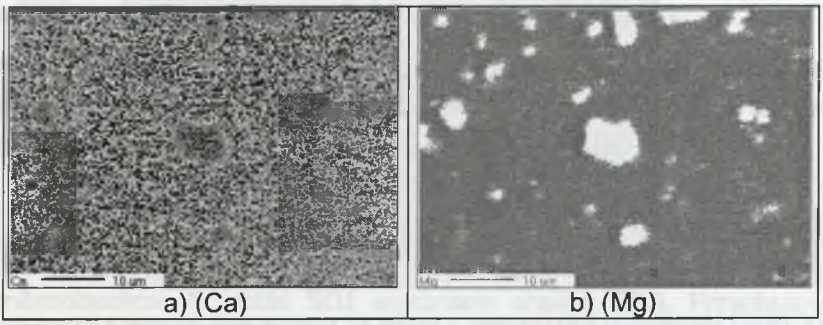
zawartości pierwiastków takich jak Si, Al, K oraz Fe (tab. 8.7.16). Wyniki analizy chemicznej przeprowadzonej w tym mikroobszarze wskazują, że występują tu trzy fazy węglanowe – faza kalcytu niskomagnezowego (tab. 8.7.16 – punkty 5, 6 i 7), faza Mg-kalcytu (tab.8.7.16 – punkty 3 i 4), oraz faza dolomitowa (tab. 8.7.16 - punkty 1 i 2). W analizowanym mikroobszarze nie oznaczono Si, K, Ba i Mn, natomiast niewielkie ilości Al i Sr pomierzono w jednymz siedmiu badanych punktów. Wskazuje to na czystość fazy węglanowej tej próbki i brak glinokrzemianów.

Tabela 8.7.16

Ilościowy skład chemiczny próbki S2 w mikroobszarze 2

Nr punktu	Rodzaj oznaczonego pierwiastka [% mas]											Suma
	O	C	Mg	Si	Al	Ca	K	Ba	Sr	Fe	Mn	
1	58,00	6,10	11,70	0,00	0,00	24,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
2	57,10	7,10	11,10	0,00	0,00	24,60	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	100,00
3	59,40	4,60	9,80	0,00	0,00	26,00	0,00	0,00	0,00	0,20	0,00	100,00
4	56,50	6,90	9,90	0,00	0,10	26,40	0,00	0,00	0,10	0,10	0,00	100,00
5	49,90	8,60	0,20	0,00	0,00	41,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
6	46,60	10,00	0,20	0,00	0,00	43,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
7	48,90	9,20	0,20	0,00	0,00	41,70	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00

Przeglądowy obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków Ca i Mg w mikroobszarze 2 próbki S2 przedstawiono na fotografii 8.7.40. Na podstawie współwystępowania pól Ca (Rys. 8.7.40a) i Mg (Rys. 8.7.40b) można wydzielić obszary odpowiadające występowaniu czystego kalcytu oraz obszary (pokrywania się pól Ca i Mg), odpowiadające występowaniu fazy węglanowej, nieznacznie wzbogaconej w magnez.



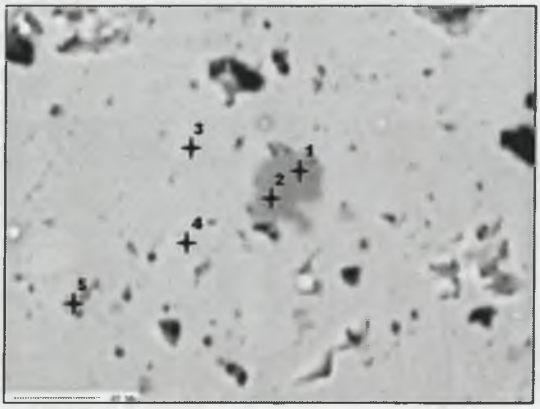
Rys. 8.7.40. Obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków: Ca i Mg, w mikroobszarze 2 próbki S2 (wapień dziewkowicki z Szymiszowa).
Pow. 2000x. a – b – obrazy rozmieszczenia pierwiastków

Fig. 8.7.40. BSE image of the elements Ca and Mg distribution in the second microarea of sample S2 (Dziewkowice limestone from Szymiszów).
Magn. 2000x. a – b – images of elements distribution

Próbka S2 – mikroobszar 3 – analiza WDS

W mikroobszarze 3 próbki S2 wykonano analizę WDS. Obraz elektronowy tego mikroobszaru (3) próbki S2 przedstawiono na fotografii 8.7.41. Skład chemiczny próbki, oznaczony w wyniku penetracji, w wybranych punktach mikroobszaru 2 próbki S2 zestawiono w tabeli 8.7.17. Charakterystyczną cechą występującej tu fazy węglanowej jest jej zróżnicowany skład chemiczny (pod względem zawartości Ca i Mg). Obszary o ciemnoszarym zabarwieniu, wykazują wzbogacenie w magnez (Rys. 8.7.41 – punkty 1, 2 i 5, tab. 8.7.17 – punkty 1, 2 i 5) oraz niewielką zmienność zawartości pierwiastków takich jak Si, Al, K oraz Fe (tab. 8.7.17). Wyniki analizy chemicznej przeprowadzonej w tym mikroobszarze wskazują, że podobnie, jak w mikroobszarze 2 próbki S2, występują tu trzy fazy węglanowe – faza kalcytu niskomagnezowego (tab. 8.7.17 – punkty 3 i 4), faza Mg-kalcytu (tab. 8.7.17 – punkty 2 i 5), oraz faza dolomitowa (tab. 8.7.17 – punkt 1). Również w tym mikroobszarze nie oznaczono Si, Al, K, Ba i Mn. Wskazuje to na czystość fazy węglanowej tej próbki i brak glinokrzemianów. W pojedynczych punktach analizowanego mikroobszaru pomierzono niewielkie ilości Sr i Fe.

Przeglądowy obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków Ca i Mg w mikroobszarze 3 próbki S2 przedstawiono na fotografii 8.7.42. Na podstawie współwystępowania pól Ca (Rys. 8.7.42a) i Mg (Rys. 8.7.42b) można wydzielić obszary odpowiadające występowaniu czystego kalcytu oraz obszary (pokrywania się pól Ca i Mg) odpowiadające występowaniu fazy węglanowej nieznacznie wzbogaconej w magnez.



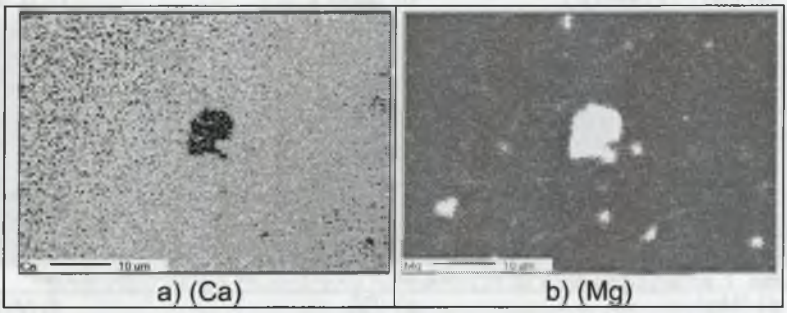
Rys. 8.7.41. Obraz elektronowy mikroobszaru 3 próbki S2 (wapień dziewkowicki z Szymiszowa). Pow. 2000x. Jasnoszara masa – kalcyt, ciemnoszara – faza wzbogacona w magnez 1 – 5 – miejsca wykonanych analiz chemicznych

Fig. 8.7.41. BSE third image of the sample S2 (Dziewkowice limestone from Szymiszów) Magn. 2000x. Light grey mass – calcite, dark grey – carbonate phase rich in magnesium. 1 – 5 – points of chemical analysis.

Tabela 8.7.17

Ilościowy skład chemiczny próbki S2 w mikroobszarze 3

Nr punktu	Rodzaj oznaczonego pierwiastka [% mas]											Suma
	O	C	Mg	Si	Al	Ca	K	Ba	Sr	Fe	Mn	
1	53,80	8,80	13,20	0,00	0,00	24,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
2	54,80	8,00	10,70	0,00	0,00	26,30	0,00	0,00	0,00	0,20	0,00	100,00
3	50,60	8,00	0,30	0,00	0,00	41,00	0,00	0,00	0,10	0,00	0,00	100,00
4	46,70	11,60	0,20	0,00	0,00	41,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
5	45,90	8,60	7,10	0,00	0,00	38,40	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00



Rys. 8.7.42. Obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków: Ca i Mg, w mikroobszarze 3 próbki S2 (wapień dziewkowicki z Szymiszowa). Pow. 2000x. a – b – obrazy rozmieszczenia pierwiastków

Fig. 8.7.42. BSE image of the elements: Ca and Mg distribution in the third microarea of sample S2 (Dziewkowice limestone from Szymiszów). Magn. 2000 x. a – b – images of elements distribution

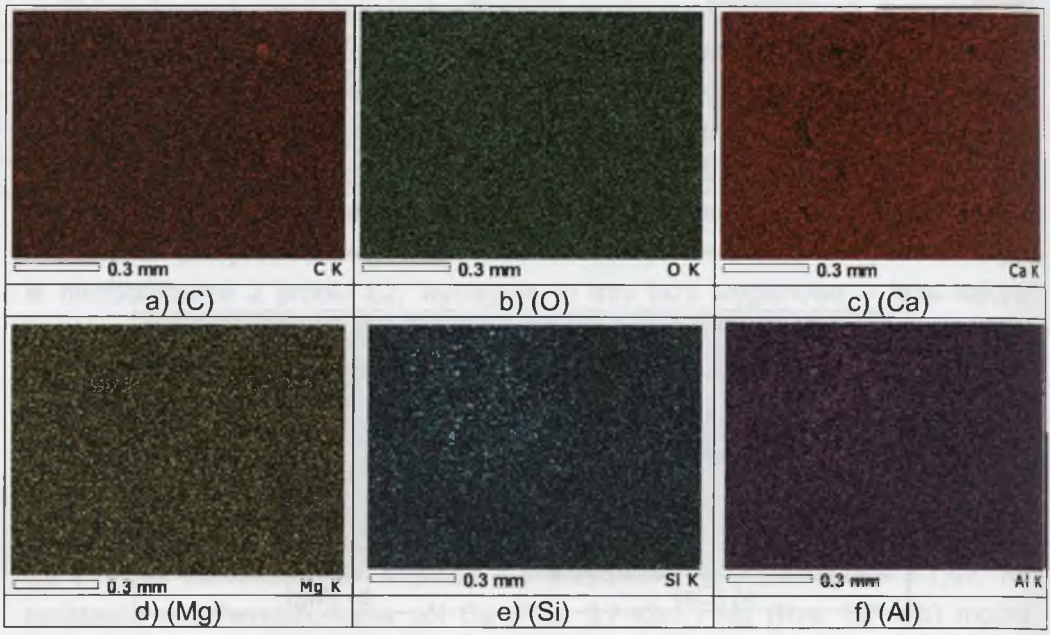
Próbka SO1 – wapień z warstw terebratulowych (dziewkowickich)

Badania przeprowadzono w trzech mikroobszarach. W mikroobszarze 1 wykonano analizę EDS, natomiast w mikroobszarach 2 i 3 – analizę WDS, z oznaczeniem składu chemicznego w wybranych punktach.

Próbka SO1 – mikroobszar 1 – analiza EDS

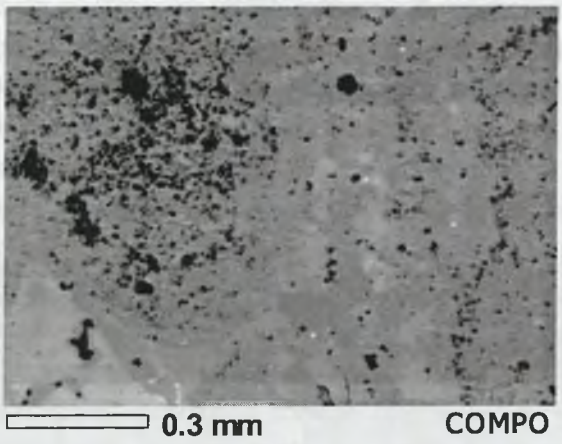
W mikroobszarze 1 próbki SO1 wykonano analizę EDS. Przeglądowy obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia podstawowych pierwiastków przedstawiono na fotografii 8.7.43. Na podstawie współwystępowania pól Ca (Rys. 8.7.43c) i Mg (Rys. 8.7.43d) można stwierdzić, że w badanym obszarze można wydzielić obszary odpowiadające występowaniu kalcytu oraz obszary (pokrywania się pól Ca i Mg) odpowiadające występowaniu fazy węglanowej, nieznacznie

wzbogaconej w magnez. Niska jest również zawartość pozostałych pierwiastków – Si i Al, których rozmieszczenie pokazują fotografie 8.7.43e i 8.7.43f.



Rys. 8.7.43. Obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków: C, O, Ca, Mg, Si i Al, w mikroobszarze 1 próbki SO1 (wapień dziewkowicki ze Strzelec Opolskich). Pow. 100x. a – f – obrazy rozmieszczenia pierwiastków
Fig. 8.7.43. BSE first image of the elements: C, O, Ca, Mg, Si and Al distribution in the microarea of sample SO1 (Dziewkowice limestone from Strzelce Opolskie). Magn. 100x. a – f – images of elements distribution

Obraz elektronowy pierwszego mikroobszaru (1) próbki SO1 przedstawiono na fotografii 8.7.44. Wybrany fragment próbki tego wapienia terebratulowego (dziewkowickiego), zbudowany jest głównie z węglanowej fazy kalcytowej o nieznacznym wzbogaceniu w magnez oraz minerały glinokrzemianowe. Potwierdza to oznaczony w tym mikroobszarze średni skład pierwiastkowy (tab. 8.7.18). Wyniki analizy chemicznej wskazują na czystość węglanowej fazy kalcytowej, wzbogaconej nieznacznie w magnez. Nieznacznie wyższy jest udział Si i Al. Wyniki te potwierdza wykonane w tym mikroobszarze widmo energetyczno-dyspersyjne składu pierwiastkowego (Rys. 8.7.45).

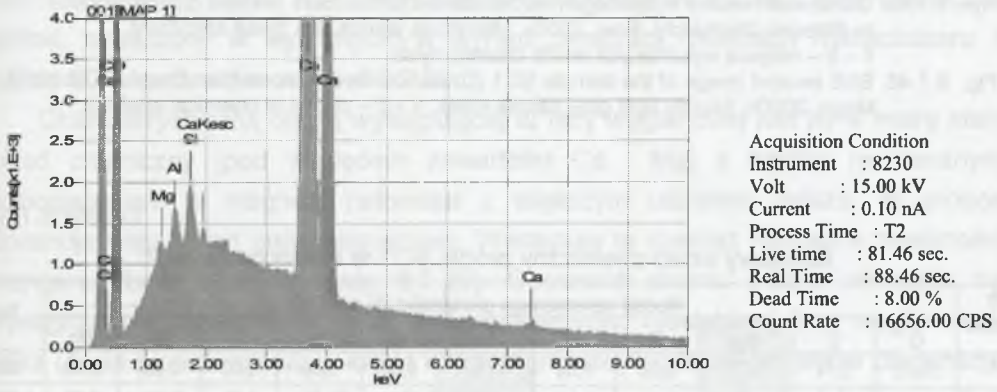


Rys. 8.7.44. Obraz elektronowy wybranego mikroobszaru 1 próbki SO1 (wapień dziewkowicki ze Strzelec Opolskich). Pow. 100x. Szara masa – fazy węglanowe, głównie kalcyt
Fig. 8.7.44. BSE first image of the sample SO1 (Dziewkowice limestone from Strzelce Opolskie) Magn. 100x. Grey mass – carbonate phases, mainly calcite

Tabela 8.7.18

Ilościowy skład chemiczny próbki SO1 w mikroobszarze 1

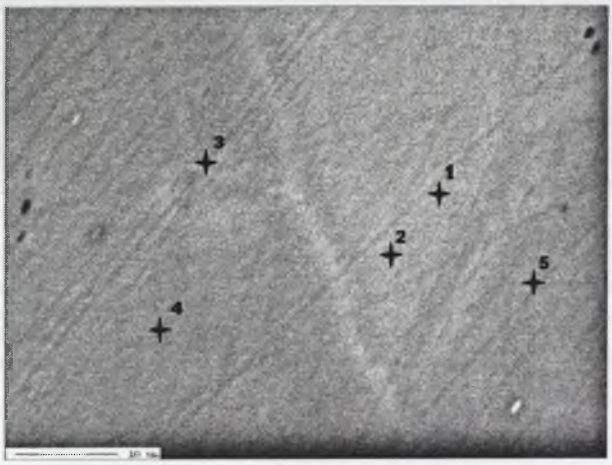
Rodzaj oznaczonego pierwiastka [% mas]							Suma
O	C	Mg	Si	Al	Ca	Fe	
26,20	9,00	0,14	0,31	0,20	64,16	0,00	100,00



Rys. 8.7.45. Widmo pierwiastkowe w pierwszym mikroobszarze próbki SO1
Fig. 8.7.45. Spectrum of chemical elements in the first microarea of sample SO1

Próbka SO1 – mikroobszar 2 – analiza WDS

W mikroobszarze 2 próbki SO1 wykonano analizę WDS. Obraz elektronowy tego mikroobszaru (2) próbki SO1 przedstawiono na fotografii 8.7.46. Skład chemiczny próbki, oznaczony w wyniku penetracji, w wybranych punktach mikroobszaru 2 próbki SO1 zestawiono w tabeli 8.7.19. Charakterystyczną cechą występującej tu fazy węglanowej jest jej w miarę stały skład chemiczny (pod względem zawartości Ca i Mg), z bardzo nieznacznym wzbogaceniem w magnez oraz niewielka zmienność zawartości pierwiastków takich jak Si, Al, K, Fe, Mn oraz Ba (tab. 8.7.19). Wskazuje to na występowanie w tej próbce głównie czystej kalcytowej fazy węglanowej. W mikroobszarze 2 próbki SO1 nie oznaczono strontu, który mógłby wskazywać na występowanie pierwotnie w tych skałach aragonitu, niestabilnej fazy węglanowej, która podczas procesów diagenezy uległa przeobrażeniu w kalcyt niskomagnezowy.



Rys. 8.7.46. Obraz elektronowy wybranego mikroobszaru 2 próbki SO1 (wapień dziewkowicki ze Strzelec Opolskich). Pow. 2000x. Mikrytowa jasnoszara masa kalcytowa. 1 – 5 – miejsca wykonanych analiz chemicznych

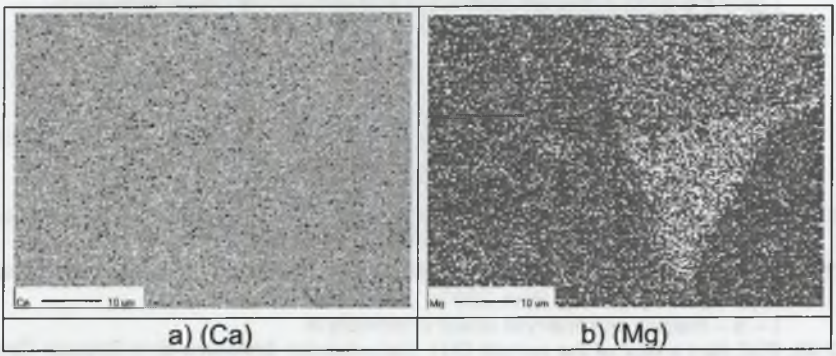
Fig. 8.7.46. BSE second image of the sample SO1 (Dziewkowice limestone from Strzelce Opolskie) Magn. 2000x. Micritic light grey calcite mass. 1 – 5 – points of chemical analysis.

Tabela 8.7.19

Ilościowy skład chemiczny próbki SO1 w mikroobszarze 2

Nr Punktu	Rodzaj oznaczonego pierwiastka [% mas]											Suma
	O	C	Mg	Si	Al	Ca	K	Ba	Sr	Fe	Mn	
1	51,72	5,74	0,27	0,00	0,00	41,96	0,00	0,00	0,00	0,28	0,03	100,00
2	50,72	7,13	0,31	0,00	0,00	41,56	0,00	0,02	0,00	0,23	0,03	100,00
3	53,14	4,64	0,10	0,00	0,00	42,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
4	51,21	6,43	0,07	0,00	0,01	42,23	0,00	0,00	0,00	0,02	0,03	100,00
5	49,60	7,21	0,04	0,00	0,02	43,06	0,00	0,04	0,00	0,00	0,03	100,00

Przeglądowy obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków Ca i Mg w mikroobszarze 2 próbki SO1 przedstawiono na fotografii 8.7.47. Na podstawie współwystępowania pól Ca (Rys. 8.7.47a) i Mg (Rys. 8.7.47b) stwierdzono, że w analizowanym mikroobszarze dominuje faza węglanowa o niewielkim udziale magnezu.



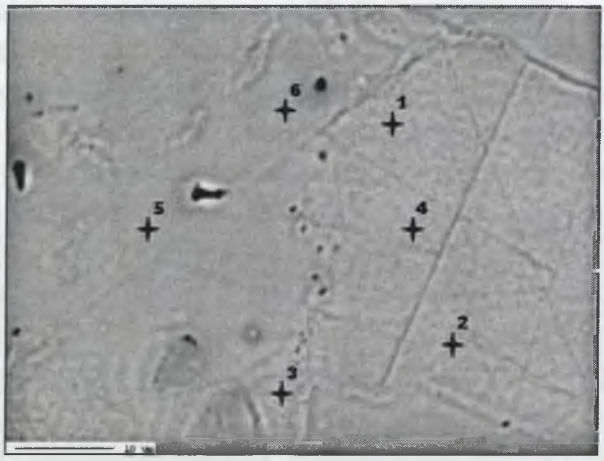
Rys. 8.7.47. Obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków Ca, Mg, w mikroobszarze 2 próbki SO1 (wapień dziewkowicki ze Strzelec Opolskich). Pow. 2000x. a – b – obrazy rozmieszczenia pierwiastków

Fig. 8.7.47. BSE image of the elements Ca, Mg, distribution in the second microarea of sample SO1 (Dziewkowice limestone from Strzelce Opolskie). Magn. 2000x. a – b – images of elements distribution

Próbka SO1- mikroobszar 3- analiza WDS

W mikroobszarze 3 próbki SO1 wykonano analizę WDS. Obraz elektronowy tego mikroobszaru (3) próbki SO1, przedstawiono na fotografii 8.7.48. Skład chemiczny próbki, oznaczony w wybranych, w wyniku penetracji, punktach mikroobszaru 3 próbki SO1, zestawiono w tabeli 8.7.20.

Charakterystyczną cechą występującej tu fazy węglanowej jest jej w miarę stały skład chemiczny (pod względem zawartości Ca i Mg) z bardzo nieznacznym wzbogaceniem w magnez, natomiast z większym udziałem żelaza. W próbce dominuje więc kalcyt niskomagnezowy. Występują tu również niewielkie zawartości manganu, baru i strontu (tab. 8.7.20). Obecność strontu i baru wskazuje na występowanie pierwotnie w tych skałach aragonitu, niestabilnej fazy węglanowej, która uległa przeobrażeniu w kalcyt niskomagnezowy podczas procesów diagenezy. W badanym mikroobszarze 3 próbki SO1 nie oznaczono natomiast krzemu, glinu i potasu, co świadczy o braku minerałów glinokrzemianowych w tym mikroobszarze próbki SO1.



Rys. 8.7.48. Obraz elektronowy wybranego mikroobszaru 3 próbki SO1 (wapień dziewkowicki ze Strzelec Opolskich). Pow. 2000x. Jasnoszara masa – kalcyt. 1 – 6 – miejsca wykonanych analiz chemicznych

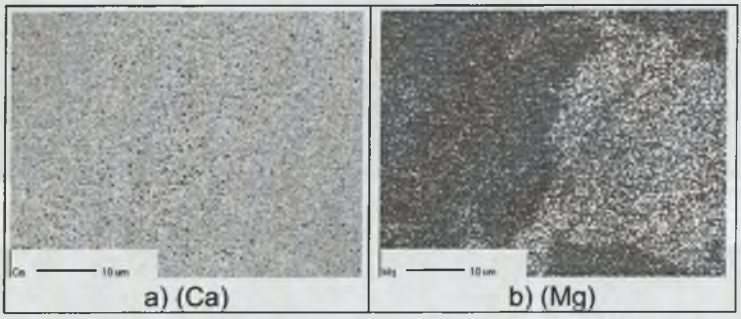
Fig. 8.7.48. BSE third image of the sample SO1 (Dziewkowice limestone from Strzelce Opolskie) Magn. 2000x. Light grey mass – calcite. 1 – 6 – points of chemical analysis.

Tabela 8.7.20

Ilościowy skład chemiczny próbki SO1 w mikroobszarze 3

Nr punktu	Rodzaj oznaczonego pierwiastka [% mas]											Suma
	O	C	Mg	Si	Al	Ca	K	Ba	Sr	Fe	Mn	
1	53,91	4,89	0,24	0,00	0,00	40,55	0,00	0,00	0,04	0,36	0,01	100,00
2	53,91	4,87	0,19	0,00	0,00	40,66	0,00	0,00	0,00	0,35	0,02	100,00
3	53,01	5,55	0,24	0,00	0,00	40,77	0,00	0,02	0,04	0,36	0,01	100,00
4	52,32	6,28	0,19	0,00	0,00	40,84	0,00	0,03	0,00	0,32	0,02	100,00
5	52,31	6,73	0,06	0,00	0,00	40,85	0,00	0,00	0,02	0,02	0,01	100,00
6	53,07	5,79	0,03	0,00	0,00	41,07	0,00	0,00	0,00	0,04	0,00	100,00

Przeglądowy obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków Ca i Mg w mikroobszarze 3 próbki SO1 przedstawiono na fotografii 8.7.49. Fotografie rozmieszczenia pierwiastków potwierdzają obecność w tym mikroobszarze czystej fazy kalcytowej.



Rys. 8.7.49. Obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków: Ca i Mg, w mikroobszarze 3 próbki SO1 (wapień dziewkowicki ze Strzelec Opolskich). Pow. 2000x. a – b – obrazy rozmieszczenia pierwiastków

Fig. 8.7.49. BSE image of the elements Ca, Mg, distribution in the third microarea of sample SO1 (Dziewkowice limestone from Strzelce Opolskie). Magn. 2000x. a – b – images of elements distribution

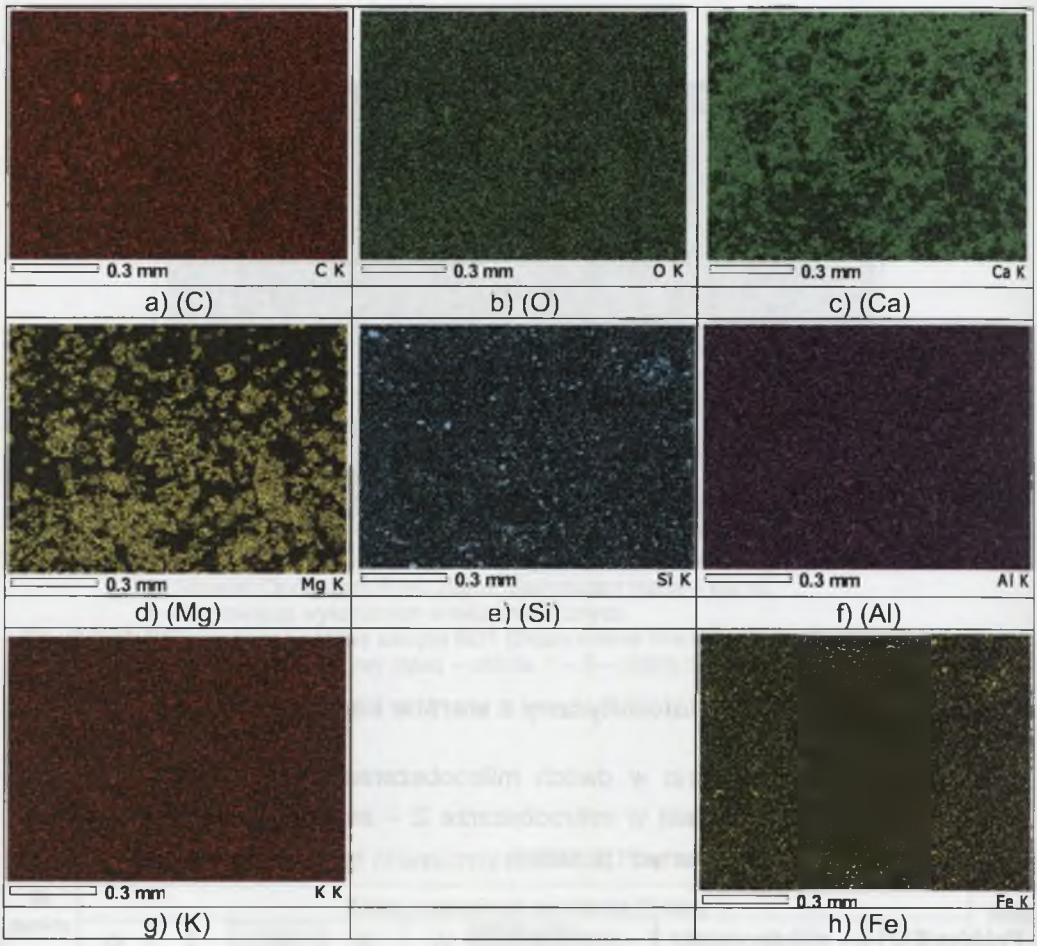
Próbka SO14 – wapień dolomityczny z warstw karchowickich

Badania przeprowadzono w dwóch mikroobszarach. Analizę EDS wykonano w mikroobszarze 1, natomiast w mikroobszarze 2 – analizę WDS, z oznaczeniem składu chemicznego w wybranych punktach.

Próbka SO14 – mikroobszar 1 – analiza EDS

W mikroobszarze 1 próbki SO14 wykonano analizę EDS. Przeglądowy obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia podstawowych pierwiastków przedstawiono na fotografii 8.7.50.

Na podstawie współwystępowania pól Ca (Rys. 8.7.50c) i Mg (Rys. 8.7.50d) można stwierdzić, że w badanym obszarze można wydzielić obszary odpowiadające występowaniu kalcytu oraz obszary (pokrywania się pól Ca i Mg) odpowiadające występowaniu fazy węglanowej, o podwyższonej zawartości magnezu. Obecność pierwiastków takich jak Si (Rys. 8.7.50e), Al (Rys. 8.7.50f) i K (Rys. 8.7.50g) wskazuje na występowanie w tej próbce domieszek glinokrzemianów. Żelazo natomiast (Rys. 8.7.50h), podobnie jak w poprzednich mikroobszarach tej próbki, stanowi prawdopodobnie podstawienie magnezu w minerałach węglanowych.

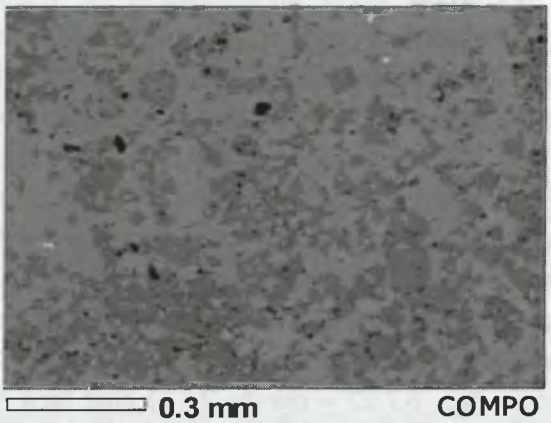


Rys. 8.7.50. Obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków: C, O, Ca, Mg, Si, Al, K, Fe, w mikroobszarze 1 próbki SO14 (wapień karchowicki ze Strzelec Opolskich). Pow. 500x. a – h – obrazy rozmieszczenia pierwiastków

Fig. 8.7.50. BSE first image of the elements: C, O, Ca, Mg, Si, Al, K, Fe distribution in the microarea of sample SO14 (Karchowice limestone from Strzelce Opolskie). Magn. 500x. a – h – images of elements distribution

Obraz elektronowy pierwszego mikroobszaru (1) próbki SO14 przedstawiono na fotografii 8.7.51. Badany mikroobszar zbudowany jest z fazy węglanowej kalcytowej o jasnoszarej barwie oraz z fazy wzbogaconej w magnez, zbudowanej prawdopodobnie z ciemnoszarych, euhedralnych, romboedrycznych kryształów dolomitu, rozrzuconych chaotycznie w mikrytowej masie kalcytowej. W tym mikroobszarze faza wzbogacona w magnez zajmuje około 50% powierzchni. Wielkość kryształów dolomitu wskazuje, że minerał ten powstał prawdopodobnie wskutek procesów diagenezy. Obecność krzemu, glinu i potasu związana jest prawdopodobnie z występowaniem w próbce kwarcu, skaleni, mik lub minerałów ilastych. Wyniki badań potwierdza również, oznaczony w tym mikroobszarze średni

skład pierwiastkowy (tab. 8.7.21), a także, wykonane w tym mikroobszarze widmo energetyczno-dyspersyjne składu pierwiastkowego (Rys. 8.7.52).



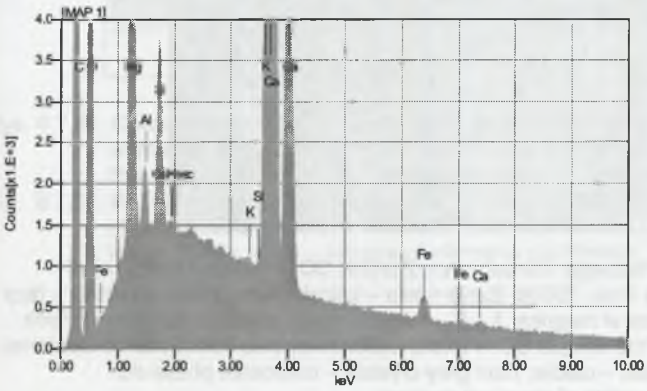
Rys. 8.7.51. Obraz elektronowy wybranego mikroobszaru 1 próbki SO14 (wapień karchowicki ze Strzelec Opolskich). Pow. 500x. Szara masa – kalcyt; ciemnoszare, romboedryczne kryształy – faza węglanowa bogata w magnez

Fig. 8.7.51. BSE first image of the sample SO14 (Karchowice limestone from Strzelce Opolskie) Magn. 500x. Grey mass – calcite; dark grey rhombohedral crystals – carbonate phase rich in magnesium.

Tabela 8.7.21

Ilościowy skład chemiczny próbki SO14 w mikroobszarze 1

Rodzaj oznaczonego pierwiastka [% mas]								Suma
O	C	Mg	Si	Al	Ca	K	Fe	
27,34	13,27	4,93	0,90	0,31	52,06	0,13	1,06	100,00



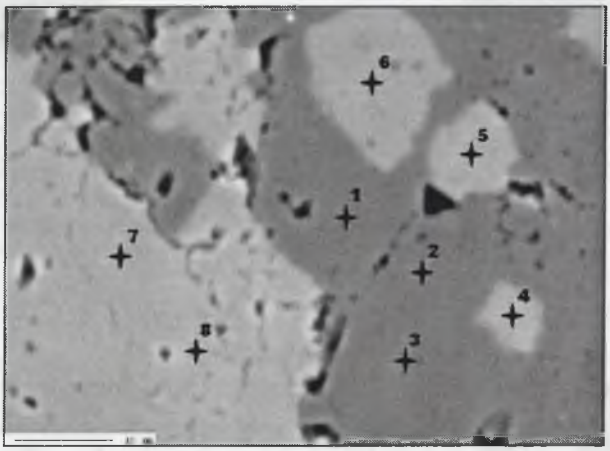
Acquisition Condition
Instrument : 8230
Volt : 15.00 kV
Current : 0.10 nA
Process Time : T2
Live time : 35.69 sec.
Real Time : 39.30 sec.
Dead Time : 8.00 %
Count Rate : 18511.00 CPS

Rys. 8.7.52. Widmo pierwiastkowe w pierwszym mikroobszarze próbki SO14

Fig. 8.7.52. Spectrum of chemical elements in the first microarea of sample SO14

Próbka SO14 – mikroobszar 2 – analiza WDS

W mikroobszarze 2 próbki SO14 wykonano analizę WDS. Obraz elektronowy tego mikroobszaru (2) próbki SO14 przedstawiono na fotografii 8.7.53. Skład chemiczny próbki, oznaczony w wybranych, w wyniku penetracji, punktach mikroobszaru 2 próbki SO14 zestawiono w tabeli 8.7.22. Charakterystyczną cechą występującej tu fazy węglanowej jest jej zróżnicowany, pod względem zawartości Ca i Mg, skład chemiczny. Wzbogacenie w magnez występuje w obrębie obszarów ciemnoszarych (Rys. 8.7.53). Faza wzbogacona w magnez zajmuje około 50% powierzchni mikroobszaru. Niektóre ciemnoszere kryształy wykazują euhedralny, romboedryczny kształt. Są to więc prawdopodobnie kryształy dolomitu. Wyniki analizy chemicznej przeprowadzonej w tym mikroobszarze wskazują, że występują tu dwie fazy węglanowe- faza kalcytu niskomagnezowego (tab. 8.7.22 – punkty 4, 5, 6, 7 i 8), faza dolomitowa (tab. 8.7.22 – punkty 2 i 3) oraz faza huntytu (tab. 8.7.22 – punkt 1). We wszystkich punktach tego mikroobszaru (tab. 8.7.22) oznaczono również niewielkie zawartości baru, a w niektórych manganui strontu. Obecność strontu i baru wskazuje na występowanie pierwotnie w tych skałach aragonitu, niestabilnej fazy węglanowej, która uległa, podczas procesów diagenezy, przeobrażeniu w kalcyt nisko magnezowy.



Rys. 8.7.53. Obraz elektronowy wybranego mikroobszaru 2 próbki SO14 (wapień karchowicki ze Strzelec Opolskich). Pow. 2000x. Szara masa – kalcyt; ciemnoszare kryształy – fazy węglanowe wzbogacone w magnez. 1 – 8 – miejsca wykonanych analiz chemicznych

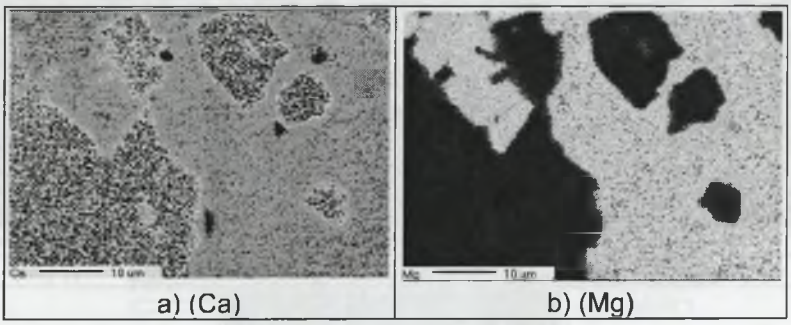
Fig. 8.7.53. BSE second image of the sample SO14 (Karchowice limestone from Strzelce Opolskie) Magn. 2000x. Grey mass – calcite; dark grey crystals – carbonate phase rich in magnesium. 1 – 8 – points of chemical analysis.

Tabela 8.7.22

Ilościowy skład chemiczny próbki SO14 w mikroobszarze 2

Nr punktu	Rodzaj oznaczonego pierwiastka [% mas]											Suma
	O	C	Mg	Si	Al	Ca	K	Ba	Sr	Fe	Mn	
1	49,894	9,401	13,90	0,005	0,027	25,52	0,007	0,001	0,000	1,204	0,041	100,00
2	52,477	8,784	12,45	0,000	0,021	24,75	0,013	0,013	0,000	1,473	0,019	100,00
3	52,685	9,507	12,43	0,000	0,065	24,38	0,010	0,020	0,000	0,840	0,063	100,00
4	49,728	8,109	0,263	0,000	0,007	41,78	0,000	0,007	0,049	0,046	0,011	100,00
5	48,310	8,79	0,221	0,000	0,003	42,49	0,002	0,024	0,058	0,102	0,000	100,00
6	46,104	10,63	0,352	0,000	0,021	42,70	0,004	0,006	0,000	0,129	0,054	100,00
7	46,022	10,59	0,154	0,000	0,000	43,08	0,005	0,026	0,053	0,070	0,000	100,00
8	45,359	11,45	0,189	0,156	0,078	42,51	0,012	0,041	0,000	0,138	0,067	100,00

Przeglądowy obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków Ca i Mg w mikroobszarze 2 próbki SO14 przedstawiono na fotografii 8.7.54. Fotografie rozmieszczenia pierwiastków potwierdzają obecność w tym mikroobszarze dwóch faz – fazy kalcytowej oraz fazy węglanowej wzbogaconej w magnez.



Rys. 8.7.54. Obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków: Ca i Mg, w mikroobszarze 2 próbki SO14 (wapień karchowicki ze Strzelec Opolskich). Pow. 2000x. a – b – obrazy rozmieszczenia pierwiastków

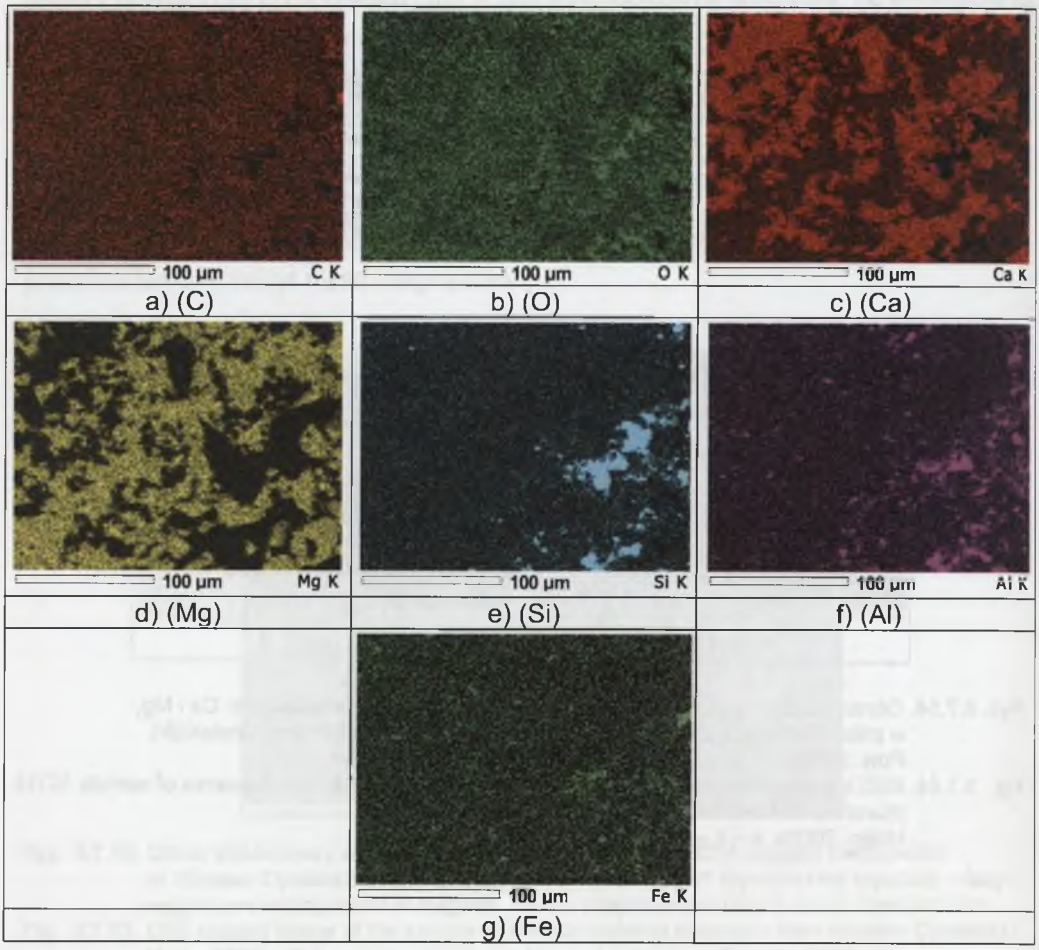
Fig. 8.7.54. BSE image of the elements: Ca, Mg, distribution in the second microarea of sample SO14 (Karchowice limestone from Strzelce Opolskie). Magn. 2000x. a – b – images of elements distribution

Próbka SO17 – wapień dolomityczny z warstw karchowickich

Badania przeprowadzono w dwóch mikroobszarach. Analizę EDS wykonano w mikroobszarze 1, natomiast w mikroobszarze 2 – analizę WDS, z oznaczeniem składu chemicznego w wybranych punktach.

Próbka SO17 – mikroobszar 1 – analiza EDS

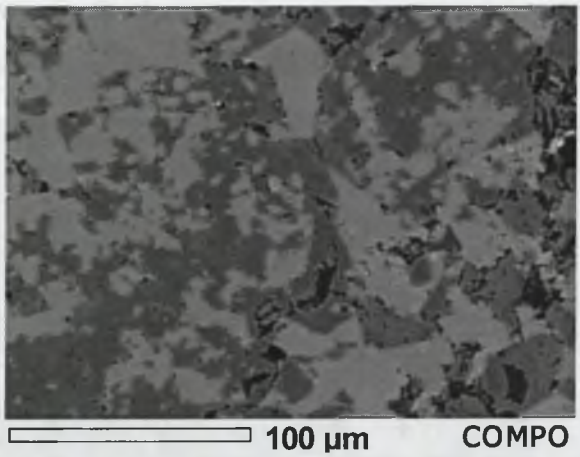
W mikroobszarze 1 próbki SO17 wykonano analizę EDS. Przeglądowy obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia podstawowych pierwiastków przedstawiono na fotografii 8.7.55.



Rys. 8.7.55. Obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków: C, O, Ca, Mg, Si, Al, Fe, w mikroobszarze 1 próbki SO17 (wapień karchowicki ze Strzelec Opolskich). Pow. 500x. a – g – obrazy rozmieszczenia pierwiastków

Fig. 8.7.55. BSE first image of the elements: C, O, Ca, Mg, Si, Al, Fe distribution in the microarea of sample SO17 (Karchowice limestone from Strzelce Opolskie). Magn. 500x. a – g – images of elements distribution

Na podstawie współwystępowania pól Ca (Rys. 8.7.55c) i Mg (Rys. 8.7.55d) można stwierdzić, że w badanym obszarze można wydzielić obszary odpowiadające występowaniu kalcytu oraz obszary (pokrywania się pól Ca i Mg) odpowiadające występowaniu fazy węglanowej o podwyższonej zawartości magnezu. Obecność pozostałych pierwiastków Si, Al, których rozmieszczenie pokazują fotografie 8.7.55e i 8.7.55f, wskazuje na występowanie w skale niewielkiej ilości glinokrzemianów. Żelazo natomiast (Rys. 8.7.55g), stanowi prawdopodobnie podstawienie w minerałach węglanowych. Obraz elektronowy pierwszego mikroobszaru (1) próbki SO17 przedstawiono na fotografii 8.7.56. Wybrany fragment próbki tego wapienia karchowickiego zbudowany jest z fazy węglanowej kalcytowej, o jasnoszarej barwie oraz fazy węglanowej wzbogaconej w magnez, prawdopodobnie dolomitu, o czym świadczy euhedralny, romboedryczny pokrój niektórych ciemnoszarych kryształów. Potwierdza to oznaczony w tym mikroobszarze średni skład pierwiastkowy (tab. 8.7.23). Wyniki te potwierdza również wykonane w tym mikroobszarze widmo energetyczno-dyspersyjne składu pierwiastkowego (Rys. 8.7.57).



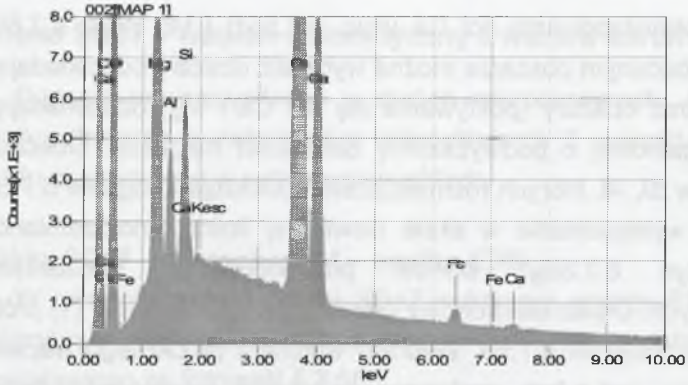
Rys. 8.7.56. Obraz elektronowy wybranego mikroobszaru 1 próbki SO17 (wapień karchowicki ze Strzelec Opolskich). Pow. 500x. Jasnoszara masa – kalcyt; ciemnoszare, romboedryczne kryształy – faza węglanowa bogata w magnez

Fig. 8.7.56. BSE first image of the sample SO17 (Karchowice limestone from Strzelce Opolskie) Magn. 500x. Light grey mass – calcite, dark grey rhombohedral crystals – carbonate phase rich in magnesium.

Tabela 8.7.23

Ilościowy skład chemiczny próbki SO17 w mikroobszarze 1

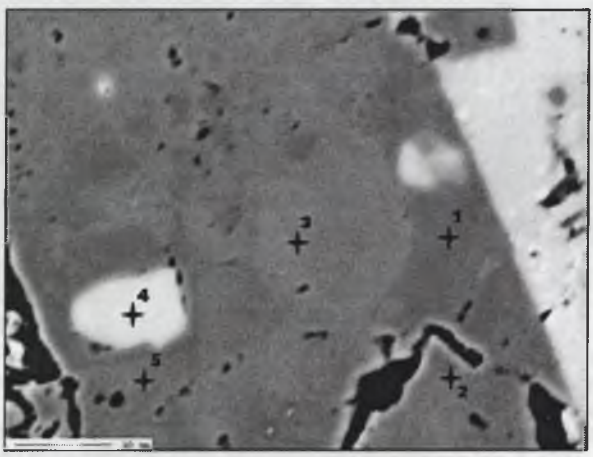
Rodzaj oznaczonego pierwiastka [% mas]								Suma
O	C	Mg	Si	Al	K	Ca	Fe	
29,38	10,16	7,18	1,21	0,91	0,00	50,02	1,14	100,00



Rys. 8.7.57. Widmo pierwiastkowe w pierwszym mikroobszarze próbki SO17
Fig. 8.7.57. Spectrum of chemical elements in the first microarea of sample SO17

Próbka SO17– mikroobszar 2 – analiza WDS

W mikroobszarze 2 próbki SO17 wykonano analizę WDS. Obraz elektronowy tego mikroobszaru (2) próbki SO17 przedstawiono na fotografii 8.7.58. Skład chemiczny próbki, oznaczony w wyniku penetracji, w wybranych punktach mikroobszaru 2 próbki SO17 zestawiono w tabeli 8.7.24.



Rys. 8.7.58. Obraz elektronowy wybranego mikroobszaru 2 próbki SO17 (wapień karchowicki ze Strzelec Opolskich). Pow. 2000x. Ciemnoszare, romboedryczne kryształy – faza węglanowa wzbogacona w magnez; szara masa – kalcyt.
1 – 5 – miejsca wykonanych analiz chemicznych
Fig. 8.7.58. BSE second image of the sample SO17 (Karchowice limestone from Strzelce Opolskie) Magn. 2000x. Dark grey rhombohedral crystals – carbonate phase rich in magmesium; grey mass – calcite. 1 – 5 – points of chemical analysis

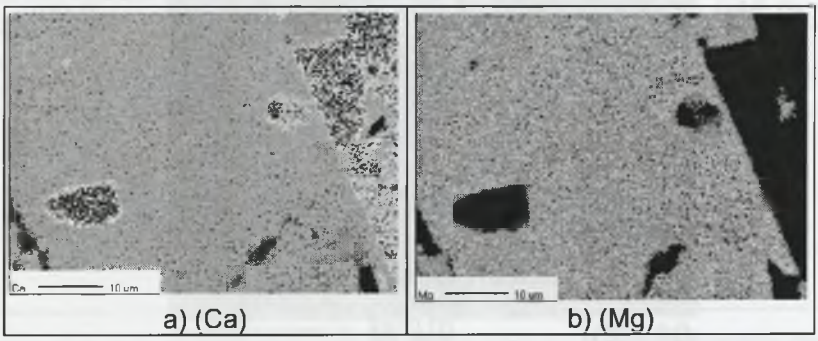
Charakterystyczną cechą występującej tu fazy węglanowej jest jej zróżnicowany, ze względu na zawartości Ca i Mg, skład chemiczny. Wzbogacenie w magnez występuje w obrębie obszarów szarych oraz ciemnoszarych (Rys. 8.7.58). Faza

wzbogacona w magnez zajmuje około 70% powierzchni mikroobszaru. W obrębie ciemnoszarego kryształy zaobserwować można obszary wyraźnie ciemnoszare, a także obszary o jaśniejszym odcieniu, ciemniejsze jednak od jasnoszarej fazy kalcytowej. Wyniki analizy chemicznej przeprowadzonej w tym mikroobszarze wskazują, że występują tu cztery fazy węglanowe- faza kalcytu niskomagnezowego (tab. 8.7.24 – punkt 4), faza Mg-kalcytu (tab. 8.7.24 – punkt 3), faza dolomitowa (tab. 8.7.24 – punkty 1 i 5). oraz faza huntytu (tab. 8.7.24 – punkt 2). W niektórych punktach tego mikroobszaru (tab. 8.7.24) oznaczono również niewielkie zawartości manganu, baru i strontu. Obecność strontu i baru wskazuje na występowanie pierwotnie w tych skałach aragonitu, niestabilnej fazy węglanowej, która uległa podczas procesów diagenezy, przeobrażeniu w kalcyt nisko magnezowy. Przeglądowy obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków Ca i Mg w mikroobszarze 2 próbki SO17 przedstawiono na fotografii 8.7.59. Fotografie rozmieszczenia pierwiastków potwierdzają obecność w tym mikroobszarze dwóch faz – fazy kalcytowej oraz fazy węglanowej wzbogaconej w magnez.

Tabela 8.7.24

Ilościowy skład chemiczny próbki SO17 w mikroobszarze 2

Nr punktu	Rodzaj oznaczonego pierwiastka [% mas]											Suma
	O	C	Mg	Si	Al	Ca	K	Ba	Sr	Fe	Mn	
1	53,41	8,59	13,23	0,00	0,05	24,40	0,01	0,00	0,01	0,25	0,05	100,00
2	54,52	6,04	14,81	0,00	0,16	23,48	0,00	0,00	0,01	0,97	0,01	100,00
3	62,38	3,17	8,71	0,00	0,02	24,19	0,00	0,04	0,00	1,47	0,02	100,00
4	51,86	3,15	0,13	0,00	0,00	44,76	0,00	0,00	0,03	0,05	0,02	100,00
5	54,75	9,61	11,91	0,00	0,01	22,86	0,03	0,00	0,00	0,82	0,01	100,00



a) (Ca) b) (Mg)

Rys. 8.7.59. Obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków: Ca i Mg, w mikroobszarze 2 próbki SO17 (wapień karchowicki ze Strzelec Opolskich). Pow. 2000x. a – b – obrazy rozmieszczenia pierwiastków

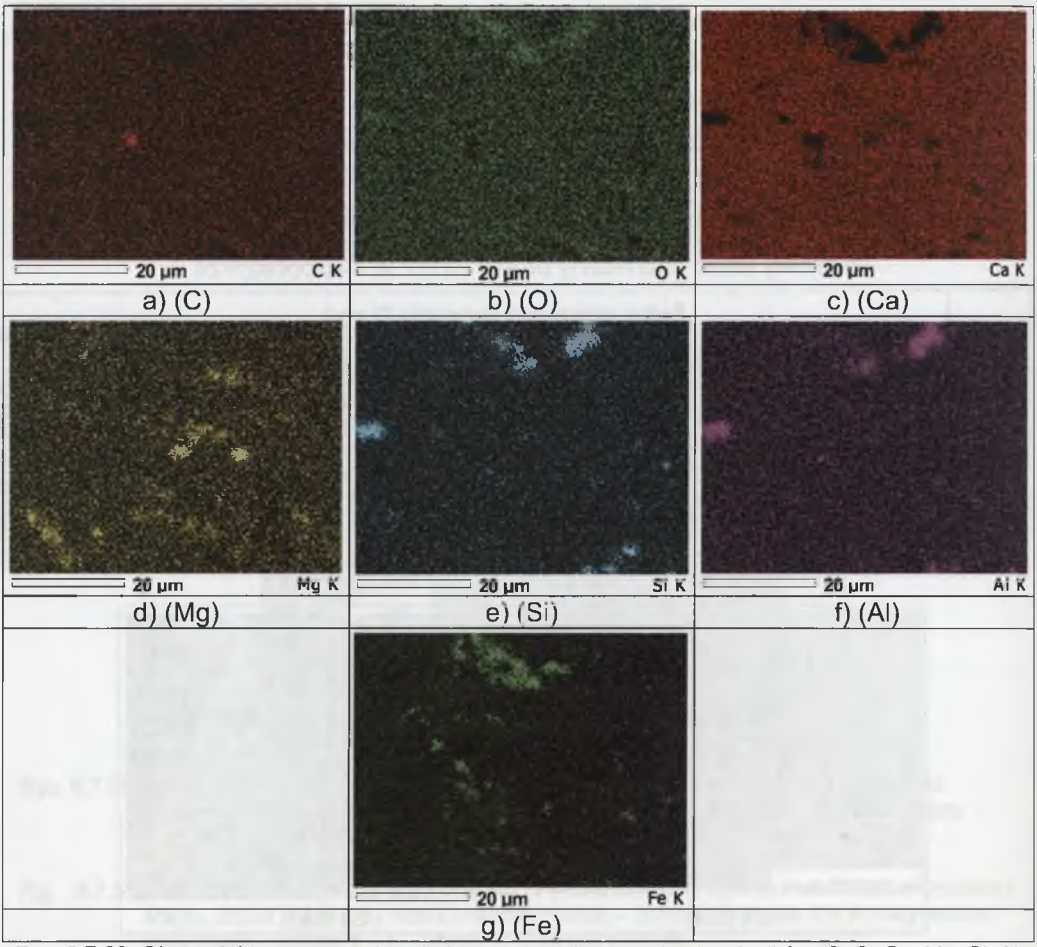
Fig. 8.7.59. BSE image of the elements Ca, Mg, distribution in the second microarea of sample SO17 (Karchowice limestone from Strzelce Opolskie). Magn. 2000x. a – b – images of elements distribution

Próbka SO20 – wapień dolomityczny z warstw karchowickich

Badania przeprowadzono w trzech mikroobszarach. W mikroobszarze 1 wykonano analizę EDS, natomiast analizę WDS, z oznaczeniem składu chemicznego w wybranych punktach – w mikroobszarach 2 i 3.

Próbka SO20 – mikroobszar 1 – analiza EDS

W mikroobszarze 1 próbki SO20 wykonano analizę EDS. Przeglądowy obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia podstawowych pierwiastków przedstawiono na fotografii 8.7.60.



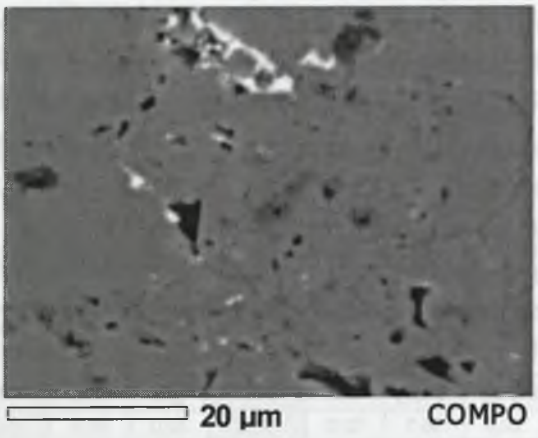
Rys. 8.7.60. Obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków: C, O, Ca, Mg, Si, Al, Fe, w mikroobszarze 1 próbki SO20 (wapień karchowicki ze Strzelec Opolskich). Pow. 2000x. a – g – obrazy rozmieszczenia pierwiastków

Fig. 8.7.60. BSE first image of the elements: C, O, Ca, Mg, Si, Al, Fe distribution in the microarea of sample SO20 (Karchowice limestone from Strzelce Opolskie). Magn. 2000x. a – g – images of elements distribution

W przypadku mikroobszaru 1 próbki SO20, na podstawie współwystępowania pól Ca (Rys. 8.7.60c) i Mg (Rys. 8.7.60d) można stwierdzić, że w badanym fragmencie próbki dominuje faza węglanowa, kalcytowa, w niektórych obszarach nieznacznie wzbogacona w magnez. Obecność pierwiastków takich jak Si (Rys. 8.7.60e) i Al (Rys. 8.7.60f) wskazuje na występowanie w tej próbce domieszek glinokrzemianów.

Rozmieszczenie tych pierwiastków, podobnie jak rozmieszczenie magnezu, wskazuje na niewielki udział fazy glinokrzemianowej w badanym mikroobszarze próbki SO20. Rozkład żelaza natomiast (Rys. 8.7.60g) świadczy natomiast o większym udziale tego pierwiastka. Prawdopodobnie jest on związany z fazą tlenkową lub, w niewielkim stopniu, stanowi podstawienie w węglanach.

Obraz elektronowy pierwszego mikroobszaru (1) próbki SO20 przedstawiono na fotografii 8.7.61. Badany mikroobszar zbudowany jest głównie z mikrytowej fazy węglanowej kalcytowej, o szarej barwie, z małym udziałem faz niewęglanowych, tlenkowych, przede wszystkim związków żelaza oraz w mniejszym stopniu faz glinokrzemianowych, prawdopodobnie minerałów ilastych. Potwierdzałoby to wyniki wcześniejszych analiz, szczególnie chemicznej, wykonanej metodą klasyczną, XRF, dyfraktometrii rentgenowskiej oraz analizy FTIR. Fazy niewęglanowe, głównie tlenkowe, w obrazie elektronowym wykazują białe zabarwienie. Zajmują one ok. 10% powierzchni mikroobszaru 1 próbki SO20. Wyniki badań potwierdzają oznaczony w tym mikroobszarze średni skład pierwiastkowy (tab. 8.7.25) oraz wykonane w tym mikroobszarze widmo energetyczno-dyspersyjne składu pierwiastkowego (Rys. 8.7.62).



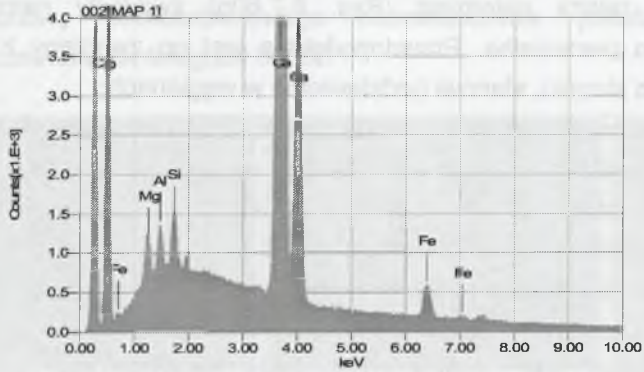
Rys. 8.7.61. Obraz elektronowy wybranego mikroobszaru 1 próbki SO20 (wapień karchowicki ze Strzelec Opolskich). Pow. 2000x. Szara faza mineralna – kalcyt; ciemnoszara – faza węglanowa wzbogacona w magnez; faza jasne – minerały krzeminkowe

Fig. 8.7.61. BSE first image of the sample SO20 (Karchowice limestone from Strzelce Opolskie) Magn. 2000x. Grey mineral phase – calcite; dark grey – carbonate phase rich in magnesium; light phase – silica minerals.

Tabela 8.7.25

Ilościowy skład chemiczny próbki SO20 w mikroobszarze 1

Rodzaj oznaczonego pierwiastka [% mas]								Suma
O	C	Mg	Si	Al	K	Ca	Fe	
25,55	11,11	0,44	0,55	0,44	0,00	58,87	3,04	100,00



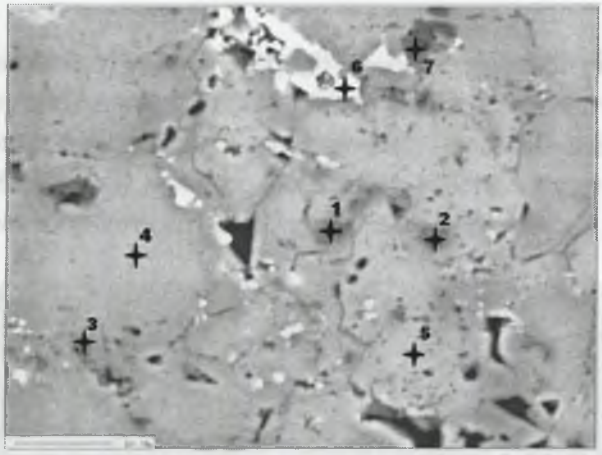
Acquisition Condition
Instrument : 8230
Volt : 15.00 kV
Current : 0.10 nA
Process Time : T2
Live time : 34.97 sec.
Real Time : 39.30 sec.
Dead Time : 11.00 %
Count Rate : 22747.00 CPS

Rys. 8.7.62. Widmo pierwiastkowe w pierwszym mikroobszarze próbki SO20
Fig. 8.7.62. Spectrum of chemical elements in the first microarea of sample SO20

Próbka SO20 – mikroobszar 2 – analiza WDS

W mikroobszarze 2 próbki SO20 wykonano analizę WDS. Obraz elektronowy tego mikroobszaru (2) próbki SO20 przedstawiono na fotografii 8.7.63. Skład chemiczny próbki, oznaczony w wyniku penetracji, w wybranych punktach mikroobszaru 2 próbki SO20 zestawiono w tabeli 8.7.26.

Charakterystyczną cechą występującej tu fazy węglanowej jest jej zróżnicowany, pod względem zawartości Ca i Mg, skład chemiczny. W analizowanym fragmencie próbki SO20 dominuje mikrytowa faza węglanowa, kalcytowa, z niewielkim udziałem fazy wzbogaconej w magnez oraz niewęglanowych faz, głównie tlenkowej (związki żelaza) i glinokrzemianów. Wzbogacenie w magnez występuje w obrębie obszarów ciemnoszarych (Rys. 8.7.63 – punkty 1, 2 i 3), natomiast faza tlenkowa – reprezentuje obszary o białym zabarwieniu (Rys. 8.7.63 – punkt 6).



Rys. 8.7.63. Obraz elektronowy wybranego mikroobszaru 2 próbki SO20 (wapień karchowicki ze Strzelec Opolskich). Pow. 2000x. Szara masa – kalcyt; ciemnoszara – faza węglanowa wzbogacona w magnez, faza jasna – minerały krzemionkowe. 1 – 7 – miejsca wykonanych analiz chemicznych

Fig. 8.7.63. BSE second image of the sample SO20 (Karchowice limestone from Strzelce Opolskie) Magn. 2000x. Grey mass – calcite; dark grey – carbonate phase rich in magnesium; light phase – silica minerals. 1 – 7 – points of chemical analysis.

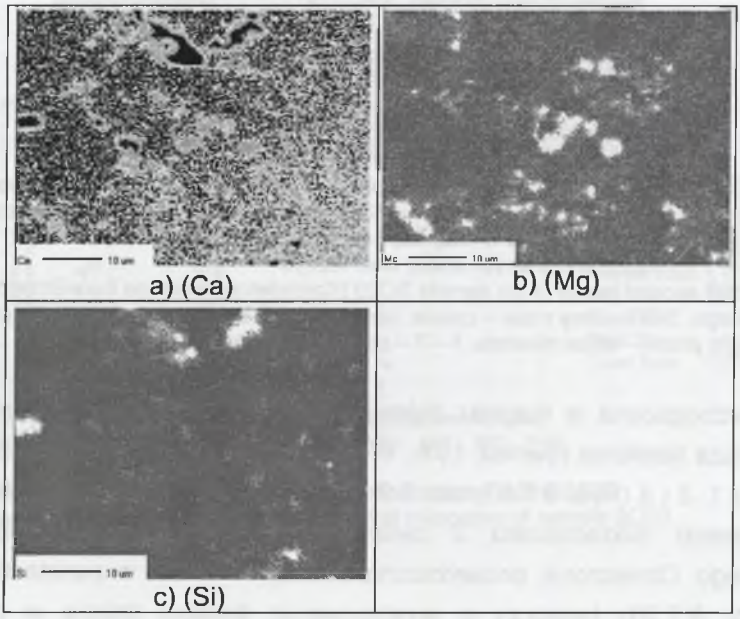
Faza wzbogacona w magnez zajmuje około 10 % powierzchni mikroobszaru, natomiast faza tlenkowa również 10%. Wyniki analizy chemicznej, przeprowadzonej w punktach 1, 2 i 3 (Rys. 8.7.63, tab. 8.7.26), wskazują, że wzbogacenie w magnez w tych polach mikroobszaru 2 związane może być z obecnością kalcytu magnezowego. Oznaczona, podwyższona zawartość żelaza w punktach 6 i 7 (Rys. 8.7.63, tab. 8.7.26) świadczy o występowaniu tlenków żelaza w tych polach mikroobszaru 2, a także glinokrzemianów, ponieważ również w tych punktach występuje wzbogacenie w krzem i glin. W niektórych punktach tego mikroobszaru (tab. 8.7.26) oznaczono również niewielkie zawartości manganu, baru i strontu. Obecność strontu i baru wskazuje na występowanie pierwotnie w tych skałach aragonitu, niestabilnej fazy węglanowej, która uległa podczas procesów diagenezy przeobrażeniu w kalcyt niskomagnezowy.

Tabela 8.7.26

Ilościowy skład chemiczny próbki SO20 w mikroobszarze 2

Nr punktu	Rodzaj oznaczonego pierwiastka [% mas]											Suma
	O	C	Mg	Si	Al	Ca	K	Ba	Sr	Fe	Mn	
1	58,86	5,05	6,29	0,00	0,03	29,25	0,01	0,01	0,00	0,42	0,08	100,00
2	55,21	11,09	7,51	0,03	0,09	25,73	0,02	0,01	0,02	0,24	0,05	100,00
3	54,43	9,69	8,48	0,05	0,06	26,49	0,02	0,00	0,00	0,65	0,13	100,00
4	54,92	5,58	0,02	0,00	0,00	39,40	0,00	0,00	0,03	0,05	0,00	100,00
5	56,11	4,70	0,19	0,00	0,02	38,81	0,01	0,00	0,05	0,11	0,00	100,00
6	42,86	5,97	0,37	2,65	2,42	6,66	0,21	0,04	0,00	38,62	0,20	100,00
7	49,31	8,25	0,07	11,09	9,82	14,37	0,06	0,00	0,00	6,96	0,07	100,00

Przeglądowy obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków Ca, Mg i Si w mikroobszarze 2 próbki SO20 przedstawiono na fotografii 8.7.64. Fotografie rozmieszczenia pierwiastków potwierdzają dominację w tym mikroobszarze fazy kalcytowej z niewielkim udziałem fazy węglanowej wzbogaconej w magnez oraz faz niewęglanowych – tlenkowej i glinokrzemianowej.



Rys. 8.7.64. Obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków: Ca, Mg, Si, w mikroobszarze 2 próbki SO20 (wapień karchowicki ze Strzelec Opolskich). Pow. 2000x. a – c – obrazy rozmieszczenia pierwiastków

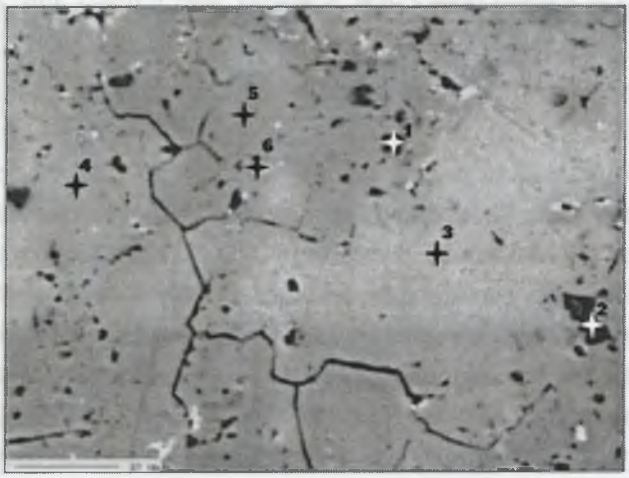
Fig. 8.7.64. BSE image of the elements: Ca, Mg, Si distribution in the second microarea of sample SO20 (Karchowice limestone from Strzelce Opolskie). Magn. 2000x. a – c – images of elements distribution

Próbka SO20 – mikroobszar 3 – analiza WDS

W mikroobszarze 3 próbki SO20 wykonano analizę WDS. Obraz elektronowy tego mikroobszaru (3) próbki SO20 przedstawiono na fotografii 8.7.65. Skład chemiczny próbki, oznaczony w wyniku penetracji, w wybranych punktach mikroobszaru 3 próbki SO20 zestawiono w tabeli 8.7.27.

Charakterystyczną cechą występującej tu fazy węglanowej jest jej nieznacznie zróżnicowany, pod względem zawartości Ca i Mg, skład chemiczny. W analizowanym fragmencie próbki SO20 dominuje węglanowa faza kalcytowa, z niewielkim udziałem fazy wzbogaconej w magnez oraz faz niewęglanowych, głównie tlenkowej (m.in. związki żelaza) i glinokrzemianów. Wzbogacenie w magnez występuje w obrębie

obszarów ciemnoszarych, prawie czarnych (Rys. 8.7.65 – punkty 1 i 2), natomiast faza tlenkowa to niewielkie pola o białym zabarwieniu (Rys. 8.7.65 – punkt 6). Faza wzbogacona w magnez zajmuje około 15% powierzchni mikroobszaru, natomiast faza tlenkowa, około 10%.



Rys. 8.7.65. Obraz elektronowy wybranego mikroobszaru 3 próbki SO20 (wapień karchowicki ze Strzelec Opolskich). Pow. 2000x. Szara faza – kalcyt; ciemnoszara – faza węglanowa wzbogacona w magnez. 1 – 6 – miejsca wykonanych analiz chemicznych

Fig. 8.7.65. BSE third image of the sample SO20 (Karchowice limestone from Strzelce Opolskie) Magn. 2000x. Grey mass – calcite, dark grey – carbonate phase rich in magnesium. 1 – 6 – points of chemical analysis.

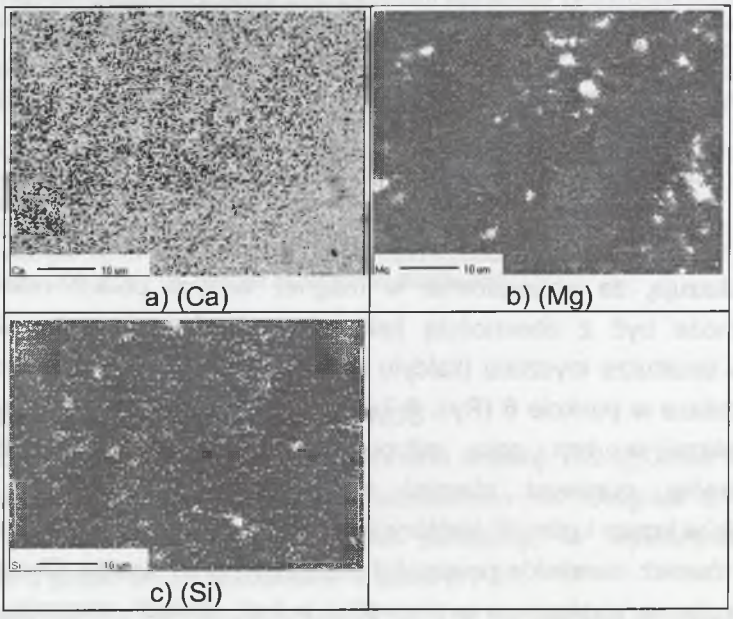
Wyniki analizy chemicznej przeprowadzonej w punktach 1 i 2 (Rys. 8.7.65, tab. 8.7.27), wskazują, że wzbogacenie w magnez w tych polach mikroobszaru 3 związane może być z obecnością kalcytu, zawierającego podstawienia jonów magnezu w strukturze kryształu (kalcytu magnezowego). Oznaczona podwyższona zawartość żelaza w punkcie 6 (Rys. 8.7.65, tab. 8.7.27), świadczy o występowaniu tlenków żelaza w tym polu mikroobszaru 3, a także niewielkiej ilości glinokrzemianów, ponieważ również w tym punkcie występuje nieznaczne wzbogacenie w krzem i glin. W niektórych punktach tego mikroobszaru (tab. 8.7.27) oznaczono również niewielkie zawartości manganu, baru i strontu. Obecność strontu i baru wskazuje na występowanie pierwotnie w tych skałach aragonitu, niestabilnej fazy węglanowej, która uległa podczas procesów diagenezy przeobrażeniu w kalcyt niskomagnezowy.

Tabela 8.7.27

Ilościowy skład chemiczny próbki SO20 w mikroobszarze 3

Nr punktu	Rodzaj oznaczonego pierwiastka [% mas]											Suma
	O	C	Mg	Si	Al	Ca	K	Ba	Sr	Fe	Mn	
1	51,92	9,10	2,95	0,00	0,02	35,90	0,00	0,01	0,00	0,10	0,00	100,00
2	49,09	11,36	3,04	0,00	0,03	36,05	0,00	0,00	0,00	0,34	0,09	100,00
3	53,70	5,55	0,04	0,00	0,00	40,61	0,00	0,03	0,02	0,04	0,01	100,00
4	55,64	4,61	0,05	0,00	0,00	39,55	0,00	0,03	0,01	0,09	0,02	100,00
5	53,72	4,85	0,07	0,00	0,00	41,24	0,00	0,01	0,00	0,11	0,00	100,00
6	49,97	8,94	0,25	0,23	0,23	33,03	0,02	0,02	0,03	7,03	0,25	100,00

Przeglądowy obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków Ca, Mg i Si w mikroobszarze 1 próbki SO20 przedstawiono na fotografii 7.7.66. Fotografie rozmieszczenia pierwiastków potwierdzają dominację w tym mikroobszarze fazy kalcytowej z niewielkim udziałem fazy węglanowej wzbogaconej w magnez (kalcyt magnezowy) oraz faz niewęglanowych – tlenkowej i glinokrzemianowej.



Rys. 8.7.66. Obraz elektronowy powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków: Ca, Mg, Si, w mikroobszarze 3 próbki SO20 (wapień karchowicki ze Strzelec Opolskich). Pow. 2000x. a – c – obrazy rozmieszczenia pierwiastków

Fig. 8.7.66. BSE image of the elements Ca, Mg, distribution in the third microarea of sample SO20 (Dziewkowice limestone from Strzelce Opolskie). Magn. 2000x. a – c – images of elements distribution

Analiza chemiczna w mikroobszarach badanych wapieni wykazała obecność czterech podstawowych faz węglanowych – kalcytu, kalcytu magnezowego, dolomitu i huntytu. W mniejszym stopniu może występować syderyt. Ponadto w skałach występują też fazy niewęglanowe: tlenki (związki żelaza, kwarc) i glinokrzemiany (minerały ilaste, miki, skalenie).

W wapieniach gogolińskich (próbki G1, G6 i LD11) dominuje faza kalcytowa- kalcyt niskomagnezowy o zawartości poniżej 3% MgO (1,8% Mg), którą cechuje wysoki i stały udział Ca, średnio w mikroobszarze od 38,55% do 62,56%, w punktach, od 35,10% do 43,70% (CaO od 49,11% do 61,14%). Zawartość tlenu – O zmienia się od 26,31% do 42,18%, średnio w mikroobszarze i od 47,10% do 69,50% w punktach, natomiast węgla – C, od 9,36% do 16,25% średnio w mikroobszarze i od 4,70% do 10,70% w punktach. Zawartość magnezu zmienia się od 0,20% do 1,09% średnio w mikroobszarze i od 0,03% do 2,20% (MgO od 0,05% do 3,65%) w punktach. W wapieniach tych występuje kalcyt niskomagnezowy, którego poglądowy wzór można przedstawić w następującej postaci: $(Ca_{1,00-0,95}, Mg_{0-0,05})CO_3$. Wzór ten obrazuje zakres zróżnicowania zawartości wapnia i magnezu w kalcycie. Jest to wzór poglądowy, w związku z czym nie obejmuje podstawień innych pierwiastków.

Obecność strontu i baru może wskazywać na występowanie w tych wapieniach pierwotnie aragonitu, niestabilnej fazy węglanu wapnia, która podczas procesów diagenezy ulega przeobrażeniu w kalcyt niskomagnezowy. Żelazo i mangan stanowią prawdopodobnie postawienia wapnia w kryształach kalcytu. Żelazo może być również związane z syderytem lub fazą tlenkową (tlenki żelaza). Niewielka ilość krzemu, glinu i potasu może wskazywać na obecność w tej skale minerałów ilastych i skaleni.

W wapieniach góraždžańskich (próbki W1, W5 i SA5) dominuje również faza kalcytowa – kalcyt niskomagnezowy o zawartości poniżej 3% MgO (1,8% Mg). Cechuje się on, podobnie jak wapieniach gogolińskich, wysokim i stałym udziałem Ca, średnio w mikroobszarze od 61,59% do 63,02%, w punktach od 30,35% do 44,61% (CaO od 42,46% do 62,42%). Zawartość tlenu – O zmienia się od 26,64% do 27,59%, średnio w mikroobszarze i od 47,40% do 57,62% w punktach, natomiast węgla – C od 9,15% do 10,00% średnio w mikroobszarze oraz od 4,56% do 8,90% w punktach. Zawartość magnezu zmienia się od 0,13% do 0,18% średnio w mikroobszarze i od 0,07% do 4,92% (MgO od 0,12% do 8,16%) w punktach. W wapieniach tych dominuje kalcyt niskomagnezowy o zawartości magnezu od 0,07% do 0,83% (MgO od 0,12% do 1,38%) mniejszy jest udział kalcytu magnezowego, w którym magnez występuje w ilości, od 3,18 % do 4,92 % (MgO od

5,27% do 8,16%). Wzór „czystego" kalcytu (niskomagnezowego) można przedstawić w następującej postaci: $(Ca_{1-0,98},Mg_{0-0,02})CO_3$, natomiast poglądowy wzór kalcytu magnezowego będzie posiadał postać: $(Ca_{0,92-0,90},Mg_{0,08-0,10})CO_3$. Wzory te obrazują zakres zróżnicowania zawartości wapnia i magnezu w kalcycie. Są to wzory poglądowe, w związku z czym nie obejmują podstawień innych pierwiastków.

Obecność strontu i baru może wskazywać, podobnie jak w przypadku wapieni gogolińskich, na występowanie w tych wapieniach pierwotnie aragonitu, niestabilnej fazy węglanu wapnia, która podczas procesów diagenezy ulega przeobrażeniu w kalcyt niskomagnezowy. Żelazo i mangan stanowią prawdopodobnie postawienia wapnia w kryształach kalcytu. Żelazo może być również związane z syderytem lub fazą tlenkową (tlenki żelaza). Niskie zawartości krzemu i glinu świadczą o obecności niewielkiej ilości glinokrzemianów w tych wapieniach, najprawdopodobniej minerałów ilastych.

W wapieniach terebratulowych (dziewkowickich) (próbki SA12, S8 i SO1) dominuje także faza kalcytowa – kalcyt niskomagnezowy o zawartości poniżej 3% MgO (1,8% Mg). Faza węglanowa cechuje się wysokim i stałym udziałem Ca, średnio w mikroobszarze od 59,47% do 64,26%, w punktach od 24,20% do 43,20% (CaO od 33,86% do 60,44%). Zawartość tlenu – O zmienia się od 26,20% do 29,07% średnio w mikroobszarze i od 38,38% do 59,40% w punktach, natomiast węgla – C od 8,33% do 9,02% średnio w mikroobszarze oraz od 4,60% do 11,60% w punktach. Zawartość magnezu zmienia się od 0,14% do 0,47% średnio w mikroobszarze i od 0,03% do 13,20% (MgO od 0,05% do 21,89%) w punktach. W wapieniach tych dominuje kalcyt niskomagnezowy, którego wzór można przedstawić w następującej postaci: $(Ca_{1-0,98},Mg_{0-0,02})CO_3$. Wzór ten obrazuje zakres zróżnicowania zawartości wapnia i magnezu w kalcycie. Jest to wzór poglądowy, w związku z czym nie obejmuje podstawień innych pierwiastków. Ponadto w mniejszej ilości występują dolomit oraz kalcyt magnezowy, o ogólnym wzorze: $(Ca_{0,87-0,74},Mg_{0,13-0,26})CO_3$. Zawartość Ca w kalcycie niskomagnezowym zmienia się punktach od 36,94% do 43,20% (CaO od 51,69% do 60,44%), natomiast magnezu od 0,03% do 1,08% (MgO od 0,05% do 1,79%). W magnezjo-kalcycie zawartość Ca zmienia się w punktach od 26,00% do 38,40% (CaO od 36,38% do 53,73%), a Mg od 7,10% do 10,70% (MgO od 11,77% do 17,74%), natomiast w dolomicie, ilość wapnia, oznaczonego w punktach wynosi od 24,20% do 24,60% (CaO od 33,86% do 34,42%), a Mg zmienia się od 11,10% do 13,20% (MgO od 18,40% do 21,89%).

Obecność strontu i baru może wskazywać, podobnie jak w przypadku wapieni gogolińskich i górażdżańskich, na występowanie pierwotnie w tych wapieniach aragonitu, niestabilnej fazy węglanu wapnia, która podczas procesów diagenezy,

ulega przeobrażeniu w kalcyt niskomagnezowy. Żelazo i mangan stanowią prawdopodobnie postawienia wapnia w kryształach kalcytu. Żelazo może być również związane z syderytem lub fazą tlenkową (tlenki żelaza). Obecność krzemu, glinu i potasu świadczY o występowaniu glinokrzemianów w tych wapieniach.

W wapieniach karchowickich (próbki SO14, SO17 i SO20) dominują fazy węglanowe. Faza kalcytowa – kalcyt niskomagnezowy zawiera poniżej 3% MgO (1,8% Mg). W badanych wapieniach występuje również kalcyt magnezowy, charakteryzujący się zmienną, obniżoną w stosunku do stechiometrycznej dla dolomitu zawartością magnezu, oraz dolomit. Faza węglanowa cechuje się zmiennym udziałem Ca, średnio w mikroobszarze od 50,02% do 58,87%. Zawartość tlenu – O zmienia się od 25,55% do 29,38% średnio w mikroobszarze i od 42,86% do 62,38% w punktach, natomiast węgla – C od 10,16% do 13,27% średnio w mikroobszarze oraz od 3,15% do 11,45% w punktach. Zawartość Ca w kalcycie niskomagnezowym zmienia się punktach od 39,40% do 44,76% (CaO od 55,13% do 62,63%), natomiast magnezu od 0,02% do 0,352% (MgO od 0,03% do 0,58%). W Mg-kalcycie zawartość Ca zmienia się w punktach od 24,19% do 29,25% (CaO od 33,85% do 40,93%), a Mg od 6,29% do 8,71% (MgO od 10,43% do 14,44%). W dolomicie ilość wapnia oznaczonego w punktach wynosi od 22,86% do 24,40% (CaO od 31,98% do 34,14%), natomiast Mg zmienia się od 11,91% do 13,23% (MgO od 19,75% do 21,93%).

Oznaczone w punktach podwyższone zawartości magnezu – 13,90% (MgO – 23,05%) i 14,81% (MgO – 24,56%), przekraczające znacznie wartość stechiometryczną dla dolomitu (21,86% MgO, 13,12%Mg), wskazują na obecność w badanych wapieniach minerału węglanowego, zawierającego wapń, o zawartości magnezu wyższej niż w dolomicie, prawdopodobnie huntytu, o wzorze $CaMg_3[CO_3]_4$. Wyniki analizy FTIR wskazują, że minerał ten może również występować w wapieniach innych formacji.

Wzór, występującego w wapieniach karchowickich, kalcytu niskomagnezowego można przedstawić w postaci $(Ca_{1-0,99},Mg_{0-0,01})CO_3$, natomiast wzór Mg-kalcytu posiada ogólną postać $(Ca_{0,85-0,77},Mg_{0,15-0,23})CO_3$. Obydwa wzory obrazują zakres zróżnicowania zawartości wapnia i magnezu w analizowanych fazach węglanowych. Z uwagi na fakt, że są to wzory poglądowe, nie obejmują one podstawień innych pierwiastków.

Obecność strontu i baru, oznaczonych również w tych wapieniach, może wskazywać, podobnie jak w przypadku wapieni poprzednich formacji, na występowanie pierwotnie w tych skałach aragonitu, niestabilnej fazy węglanu wapnia, która podczas procesów diagenezy ulega przeobrażeniu w kalcyt niskomagnezowy. Żelazo i mangan stanowią prawdopodobnie postawienia wapnia w kryształach

kalcytu. Żelazo może być również związane z syderytem lub fazą tlenkową (tlenki żelaza). W wapieniach karchowickich, podobnie jak w góraždžańskich, oznaczono niewielkie ilości krzemu i glinu, co wskazuje na niską zawartość glinokrzemianów w tych wapieniach, najprawdopodobniej minerałów ilastych, a także kwarcu.

Zmienna zawartość magnezu stwierdzona w punktach w obrębie poszczególnych kryształów wskazuje na występowanie magnezu w roztworze, z którego krystalizował Mg-kalcyt. Minerał ten w spoiwie wapienia dolomitycznego występuje z reguły w postaci kryształów o pokroju ksenomorficznym. Obecny w wapieniach dolomit reprezentowany jest przez kryształy idiomorficzne, romboedryczne, o zróżnicowanej wielkości. W większości przypadków charakteryzuje się wysoką, bliską stechiometrycznej dla dolomitu, zawartością magnezu, dlatego należałoby go traktować jako produkt bezpośredniej krystalizacji lub wczesnodiagenetycznej dolomityzacji w luźnym, niezdiagenezowanym osadzie węglanu wapnia. Występujący w wapieniach warstw karchowickich, huntyt, mógł powstać, w wyniku procesów diagenezy, które zachodziły przy udziale wód strefy wadycznej. Analizowane próbki o zmiennej zawartości magnezu nie ujawniają różnic w jakościowym składzie fazowym. Różnice dotyczą jedynie zmiennego udziału poszczególnych faz. Wykazana obecność faz mieszanych, uwzględniając różne formy krystalograficzne występującej fazy wapniowo-magnezowej, wskazuje na bardziej złożony mechanizm procesów, które doprowadziły do utrwalenia się kalcytu magnezowego w badanych wapieniach, powstania huntytu, a także procesów diagenezy, w tym dolomityzacji oraz dedolomityzacji.

8.8. Wyniki badań izotopów stabilnych węgla (^{13}C) i tlenu (^{18}O)

Do badań izotopowych wytypowano czternaście próbek, pochodzących ze wszystkich czterech formacji wapieni. W próbkach tych oznaczono wielkości $^{13}C/^{12}C$ i $^{18}O/^{16}O$ oraz skali PDB obliczono w $\delta^{13}C$ i $\delta^{18}O$ kalcytu, kalcytu magnezowego i dolomitu (Hałas S., 1997). Wyniki badań zamieszczono w tabeli 8.8.1.

Wartości $\delta^{13}C$ i $\delta^{18}O$ kalcytu i dolomitu związane są z warunkami środowiska, w którym tworzyły się te minerały. Średnie wartości $\delta^{13}C$ węglanów tworzących się współcześnie wynoszą odpowiednio od +4 do –2‰, a średnie wartości $\delta^{18}O$, od +0,5 do –1,5‰ w wapieniach i od +4,5 do +0,5‰ w dolomitach (Migaszewski Z., 1989). Wartości $\delta^{13}C$, od +3,17 do –1,21‰ i $\delta^{18}O$, od +0,23 do –6,7‰, są charakterystyczne dla dolomitów triasowych z okolic Chrzanowa (Migaszewski Z., 1986).

W próbkach pobranych w rejonie Strzelec Opolskich, wartości te wynoszą odpowiednio: $\delta^{13}C$ od +3 do –4,9‰ i $\delta^{18}O$ od –4 do –9,5‰ dla kalcytu oraz $\delta^{13}C$ od +2 do –3,8‰ i $\delta^{18}O$ od –6 do –9‰ dla dolomitu (Szulc J. 1990, 2000), natomiast w próbkach z Tarnowa Opolskiego wartości $\delta^{13}C$ dla kalcytu wynoszą, od –0,32 do –3,5‰ i $\delta^{18}O$ od –7,84 do –8,19‰, a dla dolomitu $\delta^{13}C$ wynosi od +1,31 do +2,99‰, a $\delta^{18}O$ od –5,01 do –8,39‰ (Stanienda K., 2012).

Tabela 8.8.1

Wartości izotopów węgla i tlenu podane w skali PDB

Lp.	Nr próbki	$\delta^{13}C_{VPDB}$ w ‰			$\delta^{18}O_{VPDB}$ w ‰		
		kalcyt	Mg-kalcyt	dolomit	kalcyt	Mg-kalcyt	dolomit
1	G1	+0,37	-1,56	-0,45	-3,55	-4,36	-5,81
2	G6	-0,72	-2,30	-0,84	-7,47	-8,23	-7,86
3	LD9	+1,44	+0,79	+2,08	-6,76	-5,19	-1,07
4	LD11	+1,83	+2,05	+2,08	-5,17	-4,08	-6,36
5	SA2	-8,12	-8,28	-7,15	-8,26	-6,41	-8,42
6	SA5	-1,49	-1,08	-0,18	-9,84	-8,10	-8,29
7	SA12	-0,30	-0,31	+0,97	-7,34	-6,36	-7,05
8	SO1	-0,36	-0,65	+1,03	-9,08	-8,12	-8,06
9	SO14	+0,13	+1,12	+2,68	-8,99	-7,04	-8,09
10	SO17	-0,71	+2,62	+2,12	-8,85	-6,43	-9,17
11	SO20	-2,61	-2,33	-1,90	-10,39	-8,76	-9,33
12	S8	-0,80	-0,14	+0,01	-9,21	-6,28	-7,77
13	W1	+0,05	+0,61	+0,62	-8,35	-7,84	-7,67
14	W5	+1,32	+1,95	+1,25	-9,12	-2,02	-7,20

Wyniki uzyskane w trakcie badań kalcytu i dolomitu, przedstawione w tabeli 8.8.1, są w wielu przypadkach zbliżone do wyników badań próbek ze Strzelec Opolskich (Szulc J., 1990, 2000) oraz Tarnowa Opolskiego (Stanienda K., 2012). Wartości te wynoszą odpowiednio: dla kalcytu, $\delta^{13}C$ od –8,12 do +1,83‰ i $\delta^{18}O$ od –10,39 do –3,55‰, a dla dolomitu, $\delta^{13}C$ od –7,15 do +2,68‰, a $\delta^{18}O$ od –9,33 do –5,81‰.

Wyjątek stanowi kalcyt magnezowy, który poprzednio nie był badany w aspekcie oznaczenia stabilnych izotopów węgla i tlenu. Często w przypadku kalcytu magnezowego $\delta^{13}C$ i $\delta^{18}O$ przyjmują wartości mieszczące się pomiędzy wartościami „czystego" kalcytu i dolomitu ale nie zawsze obserwuje się taką prawidłowość. Wartości te wahają się, w przypadku $\delta^{13}C$, od –8,28 do +2,62‰, a w przypadku $\delta^{18}O$, od –8,76 do –4,08‰.

Oznaczone wartości $\delta^{13}C$ i $\delta^{18}O$ przeliczono, stosując wzór Friedmana i O'Neila (8.1) (Graf D.L. i Goldsmith J.R., 1982) na skalę SMOW.

$$\delta_{SMOW} = 1{,}03086 \cdot \delta_{PDB} + 30{,}86 \qquad (8.1)$$

gdzie:

δ_{SMOW} – wartość delta w skali SMOW
δ_{PDB} - wartość delta w skali PDB
Wyniki zamieszczono w tabeli 8.8.2.

Tabela 8.8.2

Wartości izotopów węgla i tlenu podane w skali SMOW

Lp.	Nr próbki	$\delta^{13}C_{SMOW}$ w ‰			$\delta^{18}O_{SMOW}$ w ‰		
		kalcyt	Mg-kalcyt	dolomit	kalcyt	Mg-kalcyt	dolomit
1	G1	31,24	29,25	30,40	27,20	26,36	24,87
2	G6	30,12	28,49	29,99	23,16	22,38	22,76
3	LD9	32,34	31,67	33,00	23,89	25,51	29,76
4	LD11	32,75	32,97	33,00	25,53	26,65	24,30
5	SA2	22,49	22,32	23,49	22,35	24,25	22,18
6	SA5	29,32	29,75	30,67	20,72	22,51	22,31
7	SA12	30,55	30,54	31,86	23,29	24,30	23,59
8	SO1	30,49	30,19	31,92	21,50	22,49	22,55
9	SO14	30,99	32,01	33,62	21,59	23,60	22,52
10	SO17	30,13	33,56	33,05	21,74	24,23	21,41
11	SO20	28,17	28,46	28,90	20,15	21,83	21,24
12	S8	30,04	30,72	30,87	21,37	24,39	22,85
13	W1	30,91	31,49	31,50	22,25	22,78	22,95
14	W5	32,22	32,87	32,15	21,46	28,78	23,44

Analizując wyniki przedstawione w tabeli 8.8.2, można zaobserwować ogólną tendencję wzrostu (w przypadku 10 próbek) zawartości $\delta^{13}C_{SMOW}$ od „czystego" kalcytu do dolomitu. Wyjątek stanowią próbki G1, G6 (wapienie gogolińskie z Gogolina) oraz próbka W5 (wapień górażdżański z Wysokiej), w przypadku których obserwuje się odwrotną tendencję. W przypadku tych próbek różnice w zawartości $\delta^{13}C_{SMOW}$ w analizowanych fazach węglanowych są jednak niewielkie. Wyjątkiem jest też próbka SO17 (wapień karchowicki ze Strzelec Opolskich), w której zawartość $\delta^{13}C_{SMOW}$ jest najwyższa w Mg-kalcycie. Ponadto, w próbkach LD9 (wapień gogoliński z Ligoty Dolnej), SA2 (wapień karchowicki z Góry Świętej Anny) i SO1 (wapień terebratulowy ze Strzelec Opolskich) zawartości $\delta^{13}C_{SMOW}$ kalcytu magnezowego są niższe niż „czystego" kalcytu oraz dolomitu. Próbkę SA2 należy jednak traktować jako specyficzną, ponieważ pobrana ona została w obszarze Góry Św. Anny, z otuliny paleogeńsko-neogeńskiej (wg poprzedniego podziału- trzeciorzędowej) intruzji bazaltowej. Trudno jednak wyjaśnić obniżoną wartość $\delta^{13}C_{SMOW}$ w Mg-kalcycie, w stosunku do kalcytu niskomagnezowego, w przypadku próbek LD9 i SO1, które pochodzą z różnych formacji. Próbka LD9 to wapień gogliński, natomiast próbka SO1- wapień terebratulowy.

Nie zaobserwowano natomiast żadnych konkretnych zależności w przypadku różnic w zawartości $\delta^{18}O_{SMOW}$ w analizowanych fazach węglanowych, oprócz podwyższonej zawartości $\delta^{18}O$ kalcytu magnezowego, w stosunku do „czystego" kalcytu i dolomitu, w dziewięciu z analizowanych próbek (Tab.8.8.1, 8.8.2).

Wyniki dotychczasowych badań wskazują, że wymiana izotopowa tlenu zachodzi między minerałami a wodą morską w podwyższonych temperaturach (Hałas S. et al., 1993). W związku z powyższym, wartość $\delta^{18}O$ pierwotnych węglanów zależy od $\delta^{18}O$ wody morskiej, a także od temperatury, w której dochodzi do ich krystalizacji i do zakończenia wymiany izotopowej (Migaszewski Z., 1989).

Przedstawione w tabeli 8.8.1 wyniki oznaczeń $\delta^{18}O$ dla kalcytu, kalcytu magnezowego i dolomitu, wykonane z próbek pobranych ze wszystkich formacji wapieni dolnego wapienia muszlowego, nie wykazują dużych zmienności. W oparciu o wyniki badań $\delta^{18}O$ można, korzystając ze wzoru Epsteina (Fairbridge R.W., 1950) dla niskich temperatur, można obliczyć temperaturę krystalizacji minerałów. Jednak z uwagi na wpływ procesów diagenezy na zmiany zachodzące w fazach mineralnych, pojawia się pytanie, w jakim stopniu minerały węglanowe zachowują swój początkowy skład izotopowy (Hałas S. et al., 1993). Węglany łatwo ulegają procesom rekrystalizacji w warunkach niskich temperatur, czyli także w początkowych etapach diagenezy, co prowadzi do znacznych zmian ich składu izotopowego. W związku z tym, zdecydowanie łatwiej jest określić procesy przeobrażeń minerałów niż pierwotne warunki ich tworzenia, szczególnie w przypadku skał starszych. Duża

zmienność wartości $\delta^{18}O$ (od ok. -7 do -20 ‰) wskazuje na hydrotermalne pochodzenie minerałów, ponieważ podczas tych procesów zachodzi ochładzanie roztworów hydrotermalnych, głównie w zetknięciu z powietrzem (Illing L.V., 1959; Migaszewski Z. et al., 1996).

W przypadku obliczenia temperatury krystalizacji kalcytu, w tym Mg-kalcytu, wartości temperatury byłyby prawdopodobnie znacznie wyższe, niż typowe dla warunków krystalizacji węglanów przy obecności roztworów hydrotermalnych, lecz raczej z procesami diagenezy, które zachodziły po osadzeniu się materiału węglanowego w zbiorniku. W związku z powyższym, nie obliczano temperatury krystalizacji kalcytu, ponieważ wyniki nie dostarczyłyby informacji na temat pierwotnych warunków krystalizacji. Należy zastanowić się nad warunkami środowiska zbiornika, w którym tworzyły się badane wapienie, a także warunkami, w jakich zachodziły procesy diagnezy, dające możliwość, pomimo oddziaływania na sedyment wysokich temperatur i ciśnień (charakterystycznych dla zaawansowanych procesów diagenezy), utrwalenia niestabilnej fazy węglanowej, takiej jak magnezjo-kalcyt.

Wpływ neogeńskiego wulkanizmu bazaltowego na zmiany składu izotopowego minerałów węglanowych

Wśród wapieni poddanych badaniom stabilnych izotopów węgla ^{13}C i tlenu ^{18}O, znajdowała się również próbka SA2 (wapień karchowicki z *ogniwa gruboławicowych enkrynitów ze szkarłupniami*), pobrana w obszarze Góry Świętej Anny, z otuliny paleogeńsko-neogeńskiej (wg poprzedniego podziału- trzeciorzędowej) intruzji bazaltowej (Badura J. et al., 2006; Niedźwiedzki R. et al., 2013).

Wyniki badań $\delta^{13}C$ i $\delta^{18}O$ tej próbki różnią się od wyników $\delta^{13}C$ i $\delta^{18}O$ pozostałych próbek, szczególnie zawartości izotopu węgla ^{13}C. Dotyczy to wszystkich trzech badanych faz węglanowych w tej próbce – niskomagnezowego kalcytu, Mg-kalcytu i dolomitu. Wartości $\delta^{13}C_{VPDB}$, wynoszące dla „czystego" kalcytu -8,12‰, dla Mg-kalcytu -8,28‰, a dla dolomitu -7,15‰, są ewidentnie niższe, o kilka promili, od wartości $\delta^{13}C_{VPDB}$ minerałów węglanowych pozostałych wapieni (tab. 8.8.1). Taką zależność można również zaobserwować w przypadku obliczonych wartości $\delta^{13}C_{SMOW}$, które wynoszą odpowiednio dla „czystego" kalcytu – 22,49‰, dla Mg-kalcytu – 22,32‰ i dla dolomitu – 23,49‰ (tab. 8.8.2). Najniższą ilość izotopu węgla ^{13}C posiada kalcyt magnezowy. Faza ta przyjmuje natomiast najwyższą wartość $\delta^{18}O$, w porównaniu z niskomagnezowym kalcytem i dolomitem, zarówno w skali PDB (-6,41‰ – tab. 8.8.1) jak i w skali SMOW (24,25‰ – tab. 8.8.2). Taką

prawidłowość zaobserwowano także w przypadku ośmiu innych próbek, pochodzących z różnych formacji (próbki LD11, SA5, SA12, SO14, SO17, SO20, S8 i W5), nie pochodzących z otuliny (tab. 8.8.1, 8.8.2).

Prawdopodobnie wapienie strefy kontaktu z bazaltami zostały zmienione termicznie wskutek migrującej w ich obręb magmy bazaltowej, a także asymilacji wapieni przez magmę, co mogło mieć wpływ na zmianę składu izotopowego budujących te wapienie minerałów węglanowych. Obniżona zawartość $\delta^{13}C_{VPDB}$, w granicach -8‰ jest charakterystyczna, wg danych literaturowych, dla karbonatytów (Baker D.S., 1996; Blattner P. i Cooper A.F., 1974; Comin-Chiaramonti P. et al. 2007; Riley T.R. et al., 1999; Viladkar S.G., 2012; Xu C. et al. 2004), skał związanych ze skałami magmowymi (magma karbonatytowa), których geneza jest trudna do ustalenia. Dawniej twierdzono, że skały te powstały z wapieni (Bolewski A. i Parachoniak W., 1988; Majerowicz A. i Wierzchołowski B., 1990). Wyniki dotychczasowych badań wskazują, że mogą powstawać albo wskutek dyferencjacji magmy perydotytowej, przetopienia na dużych głębokościach skał węglanowych, albo też wskutek hydrotermalnych procesów metasomatycznych. Według nowych teorii, skały te powstają głównie z magmy karbonatytowej (Baker D.S., 1996; Riley T.R. et al., 1999; Xu C. et al. 2004). Można więc przyjąć założenie, że w wyniku kontaktu magmy bazaltowej z wapieniami doszło do zmiany składu izotopowego minerałów węglanowych budujących wapienie, szczególnie $\delta^{13}C$. Podczas procesu magmowego, według P. Blattnera i A.F. Coopera (1974) $\delta^{13}C$ nie ulega zmianie, modyfikacji podlega natomiast $\delta^{18}O$, wskutek wymiany tlenu pomiędzy stopem magmowym i skałami otaczającymi, a także asymilacji materiału skał otaczających intruzję przez magmę (Blattner P. i Cooper A.F., 1974). Niektórzy naukowcy wiążą jednak zawartość $\delta^{18}O$ z rodzajem skał otaczających (Comin-Chiaramonti P. et al. 2007; Le Bas M.J. et al., 1997). W przypadku osadowych skał węglanowych $\delta^{18}O_{SMOW}$ wynosi od 20 do 30‰, w przypadku marmurów – od 16 do 23‰ (Comin-Chiaramonti P. et al. 2007), a marmurów dolomitycznych – od 8 do12 ‰ (Le Bas M.J. et al., 1997). Potwierdzałoby to brak ewidentnego zróżnicowania pomiędzy wartościami $\delta^{18}O$ minerałów węglanowych próbki SA2, pobranej ze strefy kontaktu wapieni z bazaltami, a wartościami minerałów węglanowych pozostałych próbek wapieni, nie pobranych z otuliny intruzji wulkanicznej.

Wydaje się zatem, że wpływ wulkanizmu na zmianę składu izotopowego minerałów węglanowych budujących wapienie można wiązać jedynie ze zdecydowanie obniżoną wartością $\delta^{13}C$ próbki SA2 w porównaniu z pozostałymi próbkami.

Badaniom izotopów stabilnych ^{13}C i ^{18}O poddana została tylko jedna próbka ze strefy kontaktu wapieni z bazaltami. Na podstawie wyników badań tylko jednej próbki, trudno formułować konkretne wnioski na temat wpływu paleogeńsko-neogeńskiego (wg poprzedniego podziału- trzeciorzędowego) wulkanizmu bazaltowego w rejonie Góry Świętej Anny na zmiany składu izotopowego wapieni triasowych. Jednak uzyskane wyniki analizy izotopów stabilnych ^{13}C i ^{18}O próbki SA2 mogą stanowić przyczynek do badań mających na celu rozwinięcie i dogłębną analizę tego tematu.

8.9. Wyniki badań właściwości sorpcyjnych

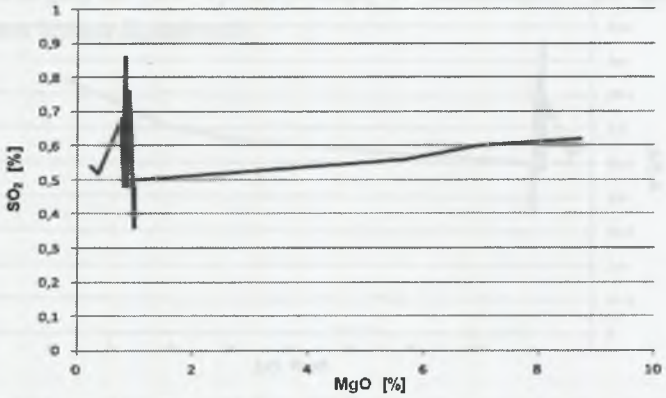
Do badań izotopowych wytypowano czternaście próbek, pochodzących ze wszystkich czterech formacji wapieni. Próbki poddano analizie własności absorpcji SO_2, w zależności od zawartości MgO. Czas suszenia próbki – 15 do 20 min, czas kalcynacji i sorpcji – ok. 90 min. Wyniki badań zamieszczono w tabeli 8.9.1.

Tabela 8.9.1

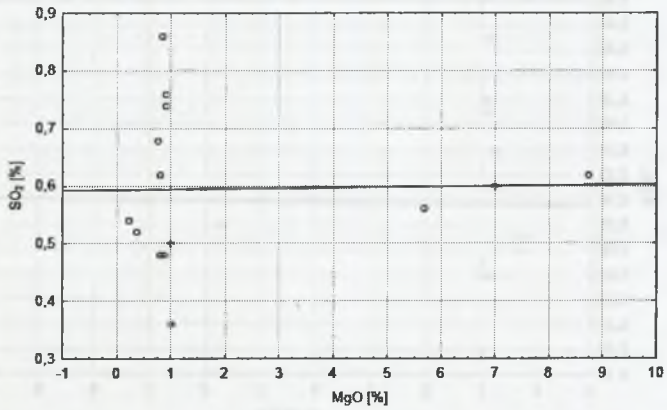
Wyniki badań sorpcyjnych

Lp.	Formacja	Numer próbki	MgO [%]	Masa próbki [g]	Temp. suszenia [K]	Temp. kalcynacji [K]	Strumień SO_2 przepływający przez instalację [mg/min]	Ilość S w produkcie posorpcyjnym [%]	Ilość SO_2 zaabsorbowanego podczas badania
1	Warstwy gogolinskie	G1	*0,83*	3,1835	378	1223	7,31	0,43	0,86
2		G6	*0,22*	5,0632	378	1223	7,81	0,27	0,54
3		LD9	*0,90*	2,5265	378	1223	7,39	0,38	0,76
4		LD11	*0,80*	1,9895	378	1223	4,60	0,31	0,62
5	Warstwy góraździańskie	W1	*0,99*	2,5647	378	1223	7,86	0,25	0,50
6		W5	*0,99*	2,5379	378	1223	8,23	0,18	0,36
7		SA5	*0,36*	2,0750	378	1223	8,46	0,26	0,52
8	Warstwy dziewkowickie (terebratulowe)	SA12	*0,80*	2,1472	378	1223	8,77	0,24	0,48
9		S8	*0,85*	4,5833	378	1223	6,63	0,24	0,48
10		SO1	*0,76*	2,3942	378	1223	8,16	0,34	0,68
11	Warstwy karchowickie	SA2	*5,67*	1,7481	378	1223	9,38	0,28	0,56
12		SO14	*6,98*	2,3891	378	1223	5,39	0,30	0,60
13		SO17	*8,72*	3,3464	378	1223	5,24	0,31	0,62
14		SO20	*0,89*	4,1621	378	1223	8,23	0,37	0,74

Wyniki badań laboratoryjnych wykazały nieznaczne zróżnicowanie w wielkości absorpcji SO_2 w zależności od zawartości MgO w próbkach. W niektórych przypadkach zaobserwowano zwiększanie absorpcji SO_2 wraz ze wzrostem MgO w próbkach. Nie jest to jednak zdecydowana tendencja, o linionym charakterze wzrostowym (Rys. 8.9.1 i 8.9.2), co zaobserwowano podczas badań własności sorpcyjnych wapieni warstw karchowickich z rejonu Tarnowa Opolskiego (Pozzi M. i Stanienda K., 2000; Stanienda K., 2000). Zdecydowaną tendencję wzrostową obserwuje się dopiero wówczas, gdy zawartość MgO w próbkach sorbentu przekracza 1%.



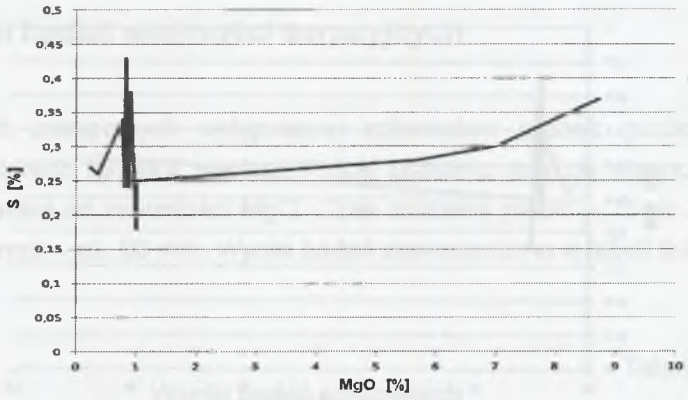
Rys. 8.9.1. Wykres zależności zawartości zaabsorbowanego SO_2 [%] od ilości MgO [%] w sorbencie węglanowym
Fig. 8.9.1. Relation between the amount of absorbed SO_2 [%] and the MgO [%] content of carbonate sorbent



Rys. 8.9.2. Związek zawartości zaabsorbowanego SO_2 [%] i ilości MgO [%] w sorbencie węglanowym
Fig. 8.9.2. Relation between the amount of absorbed SO_2 [%] and the MgO [%] content of carbonate sorbent

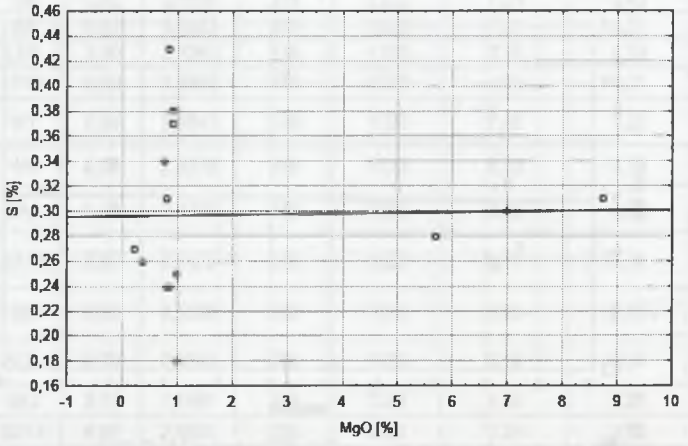
Niewielkie zróżnicowanie wartości dwutlenku siarki zaabsorbowanego przez próbki sorbentu wapiennego, może być też efektem zmiennego przepływu strumienia SO_2 przez instalację, może być także związane z charakterem powierzchni właściwej próbki sorbentu, poddanej procesowi sorpcji.

Podobne zależności wykazały obliczone zawartości siarki, oznaczonej w produkcie poreakcyjnym (Rys. 8.9.3 i 8.9.4). Potwierdza to tezę o możliwości obserwacji wpływu zawartości MgO na ilość zaabsorbowanego SO_2 oraz efektywność procesu odsiarczania przy zastosowaniu próbek sorbentu, w których ilość MgO będzie przekraczała wartość 1%.



Rys. 8.9.3. Wykres zależności zawartości siarki S [%] produktu poreakcyjnego od ilości MgO [%] w sorbencie węglanowym

Fig. 8.9.3. Relation between the amount of sulphur S [%] of the postreaction product and the MgO [%] content of carbonate sorbent



Rys. 8.9.4. Związek zawartości siarki S [%] produktu postreakcyjnego i ilości MgO [%] w sorbencie węglanowym

Fig. 8.9.4. Relation between the amount of sulphur S [%] of the postreaction product and the MgO [%] content of carbonate sorbent

Przedstawione na wykresach 8.9.1 i 8.9.3 wyniki badań wskazują, że przy wzroście zawartości magnezu w sorbencie, większa będzie absorpcja SO_2.

Uzyskane w wyniku analiz dane wskazują na konieczność przeprowadzenia dodatkowych badań, w skali przynajmniej półtechnologicznej, przy zastosowaniu specjalnie skonstruowanego do tego celu stanowiska badawczego. Wyniki takich badań pozwoliłyby precyzyjniej określić wpływ zawartości MgO nie tylko na ilość absorbowanego SO_2, lecz również na efektywność procesu odsiarczania. Dałoby to możliwość zastosowania wapieni, zawierających podwyższone zawartości magnezu występujące w Mg-kalcycie, dolomicie i huntycie, w procesie odsiarczania spalin w zakładach energetycznych, wykorzystujących technologię suchego odsiarczania, z zastosowaniem kotłów fluidalnych.

9. DYSKUSJA WYNIKÓW

9.1. Charakterystyka mineralogiczno-chemiczna kalcytu magnezowego

Powstawanie kalcytu magnezowego w złożach wapieni triasowych, a także utrwalenie tej niestabilnej fazy węglanowej to bardzo złożony proces, na który miało wpływ wiele czynników. Efektem tego jest zróżnicowanie zawartości MgO w wapieniach i obecność w obrębie wszystkich formacji, oprócz „czystych" wapieni, również wapieni dolomitycznych, dolomitowych, a nawet dolomitów wapnistych. W badanych skałach, z uwagi na zróżnicowanie magnezu, zidentyfikowano cztery fazy węglanowe: kalcyt niskomagnezowy, Mg-kalcyt, dolomit oraz huntyt. Kalcyt magnezowy zidentyfikowano w wapieniach wszystkich formacji, dominuje on jednak w skałach warstw karchowickich oraz górażdżańskich.

W widmach, uzyskanych w wyniku badań w podczerwieni metodą Fouriera, Mg-kalcyt zidentyfikowano na podstawie pasma v_3, przesuniętego w kierunku wartości 1425 cm^{-1} i 1426 cm^{-1}. „Czysty" kalcyt (niskomagnezowy) charakteryzuje się zwykle pasmem v_3 o niższych wartościach od 1400 do 1422 cm^{-1}. Podstawienia magnezu w kryształach kalcytu magnezowego, powodują przesunięcie pasma v_3 w kierunku wartości wyższych. Wraz ze wzrostem zawartości magnezu w kryształach Mg-kalcytu następuje przesunięcie pasma v_3 w kierunku coraz wyższych wartości, nawet do 1439 cm^{-1} (Ahn D.J. et al., 1996; Böttcher M.E. et al., 1997; Newman R., 1979; Pokrovsky O.S. et al., 2000). O obecności jonów magnezu, tworzących podstawienia w kryształach kalcytu magnezowego, może również świadczyć przesunięcie pasma v_1+v_3, w kierunku wartości 2519 cm^{-1} (próbka SO14), a więc wyższej od typowych dla „czystego" kalcytu (niskomagnezowego), a także przesunięcie pasma v_1+v_4, w kierunku wartości 1800 cm^{-1}, zbliżonej do wartości typowej dla dolomitu. W przypadku niektórych próbek w widmach FTIR wystąpiły też inne pasma, wskazujące na obecność fazy węglanowej wzbogaconej w magnez (Mg-kalcyt), takie jak: 1087 cm^{-1}, 1519 cm^{-1}, 2356 cm^{-1}, 2358 cm^{-1}, 2626 cm^{-1},

2984 cm^{-1}. Przesunięcie pasm kalcytu, w kierunku pasm typowych dla dolomitu zależy od zawartości magnezu, występującego w kryształach Mg-kalcytu.

Na bazie wyników dyfraktometrii rentgenowskiej magnezjo-kalcyt zidentyfikowano tylko w jednej próbce (SA12), pochodzącej z warstw terebratulowych (dziewkowickich). Fazę tą, o poglądowym wzorze $Ca_{0,97}Mg_{0,03}CO_3$, oznaczono na podstawie wyznaczonych linii dyfrakcyjnych o stałych sieciowych obniżonych w stosunku do charakterystycznych dla kalcytu.

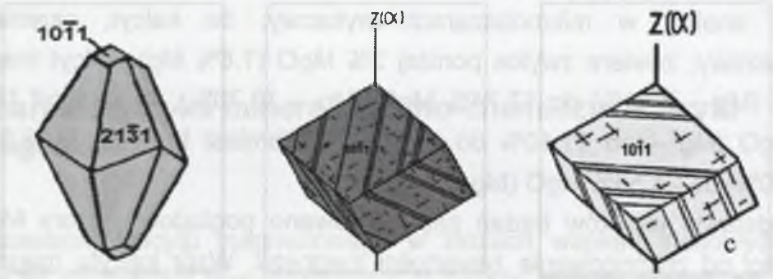
Wyniki analizy w mikroobszarach wykazały, że kalcyt, określany jako niskomagnezowy, zawiera zwykle poniżej 3% MgO (1,8% Mg), kalcyt magnezowy, od 5,27% (Mg – 3,18%) do 17,74% MgO (Mg – 10,70%), dolomit od 18,40% do 21,93% MgO (Mg – od 11,10% do 13,23%), natomiast huntyt, od 23,05% MgO (Mg – 13,90%) do 24,56% MgO (Mg – 14,81%).

Na podstawie wyników badań zaproponowano poglądowe wzory Mg-kalcytu, w zależności od zróżnicowania zawartości magnezu. Wzór kalcytu magnezowego występującego w wapieniach warstw góraździańskich posiada postać $(Ca_{0,92-0,90},Mg_{0,08-0,10})CO_3$ w warstwach dziewkowickich (terebratulowych) – $(Ca_{0,87-0,74},Mg_{0,13-0,26})CO_3$, natomiast wzór Mg-kalcytu wapieni warstw karchowickich można przedstawić w postaci: $(Ca_{0,85-0,77},Mg_{0,15-0,23})CO_3$. Wyniki badań, jak również poglądowe wzory magnezjo-kalcytu wskazują, że wapienie warstw karchowickich wykazują większe wzbogacenie w magnez niż wapienie warstw góraździańskich.

Mg-kalcyt występuje w spoiwie wapieni, w postaci kryształów, o pokroju ksenomorficznym. Zmienna zawartość magnezu stwierdzona w punktach, w obrębie poszczególnych kryształów, wskazuje na występowanie magnezu w roztworze, z którego krystalizował Mg-kalcyt.

Na podstawie uzyskanych wyników badań oraz danych literaturowych można przedstawić hipotetyczny pogląd na temat struktury kalcytu magnezowego obecnego w analizowanych wapieniach. Pogląd ten oparty jest na podobieństwie krystalochemicznym kryształów kalcytu magnezowego i dolomitu (Titiloye J.O. et al., 1998). Kąt krawędzi romboedru jednostkowego wynosi w przypadku kalcytu – 46°05', a dla dolomitu – 47°07', natomiast krawędź romboedru jednostkowego wynosi w przypadku kalcytu – 6,37 Å, a dla dolomitu – 6,015 Å. Kolejna różnica w komórkach elementarnych kalcytu i dolomitu polega na zróżnicowanej długości wiązania Ca-O, która w przypadku dolomitu jest nieco większa niż w przypadku kalcytu (Titiloye J.O. et al., 1998). Magnez, występujący jako podstawienie w kalcycie magnezowym, powoduje zmianę struktury kryształu w porównaniu ze strukturą „czystego" kalcytu, co jest wynikiem różnicy promieni jonowych wapnia i magnezu. Jony wapnia i magnezu układają się w sieciach przestrzennych na przemian, wzdłuż osi trzykrotnej, wskutek czego symetria szeregu kalcytowego ulega obniżeniu.

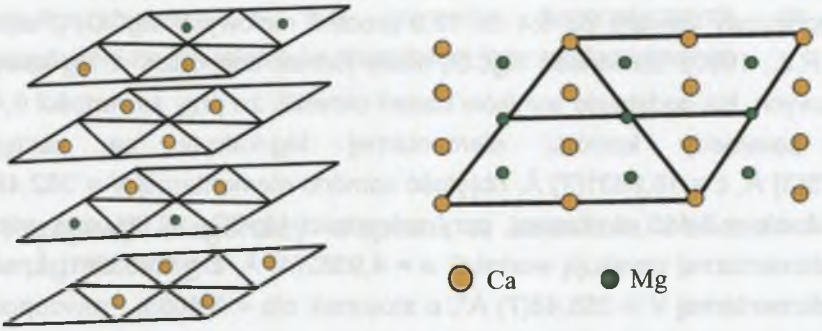
Zamiast symetrii skalenoedryczno-dytrygonalnej, zawierającej oprócz innych elementów symetrii, $3L^2$, występuje romboedryczna, jak w krysztale dolomitu, w związku z tym znikają osie dwukrotne przechodzące przez środkowy jon węgla i związane z nim jony tlenowe. W związku z powyższym analizowany kalcyt magnezowy będzie posiadał romboedryczną strukturę kryształu – grupa przestrzenna $R\bar{3}c$ (Rys. 9.1.1).



Rys. 9.1.1. Struktury kryształów minerałów węglanowych, zawierających wapń oraz magnez: a – kalcyt (skalenoedr dytrygonalny), b – dolomit (romboedr), c – kalcyt magnezowy (romboedr)

Fig. 9.1.1. Structures of carbonates which include calcium and magnesium: a – calcite (ditrigonal scalenohedron), b – dolomite, c – magnesium calcite (rhombohedron)

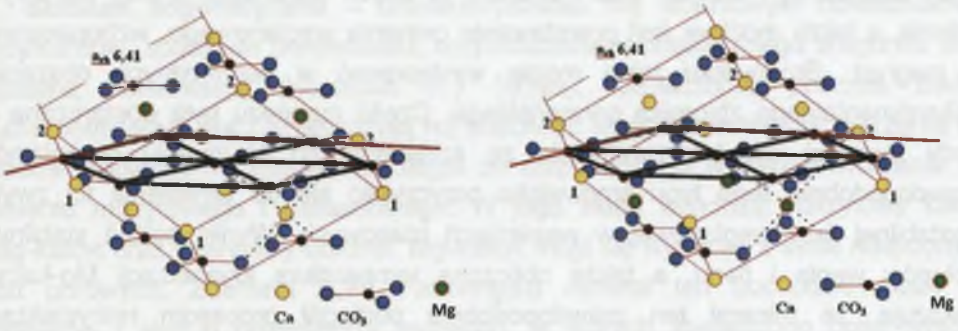
Na podstawie wyników badań, a także danych literaturowych sporządzono hipotetyczny, poglądowy schemat struktury kalcytu magnezowego, w którym zaproponowano ułożenie jonów magnezu w krysztale. Oparto się w modelach, które zaproponowali H.R. Wenk, H. Meisheng, T. Lindsey i J.W. Morris Jr. oraz S.J. Tsipursky i P.R. Buseck (Wenk H.R. et al. 1991; Tsipursky S.J. i Buseck P.R. 1993). Wenk i inni (1991) stwierdzili, że dla kalcytu magnezowego charakterystyczna jest struktura typu v. W strukturze tej, oprócz warstw zawierających jony wapnia, będą również występować warstwy zawierających jony Ca i Mg wzdłuż kierunku [100], co daje stosunek wapnia do magnezu 3 : 1 (Ca : Mg = 3 : 1) (Rys. 9.1.2). Struktura ta może być pochodną struktur dolomitu i struktury typu v kalcytu, gdzie wszystkie warstwy zawierające jony magnezu zostały zastąpione przez warstwy typu v struktury kalcytu. Podobnie jak w dolomicie, sąsiadujące ze sobą warstwy posiadają jednak różną kompozycję.



Rys. 9.1.2. Prawdopodobny rozkład jonów Ca i Mg w warstwach, w strukturze kalcytu magnezowego w nawiązaniu do danych literaturowych (Wenk H.R. et al., 1991; Tsipursky S.J. i Buseck P.R., 1993)

Fig. 9.1.2. Probable distribution of Ca and Mg ions in strata, in the magnesium calcite structure, according to literature data (Wenk H.R. et al., 1991; Tsipursky S.J. i Buseck P.R., 1993)

W przypadku wapieni warstw karchowickich złoża „Tarnów Opolski" (Stanienda K., 2011) zawartość MgO w kalcycie magnezowym dochodziła do ok.16%. Poglądowy wzór tego minerału, występującego w wapieniach rejonu Tarnowa Opolskiego, określony na podstawie badań w mikroobszarach, posiada postać: $(Ca_{0,90-0,73},Mg_{0,10-0,27})CO_3$ (Stanienda K., 2003, 2005). Analizując ten wzór, a także wzory Mg-kalcytu wapieni góraždžańskich $(Ca_{0,92-0,90},Mg_{0,08-0,10})CO_3$, dziewkowickich (terebratulowych) $(Ca_{0,87-0,74},Mg_{0,13-0,26})CO_3$, karchowickich $(Ca_{0,85-0,77},Mg_{0,15-0,23})CO_3$, badanych w ramach niniejszej pracy, można przyjąć, że w pojedynczej komórce kalcytu, zawierającej w sumie 14 kationów, może występować do 3 jonów magnezu. Biorąc pod uwagę fakt, że jony wapnia i magnezu układają się w sieciach przestrzennych na przemian, wzdłuż osi trzykrotnej, teoretycznie położenie jonów magnezu można przedstawić schematycznie jak na poniższych rysunkach (Rys. 9.1.3).



Rys. 9.1.3. Prawdopodobny, możliwy rozkład jonów Ca i Mg w strukturze kalcytu magnezowego

Fig. 9.1.3. Probable, possible distribution of Ca and Mg in the magnesium calcite structure

Na podstawie wyników badań J. Paquette i R.J. Reeder, ustalili, że biogeniczny kalcyt magnezowy zawiera od 6,4 do 12,9 procent molowych $MgCO_3$ (Paquette J. i Reeder R.J., 1990). Zawartość $MgCO_3$ może jednak dochodzić w Mg-kalcycie do 30% molowych. Na podstawie wyników badań określili, że przy zawartości 6,4% mol $MgCO_3$, parametry komórki elementarnej Mg-kalcytu są następujące: a = 4,9673(3) Å, c = 16,9631(7) Å, objętość komórki elementarnej V = 362,48(4) $Å^3$, a stosunek c/a = 3,415, natomiast, przy zawartości $MgCO_3$ 12,9% mol, parametry komórki elementarnej uzyskują wartości: a = 4,9382(4) Å, c = 16,832(1) Å, objętość komórki elementarnej V = 355,48(7) $Å^3$, a stosunek c/a = 3,4085. Prawdopodobnie, wraz ze wzrostem zawartości $MgCO_3$, parametry komórki elementarnej kalcytu magnezowego będą przybierać wartości coraz bardziej zbliżone do wartości parametrów komórki elementarnej dolomitu ($MgCO_3$ – 50%), które są następujące: a = 4,8069(2) Å, c = 16,0034(7) Å, objętość komórki elementarnej V = 320,24(2) $Å^3$, a stosunek c/a = 3,329.

Uzyskane wyniki badań wskazują, że zawartość $MgCO_3$, w kalcycie magnezowym wapieni triasowych Śląska Opolskiego będzie się zmieniać od 11,10% do 37,25%. W związku z powyższym można przyjąć założenie, że parametry komórki elementarnej Mg-kalcytu o zawartości 11,10% $MgCO_3$ będą zbliżone do wartości oznaczonych przez J. Paquette i R.J. Reedera (1990) dla wartości $MgCO_3$ 12,9%, natomiast parametry komórki elementarnej magnezjo-kalcytu, w którym zawartość $MgCO_3$ wynosi 37,25%, będą posiadać wartości zbliżone do charakterystycznych dla parametrów dolomitu. Kalcyt magnezowy będzie posiadał heksagonalną komórkę romboedryczną grupy przestrzennej $R\bar{3}c$.

Na podstawie wyników badań i ich analizy ustalono, że Mg-kalcyt powstawał wraz z dolomitem w mule węglanowym, na etapie jego kompakcji (wczesny etap diagenezy – stadium eogenetyczne), w płytkim, ciepłym, stagnującym zbiorniku morskim, w wodach zasobnych w magnez, przy obecności wód mieszanych – wód strefy freatycznej i słonych wód morskich. W takich warunkach tworzy się zwykle dolomit, a także możliwe jest powstawanie cementu węglanowego, wzbogaconego w magnez. Środowisko takie mogło występować w peryferyjnych obszarach epikontynentalnego zbiornika germańskiego. Część magnezu była dostarczana do wody morskiej wskutek uwalniania ze szkieletów po obumarciu organizmów. Prawdopodobnie tego typu środowisko przyczyniło się do utrwalenia tej zwykle niestabilnej fazy węglanowej w wapieniach triasowych. Wyniki badań stabilnych izotopów węgla i tlenu, a także obliczona temperatura krystalizacji Mg-kalcytu wskazują, że minerał ten prawdopodobnie podlegał procesom rekrystalizacji, zachodzącym w wyższych stadiach diagenezy. Nie uległ on jednak transformacji w stabilną fazę węglanu wapnia – kalcyt niskomagnezowy, co może świadczyć

o podwyższonej zawartości jonów magnezu w sedymencie węglanowym, również podczas przebiegania w nim procesów diagenetycznych, co wpłynęło prawdopodobnie na utrwalenie tej niestabilnej fazy węglanu wapnia.

9.2. Przejawy diagenezy wapieni w aspekcie obecności kalcytu magnezowego

Wyniki badań, uzupełnione o dane literaturowe wskazują, że w wapieniach triasowych Śląska Opolskiego, które tworzyły się w płytkim, epikontynentalnym zbiorniku germańskim, zachodziły procesy diagenezy destruktywnej, a także konstruktywnej, izochemicznej (cementacja wczesnodiagenetyczna i sparytowa, neomorfizm) oraz allochemicznej (dolomityzacja, dedolomityzacja, sylifikacja).

Diageneza destruktywna: jej efektem są, między innymi, perforacje bioklastów, będące efektem działalności skałotoczy, głównie mikrobów. W wyniku działalności mikroskałotoczy doszło do utworzenia się perforowanej powierzchni drążonego allochemu. Utworzone wydrążenia zostały wypełnione mikrokrystalicznym węglanem wapnia, mikrytem aragonitowym lub Mg-kalcytowym, powstałymi wskutek wytrącania się z roztworu wody morskiej. W części zewnętrznej niektórych allochemów powstała powłoka mikrytowa o bardzo nierównej powierzchni. Wynikiem intensywnego procesu mikrytyzacji są peloidy.

Diageneza konstruktywna przebiegała w trzech etapach: w stadium eogenetycznym (etap wczesnej diagenezy), stadium mezogenetycznym i stadium telogenetycznym.

Stadium eogenetyczne – charakteryzowało się stopniowym odwadnianiem sedymentów, spadkiem porowatości, rozpuszczaniem organicznego aragonitu oraz wczesną cementacją (Kostecka A., 1978a). Oznaczone, podczas badań w mikroobszarach Ba i Sr wskazują na obecność aragonitu w trakcie tworzenia się osadów wapienno-dolomitowych. Ulegał on rozpuszczaniu w trakcie tworzenia się cementu mikrytowego i palisadowego. W jego skład wchodzą: mikrytowy kalcyt i Mg-kalcyt oraz sparytowy dolomit. Mg-kalcyt mógł się wytrącać z silnie nasyconych wód porowych. Zdaniem R.W. Fairbridge'a minerał ten pochodzić może ze szkieletów i skorup organizmów morskich, w których stwierdzono dość wysoką zawartość magnezu w postaci roztworu stałego w kalcycie (Fairbridge'a R.W., 1957). Występujący, w szkieletach organizmów (glonów, otwornic, szkarłupni oraz

niektórych korali – Szulc J., 1990, 2000; Bodzioch A., 1990) magnez mógł być uwalniany z kalcytu w czasie ich rozkładu. Obecność sodu w analizowanych próbkach może wskazywać na obecność w zbiorniku, w którym tworzyły się wapienie dolomityczne koralowców. Proces dolomityzacji w wapieniach złóż Śląska Opolskiego mógł się rozpocząć równocześnie z procesem depozycji składników. Prawdopodobnie doszło wtedy do reakcji pomiędzy składnikami zbudowanymi z węglanu wapnia i stężonym roztworem wody morskiej, zawierającym między innymi jony magnezu. Procesowi temu podlegały początkowo najdrobniejsze cząstki węglanu wapnia (0,001 do 0,005 mm), a w miarę postępu dolomityzacji również większe cząsteczki węglanowe, w tym i allochemy. Tworzenie się dolomitu wskutek dolomityzacji wczesnodiagenetycznej nie zachodziło poprzez bezpośrednią krystalizację ze stężonej wody morskiej. Poprzedzało go wytrącanie się węglanu wapnia, który prawie natychmiast ulegał dolomityzacji. Dolomit występujący w wapieniach Śląska Opolskiego uznano za wczesnodiagenetyczny ze względu na euhedralny pokrój kryształów oraz nieznaczne różnice w ich wielkości.

Stadium mezogenetyczne – obejmuje procesy rekrystalizacji i agradacji ziaren cementu oraz procesy neomorfizmu (transformacja, rozpuszczanie). W stadium mezogenetycznym, w związku ze wzrostem miąższości nadkładu, a zarazem i odcięciem od dopływu świeżej wody morskiej, zanikł bezpośredni wpływ czynników powierzchniowych (podmorskich) na przebieg diagenezy (Kostecka A., 1978a). Regresja morza w kajprze przypuszczalnie przyczyniła się do wpływu na przebieg diagenezy wód meteorycznych, które, wsiąkając w głąb skał, mieszały się z reliktowymi wodami porowymi. W wyniku działania tych roztworów prawdopodobnie doszło do rekrystalizacji i agradacji ziaren cementu. Nie poznano bliżej źródła powstawania węglanu wapnia dającego możliwość powiększania ziaren pierwotnego sedymentu węglanowego. Według A. Kosteckiej część $CaCO_3$ pochodziła z rozpuszczanych aragonitowych elementów szkieletowych, część z procesów rozpuszczania pod ciśnieniem (stylolity) (Kostecka A., 1978a). Procesy te zachodziły w warunkach redukcyjnych (na co wskazuje obecność jonów Fe^{2+} w sieci przestrzennej kryształów). Cement sparytowy wypełnia całkowicie lub częściowo przestrzenie pomiędzy allochemami. Zbudowany jest z dużych kryształów. Często obserwuje się zróżnicowanie w morfologii, kryształy są najczęściej obcokształtne (anhedralne), o nieregularnych formach. Najczęściej jest to cement typu mozaikowego, o charakterze pseudosparytu, na co wskazują: słabe wysortowanie kryształów, ząbkowane lub falisto-zazębiające się granice pomiędzy kryształami, zanieczyszczenia wewnątrz kryształu, brak określonej orientacji w stosunku do obrastanej przestrzeni. Rekrystalizacja i agradacja przebiegały w stanie stałym, bez udziału roztworów, wskutek przemieszczania się jonów z jednego kryształu do

drugiego. Stadium mezogenetyczne obejmowało również procesy neomorfizmu, prowadzące do transformacji minerałów węglanowych z postaci mniej stabilnych w bardziej stabilne. Z podwyższeniem temperatury zdolność przyjmowania magnezu w skład kalcytu wzrasta (przy 500°C ok. 5% mol., przy 900°C już ok. 27% mol. $MgCO_3$) (Borkowska M. i Smulikowski K., 1973). Przy spadku temperatury następuje jednak odmieszanie w postaci dolomitu. W słodkich wodach, ubogich w magnez, proces transformacji minerałów mniej stabilnych w bardziej stabilne zachodzi bardzo szybko, natomiast w wodach bogatych w magnez, obserwuje się tendencje do utrwalania się mniej stabilnych postaci węglanu wapnia, w przypadku analizowanych wapieni – kalcytu magnezowego. Obecność Mg-kalcytu w wapieniach złóż Śląska Opolskiego może wskazywać na podwyższoną zawartość magnezu w wodach zbiornika, w którym tworzyły się badane skały (Stanienda K., 2003, 2005, 2011). Aragonit uległ jednak transformacji w kalcyt, a jedynym dowodem na istnienie pierwotnie tej formy węglanu wapnia jest obecność strontu i baru. W analizowanych skałach zaobserwowano też efekty rekrystalizacji i agradacji, które doprowadziły do zmian wielkości ziaren i kryształów, budujących również szczątki organiczne. Do pseudosparytu, nietworzącego cementu, zaliczyć można kryształy kalcytu budujące trochity. Analizy makro- i mikroskopowa wykazały, że niektóre trochity zbudowane są z pojedynczych kryształów kalcytu. Prawdopodobnie po obumarciu liliowca wewnątrz trochitów, zbudowanych z większej ilości kryształów kalcytu, doszło do ich rekrystalizacji w zgodności optycznej, co doprowadziło do wypełnienia trochitu przez pojedynczy kryształ. Procesem neomorfizmu, zachodzącym w wapieniach Śląska Opolskiego, było rozpuszczanie. Proces ten doprowadził do powstawania stylolitów wyścielonych związkami żelaza. W analizowanych wapieniach stylolity są miejscami rozwinięte w postaci regularnie przebiegających horyzontów, ostro bądź łagodnie pofalowanych, w przybliżeniu równoległych do siebie.

Stadium telogenetyczne – rozpoczęło się w chwili wydźwignięcia skał do strefy powierzchniowej (Kostecka A., 1978a) i charakteryzowało się rozwojem zjawisk krasowych oraz procesami dedolomityzacji i sylifikacji. Skutki procesów krasowych uwidaczniają się w niektórych kamieniołomach Śląska Opolskiego, w postaci lejów krasowych oraz skrasowiałych niektórych partii warstw (Stanienda K., 2000, 2011). O dedolomityzacji (zastępowanie dolomitu przez kalcyt z jednoczesnym wytrącaniem tlenków żelaza) świadczą: podwyższona zawartość MgO wewnątrz kryształu, zmniejszająca się ku krawędziom, obecność pseudomorfoz po dolomicie, licznych tlenków żelaza podkreślających zarys romboedrycznych kalcytowych pseudomorfoz po dolomicie oraz kryształów częściowo zdedolomityzowanych. Sylifikacja w wapieniach triasowych Śląska Opolskiego obejmowała proces bezpośredniego wytrącania się krzemionki z roztworów w wolnych przestrzeniach porowych. Efektem

sylifikacji są: konkrecje (buły), tworzące charakterystyczne poziomy w niektórych warstwach (Stanienda K., 2011) oraz wypełnienia drobnych porów kwarcem lub chalcedonem. Buły krzemionkowe posiadają zazwyczaj kształt elipsoidalny. Zbudowane są z kwarcu grubo- i średniokrystalicznego, kwarcu kryptokrystalicznego, chalcedonu, pelitu kwarcowego z reliktami węglanowymi. Często impregnowane są tlenkami i wodorotlenkami żelaza, w związku z czym posiadają żółte lub czerwono-brązowe zabarwienie (Kwiatkowski S., 1990). W stadium tym powstały też prawdopodobnie minerały autigeniczne, takie jak miki, skalenie potasowe oraz minerały ilaste.

Wielu informacji, nie tylko o środowisku sedymentacji wapieni, lecz również o procesach diagenezy, dostarczyły wyniki badań stabilnych izotopów ^{13}C i ^{18}O oraz obliczona temperatura krystalizacji minerałów węglanowych. Węglany mogą łatwo ulegać procesom rekrystalizacji w trakcie diagenezy lub przy obecności roztworów hydrotermalnych, co prowadzi do znacznych zmian ich składu izotopowego (Graf D.L. i Goldsmith J.R., 1982; Kostecka A., 1978b). Wyniki badań stabilnych izotopów węgla i tlenu Mg-kalcytu, a także obliczona temperatura krystalizacji tego minerału wskazują, że podlegał on prawdopodobnie procesom rekrystalizacji, zachodzącym w wyższych stadiach diagenezy. Nie uległ on jednak podczas diagenezy transformacji w stabilną fazę węglanu wapnia – kalcyt niskomagnezowy. Wyniki badań mogą więc świadczyć o podwyższonej zawartości jonów magnezu w sedymencie węglanowym, podczas przebiegania w nim procesów diagenetycznych, co prawdopodobnie wpłynęło na utrwalenie tej niestabilnej fazy węglanu wapnia. Przeobrażeniom diagenetycznym nie uległy też peloidy i ich agregaty (grudki fekalne mułożerców i zawiesinożerców oraz produkty mechanicznego przerobienia niezlityfikowanego mułu węglanowego).

Analizując wyniki badań oraz rodzaj środowiska, w którym zachodzą procesy diagenezy (Tucker M.E. i Wright V.P., 1990), stosując podział S. Boggsa Jr. (2010), można przyjąć teorię, że procesy diagenezy wapieni triasowych Śląska Opolskiego zachodziły prawdopodobnie w następujących strefach: w strefie głębokiego morza – morskiej strefie freatycznej oraz w strefie dna płytkiego morza i płytkich obszarów podpowierzchniowych (stadium eogenetyczne diagenezy), a w niektórych obszarach przy udziale wód meteorycznych (Boggsa S. Jr., 2010).
O procesach diagnezy zachodzących w ***strefie dna płytkiego morza i płytkich obszarów podpowierzchniowych*** świadczą: obecność zdegradowanych szczątków organicznych, występowanie powłok mikrytowych, obecność cementu mikrytowego oraz ortosparytowego, mozaikowego, a także inwersja aragonitu w kalcyt.

W obszarze ***strefy głębokiego morza – morskiej strefy freatycznej*** zachodziły procesy fizycznej kompakcji, powstał, wskutek rekrystalizacji i agradacji, sparytowy cement mozaikowy, wystąpiły procesy neomorfizmu (stadium mezogenetyczne), między innymi polimorficznej transformacji, wskutek czego powstał neomorficzny kalcyt, występujący w pseudosparytowym cemencie, a także wypełniający żyły i gniazda.

W badanych wapieniach zaobserwowano również efekty procesów diagenezy, typowych dla ***strefy mieszanej wód strefy freatycznej i słonych wód morskich.*** W wyniku tych procesów powstał prawdopodobnie dolomit (procesy dolomityzacji), o euhedralnym, romboedrycznym pokroju kryształów, a także doszło do utworzenia cementu węglanowego, wzbogaconego w magnez. Najprawdopodobniej dzięki obecności wód tej strefy, o podwyższonej zawartości rozpuszczonych składników mineralnych, doszło do utrwalenia kalcytu magnezowego, niestabilnej fazy węglanowej powstałej pierwotnie w środowisku dna morskiego.

W niektórych obszarach zbiornika germańskiego procesy diagenezy zachodziły również przy udziale wód ***strefy wadycznej*** stanowiącej wraz ze strefą freatyczną integralną składową środowiska wód meteorycznych. Prawdopodobnie w tym środowisku powstał huntyt – węglan o wysokiej zawartości magnezu.

W ***środowisku wód meteorycznych w stadium telogenetycznym*** zachodziły procesy rozpuszczania i wytrącania minerałów, które doprowadziły do powstania stylolitów, wypełnionych związkami żelaza, procesy dedolomityzacji, w wyniku których powstały zdedolomityzowane kryształy o obniżonej, w stosunku do dolomitu zawartości MgO ok. 19% w tym również pseudomorfozy po dolomicie, wypełnione często związkami żelaza lub o podkreślonym przez związki Fe zarysie kryształu. Ponadto w stadium telogenetycznym zachodziły też procesy sylifikacji. Produktami tych procesów są drobne kryształy kwarcu oraz skupienia chalcedonu, rozrzucone chaotycznie w węglanowej masie wapieni, występujące w sporej ilości w wapieniach warstw gogolińskich i karchowickich, a także konkrecje krzemionkowe, tworzące charakterystyczne poziomy w obrębie warstw karchowickich. Prawdopodobnie w środowisku wód meteorycznych doszło również do powstania minerałów autigenicznych (mik, skaleni potasowych oraz minerałów ilastych).

9.3. Wpływ podwyższonej zawartości MgO na własności sorpcyjne i możliwość wykorzystania wapieni z magnezem w procesie odsiarczania spalin

Badania wykonane w ramach niniejszej pracy, w szczególności analiza własności sorpcyjnych, miały na celu wskazanie możliwości wykorzystania wapieni zawierających magnez w procesie odsiarczania spalin.

W wapieniach triasowych z obszaru Śląska Opolskiego magnez związany jest w kryształach kalcytu magnezowego, dolomitu oraz huntytu. Wykazały to wyniki przeprowadzonych analiz, głównie dyfraktometrii rentgenowskiej, analizy FTIR oraz badań w mikroobszarach.

Wyniki prowadzonych dotychczas badań wykazały, że podwyższona zawartość magnezu w sorbencie wpływa korzystnie na proces technologiczny przy odsiarczaniu spalin metodą suchą, szczególnie w przypadku odsiarczania z zastosowaniem kotłów fluidalnych (Lysek N., 1996). Obecność zawartego w dolomicie magnezu, wpływa korzystnie na przebieg sorpcji tlenków siarki w trakcie odsiarczania spalin, z uwagi na to, że dolomit posiada niższą o 200 K niż kalcyt temperaturę kalcynacji, a proces rozkładu jest etapowy (Lysek N., 1997; Stanienda K., 2000). W związku z tym kalcyt magnezowy, dolomit oraz huntyt będą ulegały kalcynacji w niższych temperaturach niż „czysty" (niskomagnezowy) kalcyt.

W dolomicie $MgCO_3$ ulega rozpadowi w zakresie temperatur 600 – 750°C (873 – 1023 K), natomiast nierozłożony jeszcze węglan wapnia zawiera domieszki węglanu magnezu ($MgCO_3 \cdot nCaCO_3$), występujące w postaci roztworu stałego (Nadachowski F., 1972). Reakcję tą obrazuje równanie:

$$CaMg(CO_3)_2 = CaMg_{(1-x)}(CO_3)_{(2-x)} + xMgO + xCO_2 \qquad (9.1.)$$
(peryklaz)

W miarę wzrostu temperatury rozkładowi ulegają pozostałe cząsteczki węglanu wapnia, z jednoczesnym wydzieleniem CaO i MgO. Proces rozpadu węglanu wapnia, zawierającego podstawienia jonów magnezu, będzie się jednak rozpoczynał w temperaturach niższych niż w przypadku rozpadu „czystego" węglanu wapnia (890°C – 1163 K). Wynika to z faktu, że struktura roztworu stałego zawierającego jony magnezu, o mniejszym promieniu jonowym od jonów wapnia, jest nietrwała (Дир У.А. et al., 1966).

Przy podwyższaniu temperatury w komorze paleniskowej zmniejszeniu ulega powierzchnia właściwa ziaren sorbentu, poprzez zwężenie się parametrów sieci przestrzennej i zmniejszenie porowatości. Prowadzi to w efekcie do spiekania ziaren sorbentu (Nadachowski F., 1972). Zmniejszenie się powierzchni CaO, która sorbuje tlenki siarki, ogranicza kinetykę reakcji. W wyniku zachodzącego procesu powstaje siarczan (bądź siarczyn) wapnia, który „zamyka" konglomerat dekarbonatu uniemożliwiając dalszą reakcję sorpcji. Obecność magnezu w sorbencie, związanego w węglanach, wywołuje rozpad kryształów tych węglanów w niższych temperaturach niż „czysty" kalcyt. W związku z tym wydłuża się czas reakcji dekarbonatu z tlenkami siarki.

Analizując wyniki dotychczasowych badań, można przyjąć założenie, że kalcynacja sorbentu zawierającego kalcyt magnezowy przebiegać będzie analogicznie jak sorbentu dolomitowego. Pogląd ten bazuje na podobieństwie krystalochemicznym kryształów kalcytu magnezowego i dolomitu (Borkowska M. et al., 1973; Stanienda K., 2000). Prawdopodobnie w niższych temperaturach niż „czysty" kalcyt, z uwagi na wysoką zawartość magnezu, będzie ulegał rozpadowi również huntyt. W związku z tym wapienie zawierające magnez związany w Mg-kalcycie, dolomicie i huntycie posiadają korzystniejsze, z punktu widzenia procesu odsiarczania spalin, własności, niż „czyste" wapienie.

Badania przeprowadzone w mikroobszarach próbek wapieni wykazały, że znaczna część magnezu występuje jako podstawienie w kryształach kalcytu magnezowego, część tworzy dolomit (zgodny ze składem stechiometrycznym), niewielka ilość występuje też w kryształach huntytu. Obecny w skałach magnez rozmieszczony jest w różnej proporcji w kryształach Mg-kalcytu, dolomitu i huntytu, co może mieć wpływ na charakter powierzchni właściwej próbek skał poddanych analizie własności sorpcyjnych.

Wyniki badań sorpcyjnych, przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy, wykazały, że w niektórych przypadkach zaobserwowano zwiększanie absorpcji SO_2 wraz ze wzrostem MgO w próbkach. Nie jest to jednak tak wyraźna tendencja o linionym charakterze wzrostowym, jaką zaobserwowano podczas badań własności sorpcyjnych wapieni warstw karchowickich z rejonu Tarnowa Opolskiego (Pozzi M. i Stanienda K., 2000; Stanienda K., 2000). Zdecydowaną tendencję wzrostową zaobserwowano wówczas, gdy ilość MgO w próbkach sorbentu przekraczała wartość 1%.

Uzyskane dane wskazują na konieczność przeprowadzenia dodatkowych badań, w skali przynajmniej półtechnologicznej, które pozwoliłyby precyzyjniej określić wpływ zawartości MgO nie tylko na ilość absorbowanego SO_2, lecz również na efektywność procesu odsiarczania. Zwiększenie efektywności procesu odsiarczania wiązałoby się

z rozkładem węglanów zawierających magnez w niższych temperaturach niż „czystego" kalcytu, wskutek czego wcześniej rozpoczynałby się proces wiązania tlenków siarki. Dałoby to możliwość wykorzystania wapieni zawierających podwyższone zawartości magnezu, niestosowanych obecnie z uwagi na dopuszczalną zawartość MgO w sorbencie węglanowym – 2%, w procesie odsiarczania spalin w zakładach energetycznych, wykorzystujących technologię „suchego" odsiarczania, głównie instalacje kotłów fluidalnych.

10. WNIOSKI

Na podstawie wyników badań można wysunąć następujące wnioski:

1. W wapieniach ze złóż Śląska Opolskiego zaobserwowano efekty procesów diagenezy zarówno destruktywnej, jak i konstruktywnej.
2. Efektem diagenezy destruktywnej, procesu mikrytyzacji są perforacje bioklastów, będące efektem działalności skałotoczy, głównie mikrobów, a także spora ilość peloidów.
3. W stadium eogenetycznym diagenezy konstruktywnej tworzył się cement mikrytowy oraz ortosparytowy cement palisadowy. Minerałami, które powstały w stadium eogenetycznym, były kalcyt magnezowy oraz wczesnodiagenetyczny dolomit.
4. W badanych skałach zidentyfikowano cztery fazy węglanowe, ze względu na zróżnicowaną zawartość magnezu: kalcyt niskomagnezowy, Mg-kalcyt (magnezjo-kalcyt, kalcyt magnezowy), dolomit oraz huntyt.
5. Wyniki analizy w mikroobszarach wykazały, że kalcyt określany jako niskomagnezowy, zawiera poniżej 3% MgO (Mg – 1,8%), kalcyt magnezowy, od 5,27% (Mg – 3,18%) do 17,74% MgO (Mg – 10,70%), dolomit od 18,40% do 21,93% MgO (Mg – od 11,10% do 13,23%), natomiast huntyt, od 23,05% MgO (Mg – 13,90%) do 24,56% MgO (Mg – 14,81%).
6. Ksenomorficzne kryształy niskomagnezowego kalcytu tworzą w badanych wapieniach masę podstawową zbudowaną z mikrytu, mikrosparytu i sparytu. Mg-kalcyt występuje również w postaci kryształów, o pokroju ksenomorficznym, w spoiwie wapieni zawierających allochemy. Zmienna zawartość magnezu, stwierdzona w punktach, w obrębie poszczególnych kryształów, wskazuje na występowanie magnezu w roztworze, z którego krystalizował Mg-kalcyt. Dolomit występuje w postaci kryształów euhedralnych (romboedrycznych).
7. Na podstawie wyników badań własnych oraz danych literaturowych, można przedstawić hipotetyczny pogląd na temat struktury kalcytu magnezowego, obecnego w analizowanych wapieniach. Pogląd ten bazuje na podobieństwie krystalochemicznym kryształów kalcytu magnezowego i dolomitu (Titiloye J.O.

et al., 1998). Magnez, występujący jako podstawienie w kalcycie magnezowym, powoduje zmianę struktury kryształu w porównaniu ze strukturą „czystego" kalcytu, co jest wynikiem różnicy promieni jonowych wapnia i magnezu. Jony wapnia i magnezu układają się w sieciach przestrzennych na przemian, wzdłuż osi trzykrotnej, wskutek czego symetria szeregu kalcytowego ulega obniżeniu. Zamiast symetrii skalenoedryczno-dytrygonalnej, zawierającej oprócz innych elementów symetrii $3L^2$, występuje romboedryczna, jak w krysztale dolomitu, w związku z tym znikają osie dwukrotne przechodzące przez środkowy jon węgla i związane z nim jony tlenowe. W związku z powyższym analizowany kalcyt magnezowy będzie posiadał romboedryczną strukturę kryształu – grupa przestrzenna $R\bar{3}c$.

8. Wzory Mg-kalcytu, występującego w badanych wapieniach triasowych Śląska Opolskiego, sformułowane na podstawie badań w mikroobszarach, można przedstawić w następujące postaci: wzór Mg-kalcytu wapieni górażdżańskich – $(Ca_{0,92-0,90},Mg_{0,08-0,10})CO_3$, warstw dziewkowickich (terebratulowych) – $(Ca_{0,87-0,74},Mg_{0,13-0,26})CO_3$, natomiast wzór Mg-kalcytu wapieni warstw karchowickich można przedstawić w postaci: $(Ca_{0,85-0,77},Mg_{0,15-0,23})CO_3$..
9. Wyniki badań wskazują, że zawartość $MgCO_3$ w kalcycie magnezowym wapieni triasowych Śląska Opolskiego będzie się zmieniać, od 11,10% do 37,25%. W związku z powyższym można przyjąć założenie, że parametry komórki elementarnej Mg-kalcytu o zawartości 11,10% $MgCO_3$, będą zbliżone do wartości, oznaczonych przez J. Paquette i R.J. Reedera dla wartości $MgCO_3$ 12,9%: a = 4,9382(4) Å, c = 16,832(1) Å, objętość komórki elementarnej V = 355,48(7) $Å^3$, a stosunek c/a = 3,4085 natomiast parametry komórki elementarnej magnezjo-kalcytu, w którym zawartość $MgCO_3$ wynosi 37,25%, będą posiadać wartości zbliżone do parametrów charakterystycznych dla dolomitu (Paquette J. i Reeder R.J., 1990).
10. W stadium mezogenetycznym diagenezy konstruktywnej powstał cement typu mozaikowego, o charakterze pseudosparytu. Kryształy tego cementu powstały wskutek rekrystalizacji i agradacji ziaren pierwotnego materiału węglanowego. Wypełnia on bardzo często przestrzenie między allochemami. Buduje też wraz z mikrytem masę podstawową wapieni uboższych w allochemy. W stadium tym przebiegały również procesy neomorfizmu: transformacja aragonitu w kalcyt niskomagnezowy, rekrystalizacja kryształów kalcytu, budujących trochity, rekrystalizacja i agradacja kryształów cementu oraz proces rozpuszczania, który doprowadził do powstania stylolitów wyścielonych związkami żelaza.
11. Stadium telogenetyczne diagenezy konstruktywnej zaznaczyło się w wapieniach triasowych Śląska Opolskiego występowaniem procesów krasowych, które

doprowadziły do utworzenia lejów krasowych i skrasownienia niektórych partii skał węglanowych. Efektami tego stadium są również produkty procesów dedolomityzacji i sylifikacji, a także stylolity wypełnione związkami żelaza.

12. Proces dedolomityzacji spowodował powstanie pseudomorfoz po dolomicie. W wyniku syfilikacji doszło do wypełnienia drobnych porów kwarcem lub chalcedonem oraz powstania konkrecji krzemiennych, tworzących poziomy w niektórych warstwach.
13. Na podstawie wyników badań i ich analizy ustalono, że Mg-kalcyt powstawał wraz z dolomitem w mule węglanowym, na etapie jego kompakcji (wczesny etap diagenezy – stadium eogenetyczne), w płytkim, ciepłym, stagnującym zbiorniku morskim, w wodach zasobnych w magnez. Część magnezu była dostarczana do wody morskiej wskutek uwalniania ze szkieletów po obumarciu organizmów.
14. Analizując wyniki badań oraz rodzaj środowiska, w którym zachodzą procesy diagenezy (Tucker M.E. i Wright V.P., 1990), stosując podział S. Boggsa Jr. (2010), można przyjąć teorię, że procesy diagenezy wapieni triasowych Śląska Opolskiego zachodziły prawdopodobnie w następujących strefach: w strefie głębokiego morza – morskiej strefie freatycznej oraz w strefie dna płytkiego morza i płytkich obszarów podpowierzchniowych (stadium eogenetyczne diagenezy), a w niektórych obszarach przy udziale wód meteorycznych.
15. Prawdopodobnie w strefie mieszanej wód strefy freatycznej i słonych wód morskich powstał dolomit (procesy dolomityzacji), o euhedralnym, romboedrycznym pokroju kryształów, a także doszło do utworzenia cementu węglanowego, wzbogaconego w magnez. Najprawdopodobniej dzięki obecności wód tej strefy, o podwyższonej zawartości rozpuszczonych składników mineralnych, doszło do utrwalenia kalcytu magnezowego, powstałego pierwotnie w środowisku dna morskiego.
16. Podwyższona temperatura krystalizacji Mg-kalcytu wskazuje, że minerał ten podlegał prawdopodobnie, w wyższych stadiach diagenezy, procesom rekrystalizacji. Nie uległ on jednak transformacji w stabilną fazę kalcytu niskomagnezowego, co może świadczyć o stosunkowo wysokiej zawartości jonów magnezu w sedymencie węglanowym podczas jego diagenezy. Wpłynęło to prawdopodobnie na przetrwanie tej niestabilnej fazy węglanu wapnia.
17. W obszarach zbiornika germańskiego, w których procesy diagenezy zachodziły przy udziale wód strefy wadycznej, powstał prawdopodobnie huntyt – węglan, o wysokiej zawartości magnezu.
18. Wapienie zawierające fazy węglanowe wzbogacone w magnez – Mg-kalcyt, dolomit i huntyt wykazują lepsze własności sorpcyjne od wapieni zbudowanych z „czystego" (niskomagnezowego) kalcytu, ponieważ proces kalcynacji faz

węglanowych zawierających magnez rozpoczyna się w niższych temperaturach niż rozpad „czystego" kalcytu. Obecność magnezu może mieć znaczący wpływ na zwiększenie efektywności procesu odsiarczania spalin, w tym na ilość absorbowanego SO_2, głównie w zakładach energetycznych wykorzystujących technologię „suchego" odsiarczania spalin w kotłach fluidalnych.

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
BIBLIOTEKA GŁÓWNA
w Gliwicach

BIBLIOGRAFIA

1. Ahn D.J., Berman A., Charych D.: Probing the dynamics of template – directed calcite crystallization with in situ FTIR. "J. Phys. Chem.", Vol. 100, 1996, p.12455 – 12461
2. Adams A.E., MacKenzie W.S.: A Colour Atlas, Carbonate Sediments and Rocks Under the Micriscope. Manson Publishing, London 1998
3. Adams J.E., Rhodes M.L.: Dolomitization by seapage refluxion. "A.A.P.G." Bull. 44, 1960, p. 1912 –1 920
4. Althoff P.L.: Structural refinements of dolomite and a magnesian calcite and implications for dolomite formation in the marine environment. "American Mineralogist", Vol. 62, 1977, p. 772 – 783
5. Assmann P.: Die Stratigraphie der oberschlesischen Trias. Teil 2. Der Muschelkalk. Abhandlungen des Reichsamtes für Bodenforschung, Neue Folge, 208, 1944, p. 1 – 124
6. Badura J., Pécskay Z., Koszowska E., Wolska A., Zuchiewicz W., Przybylski B.: Nowe dane o wieku i petrologii kenozoicznych bazaltoidów dolnośląskich. „Przegląd Geologiczny", vol. 54, nr 2, 2006, s. 145 – 153
7. Baker D.S.: Consequences of recycled carbon in carbonatites. "The Canadian Mineralogist", Vol. 34, 1996, p. 373 – 387
8. Bathurst R.G.C.: Carbonate sediments and their diagenesis. Developments in Sedimentology, Vol. 12, 1975
9. Blackwelder E.: Origin of the Bighorn dolomite of Wyoming. "Geol. Soc. Amer. Bull." Vol. 24, 1913, p. 607 – 624
10. Blattner P.,Cooper A.F.: Carbon and Oxygen Isotopic Composition Of Carbonatite Dikes and Metamorphic Country Rock of the Haast Schist Terrain, New Zeland. Contr. Mineral. and Petrol., 44,1974, p. 17 – 27
11. Bodzioch A.: International workshop field seminar the Muschelkalk-sedimentary environment, facies and diagenesis. Kraków-Opole, 1990
12. Bodzioch A.: Paleoecology of hexactinellid sponges from the epicontinental Triassic of Poland. In: R.W.M. van Soest, T.M.G. van Kempen & J.C. Braekman: Sponges in Time and Space. Balkema, Amsterdam, 1994, s. 35 – 44
13. Bodzioch A.: Formacja karchowicka- definicja i stratygrafia. „Geologos" Vol. 2, 1997, s. 165 – 198
14. Bodzioch A.: Materiały XXXII Sympozjum Speleologicznego. Kamień Śląski, 23-25.10.1998r.
15. Bodzioch A.: Biogeochemiczna diageneza dolnego wapienia muszlowego Opolszczyzny. Wydawnictwo Naukowe Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, seria Geologia nr 17, 2005

16. Boggs S. Jr.: Petrology of sedimentary rocks. Second Edition, Cambridge University Press, London 2010
17. Bolewski A.,Parachoniak W.: Petrografia. Wydanie trzecie. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1988
18. Bolewski A., Żabiński W.: Metody badań minerałów i skał. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1988
19. Borkowska M., Smulikowski K.: Minerały skałotwórcze. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1973
20. Böttcher M.E., Gehlken P.L., Steele F.D.: Characterization of inorganic and biogenic magnesian calcites by Fourier Transform infrared spectroscopy. Solid "State Ionics", 101-103, 1997, p.1379 – 1385
21. Böttcher M.E., Dietzel M.: Metal-ion partitioning during low-temperature precipitation and dissolution of anhydrous carbonates and sulphates. "EMU Notes in Mineralogy", Vol. 10, Chapter 4, 2010, p.139 – 187
22. Brylicki W., Lysek N.: Własności a wykorzystanie odpadów powstających w procesie odsiarczania gazów na złożu fluidalnym. Cement Wapno Beton nr 3, 1996, s. 97 – 103
23. Chilingar G.V.: Relationship between Ca/Mg ratio and geologic age. Bull. "Amer. Assoc. Petr. Geol.", Vol. 40, 1956, p. 2256 – 2266
24. Chilingar G.V.: Classification of limestones and dolomites on basis of Ca/Mg ratio. "J. Sed. Petrol.", Vol. 27, 1957, p. 187 – 189
25. Comin-Chiaramonti P., De Barros Gomes C., Cundari A., Castorina F., Censi P.: A review of carbonatitic magmatism in the Paraná-Angola-Namibia (PAN) system. "Per. Mineral.", Vol. 76. 2 – 3, 2007, p. 25 – 78
26. Czermiński J. (red.): Budowa Geologiczna Polski Tom II Katalog skamieniałości, część 2, Mezozoik. Wydawnicta Geologiczne, Warszawa 1970
27. Deelman J.C.: Low–temperature formation of dolomite and magnesite. http://www.jcdeelman.demon.nl/dolomite/files/13_Chapter6.pdf, 2011
28. Deleuze M., Brantley S.L.: Inhibition of calcite crystal growth by Mg^{2+} at 100°C and 100 bars: influenceof growth regime. "Geochimica et Cosmochimica Acta", Vol. 61, No 7, 1997, p.1475 – 1485
29. Дир У.А., Хауи Р.А., Зусман Дж.: Породообразующие минералы, пер. с англ., т. 4, М., 1966
30. Fairbridge R.W.: Recent and Pleistocene coral reefs of Australia. "J. Geol." Vol. 58, 1950, p. 330 – 401
31. Fairbridge R.W.: The dolomite question. "Soc. Econ. Paleontologists and Mineralogists Spec." Pub. 5, 1957, p. 164 – 170
32. Fairchild I.J., Borsato A., Tooth A.F., Frisia S., Hawkesworth C.J., Huang Y., Mc Dermott F., Spiro B.: Controls on trace element (Sr-Mg) composition of carbonate cave waters: implication for speleothem climatic records. "Chemical Geology". Vol. 166, 2000, p. 255 – 269
33. Feist-Burkhardt S., Götz A.E., Szulc J., Borkhataria R., Geluk M., Haas J., Hornung J., Jordan P., Kempf O., Michalik J., Nawrocki J., Reinhardt L., Rickem W., Röhling H.G., Rüffer T., Török Á. i Zühlke R.: Triassic. The Geology of Central Europe. Volume 2: Mesozoic and Cenozoic. Edited by Tom McCann. Published by The Geological Society, London 2008
34. Graf D.L., Goldsmith J.R.: Some hydrothermal syntheses of dolomite and protodolomite. "Benchmark Papers in Geology", Vol. 65, 1982, p. 70 – 84

35. Hałas S., Durakiewicz T., Migaszewski Z.: „Dewońskie źródło podmorskie w rejonie Zawiercia w świetle badań izotopowych ^{13}C i ^{18}O". „Przegląd Geologiczny", nr 7, 1993, s. 509 – 511
36. Hałas S.- „Wybrane metody oznaczania składu izotopowego minerałów i ich znaczenie w badaniach skał osadowych."- „Przegląd Geologiczny", vol. 45, Nr 8, 1997, s. 777 – 780
37. Illing L.V.: Deposition and diagenesis of some Upper Paleozoic carbonate sediments in Western Canada. 5th World Petrol. Cong. Section 1, 1959, Paper 2, p. 1 – 28
38. Ingerson E.: Problems of the geochemistry of sedimentary carbonate rocks- "Geochim. Et Cosmochim. Acta" Vol. 26: 1962, p. 830-837
39. Ji J., Ge Y., Balsam W., Damuth J.E., Chen J.: Rapid identification of dolomite using a Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR): A fast method for identifying Heinrich events in IODP Site U1308. "Marine Geology" Vol. 258, 2009, p. 60 – 68
40. Kondracki J.: Geografia regionalna Polski. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2009
41. Kostecka A.: Utwory węglanowe dolnego wapienia muszlowego południowo-zachodniego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich Cz. II. Diageneza. „Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego", vol. XLVIII, 3 – 4, 1978a, s. 297 – 325.
42. Kostecka A.: Utwory węglanowe dolnego wapienia muszlowego południowo-zachodniego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich Cz. I. Petrologia i środowisko sedymentacyjne. „Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego", vol. XLVIII- 2, 1978b, s. 211 – 243
43. Kostecka A.: Preliminary report on precipitation of minerals from natural CO_2-saturated spring waters (Siva Brada, Slovakia). "Mineralogia Polonica", Vol. 26, No 1, 1995
44. Kowal-Linka M.: Formalizacja litostratygrafii formacji gogolińskiej (trias środkowy) na Śląsku Opolskim. „Geologos" Vol. 14 (2), 2008, s. 125 –161
45. Kowal-Linka M.: Nowe jednostki litostratygraficzne w randze warstw w obrębie formacji gogolińskiej (trias środkowy) na Śląsku Opolskim. „Geologia" Vol. 35 (2), 2009, s. 153 – 174
46. Kozłowski S.: Surowce mineralne województwa opolskiego. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa, 1979
47. Kubisz J., Żabiński W.: Materiały do ćwiczeń z mineralogii. Wydawnictwa AGH, Kraków, 1995
48. Kwiatkowski S.: Silica nodules in the Muschelkalk of Silesia. International Workshop- Field Seminar The Muschelkalk- Sedimentary Environments, Facies and Diagenesis- Excursion Guidebook and Abstracts. Kraków- Opole, 1990, 1990, s. 28-32
49. Le Bas M.J., Spiro B.,Xueming Y.: Oxygen, carbon and strontium isotope study of the carbonatitic dolomite host of the Bayan Obo Fe-Nb-REE deposit, Inner Mongolia, N China. "Mineralogical Magazine", Vol. 61, June 1997, p. 531 – 541
50. Lehmann U., Hillmer G.: Bezkręgowce kopalne. Wydawnictwa Geologicze, Warszawa 1991
51. Lysek N.: Sorbenty do odsiarczania gazów. Produkcja i zastosowanie. Kraków, 1997

52. Mackenzie F.T., Andersson A.J.: The Marine carbon system and ocean acidification during Phanerozoic Time. Geochemical Perspectives, Volume 2, Number 1, April 2013
53. Majerowicz A., Wierzchołowski B.: Petrologia skał magmowych. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa1990
54. Makowski H.: Geologia Historyczna. Wydawnictwa Geologiczna, Warszawa, 1977
55. Markgraf S.A., Reeder R. J.: High-temperalure structure re finements of calcite and magnesite. "American Mineralogist", Vol. 70, 1985, p. 590 – 600
56. Matysik M.: Reefal environments and sedimentary processes of the Anisian Karchowice Beds In Upper Silesia, Southern Poland. "Annales Societatis Geologorum Poloniae" vol. 80, 2010, p. 123 –145.
57. Migaszewski Z.: Geneza dolomitów. „Kwartalnik Geologiczny", z.1, tom 34, 1990a, s. 202
58. Migaszewski Z.: Obecne poglądy na temat genezy dolomitów. „Przegląd Geologiczny" Nr 3, 1990b, s. 111 – 117
59. Migaszewski Z.- Uwagi na temat genezy dolomitów środkowodewońskich Gór Świętokrzyskich.- „Przegląd Geologiczny", nr 12, 1986, s. 713 – 714
60. Migaszewski Z.- Zastosowanie stabilnych izotopów węgla, tlenu, siarki i strontu w sedymentologii osadów węglanowych. Zarys problematyki. „Przegląd Geologiczny", Nr 10, 1989, s. 494 – 500
61. Migaszewski Z., Hałas S., Durakiewicz T.: Wiek i geneza mineralizacji kalcytowej w Górach Świętokrzyskich w świetle badań litologiczno-petrograficznych i izotopowych. „Przegląd Geologiczny", Vol. 44, nr 3, 1996, s. 275 – 281
62. Moenke H.: Mineralspektren. Akademie Verlag, Berlin, 1962
63. Morse J.W., Andersson A.J., Mackenzie F.T.: Initial responses of carbonate-rich shelf sediments to rising atmospheric pCO2 and "ocean acidification": Role of high Mg-calcites. "Geochimica et Cosmochimica Acta", 70, 2006, p. 5814 – 5830
64. Morse J.W., Mackenzie F.T.: Geochemistry of sedimentary carbonates. Elsevier, Tom 33, 1990, 707
65. Myszkowska J.: Litofacje i sedymentacja dolomitów diploporowych (środkowy wapień muszlowy) wschodniej części obszaru śląsko-krakowskiego. „Annales Societatis Geologorum Poloniae", Vol. 62, 1992, s.19 – 62
66. Nadachowski F.: Zarys technologii materiałów ogniotrwałych. Wyd. Śląsk 1972
67. Newman R.: Some application of infrared spectroscopy in the examination of painting materials. "JAIC", Vol. 19, Number 1, Article 6, 1979, p. 42 – 46
68. Niedźwiedzki R.: Litostratygrafia formacji górażdżańskiej i formacji dziewkowickiej na Śląsku Opolskim. Prace Geologiczno-Mineralogiczne U. Wr. LXXI, Wrocław 2000
69. Niedźwiedzki R., Szulc J., Zarankiewicz M.: Kamienne skarby Ziemi Annogórskiej. Przewodnik Geologiczny. www.annaland.pl, 2013
70. Nürnberg D., Bijma J., Hemleben C.: Assessing the reability of magnesium in foraminiferal calcite as a proxy for water mass temperatures. "Geochimica et Cosmochimica Acta", Vol. 60, No 5, 1996, p. 803 – 814
71. Osika R.(red.): Budowa geologiczna Polski Tom VI złoża surowców mineralnych. Wydawnictwa geologiczne, Warszawa, 1987

72. Paquette J., Reeder R. J.: Single-crystal X-ray structure refinements of two biogenic magnesian calcite crystals. "American Mineralogist", Vol. 75, 1990, p. 1151 – 1158
73. Pettijohn F.J.: Sedimentary rocks. III ed. New York, 1975
74. Pokrovsky O.S., Mielczarski J.A., BarreaO., Schott J.: Surface spaciation models of calcite and dolomite aqueous solution interfaces and their spectroscopic evaluation. "Langmuir", 16, 2000, p. 2677 – 2688
75. Polański A.: Podstawy geochemii. Wydawnictwa geologiczne, Warszawa 1988
76. Pozzi M., Stanienda K.: 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, 2000, s. 427 – 437
77. Ramseyer K., Miano T.M., D'Orazio V., Wildberger A., Wagner T., Geister J.: Nature and origin of organic matter in carbonates from speleothems, marine cements and coral skeletons. "Org. Geochem.", Vol.26, No 5/6, 1997, p. 361 – 378
78. Riley T.R., Bailey D.K., Harmer R.E., Liebsch H., Lloyd F.E., Palmer M.R.: Isotopic and geochemical investigation of a carbonatite-syenite-phonolite diatreme, West Eifel (Germany). Mineralogical Magazine, Vol. 63(5) October 1999, p. 615 – 631
79. Senkowiczowa H., Szyperko-Śliwczyńska A.: Stratygrafia i paleografia triasu. Instytut Geologiczny, Biuletyn 252, 1972
80. Sokołowski J.: Geologia regionalna i złożowa Polski. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa, 1990
81. Sokołowski S. (red.): Budowa geologiczna Polski T.1, Stratygrafia, Cz.2 Mezozoik. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1973
82. Stanienda K. Wpływ przejawów dolomityzacji wapieni triasowych w złożu 'Tarnów Opolski' na możliwości ich zastosowania w procesie odsiarczania spalin: Praca doktorska, Gliwice 2000
83. Stanienda K.: Charakterystyka i geneza kalcytu magnezowego w wapieniach triasowych ze złoża „Tarnów Opolski". Raport z projektu badawczego, o numerze 5 T12B 034 22, 2003
84. Stanienda K.: Badania przejawów diagenezy w dolomitycznych wapieniach triasowych ze złoża 'Tarnów Opolski'. „Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej", seria Górnictwo z. 260, 2004, s. 205 – 216.
85. Stanienda K.: Identyfikacja faz węglanowych w utworach warstw karchowickich i diploporowych (wapień muszlowy) śląska opolskiego. „Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej", z. 269, Gliwice 2005, s. 49 – 157
86. Stanienda K.: Przejawy dolomityzacji w wapieniach triasowych złoża „Tarnów Opolski". Monografia, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2011
87. Stanienda K., Kokowska-Pawłowska M., Marcisz M.: Geotouristic qualities of 'Chełm' Hummock Triassic limestone. "Kwartalnik Górnictwo i Geologia", tom 6, zeszyt 3, Gliwice, 2011, s. 169 – 181
88. Stanienda K.: Possibility of Huntite presence in the Triassic limestones of the Opole Silesia- w druku, "Gospodarka Surowcami Mineralnymi", 2013
89. Szulc J.: International Workshop – Field Seminar The Muschelkalk-Sedimentary Environments, Facies and Diagenesis- Excursion Guidebook and Abstracts. Kraków- Opole, 1990, p. 1 – 32

90. Szulc J.: Early alpinie tectonics and lithofacies succesion in the Silesian part of the Muschelkalk Basin. A synopsis. In: Hagdorn H. and Seilacher A. (eds.), Muschelkalk. Goldschneck, Stuttgart, 1993, p. 19 – 28
91. Szulc J.: Middle triassic evolution of the Northern Peri-Tethys area is influenced by early opening of the Tethys Ocean. "Annales Societatis Geologorum Poloniae", vol. 70, 2000, p. 1 – 48
92. Szulc J.: 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, 2007, p. 26 – 28
93. Tucker M.E., Wright V.P.: Carbonate sedimentology. Blackwell Scientific Publications, Oxford London, Edinburgh Boston Melbourne, 1990, p. 314 – 400
94. Teodorowicz G.I.: Dolomitization of reeogenic formations. Dok. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1942, No 6, p. 160 – 164
95. Teodorowicz G.I.: Process of dolomitization in the eastern massif of the Ishimbaevo oil – bearing region. Dok. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1942, No 7, p. 199 – 201
96. Teodorowicz G.I.: A contribution on the origin of limestone and dolomite. "I.G.R.", 1959, No 3, p. 50 – 73
97. Titiloye J.O., De Leeuw N.H., Parker S.C.: Atomistic simulation of the differences between calcite and dolomite surfaces. "Geochim. Et Cosmochim. Acta", Vol.62, No 15, 1998, p. 2637 – 2641
98. Tsipursky S.J., Buseck P.R.: Structure of magnesian calcite from sea urchins. "American Mineralogist", Volume 78, 1993, p. 775 – 781
99. Unrug R., Dembowski Z.: Rozwój diastroficzno-sedymentacyjny Basenu Morawsko-Śląskiego. „Rocznik P.T.G.", tom XLI, z.1, 1971, s. 119 – 153
100. Viladkar S.G.: Evolution of Calciocarbonatite Magma: Evidence from the Sövite and Alvikite Association in the Amba Dongar Complex, India. Geochemistry – Earth's System Processes edited by Dr Dionisos Panagiotaras, 2012, www.intechopen.com
101. Wenk, H.R., Meisheng, H., Lindsey, T., and Morris, J.W., Jr.: Super structures in ankerite and calcite. "Physics and Chemistry of Minerals", Vol. 17, 1991, p. 527 – 539
102. Wu Y., Wu Z.: Two-phase diagenetic alteration of carbonate matrix: Middle Ordovician limestones, Taiyuan City area, China. Sedimentary Geology 106, 1996, p. 177 – 191
103. Xu C., Zhang H., Huang Z., Liu C., Qi L., Li W., Guan T.: Genesis of the carbonatite-syenite complex and REE deposit at Maoniuping, Sichuan Province, China: Evidence from Pb isotope geochemistry. "Geochemical Journal", Vol. 38, 2004 p. 67 – 76
104. Zahng Y., Dave R.A.: Influence of Mg^{2+} on the kinetics of calcite crystal morphology. Chemical Geology 163, 2000, p.129 – 138
105. http://rruff.info/Huntite: luty 2013
106. http://www.stratigraphy.org/index.php/ics-chart-timescale: maj 2013

DIAGENEZA TRIASOWYCH WAPIENI ŚLĄSKA OPOLSKIEGO W ASPEKCIE OBECNOŚCI KALCYTU MAGNEZOWEGO

Streszczenie

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), które stanowiły przedmiot niniejszej pracy.

Celem naukowym badań było ustalenie, na podstawie wyników przeprowadzonych badań, procesów diagenezy, jakie zachodziły w wapieniach triasowych Śląska Opolskiego, w aspekcie obecności niestabilnej fazy węglanowej – kalcytu magnezowego. Dla zrealizowania niniejszego celu wykonano następujące badania: analizę makroskopową wapieni oraz mikroskopową w świetle przechodzącym, analizę chemiczną, analizę XRF, analizę derywatograficzną, dyfraktometrię rentgenowską (XRD), z wykorzystaniem programu Rietvelda, analizę spektralną w podczerwieni (metodą Fouriera), badania w mikroobszarach, badania stabilnych izotopów węgla (^{13}C) i tlenu (^{18}O) oraz analizę własności sorpcyjnych wapieni – zdolność sorbowania SO_2 w zależności od zawartości magnezu.

Na bazie uzyskanych wyników analiz ustalono, że w wapieniach triasowych Śląska Opolskiego zaobserwowano efekty procesów diagenezy zarówno destruktywnej, jak i konstruktywnej. Podczas diagenezy destruktywnej w wapieniach powstały zagłębienia oraz podłużne tunele, a także spora ilość peloidów.

W stadium eogenetycznym diagenezy konstruktywnej tworzył się cement mikrytowy oraz ortosparytowy cement palisadowy. W stadium tym powstały kalcyt magnezowy oraz wczesnodiagenetyczny dolomit.

W badanych skałach, z uwagi na zróżnicowanie zawartości magnezu zidentyfikowano cztery fazy węglanowe: kalcyt niskomagnezowy, Mg-kalcyt (magnezjo-kalcyt, kalcyt magnezowy), dolomit oraz huntyt. Wyniki analizy w mikroobszarach wykazały, że kalcyt określany jako niskomagnezowy, zawiera

poniżej 3% MgO (1,8% Mg), kalcyt magnezowy, od 4,89% (Mg– 2,95%) do 17,74% MgO (Mg – 10,70%), dolomit od 18,40% do 21,93% MgO (Mg – od 11,10% do 13,23%), natomiast huntyt, od 23,05% MgO (Mg – 13,90%) do 24,56% MgO (Mg – 14,81%). Mg-kalcyt występuje w postaci kryształów, o pokroju ksenomorficznym, w spoiwie wapieni, zawierających allochemy. Kalcyt magnezowy posiada romboedryczną strukturę kryształu- grupa przestrzenna $\bar{R}3c$. Wzory Mg-kalcytu, występującego w badanych wapieniach triasowych Śląska Opolskiego, sformułowane w oparciu o badania w mikroobszarach, można przedstawić w następujące postaci: wzór kalcytu magnezowego występującego w wapieniach warstw górażdżańskich posiada postać – $(Ca_{0,92-0,90},Mg_{0,08-0,10})CO_3$, warstw dziewkowickich (terebratulowych) – $(Ca_{0,87-0,74},Mg_{0,13-0,26})CO_3$, a warstw karchowickich – $(Ca_{0,85-0,77},Mg_{0,15-0,23})CO_3$.

Na podstawie wyników badań i ich analizy ustalono, że Mg-kalcyt powstawał wraz z dolomitem w mule węglanowym, na etapie jego kompakcji (wczesny etap diagenezy- stadium eogenetyczne), w płytkim, ciepłym, stagnującym zbiorniku morskim, w wodach zasobnych w magnez.

W stadium mezogenetycznym diagenezy konstruktywnej powstał cement typu mozaikowego. W stadium tym przebiegały również: rekrystalizacja kryształów kalcytu, budujących trochity, rekrystalizacja i agradacja kryształów cementu oraz procesy neomorfizmu, głównie transformacja aragonitu w kalcyt niskomagnezowy, a ponadto procesy rozpuszczania, w wyniku których powstały stylolity, wypełnione związkami żelaza.

Stadium telogenetyczne diagenezy konstruktywnej zaznaczyło się w wapieniach triasowych Śląska Opolskiego występowaniem procesów krasowych. Efektami tego stadium są również produkty procesów dedolomityzacji i sylifikacji.

Wyniki badań własnych wykazały, że procesy diagenezy wapieni Śląska Opolskiego zachodziły prawdopodobnie w następujących strefach: w strefie głębokiego morza – morskiej strefie freatycznej oraz w strefie dna płytkiego morza i płytkich obszarów podpowierzchniowych (stadium eogenetyczne diagenezy), a w niektórych obszarach przy udziale wód meteorycznych. Prawdopodobnie w strefie mieszanej wód strefy freatycznej i słonych wód morskich, powstał dolomit (procesy dolomityzacji) o euhedralnym, romboedrycznym pokroju kryształów. Doszło też do utworzenia cementu węglanowego zawierającego kalcyt magnezowy. Podwyższona temperatura krystalizacji Mg-kalcytu wskazuje, że minerał ten podlegał, w wyższych stadiach diagenezy, procesom rekrystalizacji. Nie uległ on jednak transformacji w kalcyt niskomagnezowy, co może świadczyć o stosunkowo wysokiej zawartości jonów magnezu w sedymencie węglanowym, podczas przebiegania w nim procesów diagenetycznych. Wpłynęło to prawdopodobnie na

przetrwanie tej niestabilnej fazy węglanu wapnia. W obszarach zbiornika germańskiego, w których procesy diagenezy zachodziły przy udziale wód strefy wadycznej, powstał prawdopodobnie huntyt – węglan o wysokiej zawartości magnezu.

Wapienie, zawierające fazy węglanowe wzbogacone w magnez – Mg-kalcyt, dolomit i huntyt wykazują lepsze własności sorpcyjne od wapieni zbudowanych z „czystego" (niskomagnezowego) kalcytu, ponieważ proces kalcynacji faz węglanowych zawierających magnez rozpoczyna się w niższych temperaturach niż rozpad „czystego" kalcytu. Obecność magnezu może mieć znaczący wpływ na zwiększenie efektywności procesu odsiarczania spalin, w tym na ilość absorbowanego SO_2. Wapienie z magnezem stanowić mogą lepszy niż „czysty" wapień, sorbent, w zakładach energetycznych wykorzystujących technologię „suchego" odsiarczania spalin w kotłach fluidalnych.

DIAGENESIS OF THE TRIASSIC LIMESTONE FROM THE OPOLE SILESIA IN THE ASPECT OF MAGNESIAN CALCITE PRESENCE

Abstract

Sediments of Eastern part of epicontinental Germanic Basin, which include Triassic carbonate rocks (Middle Trias – Muschelkalk) are situated in the area of Opole Silesia. The rocks were investigated in this work.

Scientific objective of this work was describing the types of diagenetic processes which were going in Triassic limestones of Opole Silesia, in the aspect of the presence of unstable carbonate phase- magnesium calcite. It was possible to do it on the base of the results of executed researches.

To realize the objective of the work the following researches were done: macroscopic analysis of limestones, microscopic analysis in transmited light, chemical analysis, XRF analysis, thermal analysis, X-ray diffraction with application of Rietveld programme, Fourier spectroscopy, microprobe measurements, stable isotopes of carbon (^{13}C) and oxide (^{18}O) researches and analysis of the carbonates sorption properties – ability of SO_2 absorption depending on MgO content.

The results of analyses show that processes of destructive and constructive diagenesis were going in the Triassic limestones of Opole Silesia. The effects of the destructive diagenesis are pockets, longitudinal channels and lots of peloides. The micritic cement and also orthosparitic and palisade cements were formed during the eogenetic stage of the constructive diagenesis. Magnesian calcite and early diagenetic dolomite were crystallized then.

Four phases different in magnesium content were identified in the investigated rocks: low magnesium calcite, Mg-calcite (magnesio-calcite, magnesium calcite), dolomite and huntite. Results of microprobe measurements show, that in low magnesium calcite the content of MgO is below the value of 3% (1.8% Mg), in magnesium calcite this value changes from 4.89% (Mg – 2.95%) to 17.74% MgO (Mg – 10.70%), in dolomite from 18.40% to 21.93% MgO (Mg – od 11.10% do 13.23%)

and in huntite, from 23.05% MgO (Mg – 13.90%) to 24.56 % MgO (Mg – 14.81%). Xenomorphic crystals of Mg-calcite are in cement of limestones which include allochemes. Magnesium calcite crystals present rhombohedral structure- space group R3c. Chemical formulas of Mg-calcite prezent in Triassic limestones of the Opole Silesia, determined on the base of the microprobe measurements, arelike following: Mg-calcite chemical formula of Górażdże Beds is $(Ca_{0.92-0.90},Mg_{0.08-0.10})CO_3$, Mg-calcite chemical formula of Dziewkowice (Terebratule) Beds is $(Ca_{0.87-0.74},Mg_{0.13-0.26})CO_3$, and Mg-calcite chemical formula of Karchowice Beds is $(Ca_{0.85-0.77},Mg_{0.15-0.23})CO_3$.

The results of researches and their analysis show that Mg-calcite and dolomite were formed in carbonate mud, in the stage of its compaction (early phase of diagenesis- eogenetic stage) in the shallow, warm, stagnate sea basin. They were formed in the waters rich in magnesium.

During the mesogenetic stage of constructive diagenesis the pseudosparitic, mosaic cement was formed. The neomorphic processes were also going during the mesogenetic stage. Recrystallization of the calcite crystals, which build the trochites, recrystallization and agradation of the crystals which build the cement were also going. Moreover the neomorphic processes mainly transformation of aragonite into low magnesian calcite were going during this stage of diagenesis and dissolution processes. The products of dissolution are stylolites filled in with iron oxides.

The telogenetic stage of constructive diagenesis of Triassic limestones from Opole Silesia characterized by the karstic processes. The effects of this stage of diagenesis are also products of dedolomitization and silification processes.

Results of researches show that diagenetic processes of limestones from Opole Silesia were probably going in following zones: in zone of deep sea – sea phreatic zone and shallow sea floor and shallow undersurface areas (eogenetic stage of diagenesis). In some areas meteoric waters were also active. Dolomite characterizes by euhedral, rhombohedral crystal shape, was probably formed during dolomitization processes in the mix zone of phreatic waters and salty sea waters. Then the carbonate cement which includes magnesium calcite was formed. The increased temperature of Mg-calcite crystallization points that this mineral underwent recrystallization processes in developed stages of diagenesis. It was not transformed into low magnesium calcite, probably because of high content of magnesium ions in carbonate sediment during diagenetic processes. It probably influenced on indure of this unstable phase of calcium carbonate. Huntite – a carbonate characterizes by high content of magnesium – was probably formed in areas of Germanic Basin, where the diagenetic processes were going in with associacion of vadose zone waters.

Limestones which include carbonate phases rich in magnesium – Mg-calcite, dolomite and huntite – present better sorption properties than limestones built of "pure" (low-magnesium) calcite. It is connected with the fact, that the calcinations process of carbonate phases which include magnesium begins in lower temperatures than disintegration of "pure" calcite. The presence of magnesium could increase the effectiveness of absorption process and also increase the quantity of absorbed SO_2. Limestones with magnesium could be the better type of sorbent than „pure" limestone in power plants, where "dry" desulphurization technology of flue gases with application of circulating fluidized beds.

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
BIBLIOTEKA GŁÓWNA
w Gliwicach

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice
tel. (32) 237-13-81, faks (32) 237-15-02
www.wydawnictwopolitechniki.pl

Sprzedaż i Marketing
tel. (32) 237-18-48
wydawnictwo_mark@polsl.pl

Nakł. 100 + 47	Ark. wyd. 15	Ark. druk. 13	Papier offset 70x100,80 g
Oddano do druku 19.06.2013 r.		Podpisano do druku 19.06.2013 r.	Druk ukończono w lipcu 2013 r.

Wydrukowano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach
ul. Kujawska 1, tel. (32) 231-54-18
zam. 193/13

21,60

Książki Wydawnictwa Politechniki Śląskiej można nabyć w księgarniach:

GLIWICE

- **Księgarnia Wydawnictwa Pol.Śl. - Wydział Górniczy, ul. Akademicka 2 (32-237-17-87)**
- „LAMBDA" – Wydział Górnictwa, ul. Akademicka 2 (32-237-21-40)
- „MERCURIUS", ul. Prymasa S. Wyszyńskiego 14 b (32) 230-47-22

BIAŁYSTOK

- Dom Książki (Księgarnia Naukowo-Techniczna, ul. Lipowa 43 (85-742-02-25)

BYTOM

- Hurtownia Książki Technicznej „EWA", ul. Piekarska 96/13 (32-281-18-18)

GDAŃSK

- „EKO-BIS", ul. Dyrekcyjna 6 (58-305-28-53)
- PWN – ul. Narutowicza 11/12 (58-347-11-25), 507-153-408

KATOWICE

- "Hirudina" Bartłomiej Dudek, księgarnia – antykwariat, ul. Ks. Bednorza 14, (32-352-04-48, gg: 4055893)

KRAKÓW

- Punkt Sprzedaży WND – AGH, Al. Mickiewicza 30 (12-634-46-40)

POZNAŃ

- Księgarnia „Akademicka", ul. Piotrowo 3 (61-665-23-24)
- Księgarnia Akademii Ekonomicznej (ekonomia, zarządzanie), ul. Powstańców Wielkopolskich 16 (61-854-31-48)

RYBNIK

- „ORBITA", ul. Rynek 12

TYCHY

- „I JA TOURS", ul. Żółkiewskiego 45 (604-142-328)

WARSZAWA

- Studencka – ul. Polna 13, pawilon 7 i 8 (obok PW)
- Techniczna - ul. Kaliskiego 15 (22-666-98-02)
- Dom Wydawniczy MEDIUM - ul. Karczewska 18, (22-512-60-62)
- Księgarnia Akademicka OW PW, ul. Plac Politechniki 1 (22-234-61-44)

BG Politechniki Śląskiej
nr inw.: 105 - 112100
Mg S.112100

ISBN 978-83-7880-071-2