

Katarzyna STANIENDA  
Politechnika Śląska, Gliwice

## IDENTYFIKACJA FAZ WĘGLANOWYCH W UTWORACH WARSTW KARCHOWICKICH I DIPLOPOROWYCH (WAPIEŃ MUSZLOWY) ŚLĄSKA OPOLSKIEGO

**Streszczenie.** W artykule przedstawiono możliwości identyfikacji faz węglanowych występujących w wapieniach triasowych Śląska Opolskiego. Wśród tych faz oznaczono kalcyt, Mg-kalcyt oraz dolomit. Wśród tych faz zdecydowanie przeważa kalcyt, pozostałe minerały węglanowe występują w mniejszej ilości. Ponadto zidentyfikowano również domieszki kwarcu i minerałów ilastych.

## IDENTIFICATION OF THE CARBONATE PHASES IN THE KARCHOWICE AND DIPLOPORA BEDS (MUSCHELKALK SEDIMENTS) FROM THE LOWER SILESIA

**Summary.** The possibilities of the identification of mineral phases in the Triassic limestone from Lower Silesia were presented in this article. Three phases were found there: calcite, Mg-calcite and dolomite. Calcite dominates in the limestone, the other phases are present in smaller amount. Moreover a little addition of quartz and clay minerals were also identified.

### 1. Wprowadzenie

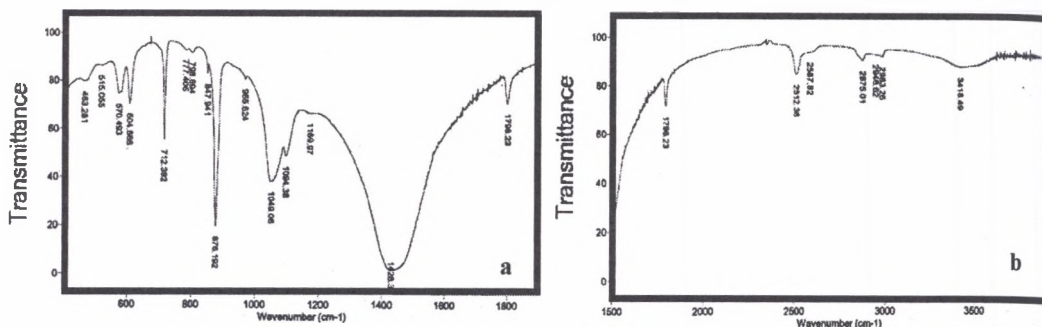
Pozyskiwane w rejonie Śląska Opolskiego wapienie triasowe wykorzystywane są w wielu dziedzinach przemysłu. Najszerzej w tym rejonie eksploatowane są utwory triasu środkowego (wapienia muszlowego – warstwy gogolińskie, górażdzańskie, terebratulowe, karchowickie i diploporowe). Wapienie te pozyskuje się, między innymi, ze złóż w Tarnowie Opolskim, Strzelcach Opolskich i Górażdżach. Jednym z największych złóż wapieni na Śląsku Opolskim jest Tarnów Opolski. W profilu eksploatowanych tu utworów wyróżniono następujące odmiany wapieni: wapienie terebratulowe (warstwy terebratulowe), wapienie

krynowide dolne, wapień skalisty, wapień laminowany dolny, wapień krynowide górne, wapień laminowany górny, wapień gruzłowate i cukrowate, wapień plamiste dolne, wapień biohermowe, wapień rude, wapień beżowe (warstwy karchowickie), wapień plamiste górne (warstwy karchowickie i diploporowe), wapień szarżółte, dolomit glonowy (warstwy diploporowe) (Simiczyjew P. et al., 1996). Z wymienionych powyżej odmian, z kamieniołomu w Tarnowie Opolskim, pobrano próbki do badań, z których 10 wytypowano do analizy Fourierskiej w podczerwini.

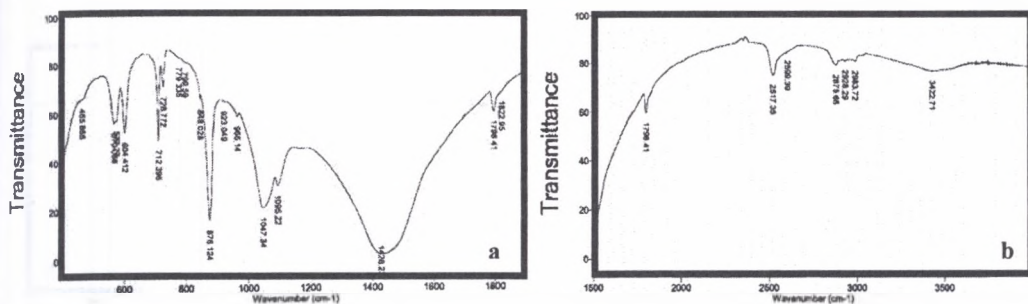
Badania przeprowadzono w Instytucie Nauk Geologicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. Przy wyborze próbek do badań decydujące były następujące elementy: wytypowano próbki pochodzące z różnych odmian wapieni występujących w badanym profilu warstw karchowickich i diploporowych (wapień skalisty – pr. 1, wapień krynowide dolny – pr. 7 i 30, wapień laminowany dolny – pr. 77, wapień krynowide górny – pr. 15, 22 i 65, wapień plamisty dolny – pr. 66 i wapień rude – pr. 41 i 62), większość próbek pochodziła z odmian dolomitycznych, wytypowano próbki o różnych zawartościach CaO i MgO oznaczonych wcześniej, podczas analizy chemicznej frakcji rozpuszczonej w HCl. Analizie poddano wykonane z próbek pastylki, które przygotowano, mieszając 0,8 mg wysuszonej próbki z 300 mg spektralnie czystego KBr, sprasowane w próżni.

## 2. Wyniki Badań

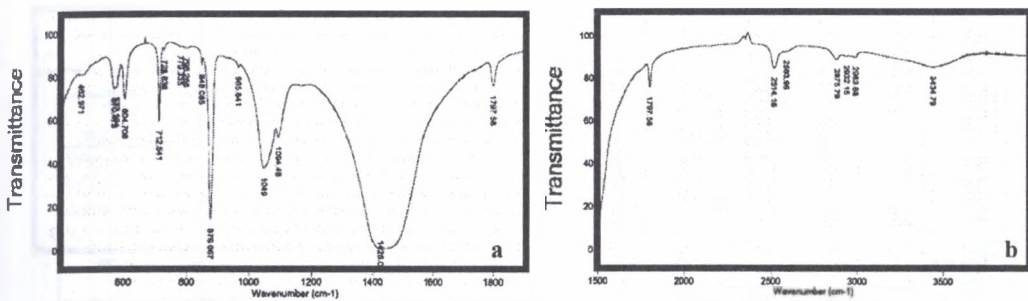
Opierając się na uzyskanych w wyniku analizy fourierskiej w podczerwini widm absorpcyjnych (rys. 1 do 10) dokonano identyfikacji minerałów wchodzących w skład badanych wapieni, w szczególności faz węglanowych (tabela 1).



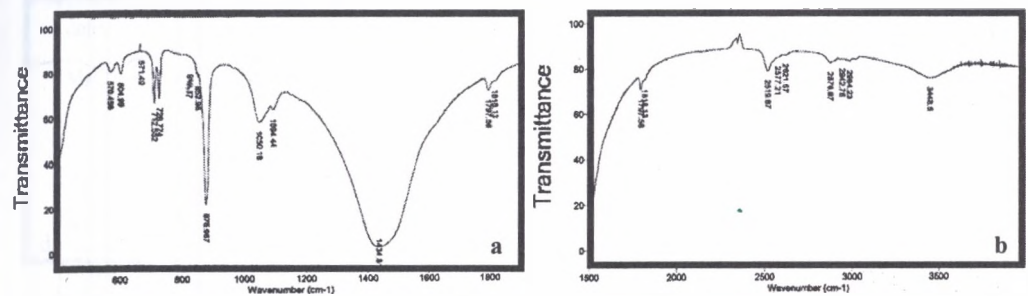
Rys. 1. Widmo absorpcyjne w podczerwini próbki 1 w zakresie 400–1900  $\text{cm}^{-1}$  (a) i 1500–4000  $\text{cm}^{-1}$  (b)  
Fig. 1. FTIR pattern of the sample 1 in the spectral range 400–1900  $\text{cm}^{-1}$  (a) and 1500–4000  $\text{cm}^{-1}$  (b)



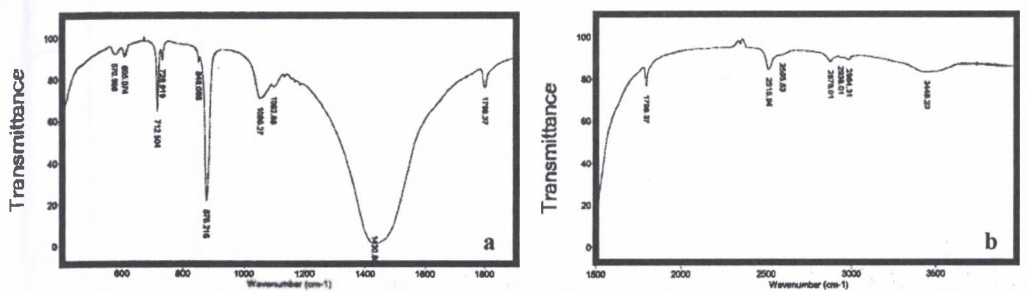
Rys. 2. Widmo absorpcyjne w podczerwieni próbki 7 w zakresie 400–1900 cm<sup>-1</sup> (a) i 1500–4000 cm<sup>-1</sup> (b)  
 Fig. 2. FTIR pattern of the sample 7 in the spectral range 400–1900 cm<sup>-1</sup> (a) and 1500–4000 cm<sup>-1</sup> (b)



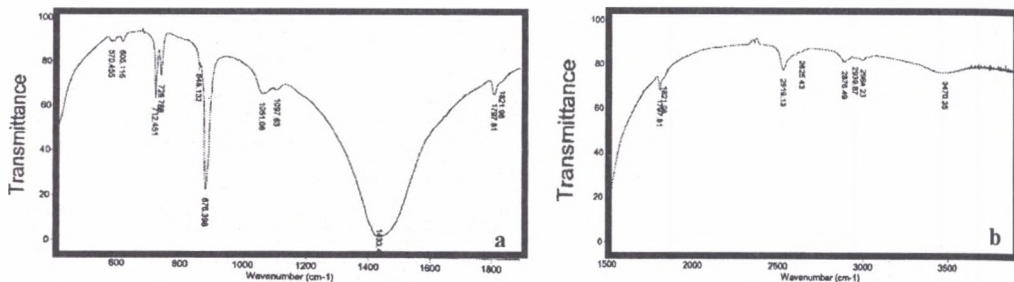
Rys. 3. Widmo absorpcyjne w podczerwieni próbki 15 w zakresie 400–1900 cm<sup>-1</sup> (a) i 1500–4000 cm<sup>-1</sup> (b)  
 Fig. 3. FTIR pattern of the sample 15 in the spectral range 400–1900 cm<sup>-1</sup> (a) and 1500–4000 cm<sup>-1</sup> (b)



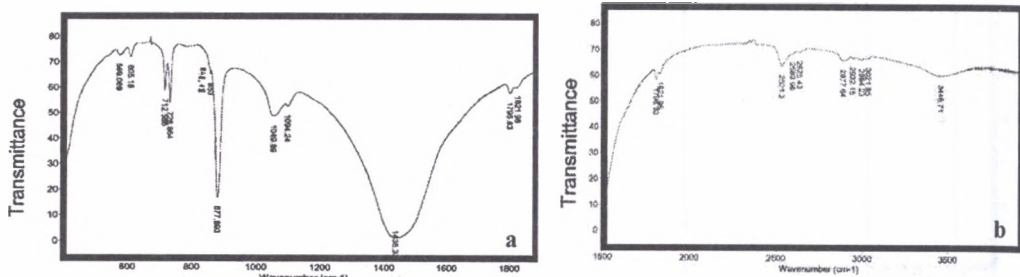
Rys. 4. Widmo absorpcyjne w podczerwieni próbki 22 w zakresie 400–1900 cm<sup>-1</sup> (a) i 1500–4000 cm<sup>-1</sup> (b)  
 Fig. 4. FTIR pattern of the sample 22 in the spectral range 400–1900 cm<sup>-1</sup> (a) and 1500–4000 cm<sup>-1</sup> (b)



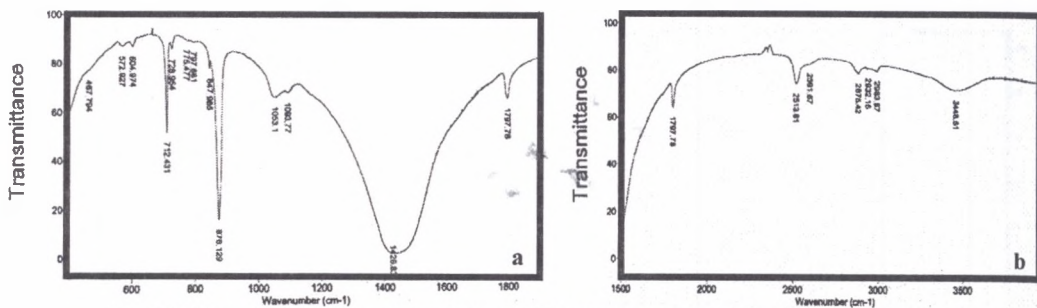
Rys. 5. Widmo absorpcyjne w podczerwieni próbki 30 w zakresie 400–1900 cm<sup>-1</sup> (a) i 1500–4000 cm<sup>-1</sup> (b)  
 Fig. 5. FTIR pattern of the sample 30 in the spectral range 400–1900 cm<sup>-1</sup> (a) and 1500–4000 cm<sup>-1</sup> (b)



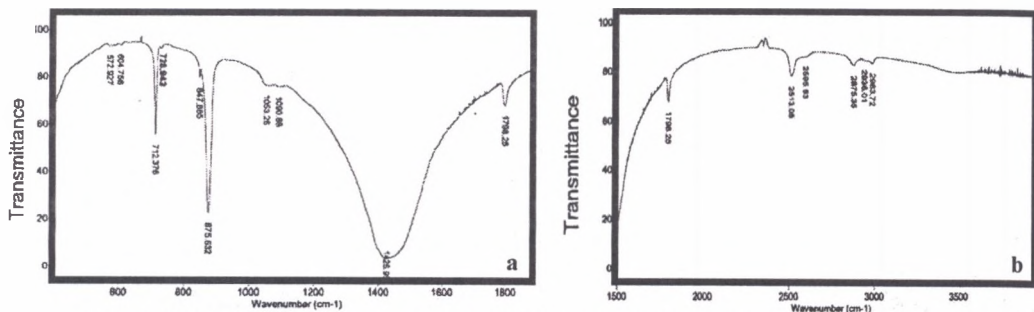
Rys. 6. Widmo absorcyjne w podczerwieni próbki 41 w zakresie 400–1900  $\text{cm}^{-1}$  (a) i 1500–4000  $\text{cm}^{-1}$  (b)  
 Fig. 6. FTIR pattern of the sample 41 in the spectral range 400–1900  $\text{cm}^{-1}$  (a) and 1500–4000  $\text{cm}^{-1}$  (b)



Rys. 7. Widmo absorcyjne w podczerwieni próbki 62 w zakresie 400–1900  $\text{cm}^{-1}$  (a) i 1500–4000  $\text{cm}^{-1}$  (b)  
 Fig. 7. FTIR pattern of the sample 62 in the spectral range 400–1900  $\text{cm}^{-1}$  (a) and 1500–4000  $\text{cm}^{-1}$  (b)



Rys. 8. Widmo absorcyjne w podczerwieni próbki 65 w zakresie 400–1900  $\text{cm}^{-1}$  (a) i 1500–4000  $\text{cm}^{-1}$  (b)  
 Fig. 8. FTIR pattern of the sample 65 in the spectral range 400–1900  $\text{cm}^{-1}$  (a) and 1500–4000  $\text{cm}^{-1}$  (b)



Rys. 9. Widmo absorcyjne w podczerwieni próbki 66 w zakresie 400–1900  $\text{cm}^{-1}$  (a) i 1500–4000  $\text{cm}^{-1}$  (b)  
 Fig. 9. FTIR pattern of the sample 66 in the spectral range 400–1900  $\text{cm}^{-1}$  (a) and 1500–4000  $\text{cm}^{-1}$  (b)





cd. tabeli 1

Wapień krynowidowy górný (pr.15 - 5,71 % MgO)	V <sub>4</sub> = 712,54 V <sub>3</sub> = 1426,08 V <sub>2</sub> = 848,05 V <sub>2</sub> = 876,06 V <sub>1</sub> +V <sub>4</sub> = 1797,58 V <sub>1</sub> +V <sub>3</sub> = 2514,16 Inne pasma - 2583,96; 2875,79; 2932,15; 2983,68; 3434,79	-	V <sub>4</sub> = 728,83	462,97 779,33 798,26 1094,48	570,47 577,19 604,70 965,64 1049
Wapień krynowidowy górný (pr. 22 - 11,34 % MgO)	V <sub>4</sub> = 712,55 V <sub>2</sub> = 848,37 V <sub>2</sub> = 876,96 V <sub>1</sub> +V <sub>4</sub> = 1797,56 Inne pasma - 2519,87; 2577,21; 2876,87; 2984,23; 3448,5	V <sub>3</sub> = 1428,23 V <sub>1</sub> +V <sub>3</sub> = 2519,87 Inne pasma - 2621,57; 2942,76	V <sub>4</sub> = 728,77 V <sub>2</sub> = 852,98 V <sub>2</sub> = 880 V <sub>1</sub> +V <sub>4</sub> = 1818,13	1094,44	570,45 604,99
Wapień krynowidowy górný (pr. 65 - 8,98 % MgO)	V <sub>4</sub> = 712,43 V <sub>3</sub> = 1426,83 V <sub>2</sub> = 847,98 V <sub>2</sub> = 876,12 V <sub>1</sub> +V <sub>4</sub> = 1797,78 V <sub>1</sub> +V <sub>3</sub> = 2513,81 Inne pasma - 2591,67; 2875,42; 2932,16; 2983,67; 3448,51	-	V <sub>4</sub> = 728,95	467,79 775,47 797,66 1093,77	572,92 604,97 1053,1
Wapień plamisty dolny (pr. 66 - 4,5 % MgO)	V <sub>4</sub> = 712,37 V <sub>3</sub> = 1425,99 V <sub>2</sub> = 847,88 V <sub>2</sub> = 875,63 V <sub>1</sub> +V <sub>4</sub> = 1798,25 V <sub>1</sub> +V <sub>3</sub> = 2513,05 Inne pasma - 2595,53; 2875,35; 2936,01; 2983,72	-	V <sub>4</sub> = 728,94	1090,88	572,92 604,75 1053,26
Wapień rudy (pr. 41 - 8,93 % MgO)	V <sub>4</sub> = 712,45 V <sub>2</sub> = 848,13 V <sub>2</sub> = 876,39 V <sub>1</sub> +V <sub>4</sub> = 1797,81 Inne pasma - 2876,49; 2984,23	V <sub>3</sub> = 1433,49 V <sub>1</sub> +V <sub>3</sub> = 2519,87 Inne pasma - 2625,43; 2939,87, 3470,35	V <sub>4</sub> = 728,78 V <sub>1</sub> +V <sub>4</sub> = 1821,98	1097,63	570,45 605,11 1051,06
Wapień rudy (pr.62 - 13,95 % MgO)	V <sub>4</sub> = 712,58 V <sub>2</sub> = 848,18 V <sub>2</sub> = 877,89 V <sub>1</sub> +V <sub>4</sub> = 1796,83 Inne pasma - 2583,96; 2877,64; 2932,15; 2984,23; 3446,71	V <sub>3</sub> = 1435,33 V <sub>1</sub> +V <sub>3</sub> = 2521,2 Inne pasma - 2625,43; 3021,85	V <sub>4</sub> = 728,86 V <sub>2</sub> = 853 V <sub>1</sub> +V <sub>4</sub> = 1821,98	1094,24	569,06 605,18 1049,89

### 3. Dyskusja wyników

W większości próbek, w których zawartość MgO przekracza 7 % (7 – wapień krynoidowy dolny, 22 i 65 – wapienie krynoidowe górne, 41 i 62 – wapienie rude) oprócz kalcytu, który dominuje w tych skałach, wykazano również obecność dolomitu. Wskazuje na to występowanie pasm  $V_4=728$  i  $V_1+V_4$  od 1818 do 1822. Wyjątek stanowi wapień skalisty (pr. 1). Pomimo dużej zawartości MgO w tym wapieniu (powyżej 7 %), w widmie tej próbki nie stwierdzono obecności pasm IR charakterystycznych dla dolomitu. W związku z tym, obecny w tej próbce magnez musi występować jako podstawienie w kryształach kalcytu magnezowego. Może na to również wskazywać przesunięcie pasma  $V_3$  do wartości 1428,34. „Czysty” kalcyt charakteryzuje się zwykle pasmem  $V_3$  o niższych wartościach od 1400 do 1426. 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 (Newman R., 1979; Ahn D.J. et al., 1996; Böttcher M.E. et al., 1997; Pokrovsky O.S. et al., 2000).

Przesunięcie pasma  $V_3$  zaobserwowano również w innych próbkach o zawartości MgO przekraczającej 7 % (7 – wapień krynoidowy dolny, 22 – wapień krynoidowy górny, 41 i 62 – wapienie rude). W próbkach tych pasmo  $V_3$  przyjmuje wartości od 1428 (pr. 7) do 1435 (pr. 62). Zmienne wartości pasma  $V_3$  w omawianych próbkach wskazują na zróżnicowaną zawartość magnezu w kryształach Mg-kalcytu.

O obecności jonów magnezu, tworzących podstawienia w kryształach kalcytu magnezowego, może również świadczyć przesunięcie pasma  $V_1+V_3$  w kierunku wartości 2517 (pr. 7), 2519 (pr. 41) do 2521 (pr. 62) a więc wyższych od typowych dla „czystego” kalcytu.

Obecność dolomitu natomiast stwierdzono również w próbkach o niższej zawartości MgO, poniżej 6 % (wapień krynoidowy dolny – pr.30, wapień krynoidowy górny – pr.15, wapień plamisty dolny – pr. 66). Są to pojedyncze pasma  $V_4=728$ . Na szczególną uwagę zasługuje próbka 30 – wapień krynoidowy dolny. Pomimo niskiej zawartości w niej MgO=2,56 %, opierając się na wartościach pasma  $V_4=728$ , zidentyfikowano w widmie tej próbki dolomit. Zaobserwowano w nim również przesunięcie pasma  $V_3$  do wartości 1430, co wskazuje na obecność Mg-kalcytu w tej próbce.

W widmach badanych próbek zaobserwowano też inne pasma węglanów, w przewadze typowe dla kalcytu, w mniejszej ilości dla Mg-kalcytu, charakterystyczne dla pasm podczerwieni od 2500 do 3500 (2583–2625, 2846–2983, 3434–3470) (Ramseyer K. et al.,

1997). Przesunięcie tych pasm w kierunku wyższych wartości może również świadczyć o obecności w badanych próbkach kalcytu magnezowego.

Inne pasma, występujące w analizowanych widmach wapieni triasowych, wskazują na obecność domieszek kwarcu (460–465, 515, 777–798, 1090–1095) oraz minerałów ilastych, głównie kaolinitu i illitu (570–572, 577, 604–605, 923, 965, 1050, 1169) (Newman R., 1979).

#### 4. Wnioski

Na podstawie uzyskanych wyników badań próbek wapieni triasowych warstw karchowickich i diploporowych sformułowano następujące wnioski:

1. Analizowane wapienie zbudowane są z trzech faz węglanowych: kalcytu, kalcytu magnezowego i dolomitu.
2. Wśród tych faz dominuje „czysty” kalcyt, określany również jako nisko magnezowy, zawierający poniżej 3 % MgO. Pozostałe dwie fazy – Mg-kalcyt i dolomit, występują w mniejszych ilościach.
3. Kalcyt nisko magnezowy, w widmach uzyskanych w wyniku badań w podczerwieni metodą Fouriera, oznaczono, między innymi, opierając się na pasmach  $V_2$ ,  $V_4$ ,  $V_3$ ,  $V_1+V_3$  i  $V_1+V_4$ . W widmach oznaczono też pasma kalcytu nisko magnezowego o wyższych wartościach.
4. Mg-kalcyt zidentyfikowano opierając się na pasmach  $V_1+V_3$  (od 2517 do 2521) i  $V_3$  (od 1428 do 1435), których wartości są podwyższone w stosunku do typowych dla „czystego” (nisko magnezowego) kalcytu. Pasma  $V_3$  ma jednak mniejsze znaczenie, ze względu na znaczną jego szerokość w badanych próbkach i związaną z tym mniejszą precyzją wyznaczenia jego maksimum.
5. Dolomit został zidentyfikowany głównie na podstawie pasma  $V_4$ , w niektórych próbkach dodatkowo pasm  $V_2$  oraz  $V_1+V_4$ .

#### LITERATURA

1. Ahn D. J., Berman A., Charych D.: Probing the dynamics of template-directed calcite crystallization with in situ FTIR. *J. Phys. Chem.*, 100, pp.12455-12461, 1996.



2. Böttcher M.E., Gehlken P.L., Steele F.D.: Characterization of inorganic and biogenic magnesian calcites by Fourier Transform infrared spectroscopy. *Solid State Ionics*, 1001-103, pp. 1379-1385, 1997.
3. Newman R.: Some application of infrared spectroscopy in the examination of painting materials. *JAIC* Vol. 19, Number 1, Article 6, pp. 42-46, 1979.
4. Pokrovsky O. S., Mielczarski J. A., Barrea O., Schott J.: Surface spaciation models of calcite and dolomite aqueous solution interfaces and their spectroscopic evaluation. *Langmuir* 16, pp.2677-2688, 2000.
5. 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, pp. 361-378, 1997.
6. Simiczyjew P., Szykiewicz A., Sowiński L.: Szczegółowe rozpoznanie budowy geologicznej i kopaliny- źródłem racjonalnego wykorzystania złoża na przykładzie kamieniołomu wapieni w Tarnowie Opolskim. *Górnictwo Odkrywkowe* XXXVIII, 3, 1996.

Recenzent: Dr hab. inż. Marian Wagner, prof. nzw. AGH