



KATARZYNA STANIENDA*

Fazy mineralne w skałach węglanowych warstw gogolińskich obszaru Śląska Opolskiego

Wprowadzenie

Obszar Śląska Opolskiego to rejon, w którym występują utwory wschodniej części epikontynentalnego zbiornika germańskiego, w tym triasowe skały węglanowe, między innymi utwory wapienia muszlowego (trias środkowy). Zróżnicowanie osadów wapienia muszlowego jest związane z warunkami sedymentacji w zbiorniku germańskim (Szulc 1990, 1993, 2000, 2007). Utwory wapienia muszlowego dolnego tworzyły się na zmianę, w środowiskach transgresji i regresji morskich.

Skały dolnego wapienia muszlowego to głównie wapienie o teksturze falistej, gruzłowej. Obok nich występują wapienie płytowe, szare lub białe, często przepelnione szczątkami fauny oraz margle i ilowce (Senkowiczowa i Szyperko-Śliwczyńska 1972; Stanienda 2011, 2013a). Podział dolnego wapienia muszlowego na Śląsku Opolskim przeprowadził P. Assmann (Assmann 1944; Niedźwiedzki 2000; Makowski 1977; Szulc 1993, 2000). Według tego podziału najniżej w profilu występują wapienie, margle i dolomity warstw błotnickich i gogolińskich (Kowal-Linka 2008, 2009). W obrębie warstw gogolińskich wyróżnione zostały następujące ogniwa: począwszy od spągu występują wapienie z *Pecten* i *Dadocrinus*, następnie poziom margli ilastych, kolejno wapień komórkowy (warstwy gogolińskie dolne), nad którym zalega zlepianiec śródformacyjny, nad nim poziom wapienia gruboławicowego, kolejno poziom wapienia marglistego oraz główny poziom falisty

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

(warstwy gogolińskie górne) (Bodzioch 1990, 1998; Kowal-Linka 2008, 2009). M. Kowal-Linka (2008, 2009) łączy utwory zlepieńca śródformacyjnego oraz wapienia gruboławicowego w jedno ogniwo – gruboławicowe wapienie i wkładki wapieni falistych, stanowiące dolny poziom profilu warstw gogolińskich górnych.

Skały warstw gogolińskich wykazują zmienne zawartości Mg, Ca oraz Si, Al. Zróżnicowana ilość tych pierwiastków związana jest ze zmiennym udziałem poszczególnych minerałów węglanowych oraz krzemianów i glinokrzemianów (Stanienda 2013a, b; Szulc 1990, 2000).

W niniejszym artykule zaprezentowano wyniki badań, które pozwoliły na określenie rodzaju faz mineralnych w skałach węglanowych warstw gogolińskich, głównie w wapieniach obszaru Śląska Opolskiego. Próbkę do badań pobrano z kamieniołomów w Ligocie Dolnej oraz w Gogolinie. W kamieniołomie Gogolin pobrano osiem próbek – pięć z warstw gogolińskich dolnych, z poziomu wapienia komórkowego (próbki G2, G3, G6, G7 i G8) oraz trzy z wapieni gogolińskich górnych, z ogniwa gruboławicowych wapieni z wkładkami wapieni falistych (próbki G1, G4 i G5). W kamieniołomie Ligota Dolna pobrano do badań również osiem próbek, z wapieni gogolińskich górnych – z ogniwa wapienia marglistego jedną próbkę, oznaczoną jako LD9, natomiast z głównego poziomu falistego siedem próbek oznaczonych kolejno: LD4, LD5, LD6, LD7, LD8, LD10 i LD11.

1. Metodyka badań

Badania wapieni warstw gogolińskich obejmowały opis makroskopowy, analizy mikroskopowe, FTIR, dyfraktometrię rentgenowską oraz badania w mikroobszarach.

Opis makroskopowy oraz analizę mikroskopową przeprowadzono na wszystkich pobranych próbkach. Opis mikroskopowy w świetle przechodzącym wykonano przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego AXIOSKOP firmy ZEISS, wyposażonego w analizator obrazu KS 300. Dyfraktometrii rentgenowskiej poddano osiem próbek. Analizę rentgenograficzną wykonano w Instytucie Geologii Stosowanej w Gliwicach, przy użyciu dyfraktometru HZG4 przy zastosowaniu lampy miedziowej z filtrem niklowym; warunki analizy: napięcie 35 kV, natężenie 18 mA. Analizie fourierowskiej w podczerwieni (FTIR) poddano w sumie cztery próbki: G1, G6, LD4 i LD11. Badania wykonano w Instytucie Nauk Geologicznych Uniwersytetu Jagiellońskiego na spektrometrze fourierowskim FTS 135 BioRad. Widma opracowano za pomocą oprogramowania dostarczonego przez producenta (Bio-Rad Sadtler Division 1981–1993). Rentgenowskiej mikroanalizie spektralnej (badania w mikroobszarach) poddano w sumie osiem próbek. Badania wykonano w Instytucie Metali Nieżelaznych w Gliwicach. Analizy wykonano technikami mikroanalizy rentgenowskiej EPMA przy użyciu mikroanalizatora rentgenowskiego JXA-8230 firmy JEOL. Badania przeprowadzono na próbkach zglądów, które napyłono warstwą węgla. Analizę z zastosowaniem spektrometrów WDS przeprowadzono w mikroobszarach na próbkach G1, G6 i LD11. Metodą WDS w mikroobszarach przeprowadzono analizy ilościowe. Oznaczono zawartość nastę-

pujących pierwiastków: O, C, Mg, Si, Al, Ca, K, Ba, Sr, Fe, Mn. Dla próbek G1, G6 i LD11 wykonano również analizę EDS. Sporządzono rentgenowską mapę badanego mikroobszaru spektrometrem EDS oraz widma pierwiastkowe w punktach pomiarowych. Oznaczono zawartość następujących pierwiastków: O, C, Mg, Ca, Si, Al, K i Fe.

2. Wyniki badań

Przedmiotem badań były próbki wapieni warstw gogolińskich, pobrane z warstw gogolińskich dolnych – z poziomu wapienia komórkowego (próbki G2, G3, G6, G7 i G8) Gogolinie) oraz z warstw gogolińskich górnych – z ogniwa gruboławicowych wapieni z wkładkami wapieni falistych (próbki G1, G4 i G5), z poziomu wapienia marglistego (próbka LD9) i z głównego poziomu falistego (próbki LD4, LD5, LD6, LD7, LD8, LD10 i LD11).

2.1. Charakterystyka makroskopowa badanych wapieni

Utwory *poziomu wapienia komórkowego* stanowią górne ogniwo wapieni gogolińskich dolnych. Są to osady litoralne otwartej rampy środkowej (Bodzioch 1998; Szulc 1993, 2000). Wapienie tego ogniwa to skały najczęściej barwy szarej, tworzące grube lub średnie ławice. Makroskopowo wykazują najczęściej strukturę organogeniczną (próbki G2, G3, G6, G7 i G8), a tekstury: bezładną, porowatą (kawernistą) lub zbitą (por.: Kowal-Linka 2008, 2009; Stanienda 2013b; Szulc 2000, 2007).

Profil wapieni gogolińskich górnych rozpoczynają warstwy *poziomu gruboławicowych wapieni z wkładkami wapieni falistych*. Osady tego ogniwa to utwory lagunowe rampy wewnętrznej (Bodzioch 1998; Niedźwiedzki 2000; Szulc 1993, 2000). Skały poziomu gruboławicowych wapieni z wkładkami wapieni falistych reprezentują wapienie (próbka G5) i wapienie margliste (próbki G1 i G4), zwykle barwy białej, żółtawej, w niektórych przypadkach szarej, które tworzą najczęściej grube i średnie ławice. Makroskopowo wykazują najczęściej strukturę sparytowaną, a teksturę zbitą, bezładną. W skałach tych rzadko uwidacznia się makroskopowo fauna (Stanienda 2013a).

Powyżej utworów poziomu gruboławicowych wapieni z wkładkami wapieni falistych zalegają skały *ogniwa wapienia marglistego*. Stanowią one osady lagunowe rampy wewnętrznej (Bodzioch 1998; Niedźwiedzki 2000; Szulc 1993, 2000). Skały tego ogniwa to zwykle wapienie płytowe, wapienie margliste i wapienie dolomityczne (próbka LD9), występujące głównie w postaci cienkich lub średnich ławic. Są to najczęściej zwięzłe skały o barwach: żółtawej, szaro-żółtej, żółtawo-szarej lub żółtawo-brunatnej. Makroskopowo wykazują strukturę mikrytową, a teksturę zbitą, bezładną. W skałach tych, podobnie jak w wapieniach poprzedniego ogniwa, rzadko uwidacznia się makroskopowo fauna (Stanienda 2013a).

W stropie warstw gogolińskich górnych występują skały *głównego poziomu falistego*. Podobnie jak pozostałe utwory warstw gogolińskich górnych są to osady lagunowe.

Stanowią jednak materiał tworzący się w strefie otwartej rampy zewnętrznej (Bodzioch 1998; Szulc 1993, 2000). Reprezentowane są przez wapienie płytowe, tworzące zwykle cienkie lub średnie ławice, zwarte, twarde wapienie (próbki LD7, LD8, LD10 i LD11) oraz wapienie margliste (próbki LD4, LD5 i LD6) (Stanienda 2013a). Skały głównego poziomu falistego wykazują najczęściej barwy: żółtawą, żółtawo-szarą lub szaro-brunatną. Struktura tych skał jest zwykle mikrytowa, a tekstura zbita, bezładna. Również i w tych wapieniach trudno dostrzec makroskopowo faunę (Stanienda 2013a).

Opis makroskopowy pozwolił na zaobserwowanie niewielkiego zróżnicowania pomiędzy wapieniami gogolińskimi dolnymi i górnymi. Uwidacznia się ono w barwie, która w przypadku wapieni gogolińskich dolnych jest zwykle szara, a gogolińskich górnych – żółtawą, żółtawo-szarą, żółtawo-brunatną, rzadziej szarą. W przypadku wapieni warstw gogolińskich dolnych często można makroskopowo zaobserwować faunę, która w wapieniach gogolińskich górnych jest zwykle niedostrzegalna. Opisywana struktura skał gogolińskich górnych jest najczęściej mikrytowa lub sparytowa. Wapienie gogolińskie dolne poziomu wapienia komórkowego to często skały porowate, natomiast wapienie gogolińskie górne to skały zbite.

2.2. Wyniki analizy mikroskopowej

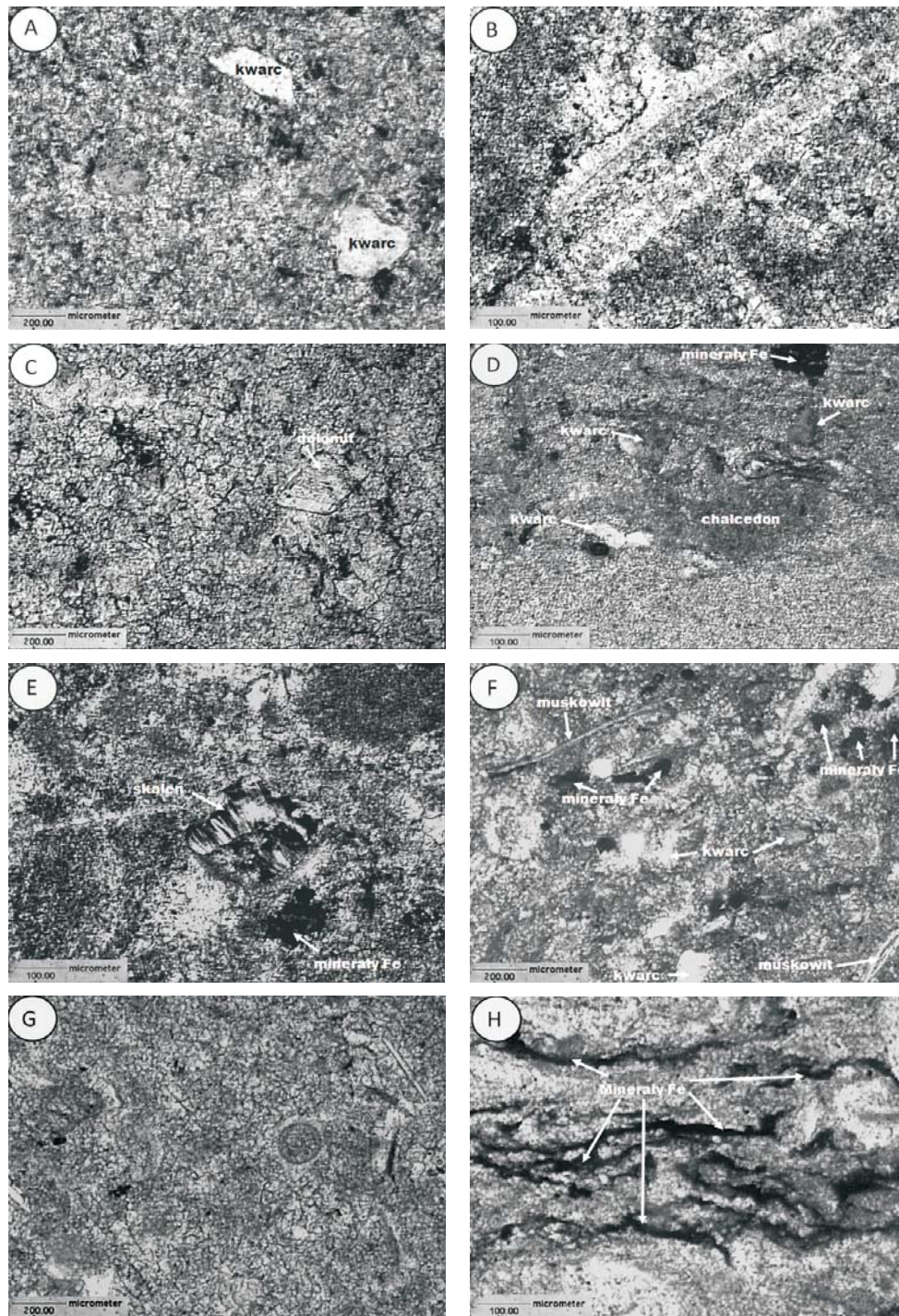
Skały poziomu wapienia komórkowego (wapienie gogolińskie dolne) w obrazach mikroskopowych wykazują strukturę organodetrytyczną (próbki G2, G3, G6, G7 i G8), a teksturę zwykle bezładną, zbitą. W skałach tych zaobserwować można liczne allochemy (bioklasty) – fragmenty muszli, łodyg liliowców, otwornice, a także małżoraczki (Ostracoda) (próbka G8), ślimaki (próbka G8), oraz peloidy (Stanienda 2013a). Allochemy spojone są najczęściej cementem mikrosparytowym bądź sparytowym (rys. 1B – pr. G2, rys. 1C – pr. G3, rys. 1E – pr. G7). Miejscami uwidacznia się również cement palisadowy, obrastający bioklasty (rys. 1B – pr. G2). Niektóre bioklasty posiadają powłokę mikrytową. Ortochemy (kryształy cementu) są zróżnicowane pod względem wielkości i kształtu. Mikrytowa masa cementu to prawdopodobnie mieszanina kryształów niskomagnezowego („czystego”) kalcytu i prawdopodobnie Mg-kalcytu. Sparytowe ziarna cementu, zwykle większych rozmiarów, zróżnicowane w formie, to kryształy wtórnego kalcytu. Powstały one zapewne wskutek agradacji i rekrytalizacji ziaren pierwotnego materiału węglanowego podczas procesów diagenety (Boggs 2010; Kostecka 1978; Stanienda 2013a; Tucker i Wright 1990). Niektóre kryształy wykazujące zdecydowanie wyższy relief od reszty materiału, budującego masę skały, stanowią fazy węglanowe wzbogacone w magnez, prawdopodobnie dolomit (rys. 1C – pr. G3). Niektóre jego ziarna posiadają charakterystyczny euhedralny, romboedryczny pokrój (rys. 1C – pr. G3). Oprócz minerałów węglanowych w analizowanych próbkach występują również pojedyncze ziarna kwarcu, chalcedonu, skaleni (rys. 1E – pr. G7), mik oraz minerałów żelaza – tlenków i wodorotlenków o ciemnobrunatnym zabarwieniu (rys. 1C – pr. G3).

Skały poziomu gruboławicowych wapieni z wkładkami wapieni falistych (wapienie gogolińskie górne) w obrazach mikroskopowych wykazują zwykle strukturę mikrospar-

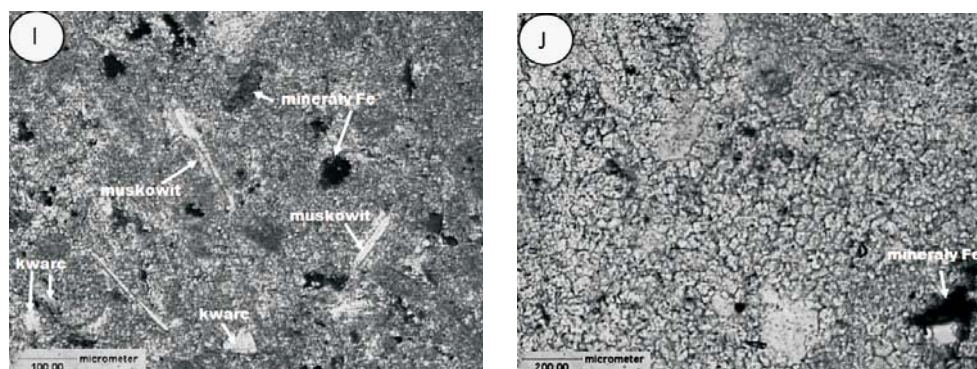
rytową (próbka G4), mikrytową (próbka G5) lub organodetrytyczną (próbka G1) i teksturę zbitą, bezładną lub kierunkową (próbka G5), związaną z obecnością warstewek bogatych w kwarc, chalcedon oraz związki żelaza (Stanienda 2013a). W wapieniach tych można zaobserwować allochemy (bioklasty). Są to zwykle trochity oraz fragmenty muszli. W skałach dominują jednak ortochemy stanowiące masę podstawową skały, zbudowaną z materiału mikrytowego, mikrosparytowego lub sparytowego, w której porozrzucane są chaotycznie pojedyncze bioklasty. Wśród faz mineralnych budujących wapienie analizowanego ogniwa dominuje kalcyt. Występują tu też: dolomit, pojedyncze ziarna chalcedonu (rys. 1D – pr. G5), kwarcu (rys. 1A – pr. G1), muskowitu oraz minerały żelaza. Miejscami można zaobserwować pseudomorfozy po dolomicie, wypełnione minerałami żelaza (Stanienda 2013a).

Skaly ogniwa wapienia marglistego (wapienie gogolińskie górne) w obrazach mikroskopowych wykazują najczęściej struktury: mikrytową, mikrosparytową (rys. 1I – pr. LD9) lub organodetrytyczną, a teksturę zbitą, bezładną. Skały te zbudowane są z podstawowej masy sparytowej, miejscami mikrosparytowej. W niektórych próbkach (próbka LD9) można zaobserwować allochemy – fragmenty muszli i łodyg liliowców oraz otwornice, które spojone są cementem, w przewodzie mikrytowym, miejscami palisadowym. Miejscami widoczne są peloidy (Stanienda 2013a). Wśród faz mineralnych, budujących skały ogniwa wapienia marglistego dominuje kalcyt. Zwykle występuje on w formie mikrytowych ziaren. Miejscami uwidaczniają się gniazda zbudowane ze sparytowych kryształów kalcytu. Sparytowe kryształy można traktować jako produkt procesów rekrystalizacji i agradacji pierwotnych ziaren cementu mikrytowego, przebiegających w stadium mezogenetycznym diagenety konstruktywnej (Stanienda 2013a). Pozostałe fazy mineralne występujące w analizowanych wapieniach, jednak w mniejszej ilości niż kalcyt, to dolomit, chalcedon, kwarc, skalenie, miki i minerały żelaza. Minerały żelaza często tworzą owalne struktury, bądź też występują w postaci rozproszonej (Stanienda 2013a).

Skaly głównego poziomu falistego (wapienie gogolińskie górne) wykazują w obrazach mikroskopowych zwykle strukturę mikrytową, mikrosparytową (rys. 1H – pr. LD7, sparytową (rys. 1J – pr. LD11) lub organodetrytyczną (rys. 1G – pr. LD5) i teksturę zbitą, bezładną lub kierunkową, podkreśloną obecnością warstewek minerałów żelaza (rys. 1H – pr. LD7) bądź laminek bogatych w kwarc i chalcedon. Skały głównego poziomu falistego zbudowane są w większości z masy podstawowej, mikrosparytowej, sparytowej, miejscami mikrytowej, w której miejscami porozrzucane są chaotycznie pojedyncze bioklasty – otwornice, fragmenty muszli oraz peloidy i agregaty (Stanienda 2013a). Bioklasty spojone są cementem głównie mikrosparytowym, sparytowym, miejscami palisadowym. Kryształy masy podstawowej są zróżnicowane pod względem wielkości i kształtu. Wśród faz mineralnych, budujących analizowane wapienie dominuje kalcyt, występujący w formie mikrytowej. Kryształy mikrosparytu i sparytu są zróżnicowane pod względem wielkości i kształtu. Należy zatem sądzić, że podobnie do kryształów tych frakcji poprzednich ogniwi wapieni gogolińskich, również ziarna węglanów pierwotnej masy skał głównego poziomu falistego uległy rekrystalizacji i agradacji podczas procesów zachodzących w stadium



Rys. 1.
Fig. 1



Rys. 1. Obrazy mikroskopowe badanych próbek wapieni

A – próbka G1 – ziarna kwarcu w sparytowej masie podstawowej, PX; B – próbka G2 – bioklast w sparytowej masie wapienia, PX; C – próbka G3 – romboedryczny kryształ dolomitu w sparytowej masie podstawowej, 1P; D – próbka G5 – ziarna kwarcu, chalcedonu oraz agregaty minerałów żelaza w mikrytowej masie podstawowej, PX; E – próbka G7 – skaleń i agregaty minerałów żelaza w mikrytowej miejscami sparytowej masie podstawowej, PX; F – próbka LD4 – muskowitz, kwarc i agregaty minerałów żelaza w podstawowej masie wapienia, PX; G – próbka LD5 – bioklasty w sparytowej masie podstawowej, 1P; H – próbka LD7 – stylolity wypełnione minerałami żelaza w mikrytowej masie podstawowej, 1P; I – próbka LD9 – muskowitz, kwarc i agregaty minerałów żelaza microsparytowej masie podstawowej, PX; J – próbka LD11 – agregaty minerałów żelaza w sparytowej masie podstawowej zbudowanej z kryształów kalcytu i dolomitu, 1P

Fig. 1. Microscopic views of the examined limestone samples

A – sample G1 – quartz grains in the sparry rock mass, PX; B – sample G2 – bioclast in the sparry rock mass of limestone, PX; C – sample G3 – rhombohedral dolomite crystal in the sparry rock mass, 1P; D – sample G5 – quartz and chalcedony grains and aggregates of iron minerals in the micritic rock mass, PX; E – sample G7 – feldspar and aggregates of iron minerals in micritic in some areas sparry rock mass, PX; F – sample LD4 – muscovite, quartz and aggregates of iron minerals in limestone rock mass, PX; G – sample LD5 – bioclasts in the sparry rock mass, 1P; H – sample LD7 – stylolites filled with iron minerals in the micritic rock mass, 1P; I – sample LD9 – muscovite, quartz and aggregates of iron minerals in the microsparry rock mass, PX; J – sample LD11 – aggregates of iron minerals in the sparry rock mass built of calcite and dolomite, 1P

mezogenetycznym diagenety konstruktywnej (Stanienda 2013a). Minerale, tworzące drobne kryształy o znacznie wyższym reliefie od kalcytu należy traktować jako dolomit. Fazy niewęglanowe, zidentyfikowane w wapieniach głównego poziomu falistego, występują jednak w mniejszej ilości od minerałów węglanowych, to kwarc, chalcedon, minerały żelaza, niewielkie ilości muskowitzu oraz minerałów ilastych.

Wyniki analizy mikroskopowej nie wykazały zdecydowanego zróżnicowania pod względem występowania faz mineralnych pomiędzy wapieniami gogolińskimi dolnymi i górnymi. Główna różnica uwidacznia się w obecności dużej ilości fauny w wapieniach gogolińskich dolnych. Skały warstw gogolińskich górnych są ubogie w faunę, obserwuje się w nich natomiast wzbogacenie w różnego typu fazy niewęglanowe, takie jak kwarc, skalenie i miki. Tego typu minerały występują w wapieniach gogolińskich dolnych w niewielkiej ilości. Prawdopodobnie ma to związek z warunkami sedymentacji skał węglanowych. Osady strefy

litoralnej (wapienie gogolińskie dolne) są uboższe w fazy niewęglanowe, natomiast zawierają bogatą faunę, zaś utwory lagunowe (wapienie gogolińskie górne) charakteryzują się niższą zawartością fauny, a wyższą – minerałów niewęglanowych. Wyniki analizy mikroskopowej nie dały jednak możliwości porównania utworów warstw gogolińskich dolnych i górnych pod względem zawartości faz węglanowych zawierających magnez, z uwagi na brak możliwości identyfikacji w próbkach kalcytu magnezowego oraz huntytu. Fazy węglanowe, mikrytową i mikrosparytową budującą cement oraz szczątki organiczne uznano za kalcyt, nie wyklucza to jednak możliwości obecności Mg-kalcytu w mikrytowym spoiwie wapieni, co jest charakterystyczne dla tej niestabilnej fazy węglanu wapnia, czy też w skorupkach lub szkieletach organizmów morskich (Böttcher i in. 1997; Böttcher i Dietzel 2010; Boggs 2010; Fairbridge 1950; Nürnberg i in. 1996; Morse i Mackenzie 1990; Morse i in. 2006). Ziarna węglanów o wyższym reliefie i pokroju euhedralnym, romboedrycznym, uznano za dolomit, co nie wyklucza jednak możliwości występowania w analizowanych skałach huntytu (Stanienda 2013a, b).

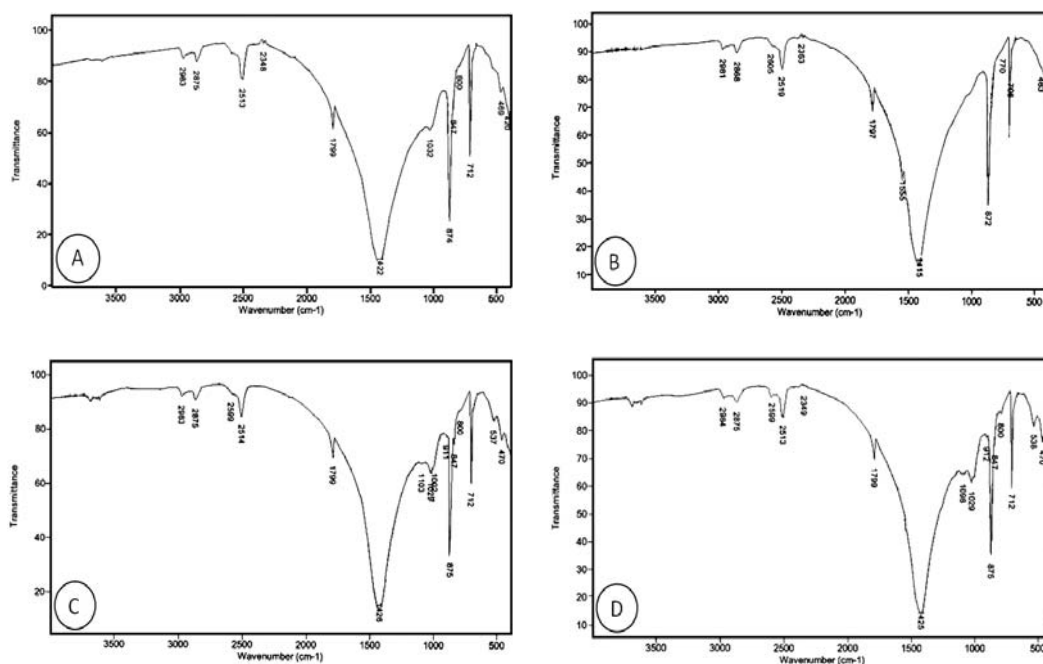
2.3. Wyniki analizy fourierowskiej w podczerwieni

Widma absorpcyjne, uzyskane w wyniku przeprowadzenia analizy fourierowskiej w podczerwieni dały możliwość identyfikacji minerałów, wchodzących w skład badanych wapieni, w tym również faz węglanowych wzbogaconych w magnez (tab. 1, rys. 2). Analizie fourierowskiej w podczerwieni (FTIR) poddano w sumie cztery próbki: G1, G6, LD4 i LD11. Każda z nich pochodzi z innego ogniwa. Poziom wapienia komórkowego (wapienie gogolińskie dolne) reprezentuje próbka G6, poziom gruboławicowych wapieni z wkładkami wapieni falistych (wapienie gogolińskie górne) – próbka G1, ogniwo wapienia marglistego (wapienie gogolińskie górne) – próbka LD9, a główny poziom falisty (wapienie gogolińskie górne) – próbka LD11.

Wyniki badań wskazują, że w analizowanych próbkach dominuje kalcyt niskomagnezowy. Fazę tę zidentyfikowano na podstawie typowych dla kalcytu pasm V_3 , V_4 , V_2 , $V_1 + V_4$ i $V_1 + V_3$. Ponadto, w widmach analizowanych próbek występują również pasma „czystego” kalcytu dalszej podczerwieni. Możliwość identyfikacji faz węglanowych wynika z faktu, że minerały te charakteryzują się połączeniami wybitnie anizotropowymi, a występujące w nich aniony CO_3^{2-} , w których atomy są związane kowalencyjnie, zachowują się jak wibratory, mało zależne od otoczenia. Drgania tych atomów zasadniczo wpływają na widma absorpcyjne węglanów. W związku z tym pasma absorpcji, które odpowiadają drganiom wewnątrz cząsteczkowych anionów CO_3^{2-} , przypadają na podstawowy zakres podczerwieni, a drgania sieciowe dają pasma absorpcji w dalekiej podczerwieni (Ahn i in. 1996; Bolewski i Żabiński 1988; Pokrovsky i in. 2000; Ramseyer i in. 1997). Daje to możliwość precyzyjnej identyfikacji minerałów węglanowych, w tym również faz o zróżnicowanej zawartości magnezu. Wynika to z faktu, iż wraz ze wzrostem zawartości tego pierwiastka wartości poszczególnych pasm wzrastają od typowych dla „czystego” kalcytu do wartości charakterystycznych dla dolomitu.

Tabela 1. Wartości pasm absorpcji minerałów występujących w badanych wapieniach w cm^{-1}
 Table 1. Values of minerals spectra bonds in the examined limestones in cm^{-1}

Nr próbki	Kalcyt	Kalcyt Magnezowy	Dolomit	Kwarc	Skalenie	Inne minerały
G1 (rys. 2A)	$V_4 = 712$ $V_2 = 847$ $V_2 = 874$ $V_3 = 1422$ $V_1 + V_4 = 1799$ $V_1 + V_3 = 2513$ Inne pasma – 2348, 2875, 2983	–	–	469 800	420 1 032	–
G6 (rys. 2B)	$V_2 = 872$ $V_3 = 1415$ $V_1 + V_4 = 1797$ Inne pasma – 2981	$V_1 + V_3 = 2519$	2605 2363 2868	463	706 770	huntyt 1555
LD9 (rys. 2C)	$V_4 = 712$ $V_2 = 847$ $V_2 = 875$ $V_1 + V_4 = 1799$ $V_1 + V_3 = 2514$ Inne pasma – 2599, 2875, 2983	$V_3 = 1426$	–	800	537	kaolinit 470 911 1002 1029 1103
LD11 (rys. 2D)	$V_4 = 712$ $V_2 = 847$ $V_2 = 875$ $V_1 + V_4 = 1799$ $V_1 + V_3 = 2513$ Inne pasma – 2349, 2599, 2875, 2984	$V_3 = 1425$	–	800 1 098	423 538	kaolinit 470 912 1029



Rys. 2. Widma absorpcyjne w podczerwieni próbek wapieni w zakresie 400–4000 cm^{-1} (Stanienda 2013)

- A – widmo absorpcyjne w podczerwieni próbki G1 (wapień gogoliński z Gogolina),
- B – widmo absorpcyjne w podczerwieni próbki G6 (wapień gogoliński z Gogolina),
- C – widmo absorpcyjne w podczerwieni próbki LD9 (wapień gogoliński z Ligoty Dolnej),
- D – widmo absorpcyjne w podczerwieni próbki LD11 (wapień gogoliński z Ligoty Dolnej)

Fig. 2. Infrared absorption spectra of limestone samples in the range from 400 to 4000 cm^{-1} (Stanienda 2013)

- A – absorption spectrum of sample G1 (Gogolin limestone from Gogolin),
- B – absorption spectrum of sample G6 (Gogolin limestone from Gogolin),
- C – absorption spectrum of sample LD9 (Gogolin limestone from Ligota Dolna),
- D – absorption spectrum of sample LD11 (Gogolin limestone from Ligota Dolna)

W trzech próbkach pojawił się Mg-kalcyt, w tym w również w wapieniu gogolińskim dolnym (tab. 1, rys. 2B – pr. G6, rys. 2C – pr. LD9, rys. 2D – pr. LD11). Mineral ten zidentyfikowano w wapieniu gogolińskim dolnym (próbka G6) na podstawie pasma $V_1 + V_3$ (tab. 1, rys. 2B), a w wapieniach gogolińskich górnych (próbki LD9 i LD11), na podstawie pasma V_3 (tab. 1, rys. 2C, 2D). Kolejna faza węglanowa, wzbogacona w magnez – dolomit, pojawiła się jedynie w widmie absorpcyjnym próbki G6 (wapienia gogolińskiego dolnego). Dolomit oznaczono w tej próbce na podstawie pasma dalekiej podczerwieni. Mineral węglanowy o najwyższej zawartości magnezu – huntyt, oznaczono tylko w wapieniu gogolińskim dolnym (próbka G6 – tab. 1, rys. 2B). Mineral ten można zwykle zidentyfikować dzięki pasmom o wartościach: 750 cm^{-1} , 860 cm^{-1} , 880 cm^{-1} , oraz 1440 cm^{-1} i 1550 cm^{-1} (<http://rruff.info/Huntite>). W widmie próbki G6 (rys. 2B) huntyt ziden-

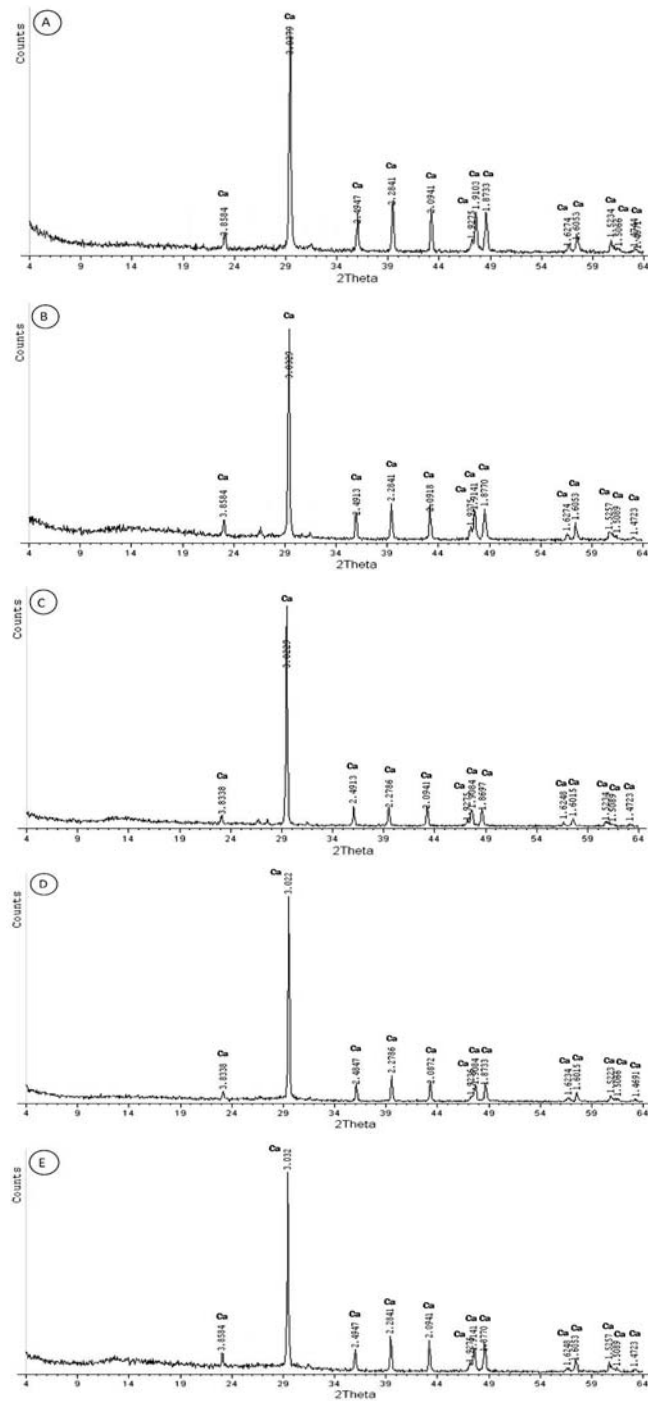
tyfikowano na podstawie pasma o największej intensywności – 1555 cm^{-1} (por.: Faust 1953; Ramseyer i in. 1997; <http://rruff.info/Huntite>). Jest to jednak pojedyncze pasmo podczerwieni tej fazy węglanowej. Należy zatem przyjąć, że minerał ten prawdopodobnie występuje w analizowanym wapieniu. Z faz niewęglanowych, we wszystkich badanych skałach oznaczono kwarc i skalenie, a w dwóch próbkach – kaolinit (tab. 1, rys. 1C – pr. LD9, rys. 2D – pr. LD11).

Wyniki analizy fourierowskiej w podczerwieni wskazują, że największym zróżnicowaniem faz węglanowych charakteryzują się wapienie gogolińskie dolne, w których występują: „czysty” kalcyt (niskomagnezowy), Mg-kalcyt oraz prawdopodobnie dolomit i huntyt. Pomimo oznaczenia huntytu na podstawie tylko jednego pasma, nie należy wykluczać możliwości występowania tego minerału w wapieniach triasowych Śląska Opolskiego, ponieważ w niektórych obszarach zbiornika germańskiego, procesy diagenety zachodziły 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 (Stanienda 2013a, b), który powstaje zwykle wskutek procesów hydrotermalnych, wietrzenia dolomitu lub transformacji Mg-kalcytu w warunkach wysokiej temperatury, a w skałach osadowych występuje najczęściej w utworach strefy wadycznej (Deelman 2011). W próbkach warstw gogolińskich dolnych zidentyfikowano również fazy niewęglanowe, takie jak: kwarc i skalenie. Najmniejsze zróżnicowanie faz węglanowych wykazują wapienie poziomu gruboławicowych wapieni z wkładkami wapieni falistych (spągowe ogniwo warstw gogolińskich górnych – próbka G1). Z minerałów węglanowych oznaczono tu jedynie „czysty” kalcyt. Domieszki w tym wapieniu stanowią: kwarc oraz skalenie. Próbka G6, pobrana z niżej zalegającego poziomu warstw gogolińskich dolnych, z ogniwa wapienia komórkowego, wykazuje większe zróżnicowanie pod względem obecności faz mineralnych. W wapieniu tym oznaczono cztery fazy węglanowe: kalcyt niskomagnezowy, Mg-kalcyt, dolomit i huntyt oraz minerały niewęglanowe: kwarc i skalenie. W próbkach ogniwo warstw gogolińskich górnych, z faz węglanowych oprócz niskomagnezowego kalcytu zidentyfikowano Mg-kalcyt. W widmach absorpcyjnych tych wapieni zaobserwowano pasma faz niewęglanowych, takich jak kwarc, skalenie oraz kaolinit. Wyniki badań wskazują zatem na wzbogacenie wapieni gogolińskich górnych w minerały ilaste.

2.4. Wyniki badań metodą dyfraktometrii rentgenowskiej

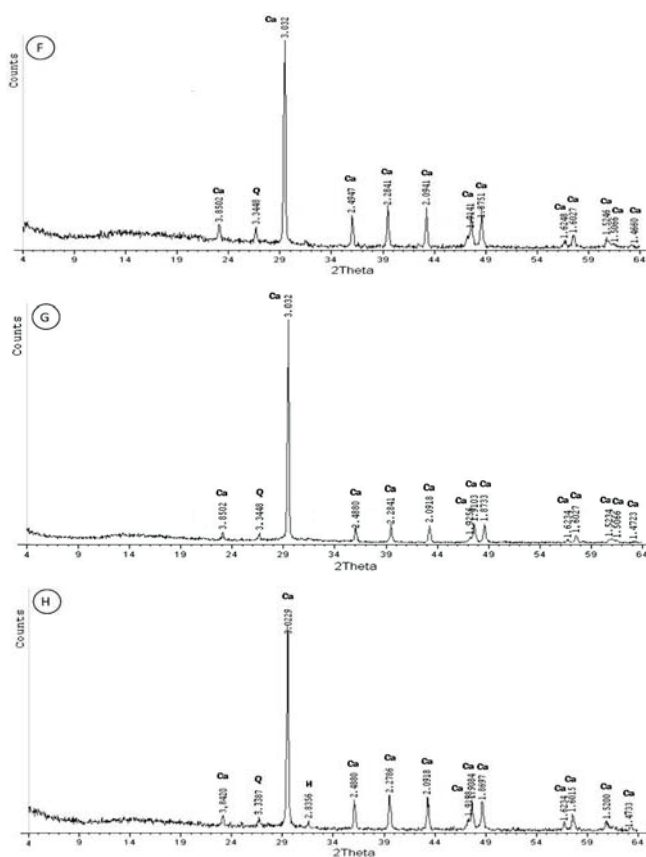
Przeprowadzenie badań rentgenograficznych dało możliwość potwierdzenia wyników poprzednich analiz, a także zebrania dodatkowych danych na temat obecności faz mineralnych zarówno węglanowych, jak i niewęglanowych w wapieniach badanego fragmentu profilu warstw gogolińskich obszaru Śląska Opolskiego.

Wyniki badań wskazują, że we wszystkich analizowanych próbkach dominuje kalcyt niskomagnezowy (rys. 3). Potwierdza to obecność szeregu linii dyfrakcyjnych typowych dla tej fazy.



Rys. 3.

Fig. 3.



Rys. 3. Dyfraktogramy próbek wapieni

A – dyfraktogram próbki G1 (wapień gogoliński z Gogolina), B – dyfraktogram próbki G3 (wapień gogoliński z Gogolina), C – dyfraktogram próbki G5 (wapień gogoliński z Gogolina), D – dyfraktogram próbki G6 (wapień gogoliński z Gogolina), E – dyfraktogram próbki G8 (wapień gogoliński z Gogolina), F – dyfraktogram próbki LD4 (wapień gogoliński z Ligoty Dolnej), G – dyfraktogram próbki LD9 (wapień gogoliński z Ligoty Dolnej), H – dyfraktogram próbki LD11 (wapień gogoliński z Ligoty Dolnej). Ca – kalcyt, Q – kwarc, H – huntyt

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the limestone samples

A – X-ray diffraction pattern, sample G1 (Gogolin limestone from Gogolin), B – X-ray diffraction pattern, sample G3 (Gogolin limestone from Gogolin), C – X-ray diffraction pattern, sample G5 (Gogolin limestone from Gogolin), D – X-ray diffraction pattern, sample G6 (Gogolin limestone from Gogolin), E – X-ray diffraction pattern, sample G8 (Gogolin limestone from Gogolin), F – X-ray diffraction pattern, sample LD4 (Gogolin limestone from Ligota Dolna), G – X-ray diffraction pattern, sample LD9 (Gogolin limestone from Ligota Dolna), H – X-ray diffraction pattern, sample LD11 (Gogolin limestone from Ligota Dolna). Ca – calcite, Q – quartz, H – huntite

W wapieniach warstw gogolińskich dolnych *poziomu wapienia komórkowego* (rys. 3B – pr. G3, rys. 3D – pr. G6, rys. 3E – pr. G8) oraz *poziomu gruboławicowych wapieni z wkładkami wapieni falistych* (wapienie gogolińskie górne) (rys. 3A – pr. G1, rys. 3C – pr. G5) na dyfraktogramach próbek oznaczono tylko tę fazę mineralną.

Skały *ogniwa wapienia marglistego* (wapienie gogolińskie górne) nie wykazują zdecydowanego zróżnicowania pod względem obecności faz mineralnych w porównaniu z wapieniami niższego ogniwa warstw gogolińskich górnych (poziomu gruboławicowych wapieni z wkładkami wapieni falistych). Oprócz kalcytu niskomagnezowego na dyfraktogramie próbki LD9 (rys. 3G) oznaczono kwarc.

Skały *głównego poziomu falistego* (wapienie gogolińskie górne), stanowiące stropowe ogniwo warstw gogolińskich górnych, również nie wykazują zdecydowanego zróżnicowania pod względem obecności zarówno faz węglanowych jak i niewęglanowych, w porównaniu z wapieniami pozostałych ogniw warstw gogolińskich. Oprócz „czystego” kalcytu i kwarcu, w próbce LD11 (rys. 3H) oznaczono również huntyt (por.: Dollase i Reeder 1986; <http://rruff.info/Huntite>). Mineral ten zidentyfikowano na podstawie linii dyfrakcyjnej o najwyższej intensywności dla tej fazy mineralnej – 2,83 Å, która jednak według katalogu JCPDF przypisywana jest kalcytowi. Na obecność huntytu w próbce LD11 wskazuje tylko ta pojedyncza linia dyfrakcyjna. Należy zatem przyjąć prawdopodobieństwo obecności tego minerału w analizowanym wapieniu (Stanienda 2103a, b).

Wyniki dyfraktometrii rentgenowskiej wykazały, że wapienie gogolińskie dolne zbudowane są głównie z niskomagnezowego kalcytu, natomiast skały warstw gogolińskich górnych charakteryzują się również obecnością kwarcu, może w tych skałach również pojawić się huntyt.

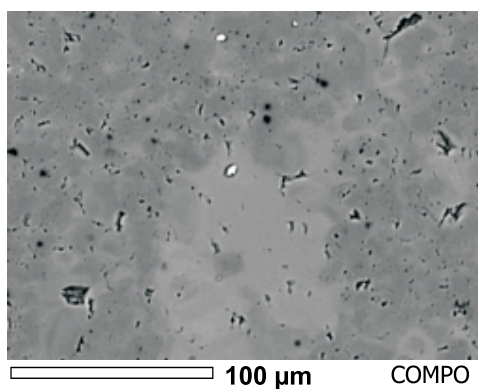
2.5. Wyniki badań w mikroobszarach

Podczas mikroanalizy rentgenowskiej sporządzono fotografie mikroobszarów analizowanych próbek, a także oznaczono ilościowy skład chemiczny badanych skał. W przypadku analizy EDS oznaczono średni skład chemiczny w mikroobszarze, wykonano również widma pierwiastkowe w badanych punktach. Analiza WDS również polegała na określeniu ilościowego składu chemicznego w wybranych punktach mikroobszaru.

Próbka G6 – wapień warstw gogolińskich dolnych (poziomu wapienia komórkowego)

Mikroobszar 1 – analiza EDS

W pierwszym mikroobszarze próbki G6 wykonano analizę EDS (rys. 4). Wybrany fragment próbki G6 zbudowany jest głównie z kalcytu i wykazuje nieznaczne wzbogacenie w magnez oraz minerały glinokrzemianowe. Potwierdza to oznaczony w tym mikroobszarze średni skład pierwiastkowy (tab. 2). Wyniki analizy chemicznej wskazują na niską zawartość magnezu w tej fazie. Wyniki te potwierdza wykonane w tym mikroobszarze widmo energetyczno-dyspersyjne składu pierwiastkowego (rys. 5).



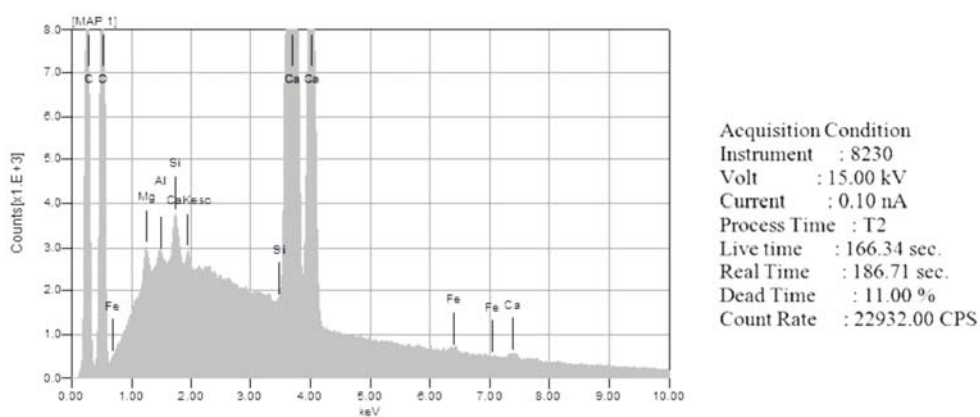
Rys. 4. Obraz BSE mikroobszaru 1 próbki G6 (wapień gogoliński dolny z Gogolina)

Fig. 4. BSE first image of sample G6 (Lower Gogolin limestone from Gogolin)

Tabela 2. Średni ilościowy skład chemiczny mikroobszaru 1 próbki G6

Table 2. Medium microprobe chemical analyses in first microarea of sample G6

Rodzaj oznaczonego pierwiastka [% mas]								Suma
O	C	Mg	Si	Al	Ca	K	Fe	
49,27	9,24	0,19	0,23	0,07	40,75	0,00	0,25	100,00

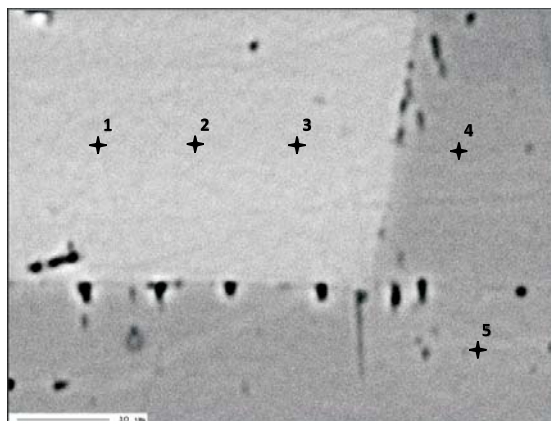


Rys. 5. Widmo pierwiastkowe w pierwszym mikroobszarze próbki G6

Fig. 5. EDS spectrum of sample G6 in the first microarea

Mikroobszar 2 – analiza WDS

Analizę WDS wykonano w drugim mikroobszarze próbki G6. Obraz elektroniczny tego mikroobszaru przedstawia rysunek 6. Skład chemiczny próbki, oznaczony w wybranych jego punktach, zestawiono w tabeli 3.



Rys. 6. Obraz BSE mikroobszaru 2 próbki G6 (wapień gogoliński dolny z Gogolina).
Jasnoszare – kalcyt, ciemnoszare – faza węglanowa wzbogacona w magnez.
1–5 – miejsca wykonanych analiz chemicznych

Fig. 6. BSE of the second image of sample G6 (Lower Gogolin limestone from Gogolin)
Light grey – calcite, dark grey – carbonate phase rich in magnesium. 1–5 – points of chemical analysis

Tabela 3. Ilościowy skład chemiczny mikroobszaru 2 próbki G6

Table 3. Microprobe chemical analyses in the second microarea of sample G6

Nr punktu	Rodzaj oznaczonego pierwiastka [%mas]											Suma
	O	C	Mg	Si	Al	Ca	K	Sr	Ba	Fe	Mn	
1.	42,60	9,10	0,30	0,00	0,00	47,50	0,00	0,10	0,00	0,30	0,10	100,00
2.	46,50	7,20	0,30	0,00	0,00	45,90	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	100,00
3.	55,20	7,90	0,30	0,00	0,00	36,50	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	100,00
4.	46,10	8,20	0,30	0,00	0,00	45,30	0,00	0,00	0,00	0,10	0,00	100,00
5.	47,10	8,60	0,30	0,00	0,00	43,80	0,00	0,00	0,00	0,20	0,00	100,00

Charakterystyczną cechą występującej tu fazy węglanowej jest jej w miarę stały skład chemiczny (pod względem zawartości Ca i Mg). Nie występują pierwiastki, takie jak Si, Al, K oraz Ba. Wskazuje to na czystość fazy węglanowej i brak krzemianów oraz glinokrzemianów.

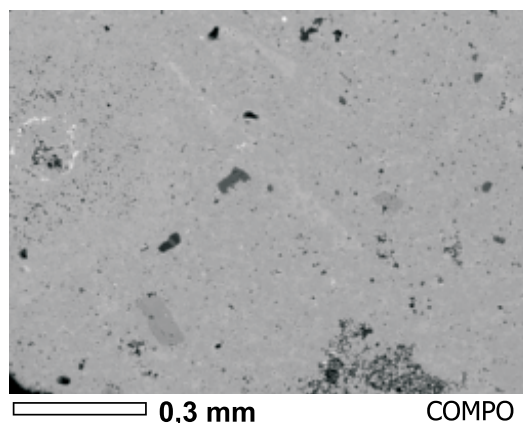
Niska zawartość magnezu wskazuje na dominację w tej próbce „czystego” kalcytu (niskomagnezowego). Żelazo związane jest prawdopodobnie z fazą tlenkową, może też

stanowiąc podstawienie wapnia w strukturze węglanów. Stront i mangan oznaczono tylko w jednym punkcie badanego mikroobszaru. Mangan stanowi, podobnie jak żelazo, podstawienie wapnia w węglanach. Obecność strontu wskazuje na występowanie pierwotnie w analizowanej skale aragonitu, niestabilnej fazy węglanowej, która uległa przeobrażeniu w kalcyt niskomagnezowy, podczas procesów diagenety. Stront występuje w aragonitowych szkieletach i skorupkach organizmów morskich (Morse i Mackenzie 1990; Polański 1988). Ze względu na jego większy promień jonowy od promienia jonowego wapnia, stront łatwiej wchodzi w strukturę aragonitu analogiczną do struktury stroncjanitu niż w strukturę kalcytu. Dlatego też materiał mineralny zbudowany z aragonitu jest bogatszy w stront od materiału kalcytowego (Boggs 2010; Polański 1988). Aragonit jest jednak niestabilną fazą węglanu wapnia, dlatego podczas procesów diagenety ulega przeobrażeniu w kalcyt niskomagnezowy. Jedynie obecność strontu wskazuje, że pierwotną fazą węglanu wapnia był właśnie aragonit.

***Próbka G1– wapień warstw gogolińskich górnych
(poziomu grubolawicowych wapieni z wkładkami wapieni falistych)***

Mikroobszar 1 – analiza EDS

W mikroobszarze 1 próbki G1 wykonano analizę EDS. Obraz elektronowy tego mikroobszaru próbki G1 przedstawia rysunek 7. Wybrany fragment próbki G1 zbudowany jest głównie z kalcytu. Potwierdza to – oznaczony w tym mikroobszarze – średni skład pierwiastkowy (tab. 4.). Wyniki analizy chemicznej wskazują na stosunkową czystość kalcytu, wzbogaconego nieznacznie w magnez, glin, krzem, potas i żelazo. Dodatkowo w mikroobszarze 1 próbki G1 wykonano widmo energetyczno-dystrybucyjne składu pierwiastkowego (rys. 8).



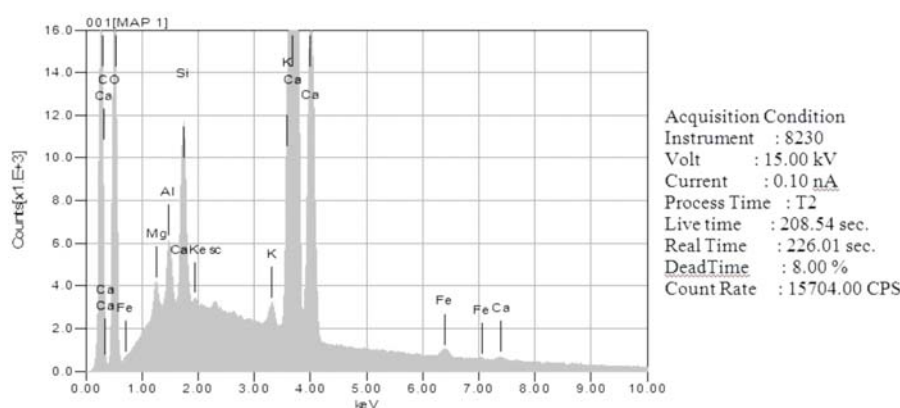
Rys. 7. Obraz BSE mikroobszaru 1 próbki G1 (wapień gogoliński górny z Gogolina)

Fig. 7. BSE first image of sample G1 (Upper Gogolin limestone from Gogolin)

Tabela 4. Średni ilościowy skład chemiczny mikroobszaru 1 próbki G1

Table 4. Medium microprobe chemical analyses in the first microarea of sample G1

Rodzaj oznaczonego pierwiastka [% mas]								Suma
O	C	Mg	Si	Al	Ca	K	Fe	
45,77	10,15	0,29	1,59	0,56	40,54	0,41	0,69	100,00



Rys. 8. Widmo pierwiastkowe w pierwszym mikroobszarze próbki G1

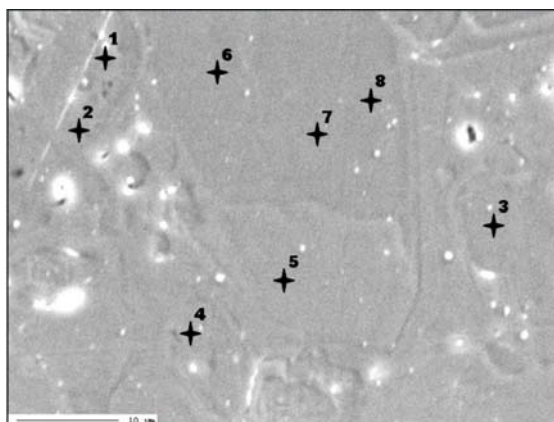
Fig. 8. EDS spectrum of sample G1 in the first microarea

Mikroobszar 2 – analiza WDS

Analizę WDS wykonano w mikroobszarze 2 próbki G1. Obraz elektronowy tego mikroobszaru próbki G1 przedstawia rysunek 9 (Stanienda 2013a). Skład chemiczny próbki, oznaczony w wybranych punktach mikroobszaru 2, przedstawiono w tabeli 5.

Występująca tu faza węglanowa charakteryzuje się w miarę stałym składem chemicznym (ze względu na zawartość Ca i Mg), podobnie jak próbka wapienia gogolińskiego dolnego. Cechuje ją również 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 uległa przeobrażeniu w kalcyt niskomagnezowy podczas procesów diagenety. Bar – podobnie jak stront – wchodzi w skład aragonitowych skorupki wielu niższych organizmów morskich (Boggs 2010; Morse i Mackenzie 1990). Związek baru ze strontem wynika ze zbliżonych wielkości promieni jonowych Sr^{2+} i Ba^{2+} (Boggs 2010; Polański 1988). Podobnie więc do strontu, bar będzie wchodził łatwiej w strukturę aragonitu niż kalcytu. Jego obecność, podobnie jak strontu, będzie świadczyła o występowaniu w pierwotnym materiale węglanowym – aragonitu. Żelazo i mangan stanowią prawdopodobnie podstawienia wapnia w kryształach kalcytu. Żelazo może też być



Rys. 9. Obraz BSE mikroobszaru 1 próbki G1(wapień gogoliński górny z Gogolina) (Stanienda 2013a).
Jasnoszara masa – kalcyt. 1–8 – miejsca wykonanych analiz chemicznych

Fig. 9. BSE first image of sample G1 (Upper Gogolin limestone from Gogolin) (Stanienda 2013a).
Light grey mass – calcite. 1–8 – points of chemical analysis

Tabela 5. Ilościowy skład chemiczny mikroobszaru 2 próbki G1 (Stanienda 2013a)

Table 5. Microprobe chemical analyses in the second microarea of sample G1 (Stanienda 2013a)

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

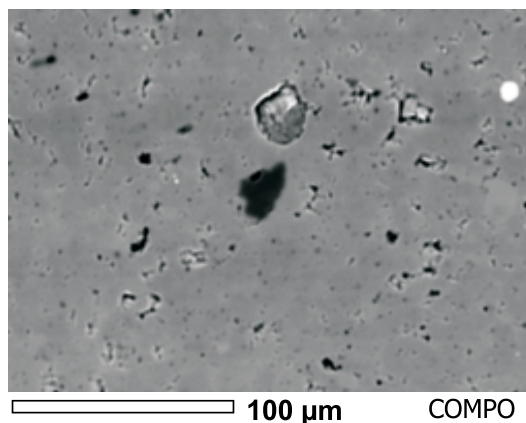
związane z fazą tlenkową. Niewielka zawartość glinu i potasu może wskazywać na obecność w tej skale minerałów ilastych i skaleni.

Wapień gogoliński z Ligoty Dolnej – próbka LD11

Mikroobszar 1 – analiza EDS

W mikroobszarze 1 próbki LD11 wykonano analizę EDS. Obraz elektronowy pierwszego mikroobszaru próbki LD11 przedstawia rysunek 10. Wybrany fragment próbki LD11

zbudowany jest głównie z kalcytu, wzbogaconego nieznacznie w magnez oraz w Al, Si i K. Potwierdza to oznaczony w tym mikroobszarze średni skład pierwiastkowy (tab. 6). O występowaniu w tym wapieniu faz krzemianowych i glinokrzemianowych świadczy obecność krzemu, glinu i potasu. Wyniki te potwierdza wykonane w tym mikroobszarze widmo energetyczno-dyspersyjne składu pierwiastkowego (rys. 11).



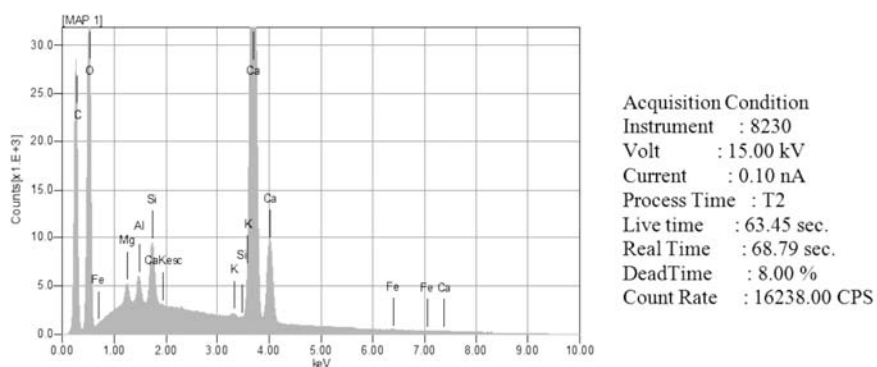
Rys. 10. Obraz BSE mikroobszaru 1 próbki LD11 (wapień gogoliński górny z Ligoty Dolnej)

Fig. 10. BSE first image of the microarea of the sample LD11 (Upper Gogolin limestone from Ligota Dolna)

Tabela 6. Średni ilościowy skład chemiczny mikroobszaru 1 próbki LD11

Table 6. Medium microprobe chemical analyses in the first microarea, sample LD11

Rodzaj oznaczonego pierwiastka [% mas]								Suma
O	C	Mg	Si	Al	Ca	K	Fe	
42,76	16,69	0,47	1,33	0,58	37,82	0,24	0,12	100,00



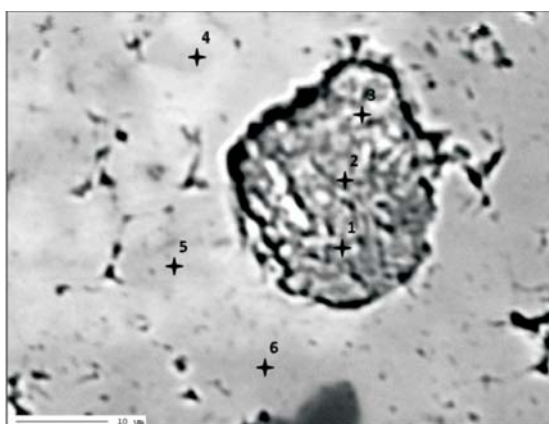
Rys. 11. Widmo pierwiastkowe w pierwszym mikroobszarze próbki LD11

Fig. 11. EDS spectrum of sample LD11 in the first microarea

Mikroobszar 2 – analiza WDS

W mikroobszarze 2 próbki LD11 wykonano analizę WDS. Obraz elektronowy tego mikroobszaru próbki LD11 przedstawia rysunek 12. Skład chemiczny próbki oznaczony w wybranych punktach mikroobszaru 2 zestawiono w tabeli 7.

Charakterystyczną cechą występującej tu fazy węglanowej jest jej stosunkowo niewielkie zróżnicowanie pod względem zawartości Ca i Mg, z nieznacznym wzbogaceniem w magnez. Próbką ta charakteryzuje się jednak obniżoną ilością wapnia w porównaniu z poprzednią próbką wapienia gogolińskiego górnego oraz z próbką wapienia gogolińskiego dolnego. Wapień ten z kolei charakteryzuje się podwyższoną zawartością, w niektórych



Rys. 12. Obraz BSE mikroobszaru 2 próbki LD11 (wapień gogoliński górny z Ligoty Dolnej).
Jasnoszare – kalcyt, ciemnoszare – faza węglanowa bogata w magnez.
1–6 – miejsca wykonanych analiz chemicznych

Fig. 12. BSE second image of sample LD11 (Upper Gogolin limestone from Ligota Dolna).
Light grey – calcite, dark grey – carbonate phase rich in magnesium.
1–6 – points of chemical analysis

Tabela 7. Ilościowy skład chemiczny mikroobszaru 2 próbki LD11

Table 7. Microprobe chemical analyses in the second microarea, sample LD11

Nr punktu	Rodzaj oznaczonego pierwiastka [% mas]											Suma
	O	C	Mg	Si	Al	Ca	K	Ba	Sr	Fe	Mn	
1.	50,90	15,80	0,30	0,00	0,00	32,80	0,10	0,00	0,00	0,10	0,00	100,00
2.	52,60	13,20	0,50	0,20	0,20	33,20	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00
3.	49,10	13,20	0,30	2,00	0,70	34,30	0,10	0,00	0,10	0,20	0,00	100,00
4.	48,30	11,60	0,30	0,40	1,00	38,20	0,00	0,00	0,10	0,10	0,00	100,00
5.	51,80	12,40	0,10	6,90	2,60	24,80	0,80	0,00	0,10	0,50	0,00	100,00
6.	49,80	15,90	0,20	5,10	3,00	25,90	0,10	0,00	0,00	0,00	0,00	100,00

punktach, pierwiastków takich jak Si, Al i K (tab. 7 – punkty 3, 4, 5, 6), co wskazuje na występowanie glinokrzemianów w badanej próbce.

Oznaczony w tym mikroobszarze skład chemiczny, a zwłaszcza stosunkowo niska ilość magnezu, świadczy o dominacji kalcytu niskomagnezowego w analizowanym wapieniu. Występujące w skale żelazo związane jest prawdopodobnie z fazą tlenkową bądź z ankeritem. W trzech punktach badanego mikroobszaru oznaczono stront (tab. 8 – punkty 3, 4, 5). Obecność Sr wskazuje na możliwą obecność w pierwotnym sedymencie węglanowym aragonitu, niestabilnej fazy węglanowej, która uległa przeobrażeniu w kalcyt niskomagnezowy podczas procesów diagenety.

Wyniki badań w mikroobszarach wskazują na zróżnicowanie składu geochemicznego wapieni gogolińskich dolnych i górnych. Wapienie gogolińskie dolne charakteryzują się zdecydowanie niższą zawartością faz niewęglanowych (krzemianów i glinokrzemianów) niż wapienie gogolińskie górne. Wyniki rentgenowskiej mikroanalizy spektralnej (badania w mikroobszarach) wykazały, że faza węglanowa wapieni obu badanych formacji charakteryzuje się w miarę stałym składem chemicznym, ze względu na zawartość Ca i Mg, a dominującym w skałach minerałem węglanowym jest „czysty” kalcyt (niskomagnezowy).

Podsumowanie

Wyniki badań wykazały, że wapienie warstw gogolińskich obszaru Śląska Opolskiego charakteryzują się zróżnicowaniem zarówno faz węglanowych, jak i faz niewęglanowych.

W wapieniach obu formacji zidentyfikowano cztery fazy węglanowe o różnym udziale magnezu: „czysty” kalcyt (niskomagnezowy), Mg-kalcyt (kalcyt magnezowy zwany również magnezjo-kalcytem), przypuszczalnie dolomit oraz fazę, którą uznano za huntyt.

Kalcyt niskomagnezowy wraz z Mg-kalcytem stanowią mikrytową, miejscami mikrosparytową masę podstawową wapieni ubogich w faunę lub mikrytowy cement w wapieniach bogatszych w bioklasty. Sparytowe, ksenomorficzne kryształy niskomagnezowego kalcytu (pseudosparyt) wykazują zwykle zróżnicowanie pod względem wielkości i kształtu. Tworzą często agregaty lub wypełniają gniazda zbudowane ze sparytu węglanowego lub żyły. Kryształy te stanowią prawdopodobnie produkt procesów diagenety konstruktywnej – rekryształizacji i agradacji mikrytowych ziaren pierwotnego materiału węglanowego. Niektóre ortosparytowe kryształy kalcytu tworzą cement palisadowy obrastający bioklasty. Najprawdopodobniej jest to „czysty” (niskomagnezowy) kalcyt. Kalcyt stanowi również składnik szczątków organicznych. Elementy szkieletowe oraz skorupki najczęściej zbudowane są z niskomagnezowego kalcytu. Nie można jednak wykluczyć obecności również Mg-kalcytu, który często buduje skorupki lub szkielety organizmów morskich. Dolomit i huntyt występują w badanych skałach bardzo często w formie euhedralnych, romboedrycznych kryształów. Minerale węglanowe wzbogacone w magnez można odróżnić od fazy kalcytowej jedynie po wyższym reliefie. Dolomitu od huntytu nie można jednak rozróżnić mikroskopowo. Występujące w badanych wapieniach fazy niewęglanowe to głównie kwarc,

skaleni, minerały ilaste oraz muskowitz. Minerale te zidentyfikowano zarówno w wapieniach gogolińskich dolnych jak i w gogolińskich górnych. Minerale te, a także minerały żelaza zaobserwowano w obrazach mikroskopowych. Muskowitz zidentyfikowano jedynie podczas badań z wykorzystaniem mikroskopu polaryzacyjnego.

Kalcyt niskomagnezowy w widmach absorpcyjnych FTIR oznaczony został na podstawie pasm: $V_4 = 712 \text{ cm}^{-1}$, $V_2 = 847 \text{ cm}^{-1}$ i V_2 – wartości od 872 do 874 cm^{-1} , V_3 – wartości od 1415 do 1422 cm^{-1} , $V_1 + V_4$ – wartości od 1797 to 1799 cm^{-1} , $V_1 + V_3$ – wartości od 2513 do 2514 cm^{-1} . W widmach absorpcyjnych FTIR występują również pojedyncze pasma dalekiej podczerwieni, charakterystyczne dla tej fazy węglanowej. Dolomit w widmach absorpcyjnych FTIR oznaczono jedynie w próbce wapienia gogolińskiego dolnego na podstawie pasm dalekiej podczerwieni. W przypadku huntytu w widmie absorpcyjnym FTIR próbki G6 (skała warstw gogolińskich dolnych, pobrana z poziomu wapienia komórkowego) pojawiło się pojedyncze pasmo tej fazy węglanowej o wartości 1555 cm^{-1} . Należy zatem przyjąć, że wyniki analizy FTIR próbki G6 wskazują na prawdopodobieństwo występowania dolomitu i huntytu w tym wapieniu. Analiza FTIR pozwoliła na oznaczenie we wszystkich badanych wapieniach kwarcu i skaleni, w próbkach wapienia gogolińskich górnych (pr. LD9 i LD11) – kaolinitu. Identyfikacji kwarcu, skaleni i kaolinitu dokonywano zwykle na podstawie dwóch pasm absorpcji FTIR, wyjątkowo jednego.

W dyfraktogramach większości próbek pojawiły się linie dyfrakcyjne kalcytu niskomagnezowego. Jedynie w przypadku próbek wapienia gogolińskich górnych (pr. LD4, LD9 i LD11), w dyfraktogramach pojawiły się pojedyncze linie dyfrakcyjne kwarcu, o najwyższej intensywności. Ponadto, w próbce LD11 zidentyfikowano również huntyt, jednak na podstawie jednej linii dyfrakcyjnej, o intensywności $2,83 \text{ \AA}$, która według katalogu JCPDF przypisywana jest kalcytowi. Uznana została za linię dyfrakcyjną huntytu o najwyższej intensywności na podstawie danych literaturowych (por.: Dollase i Reeder 1986; <http://rruff.info/Huntite>). Należy zatem przyjąć prawdopodobieństwo obecności huntytu w analizowanym wapieniu (Stanienda 2103a, b).

Wyniki badania w mikroobszarach wykazały, że faza węglanowa wapienia obu badanych formacji charakteryzuje się w miarę stałym składem chemicznym, ze względu na zawartość Ca i Mg, a dominującym w skałach minerałem węglanowym jest „czysty” kalcyt (niskomagnezowy), o zawartości Mg poniżej 1%. Wyniki rentgenowskiej mikroanalizy spektralnej wskazują również na zróżnicowanie składu geochemicznego wapienia gogolińskich dolnych i górnych. Wapienie gogolińskie dolne charakteryzują się zdecydowanie niższą zawartością faz niewęglanowych (krzemianów i glinokrzemianów) niż wapienie gogolińskie górne.

Wyniki badań wykazały, że wapienie gogolińskie dolne obszaru Śląska Opolskiego wykazują większe zróżnicowanie faz węglanowych wzbogaconych w magnez niż wapienie gogolińskie górne, natomiast w skałach tej formacji nie zidentyfikowano faz węglanowych, wzbogaconych w żelazo. Wapienie gogolińskie górne charakteryzują się natomiast wyższym udziałem faz niewęglanowych niż wapienie gogolińskie dolne. Może to wynikać z warunków sedymentacji skał węglanowych. Wapienie gogolińskie dolne reprezentują osady strefy litoralnej, które są uboższe w fazy niewęglanowe, natomiast zawierają bogatą faunę,

natomiast wapienie gogolińskie górne to twory lagunowe, które charakteryzują się niższą zawartością fauny, a wyższą – krzemianów i glinokrzemianów.

LITERATURA

- Ahn i in. 1996 – Ahn, D.J., Berman, A. i Charych, D. 1996. Probing the dynamics of template-directed calcite crystallization with in situ FTIR. *J. Phys. Chem.* 100, p. 12455–12461.
- Assmann, P. 1944. Die Stratigraphie der oberschlesischen Trias. Teil 2. Der Muschelkalk. Abhandlungen des Reichsamtes für Bodenforschung, *Neue Folge* 208, 1944, p. 1–124.
- Bodzioch, A. 1990. *International workshop field seminar the Muschelkalk- sedimentary environment, facies and diagenesis*. Kraków–Opole.
- Bodzioch, A. 1998. *Materiały XXXII Sympozjum Speleologicznego*. Kamień Śląski, 23–25.10.1998 r.
- Bolewski, A. i Żabiński, W. 1988. *Metody badań mineralów i skal*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Boggs, S. Jr. 2010. *Petrology of sedimentary rocks*. Second Edition, Cambridge University Press, London.
- Böttcher i in. 1997 – Böttcher, M.E., Gehlken, P.L. i Steele F.D. 1997. Characterization of inorganic and biogenic magnesian calcites by Fourier Transform infrared spectroscopy. *Solid State Ionics* 101–103, p. 1379–1385.
- Böttcher, M.E. i Dietzel, M., 2010. *Metal-ion partitioning during low-temperature precipitation and dissolution of anhydrous carbonates and sulphates*. “EMU Notes in Mineralogy”, Vol. 10, Chapter 4, p. 139–187.
- Deelman J.C. 2011. Low-temperature formation of dolomite and magnesite. http://www.jcdeelman.demon.nl/dolomite/files/13_Chapter6.pdf
- Dollase, W.A. i Reeder, R.J. 1986. Crystal structure refinement of huntite, $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$, with X-ray powder data. *American Mineralogist* 71, p. 163–166.
- Fairbridge, R.W. 1950. Recent and Pleistocene coral reefs of Australia. *J. Geol.* Vol. 58, p. 330–401.
- Faust, G.T., 1953. Huntite, $\text{Mg}_3\text{Ca}(\text{CO}_3)_4$, a new mineral. *American Mineralogist* Vol. 38, p. 4–23.
- Kostecka, A. 1978. Utwory węglanowe dolnego wapienia muszlowego południowo-zachodniego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich Cz. II. Diagenеза. *Rocznik Polskiego Towarzystwa Geologicznego* vol. XLVIII – 3–4, s. 297–325.
- Kowal-Linka, M. 2008. Formalizacja litostratygrafii formacji gogolińskiej (trias środkowy) na Śląsku Opolskim. *Geologos* Vol. 14(2), s. 125–161.
- Kowal-Linka, M. 2009. Nowe jednostki litostratygraficzne w randze warstw w obrębie formacji gogolińskiej (trias środkowy) na Śląsku Opolskim. *Geologia* Vol. 35(2), s. 153–74.
- Makowski, H. 1977. *Geologia Historyczna*. Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa.
- Morse i in. 2006 – Morse, J.W., Andersson, A.J. i Mackenzie, F.T. 2006. Initial responses of carbonate-rich shelf sediments to rising atmospheric pCO_2 and “ocean acidification”: Role of high Mg-calcites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, p. 5814–5830.
- Morse, J.W. i Mackenzie, F.T. 1990. Geochemistry of sedimentary carbonates. *Elsevier* t. 33, 707.
- Niedźwiedzki, R. 2000. Litostratygrafia formacji górażdżańskiej i formacji dziewkowickiej na Śląsku Opolskim. *Prace Geologiczno-Mineralogiczne U.Wr.* LXXI, Wrocław.
- Nürnberg i in. 1996 – Nürnberg, D., Bijma, J. i Hemleben, C. 1996. Assessing the reability of magnesium in foraminiferal calcite as a proxy for water mass temperatures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Vol. 60, No 5, p. 803–814.
- Pokrovsky i in. 2000 – Pokrovsky, O.S., Mielczarski, J.A., Barrea, O. i Schott, J. 2000. Surface spaciation models of calcite and dolomite aqueous solution interfaces and their spectroscopic evaluation. *Langmuir* 16, p. 2677–2688.
- Polański, A. 1988. *Geochemia i surowce mineralne*. Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa.
- Ramseyer i in. 1997 – Ramseyer, K., Miano, T.M., D’Orazio, V., Wildberger, A., Wagner, T. i Geister, J. 1997. Nature and origin of organic matter in carbonates from speleothems, marine cements and coral skeletons. *Org. Geochem.* Vol. 26, No 5/6, p. 361–378.

- Senkowiczowa, H. i Szyperko-Śliwczynska, A. 1972. Stratygrafia i paleografia triasu. Instytut Geologiczny, *Biuletyn* 252.
- Stanienda, K. 2011. *Przejawy dolomityzacji w wapieniach triasowych złoza „Tarnów Opolski”*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- Stanienda, K. 2013a. *Diogeneza triasowych wapieni Śląska Opolskiego w aspekcie obecności kalcytu magnezowego*. Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- Stanienda, K. 2013b. Huntite in the Triassic limestones of Opolski Silesia. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 29, z. 3, s. 79–98.
- Szulc, J. 1990. International Workshop – Field Seminar The Muschelkalk- Sedimentary Environments. *Facies and Diagenesis – Excursion Guidebook and Abstracts*, Kraków–Opole, p. 1–32.
- Szulc, J. 1993. Early alpine tectonics and lithofacies succession in the Silesian part of the Muschelkalk Basin. A synopsis. [W:] Hagdorn H. and Seilacher A. (eds.), *Muschelkalk*. Goldschneck, Stuttgart, p. 19–28.
- Szulc, J. 2000. Middle Triassic evolution of the Northern Peri-Tethys area is influenced by early opening of the Tethys Ocean. *Annales Societatis Geologorum Poloniae* vol. 70, p. 1–48.
- Szulc, J. 2007. *Stratigraphy and correlation with Tethys and other Germanic subbasins*. International Workshop on the Triassic of Southern Poland. Pan-European Correlation of Epicontinental Triassic 4th Meeting, Fieldtrip Guide, September 3–8, p. 26–28.
- Tucker, M.E. i Wright V.P., 1990. *Carbonate sedimentology*. Blackwell Scientific Publications, Oxford London, Edinburgh Boston Melbourne.
- <http://rruff.info/Huntite>

FAZY MINERALNE W SKALACH WĘGLANOWYCH WARSTW GOGOLIŃSKICH OBSZARU ŚLĄSKA OPOLSKIEGO

Słowa kluczowe

Śląsk Opolski, wapień warstw gogolińskich, analiza mikroskopowa, spektroskopia Fourierowska, analiza rentgenowska, badania w mikroobszarach

Streszczenie

W niniejszym artykule zaprezentowano wyniki badań, które pozwoliły na określenie rodzaju faz mineralnych w skałach węglanowych warstw gogolińskich, głównie w wapieniach obszaru Śląska Opolskiego. Próbkę do badań pobrano z kamieniołomów w Ligocie Dolnej oraz w Gogolinie. W kamieniołomie Gogolin pobrano 8 próbek – 5 z warstw gogolińskich dolnych, oraz 3 – z warstw gogolińskich górnych. W kamieniołomie Ligota Dolna pobrano do badań również 8 próbek, wszystkie z wapieni gogolińskich górnych.

Wyniki badań wykazały, że wapień warstw gogolińskich obszaru Śląska Opolskiego charakteryzują się zróżnicowaniem zarówno faz węglanowych, jak i faz niewęglanowych.

W wapieniach obu formacji zidentyfikowano cztery fazy węglanowe, o różnym udziale magnezu: „czysty” kalcyt (niskomagnezowy), Mg-kalcyt (kalcyt magnezowy zwany również magnezjo-kalcytem), przypuszczalnie dolomit oraz fazę, którą uznano za huntyt.

Występujące w badanych wapieniach fazy niewęglanowe to głównie kwarc, skalenie, minerały ilaste oraz muskowitz. Minerały te zidentyfikowano zarówno w wapieniach gogolińskich dolnych jak i w gogolińskich górnych.

Wyniki badań wykazały, że wapień gogoliński dolny obszaru Śląska Opolskiego wykazuje większe zróżnicowanie faz węglanowych wzbogaconych w magnez niż wapień gogoliński górny,

natomiast w skałach tej formacji nie zidentyfikowano faz węglanowych wzbogaconych w żelazo. Wapienie gogolińskie górne charakteryzują się natomiast wyższym udziałem faz niewęglanowych niż wapienie gogolińskie dolne. Może to wynikać z warunków sedymentacji skał węglanowych. Wapienie gogolińskie dolne reprezentują osady strefy litoralnej, które są uboższe w fazy niewęglanowe, natomiast zawierają bogatą faunę, natomiast wapienie gogolińskie górne to utwory lagunowe, które charakteryzują się niższą zawartością fauny, a wyższą – krzemianów i glinokrzemianów.

MINERAL PHASES IN CARBONATE ROCKS OF THE GOGOLIN BEDS FROM THE AREA OF OPOLE SILESIA

Key words

Opole Silesia, limestones of Gogolin Beds, microscopic analysis, Fourier Spectroscopy, X-ray diffraction, microprobe measurements

Abstract

The results of the study presented in this article made it possible to determine the types of mineral phases from which the carbonate rocks of the Gogolin Beds of Opole Silesia were built.

The limestone samples were collected in the Ligota Dolna Quarry and the Gogolin Quarry. Eight samples were taken from the Gogolin Deposit – five from the Lower Gogolin Beds and three from the Upper Gogolin Beds. Eight samples were taken from the Ligota Dolna Deposit. These came from Upper Gogolin Beds.

The results of the study show that the limestone of the Gogolin Beds from the area of Opole Silesia exhibit diversified types of carbonate phases as well as non carbonate phases.

In the limestone of both formations, the Lower Gogolin Beds and Upper Gogolin Beds, four types of carbonate phases were identified which present differing content of magnesium – “pure” calcite (low-magnesium calcite), Mg-calcite (magnesium calcite, also known as magnesio-calcite), dolomite, and huntite. Moreover, in the examined limestone, ankerite phase (carbonate calcium-iron phase) and siderite phase (carbonate iron phase) occurred. Carbonate phases rich in iron were also determined based on X-ray diffraction.

Non-carbonate mineral phases identified in the examined rocks were mainly quartz, feldspars, clay minerals, and muscovite. These minerals were determined in the limestone of both formations: the Lower Gogolin Beds and the Upper Gogolin Beds. Potassic feldspars occurred in the limestone of the Gogolin Beds.

The results of the study show that the limestone of the Lower Gogolin Beds from the area of Opole Silesia is characterized by a more diverse presence of carbonate mineral phases with differing content of magnesium than the limestone of the Upper Gogolin Beds. However, in the Lower Gogolin Beds, carbonate phases rich in iron were not determined. The limestone of the Upper Gogolin Beds presents a higher content of non-carbonate phases in comparison with the limestone of the Lower Gogolin Beds. This can be connected with the conditions of the carbonates’ sedimentation. The limestone of the Lower Gogolin Beds constitutes littoral sediments poor in non-carbonate mineral phases but rich in fossils. The limestone of the Upper Gogolin Beds represents lagoonal sediments which are characterized by a low amount of organisms but a higher content of silicates and aluminosilicates.