

Strona czasopisma: <http://analit.agh.edu.pl/>

# Analiza jednorodności składu skał wapiennych występujących na terenie Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej

## *Analysis of compositional homogeneity of the limestones occurring in the Krakow-Czestochowa Upland*

Izabela Bargiel, Klaudia Cielecka, Izabela Cieśla, Michalina Kłeczek, Katarzyna Liberska

AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Polska

---

**ABSTRAKT:** W niniejszej pracy przedstawiono wyniki analizy jakościowej składu chemicznego skał wapiennych na terenie Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej. Przeprowadzone pomiary zostały wykonane trzema metodami: spektroskopii w podczerwieni, Ramana oraz dyfraktometrii rentgenowskiej. W pracy przedstawiono również charakterystykę zgrupowań skalnych występujących na omawianym terenie oraz omówiono metody pomiarowe wykorzystane w trakcie badań.

**ABSTRACT:** This paper discusses the results of qualitative analysis of composition of the limestone's occurring in the Krakow-Czestochowa Upland. Measurements had been conducted using three methods: IR-spectroscopy, Raman spectroscopy and XRD. The paper depicts also characteristics of limestone's formations present on the analysed area and measurement methods used during studies.

---

**Słowa kluczowe:** skały, analiza strukturalna, spektroskopia w podczerwieni, spektroskopia Ramana, dyfraktometria proszkowa

## 1. Wstęp

### 1.1. Wyżyna Krakowsko – Częstochowska

Walory krajobrazowe oraz przyrodnicze stanowią podwalinę ogromnej popularności Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej wśród turystów. Zjawiskowość tego obszaru przekłada się wciąż na niesłabnący ruch turystyczny. To region bez wątpienia wyróżniający się znaczną ilością jaskiń skalnych (odnotowano ich, ponad 850), które związane są z wapiennym podłożem Wyżyny. Właśnie w tym regionie możemy znaleźć jedną z największych jaskiń w Polsce tj. Jaskinia Wierzchowska Górna, która stanowi doskonały przykład podziemnych form krasowych charakterystycznych dla tego obszaru [1].

W budowie geologicznej Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej główną rolę odgrywają wapienie wieku górnourajskiego. Stanowią one podstawowy element budowy oraz niemal wyłącznie warunkują ciekawy zespół form skalnych stanowiących o osobliwości krajobrazowej tego regionu. Wapienie górnourajskie utworzyły się około 150 milionów lat temu w dość płytkim i rozległym morzu jurajskim, dzięki procesowi zestalania, (czyli diagenecie, polegającej na stwardnieniu) w wapień substancji wapiennej pochodzenia zwierzęcego, osadzającej się na dnie morza [2].

Górnourajski kompleks wapienny wykazuje zróżnicowane cechy litologiczne i jakościowe. Bogactwo w wykształceniu litograficznym zauważa się zarówno w profilu pionowym jak i poziomym. Wszystko to uwarunkowane jest zachodzącymi w tym okresie zmianami paleogeograficznymi. Pogłębianie się lub spływanie zbiornika sedymentacyjnego jest przyczyną wytworzenia się sedymentu

wapiennego o różnorodnym charakterze. Różnice w odmianach wapieni przejawiają się przede wszystkim w zmianach strukturalnych, rzadziej w ich składzie chemicznym [3].

### 1.2. Spektroskopia w podczerwieni

Podczerwień to część promieniowania elektromagnetycznego obejmującego długości fal z zakresu 2-50 $\mu\text{m}$ . Obszar promieniowania podczerwonego dzieli się na trzy zakresy o umownych granicach. Wyróżnia się podczerwień:

- a) bliską,
- b) środkową (właściwą),
- c) daleką.

Najczęściej wykorzystywana w badaniach jest podczerwień środkowa, w której obserwuje się drgania lub oscylacje cząsteczek będące efektem ich wzbudzenia.

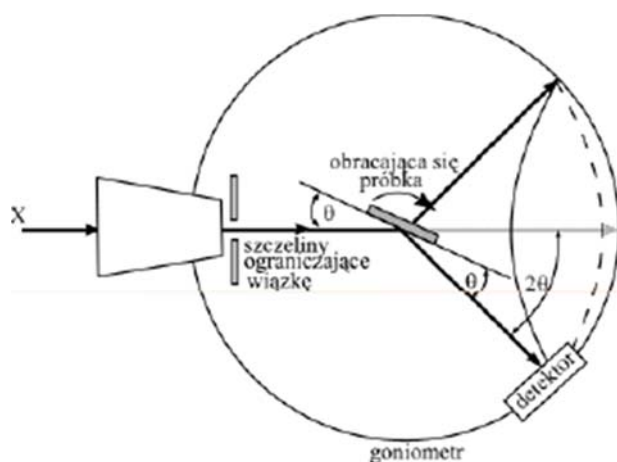
Całkowita energia cząsteczki ma wiele składowych, wśród których można wyróżnić energię poziomu oscylacyjnego oraz rotacyjnego. Energie te obserwowane są jako ruch cząsteczki. Energia ruchu oscylacyjnego objawia się drganiami atomów wokół położenia równowagi, zaś energia ruchu rotacyjnego - wirowaniem molekuly wokół własnej osi. Zmiana energii oscylacji bądź rotacji uwarunkowana jest absorpcją promieniowania o odpowiedniej długości fali przez cząsteczkę. Efektem absorpcji promieniowania z zakresu środkowej podczerwieni może być przejście cząsteczki na wyższy poziom oscylacyjny. Przejście to obserwowane jest, jako pasmo widma oscylacyjno - rotacyjnego.

Wzajemne oddziaływania drgań cząsteczki są bardzo złożone. Złożoność ta odzwierciedlana jest obszarem tzw. "odcisku palca" w środkowej części widma, gdzie pojawiające się widma są charakterystyczne dla danej cząsteczki. Dzięki temu możliwe jest zidentyfikowanie konkretnej cząsteczki [2].

Spektroskopia w podczerwieni uważana jest za technikę o wszechstronnym zastosowaniu przy identyfikacji budowy cząsteczkowej. Uzyskane w trakcie pomiaru widmo jest bogatym źródłem informacji, której wiarygodność, czytelność i powtarzalność zależą od sposobu przygotowania próbki, a także odpowiednio dobranej metody pomiaru. Niewątpliwą zaletą metody jest szybsze, w porównaniu z innymi metodami, uzyskanie wyniku [4][6].

Wynikiem przeprowadzanej analizy za pomocą spektrometru jest interferogram. W czasie pomiaru wiązka promieniowania rozszczepiana jest na dwie wiązki. Jedna wiązka przemierza stałą odległość, drugą natomiast generuje interferometr z ruchomym zwierciadłem, które porusza się ze stałą prędkością. Zmieniająca się różnica długości dróg obu wiązek powoduje wzajemne interferencje

i w konsekwencji uzyskuje się interferogram. Otrzymany interferogram zmieniany jest na bardziej użyteczne analitycznie widmo przy zastosowaniu transformaty Fouriera.



**Rys.1** Schemat dyfraktometru wykorzystywanego w metodzie DSH[6].

### 1.3. Dyfraktometria proszkowa

Dyfraktometria wykorzystuje zjawisko dyfrakcji oraz interferencji fal promieniowania X na płaszczyznach sieciowych, zakładając, że kryształ stanowi siatkę dyfrakcyjną dla promieniowania o długości fali od 0,2 do 2  $\text{\AA}$ . Pozwala to na określenie bezpośredniej zależności między długością fali, kątem zawartym między wiązką promieni pierwotnych, a płaszczyzną oraz

odległością międzypłaszczyznową, zgodnie ze wzorem wyprowadzonym przez Braggów oraz Wulfa:

$$n\lambda = d_{hkl} \sin\theta \quad (1)$$

gdzie:

$n$  – rząd ugięcia;

$\lambda$  – długość fali promieniowania rentgenowskiego;

$d_{hkl}$  – odległość między płaszczyznami, na których zachodzi rozproszenie;

$\theta$  – kąt odbłyску

Dyfraktometrię wykorzystuje się do analizy jakościowej oraz ilościowej próbek polikrystalicznych oraz analizy strukturalnej, wykorzystywanej szczególnie dla monokryształów. W niniejszej pracy wykorzystano metodę DSH, którą stosuje się po badań substancji sproszkowanych. W metodzie tej, źródło promieniowania pada pod określonym kątem na powierzchnię obracającą się próbki, a detektor umieszcza się pod tym samym kątem w stosunku do powierzchni próbki. Schemat dyfraktometru przedstawiono na Rys.1. Przy wykonywaniu pomiaru określa się czas detekcji oraz w jakim zakresie i co jaki kąt obracana jest próbka oraz detektor. Metoda DSH pozwala wykryć wszystkie płaszczyzny sieciowe charakterystyczne dla danej substancji. Wynikiem pomiaru jest dyfraktogram, który jest funkcją intensywności pików od kąta ugięcia ( $2\theta$ ). Identyfikację próbki prowadzi się porównując otrzymany dyfraktogram z bazami danych krystalograficznych.

## 2. Metodyka

### 2.1. Cel pracy

Celem niniejszej pracy jest potwierdzenie jednorodności skał występujących na terenie Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej. Do określenia jednorodności posłużono się analizą strukturalną. W tym celu wykonano badania metodami: absorpcyjnej spektroskopii w podczerwieni, spektroskopii Ramana oraz dyfraktometrii proszkowej.

### 2.2. Pobór próbek

Do badań laboratoryjnych pobrano fragmenty skalne pochodzące z terenów Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej, z czego większość próbek została pobrana z okolic Jaskini Wierzchowskiej, zgodnie z poniższym spisem:

- próbka 1 – Jaskinia Wierzchowska – próbka pobrana przed wejściem do jaskini;
- próbka 2 – Jaskinia Wierzchowska – próbka z Korytarzu zwanego Przesmykiem Długim;
- próbka 3 – Jaskinia Wierzchowska – próbka z sali Balowej;
- próbka 4 – Dolina Kluczwoły – próbka u podnóża Skały Zamkowej;
- próbka 5 – Góra Chełm;
- próbka 6 – Kraków Zakrzówek.



Rys.1 Spektrometr FT-IR firmy Bruker Vartex 70.



Rys.2 Dyfraktometr rentgenowski X'Pert Pro firmy Philips.

Każdy fragment skalny po pobraniu zabezpieczono za pomocą woreczka plastikowego, na którym odnotowano odpowiednio miejsce, datę oraz czas poboru próbek. Próbkę przechowywano w warunkach pokojowych do momentu wykonania badań.

### 2.3. Przygotowanie próbek do badań

Pobrane próbki w postaci niewielkich skał zmikronizowano. W celu wykonania pomiarów metodą spektroskopii w podczerwieni przygotowano pastylki w formie cienkiego dysku w następujący sposób: zmieszano w moździerzu agatowym z bromkiem potasu. Następnie wprowadzono proszek do pastylkarki, którą umieszczono pod prasą hydrauliczną. Próbkę sproszkowaną wykorzystano w pomiarach metodą XRD.

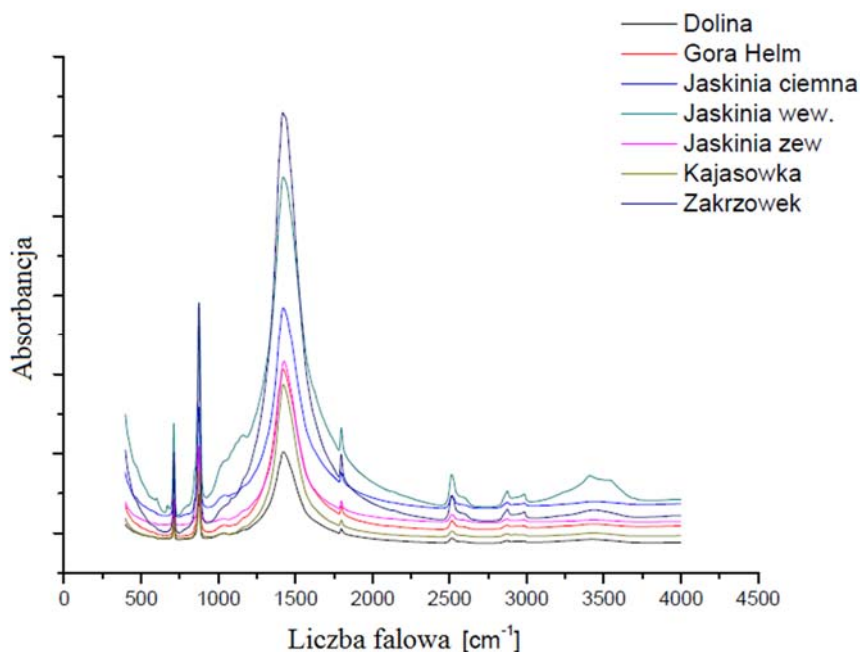
### 2.4. Zastosowany sprzęt

Przeprowadzone badania zostały wykonane w laboratoriach Katedry Krzemianów i Związków Wielkocząsteczkowych, WIMiC, AGH. Pomiarów obejmowały badania składu fragmentów skalnych przy zastosowaniu: spektrometru FT-IR firmy BrukerVartex 70v widocznego na (Rys.2) oraz dyfraktometru rentgenowskiego X'Pert Pro firmy Philips widocznego na (Rys.3)

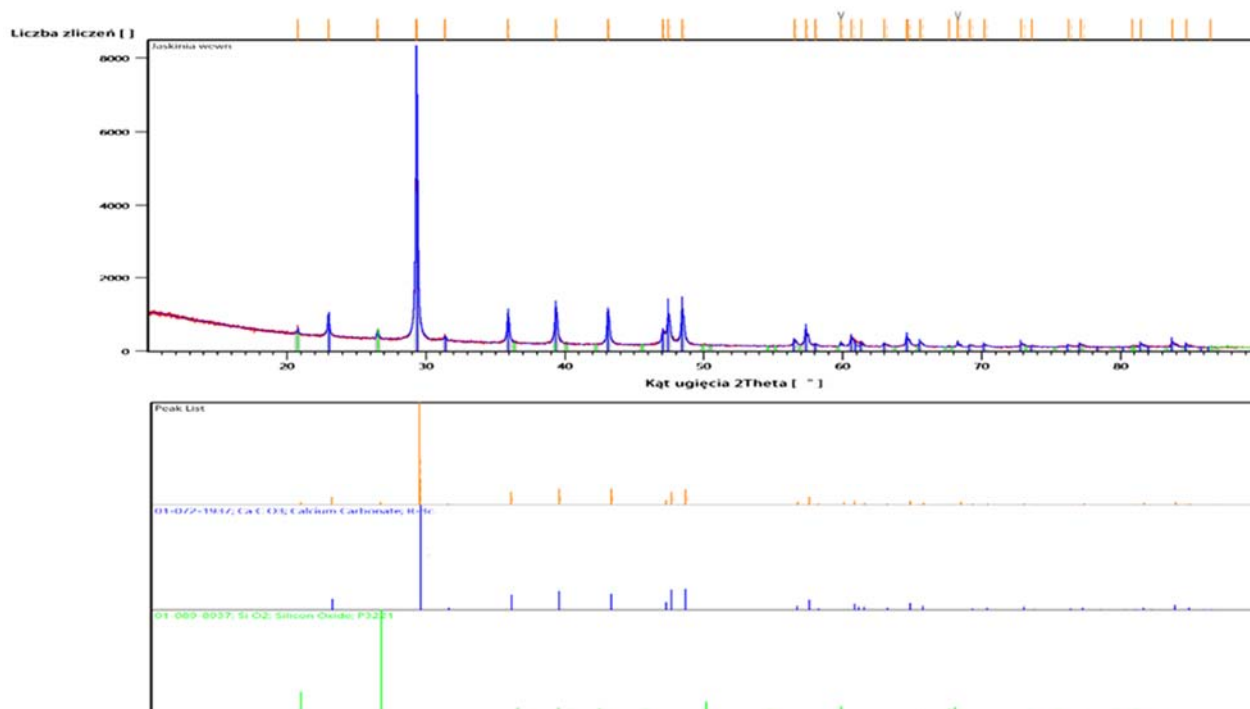
## 3. Dyskusja i wyniki

### 3.1. Analiza za pomocą spektroskopii w podczerwieni

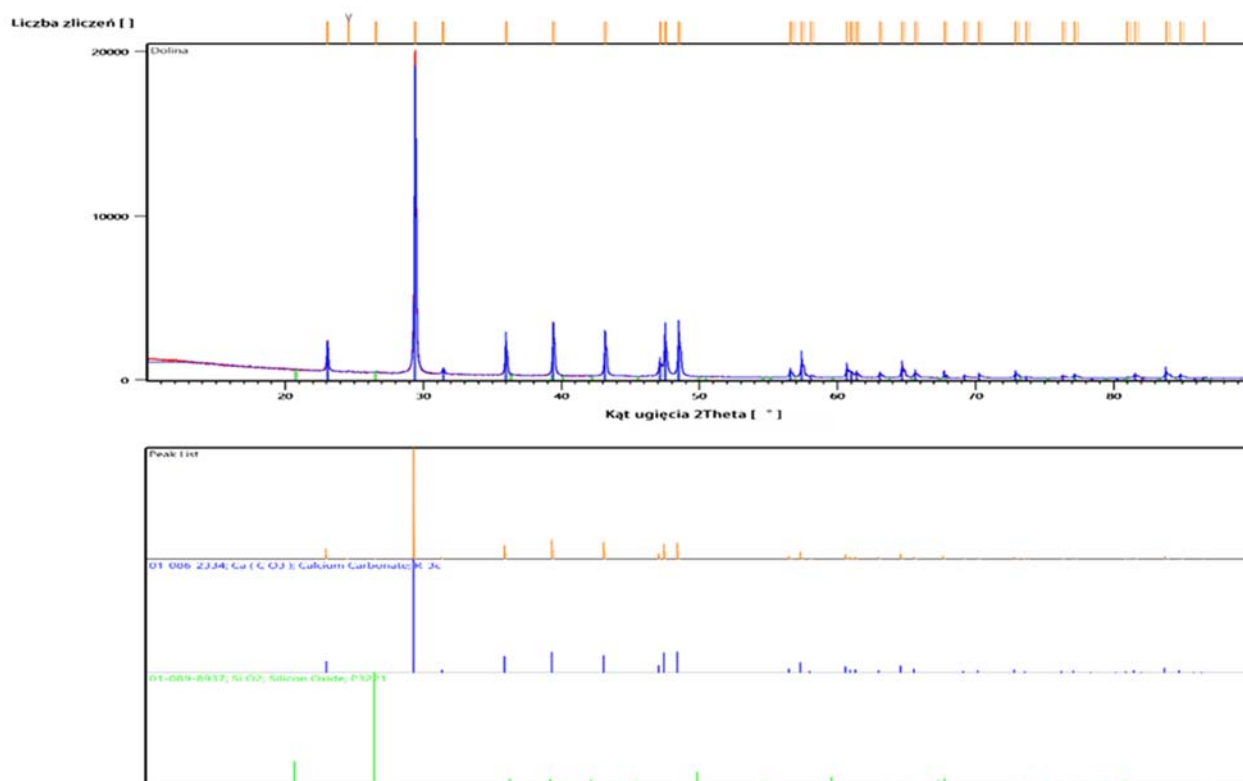
Spektroskopia w podczerwieni dostarczyła informacji o badanym materiale w postaci widma, czyli wykresu zależności wielkości absorpcji od energii promieniowania wyrażonej za pomocą liczby falowej. Liczba i położenie pasm zależy od liczby i masy atomów biorących udział w drganiu, asymetrii cząsteczki i stałych sieciowych wiązań. Widma IR są bardzo złożone i zwykle rzadko zdarza się, aby dwa różne związki chemiczne miały w całym zakresie identyczne widma. Na Rys.4 zaprezentowano widma dla wszystkich zbadanych próbek - piki przy  $713\text{ cm}^{-1}$ ,  $876\text{ cm}^{-1}$  oraz  $1460\text{ cm}^{-1}$  jednoznacznie wskazują na obecność kalcytu we wszystkich próbkach. W próbce z Jaskini Wierchowskiej dodatkowo obserwujemy szerokie pasmo przy  $3500\text{ cm}^{-1}$ , które jest charakterystyczne dla wiązania O–H, co wskazuje, iż w próbce znajdowała się woda.



Rys.3 Wyniki pomiarów wykonanych przy pomocy spektroskopii.



Rys.5 Dyfraktogram próbki z Doliny Kluczwockiej.



Rys.6 Dyfraktogram próbki z Jaskini Wierchowskiej.

### 3.2. Analiza za pomocą dyfraktometrii proszkowej

Interpretacja widm uzyskanych ze spektroskopii w podczerwieni pozwoliła na zawężenie ilości badań próbek do dwóch: próbka z Doliny Kluczwody i Jaskini Wierzchowskiej z Korytarza tzw. „Przesmyku” Długim. Zmniejszenie ilości badań wynikało z powtarzalności charakterystyk pozostałych próbek. W próbce z Jaskini Wierzchowskiej widoczne jest jeszcze jedno dodatkowe pasmo różniące ją od pozostałych próbek. Do jego charakterystyki potrzebne było wykonanie analizy fazowej za pomocą dyfraktometrii proszkowej. Pomiar przeprowadzono z wykorzystaniem lampy miedziowej. Uzyskane dyfraktogramy porównano z bazą danych, co pozwoliło na określenie składu chemicznego próbek oraz scharakteryzowanie struktury krystalicznej występujących w nich związków (Rys.5 i Rys.6).

To pozwoliło wykryć niewielkie różnice pomiędzy badanymi próbkami. W obydwu próbkach stwierdzono obecność węglanu wapnia o strukturze kalcytu. Analiza próbki z Jaskini Wierzchowskiej wykazała obecność pików przy wartości kąta ugięcia ( $2\theta$ ) 20,753° oraz 26,525°, charakterystycznych dla heksagonalnego kwarcu  $\alpha$ . Obecność kwarcu jest charakterystyczna dla wielu skał osadowych - w obrębie skał wapiennych występuje krzemień, który zwykle jest utworzony przez chalcedon, ewentualnie z domieszką opalu lub z domieszką kwarcu[9]. To tłumaczy pochodzenie kwarcu w badanej próbce.

## 4. Wnioski

Celem badań była analiza jednorodności składu skał występujących na terenie Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej. Wykonana analiza jakościowa, wykorzystana do oznaczenia składu skał, wykazała: skład ten jest bardzo podobny i nie wykazuje żadnych znaczących różnic w odniesieniu do miejsca pobrania próbek. Nie można jednak określić, na podstawie przeprowadzonej analizy jakościowej, że skały na terenie Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej są z pewnością jednorodne. Do szerszego zbadania jednorodności skał potrzebna by była dodatkowo analiza ilościowa oraz wiedza geologiczna – podobne badania skał wapiennych prowadzone w województwie świętokrzyskim w latach 50 XX w., wykazały pewne różnice w składzie chemicznym skał[3]. Zakres badań przeprowadzonych w tym czasie był znacznie szerszy, co prowadzi do wniosku, iż niniejsza praca może stanowić punkt wyjściowy do przeprowadzenia szeroko zakrojonych pomiarów jednorodności skał na terenie Jury i wymaga rozszerzenia w postaci przeprowadzenia analizy ilościowej.

## Literatura

- [1] M. P. Krzemień, J. Partyka „Jaskinia Wierzchowska Górna”, Wydawnictwo PTTK “Kraj”, 1987
- [2] J. Szaflarski, „Wierzchowinowe formy skalne Wyżyny Krakowsko-Częstochowskiej”, Polskie Towarzystwo Turystyczno-Krajoznawcze, Częstochowa, 1955
- [3] C. Peszat, M. Moroz-Kopczyńska, „O wykształceniu litologicznym wapieniogórnojurajskich na południe od Chęcina”, Rocznik Polskiego Towarzystwa geologicznego, Tom XXVIII, 1958
- [4] M. Silverstein, F.X. Webster, D.J. Kiemle, „Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych”, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2007
- [5] N. Sheppard, “The historical development of experimental techniques in vibrational spectroscopy, in: Handbook of vibrational spectroscopy” (J. M. Chalmers, P. R. Griffiths), Vol.1, JohnWileyandSons, Chichester, 2002, pp1-33
- [6] Practical sampling techniques for infrared analysis (P. B. Coleman, Ed.), CRC Press, Inc. Boca Raton, 1993
- [7] Kęcki Z., „Podstawy spektroskopii molekularnej”, PWN, Warszawa, 1992
- [8] M. Handke, M. Rokita, A. Adamczyk „Krystalografia i krystalochemia dla ceramików” UWND
- [9] <https://pl.wikipedia.org/wiki/Krzemie%C5%84>