

WYSTĘPOWANIE, DIAGENEZA I OZNACZANIE KALCYTU MAGNEZOWEGO

UKD 549.742.111:546.46].08.01:552.54/144

Oglądając odsłonięcia rozmaitych wapieni i analizując te skały pod mikroskopem, nieczęsto uświadamiamy sobie, że widziany przez nas w różnych postaciach i kształtach kalcyt jest na ogół minerałem wtórnym i często ma niewiele wspólnego z pierwotnym składem skały. Stwierdzenie to dotyczy nie tylko stosunkowo czytelnych przykładów tzw. rekrystalizacji (neomorfizmu) czy wypełniania wtórnej porowatości, ale również wielu mniej oczywistych przypadków, gdy struktura pierwotna jest dobrze zachowana, natomiast tworzący ją minerał różni się znacznie od swego prekursora. L.S. Land (34) porównując wyniki badań 758 próbek współczesnych, nerytycznych osadów węglanowych doszedł do wniosku, że składają się one niemal wyłącznie z minerałów nietrwałych w czasie geologicznym — aragonitu i kalcytu, o wysokiej zawartości magnezu (zwanego dalej Mg-kalcytem lub kalcytem magnezowym). Mamy ponadto liczne świadectwa wskazujące na znaczny udział tych minerałów również we współczesnych utworach batialnych i abisalnych w postaci autigenicznej bądź też redeponowanych ze stref płytszych (m.in. 20, 41, 44, 49). Oczwista jest ograniczona możliwość przenoszenia wniosków z obserwacji współczesnych w przeszłość geologiczną; można jednak zauważyć, że wiele węglanów kopalnych (por. np. 6, 32) w sposób tak wyraźny przypomina litofacje współczesne, że nieodparcie nasuwa się również podobieństwo mineralogii. Istnieją również bardziej bezpośrednie dowody na występowanie aragonitu i Mg-kalcytu już od czasów paleozoicznych, a dostarczają ich badania struktur reliktowych, nieraz wyjątkowo dobrze w węglanach zachowanych (np. 46, 57, przegląd w 48).

Niniejszy artykuł, oparty częściowo na krótkim przeglądzie odpowiedniej literatury, opowie o kalcycie magnezowym — mineralu, który pod względem ilości zajmuje drugie po aragonicie miejsce w dzisiejszych osadach węglanowych, a dawniej mógł go nawet przewyższać (34). Do bardziej szczegółowego przedstawienia tego minerału skłania ponadto jego niełatwa diagnoza w utworach kopalnych przy dużym znaczeniu dla rekonstrukcji ich środowiska sedymentacyjnego i diagenetycznego.

MINERALOGIA

Pod względem krystalograficznym kalcyt magnezowy można określić jako minerał o nieuporządkowanej strukturze typu kalcytu, a zatem należący do układu trygonalnego, klasy skalenodru heksagonalnego (35). Jeżeli wyobrazimy sobie heksagonalną komórkę sieciową kalcytu, z osią *c* biegnącą pionowo, to wówczas strukturę tego minerału można przedstawić jako następstwo warstw składających się kolejno z jonów Ca^{2+} i CO_3^{2-} , przy czym każdy jon wapnia jest związany (wiązaniami jonowymi) z trzema anionami z górnej i z trzema z dolnej warstwy. Struktura dolomitu ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) jest podobna z tym, że co druga warstwa kationów składa się z Mg^{2+} . Kalcyt magnezowy zajmuje do pewnego stopnia pozycję pośrednią między kalcytem i dolomitom, gdyż część jonów wap-

nia jest w nim zastąpiona przez Mg^{2+} . Można zatem mówić o roztworze stałym Mg albo MgCO_3 w kalcycie (27, 35), przy czym zawartość MgCO_3 w przypadkach wystąpień naturalnych zmienia się w granicach 0–29% molowych (5, 9). Ciekawe, że rombowa odmiana polimorficzna CaCO_3 — aragonit — bardzo rzadko zawiera więcej niż 1% molowy MgCO_3 (10, tab.). Pokrywa się to z ogólniejszą tendencją do „chętniejszego” włączania do sieci kalcytu jonów o promieniach mniejszych niż Ca^{2+} (np. Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+}), natomiast do aragonitu — przeciwnie (np. Sr^{2+} , Pb^{2+} , Ba^{2+} ; 5, str. 237).

Z badań współczesnych i kopalnych utworów węglanowych wynika, że aczkolwiek, w przedstawionym wyżej zakresie, nie istnieje luka mieszalności Mg w kalcycie, to opierając się na dużej liczbie obserwacji można w tym względzie wyróżnić dwie odmiany: tzw. kalcyt niskomagnezowy (ang. low-magnesian) i Mg-kalcyt (high-magnesian). Chociaż wszelkie podziały ilościowe są tu z konieczności nieco arbitralne, to jednak przyjmuje się na ogół zawartość 4–5% mol. MgCO_3 jako graniczną między obydwoma typami (54, 20, por. też przegląd w 5).

Granica między kalcytem magnezowym a dolomitom jest ostrzej zarysowana gdyż, jak to pośrednio wynika z badań rentgenowskich, jony magnezu zajmują w strukturze omawianego minerału przypadkowe pozycje wśród warstw Ca^{2+} i nie wykazują podobnego jak w dolomicie uporządkowania w odrębne warstwy (por. jednakże odmienne poglądy Deelmana — 15). Istnienie takiego uporządkowania, odzwierciedlonego w obecności osobnych refleksów rejestrowanych na dyfraktogramach, jest, obok prawidłowych stosunków stechiometrycznych, warunkiem zaliczenia badanego minerału do dolomitu właściwego bądź do protodolomitu (zob. np. 23).

O ile kalcyt o niskiej zawartości magnezu tworzy często urozmaicone i duże formy krystaliczne o pokroju np. rombo- czy skalenodrów, o tyle Mg-kalcyt* występuje z reguły albo jako mikryt (sensu R.L. Folk — 16), albo w postaci włóknistej (17, 18); wyjątkiem od tej reguły może być cement współosiowy opisany przez Meyersa i Lohmanna (39). Wytlumaczenie wspomnianej prawidłowości jest przedmiotem co najmniej dwóch hipotez: Folk (17, 18) podnosi znaczenie „destrukcyjnego” działania małego jonu Mg^{2+} w sieci krystalicznej Mg-kalcytu, natomiast R.W. Lahann (33) podkreśla rolę czynników kinetycznych w trakcie krystalizacji, w tym m.in. obecności otoczonego dipolami H_2O^- kationu Mg^{2+} .

WYSTĘPOWANIE

Pierwsze wzmianki o obecności znacznej domieszki magnezu w wapiennych szkieletach organicznych można znaleźć w artykule Forchhamera (1852, *vide* 35), a sugestie o związku Mg z kalcytem szkieletowym — w pracy Clarke’a i Wheelera (13). Jednakże dopiero zastosowanie rentge-

* Mowa o kalcycie magnezowym nie wchodzącym w skład szkieletów organicznych

nowskiej analizy fazowej przez Chave'a (9) udowodniło i sprecyzowało naszkicowany w poprzednim rozdziale charakter mineralogiczny Mg-kalcytu.

Początkowo badania kalcytu magnezowego opierały się głównie na jego formie najczęściej dzisiaj występującej, czyli na wapiennych częściach organizmów. Badania współczesnych, szelfowych facji wapiennych (zob. np. 10, 11, 54, 38) dowodnie wykazały, iż Mg-kalcyt występuje tu najczęściej w szkieletach morskich organizmów bentonicznych, znajdujących w pozycji życiowej lub w postaci detrytusów mniej lub bardziej zabradowanego i redeponowanego. Według Landa (34) we wspomnianych środowiskach kalcyt magnezowy zawiera przeciętnie 10–13% mol. $MgCO_3$ (por. też 54, fig. 6). Wyniki licznych analiz Chave'a (10, 11) udowodniły, iż udział magnezu w kalcydzie może się wahać w szerokich granicach, w zależności między innymi od taksonomii producenta szkieletu oraz od środowiska jego życia, a zwłaszcza od temperatury, której wzrost powoduje również zwiększenie zawartości Mg w szkielecie. Ponadto, w przypadku kilku organizmów szkieletowych, wykazano dodatnią korelację zawartości Mg w kalcydzie z wielkością zasolenia wody (5). Największy udział magnezu (7.7–28.75% mol. $MgCO_3$) stwierdzono w szkieletach glonów wapiennych, a zwłaszcza krasnorostów, włącznie ze znanymi powszechnie rodzajami *Lithothamnium* i *Lithophyllum* (10, por. także tab. 13 w 35). Do 16.5% magnezu występuje zazwyczaj w twardych częściach rozmaitych szkarłupni, a rekord należy tu do pewnego jeżowca, u którego w obrębie latarni Arystotelesa stwierdzono 43% mol. $MgCO_3$ (53). Na przykładzie współczesnego jeżowca *Peronella lesueuri* można także zauważyć, iż kalcyt różnych części szkieletu tego samego zwierzęcia może zawierać znacznie różniące się (10.3–17.0% mol.) ilości magnezu (37). Mg-kalcyt jest wydzielany również przez otwornice, gąbki, koralce *Alcyonaria*, pierścienice, głowonogi, skorupiaki i inne organizmy (op. cit., rozdz. 1 w 5). Według (43, 25) Mg-kalcyt może także występować w ścisłym związku ze współczesnymi stromatolitami.

Chociaż przenosząc wymienione dane współczesne w przeszłość geologiczną należy brać pod uwagę ograniczony zakres stosowalności zasady aktualizmu, tym niemniej w stosunku do wielu utworów kenozoicznych i starszych taki zabieg bywa uzasadniony. Z drugiej strony analiza struktur reliktowych, np. w resztkach kopalnych szkarłupni (36) czy też w strukturach glonowych (25) przekonuje, że mogły zawierać one pierwotnie znaczne ilości magnezu.

W ciągu ostatnich kilkunastu lat odkryto wiele wystąpień Mg-kalcytu tworzącego w warunkach podmorskich wczesny cement o pokroju mikrytowym lub włóknistym zarówno w obrębie osadów szelfowych (np. 22, 30, 29), jak i głębokomorskich (np. 41, zob. też przegląd w 40). Relikty igielkowego lub włóknistego, wczesnego cementu Mg-kalcytowego stwierdzane już w utworach paleozoicznych (14, 36) pozwalają sądzić, że również w przeszłości geologicznej odgrywał on dużą rolę w procesach podmorskiej cementacji (por. też 52). Nie są do końca wyjaśnione warunki fizykochemiczne sprzyjające wytrącaniu cementu Mg-kalcytowego, sądzi się jednak, że dużą rolę mogą tu i mogły dawniej odgrywać specyficzne mikrośrodowiska diagenety zachodzącej w obrębie struktur węglanowych, często pod wpływem różnych czynników biologicznej natury (np. 1, 2). Przy próbach eksperymentalnej syntezy kalcytu magnezowego w warunkach zbliżonych do naturalnych najlepsze rezultaty osiągnęto stosując domieszki związków organicznych (Kitano i Kanamori 1966. *vide* 35).

Ponadto, część autorów podkreśla również znaczną rolę metabolizmu bakterii w wytrącaniu opisywanego minerału (np. 4).

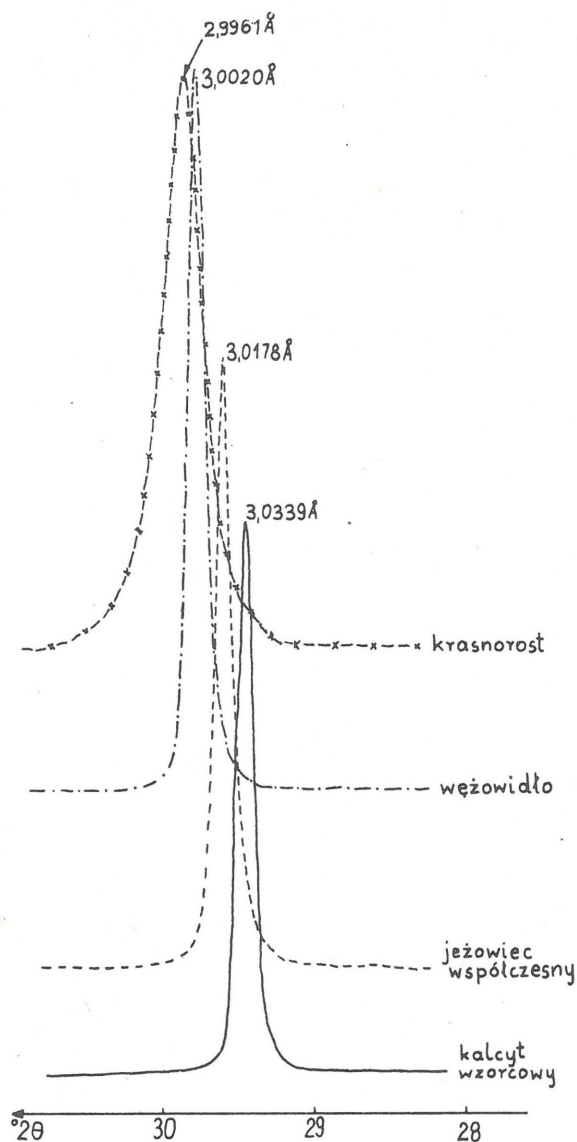
Śród czynników nieorganicznych istotne znaczenie przy wytrącaniu Mg-kalcytu przypisuje się dużym stężeniom i alkaliczności roztworów oraz obfitości Mg^{2+} i CO_3^{2-} (35 str. 165). W utworach głębokomorskich zaobserwowano dodatnią korelację między temperaturą wody (zależną często od głębokości) a zawartością Mg w cemencie kalcytowym (por. przegląd w 50). Warto jednak podkreślić, że temperatura wód przydennych zależy nie tylko od głębokości zbiornika, ale również od charakteru cyrkulacji. Jak to zauważyli m.in. Schlager i James (50), morza głębokie, ale o ograniczonym połączeniu z oceanami (np. M. Śródziemne czy M. Czerwone) mogą mieć stosunkowo ciepłe wody przydenne i, co za tym idzie, obfitszą cementację Mg-kalcytem i aragonitem (por. też 20, 42 i in.).

Aczkolwiek przeważająca większość wystąpień kalcytu magnezowego wiąże się ze środowiskiem typowo morskim, to jednak należy też wspomnieć o Mg-kalcydzie sygnalizowanym z osadów słonych jezior miocenkich (31), oraz wedle interpretacji Meyersa i Lohmanna (39), ze strefy mieszania się słodkich wód meteorycznych z freaticznymi – morskimi. Ponadto, Sułkowski i Sankiewicz (55) opisali problematyczny Mg-kalcyt z konkretyjnych (?) utworów w piaskowcach serii węglonośnej, a J.R. Goldsmith i in. (27) – z rozmaitych skał metamorficznych, w tym marmurów.

DIAGENEZA

Jak już wspomniano Mg-kalcyt jest minerałem metastabilnym i, w warunkach hipergenicznych, nietrwałym. Eksperymenty Goldsmitha i Hearda (28) dowiodły, iż dopiero w temperaturze powyżej 1085°C może istnieć stabilny szereg roztworów stałych między kalcytem i dolomit. Nietrwałość Mg-kalcytu w temperaturze powierzchniowej potwierdzają również badania nad rozpuszczalnością tego minerału w wodzie destylowanej lub morskiej, przytoczone m.in. przez Lippmanna (35) i Bathursta (5). Wynika z nich ponadto systematyczne zwiększanie się rozpuszczalności Mg-kalcytu wraz ze wzrostem zawartości magnezu, przy czym kalcyt z 10% mol. Mg rozpuszcza się w stopniu mniej więcej odpowiadającym aragonitowi. Wyniki doświadczeń laboratoryjnych znajdują poparcie w badaniach osadów wapiennych o różnym zaawansowaniu diagenety. Zauważa się w nich mianowicie stopniowe, zachodzące z wiekiem zubożenie w Mg-kalcyt na korzyść początkowo mieszaniny aragonitu i kalcytu niskomagnezowego, a następnie wyłącznie tego ostatniego (np. 54, 24, 47). Byłaby to główna przyczyna niepowodzeń w poszukiwaniach Mg-kalcytu w utworach przedkenozoicznych (11, 35). W istocie, proces utraty magnezu jest stosunkowo szybki, zaczyna się bowiem często jeszcze przed cementacją osadu. Chociaż szczególne nasilenie osiąga on w warunkach słodkowodnej diagenety meteorycznej, to jednak może zachodzić również w przydennych osadach głębokomorskich (20, 50). Tempo utraty magnezu jest m.in. zależne od porowatości osadu lub skały otaczającej: np. utwory ilaste dłużej „przechowują” kalcyt magnezowy, prawdopodobnie w wyniku słabszej cyrkulacji roztworów diagenetycznych (11).

Interesujące jest to, iż mimo utraty dużej ilości materii geochemicznej w formie jonów magnezu, oglądane w szlifach fragmenty szkieletowe np. kopalnych liliowców czy krasnorostów nie wykazują żadnych oczywistych zmian strukturalnych (34). Z jednej strony daje to petrografowi

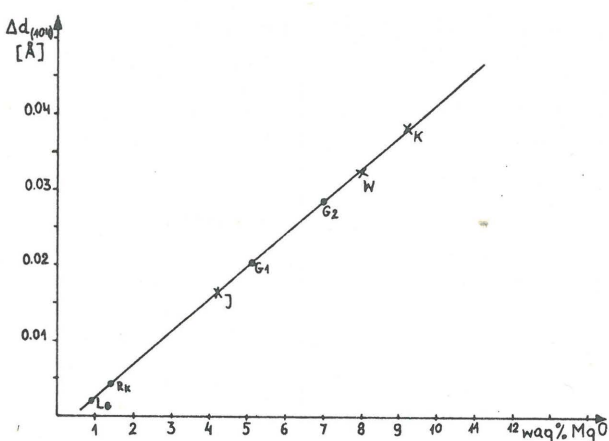


Ryc. 1. Dyfraktogramy próbek kalibracyjnych i kalcytu wzorcowego obrazujące przesunięcie refleksu (104) ku wyższym kątom 2θ w miarę wzrostu zawartości Mg w kalcytcie. Nad wierzchołkami refleksów podano odpowiednie wartości $d_{(104)}$.

Fig. 1. X-ray diffractograms of calibration samples and calcite standard, showing an increased shift in (104) reflection towards higher 2θ values along with increase in Mg content in calcite; values $d_{(104)}$ are given above respective peaks

korzystać obserwacji i rekonstrukcji struktur pierwotnych, np. w postaci otoczek mikrytowych na rozpuszczonych bioklastach (56), ale z drugiej — utrudnia interpretację pierwotnej mineralogii obserwowanej struktury, a w szczególności odróżnianie kalcytu nisko- od wysokomagnezowego. Wspomniane wcześniej badania (36, 14, 48) pozwalają na ustalenie kilku mniej lub bardziej pewnych kryteriów identyfikacji Mg-kalcytu tworzącego szkielety organiczne, a także cement włóknisty, ewentualnie współosiowy. Jednakże brak jest, jak na razie, dobrych kryteriów wyróżniania pierwotnego kalcytu magnezowego o strukturze mikrytowej, w tym zwłaszcza cementu mikrytowego.

Jak do tej pory nie sformułowano również teorii w pełni wyjaśniającej „niedestrukcyjną” przemianę Mg-kalcytu w kalcyt niskomagnezowy. Wg Landa (34) istnieją tu dwie możliwe interpretacje: odmieszanie (exsolution) dolomitu w stanie stałym przy udziale dyfuzji (por. też 36) albo też „niezgodne” rozpuszczanie (incongruent dissolution) Mg-



Ryc. 2. Doświadczalny wykres zależności $\Delta d_{(104)}$ (obliczonej z dyfraktogramów) od zawartości wagowej MgO w kalcytcie. Krzyżkami zaznaczono próbki kalibracyjne (J — jeżowiec, W — węzowidło, K — krasnorost), kółkami — próbki badane strukturalnie (L_g — dewoński laminit glonowy, R_k — rozgwiazdy korytnickie, G_1 i G_2 — współczesne glony). Dalsze objaśnienia w tekście.

Fig. 2. Experimental graph of values $\Delta d_{(104)}$ (computed from the diffractograms) versus MgO content in calcite. Crosses indicate calibration samples (J — echinoid, W — ophiuroid, K — red algae), circles — samples covered by structural analysis (L_g — Devonian cryptalgal laminate, R_k — Korytnica starfish, G_1 and G_2 recent algae)

-kalcytu z jednoczesnym wytrącaniem czystej fazy kalcytowej i dolomitowej. Interesująca krytyka obu tych hipotez i ich modyfikacji jest zawarta w dyskusji nad artykułem Meyersa i Lohmanna (39) pomiędzy jego autorami i T.W. Oglesbym (J. Sed. Petrol., 1979 no. 2). Problem jest ciekawy tym bardziej, że bezpośrednio dotyczy dużych ilości magnezu wyzwalanego na ogół w trakcie opisywanej przemiany. Magnez ten może być ważnym czynnikiem w procesach dolomitacji, zarówno skał macierzystych, jak i bardziej odległych (11).

OZNACZANIE Mg-KALCYTU

Najprostsze i najszybsze metody wykrywania Mg-kalcytu polegają na wykorzystaniu odpowiednich barwników np. żółcieni tytanowej lub silnie alkalicznej alizaryny czerwonej-S, selektywnie barwiących omawiany minerał (19, 21, 12). Można także posługiwać się klasyczną analizą chemiczną, która wszakże informuje jedynie o zawartości ilościowej, a nie o sposobie występowania magnezu; ten z kolei da się wykryć innymi metodami, np. mikroskopową analizą szlifów. Zawyżone zawartości $MgCO_3$ w kalcytach magnezowych (np. 27) badanych za pomocą analiz chemicznych, często wiążą się z obecnością osobnych minerałów magnezowych, np. dolomitu, magnezytu czy brucytu ($Mg(OH)_2$ — por. 51). Przegląd literatury wskazuje, że bardzo pożytecznym instrumentem identyfikacji Mg-kalcytu może być mikrosonda elektronowa dostarczająca danych nie tylko o zawartości Mg, ale również o jego rozmieszczeniu w mikrostrukturze skały (7, 37).

Od ukazania się pracy Chave'a (9) najpowszechniej stosowaną metodą oznaczania kalcytu magnezowego jest analiza rentgenostrukturalna. Teoretyczne podstawy tej metody są szerzej omówione chociażby w książce „Mineralogia ogólna” (8, str. 320–343); tu można jedynie wspomnieć, że obserwowane na dyfraktogramach refleksy (por. ryc. 1) odpowiadają charakterystycznym dla danego minerału odstępom między płaszczyznami sieciowymi $d(hkl)$.

Opisane wcześniej zastąpienie w sieci kalcytu części większych jonów Ca^{2+} przez Mg^{2+} (o mniejszym promieniu jonowym) powoduje zmniejszenie przeciętnych rozmiarów komórki elementarnej, a co za tym idzie — przesunięcie refleksów na dyfraktogramach. Według Goldsmitha i Grafa (26) przesunięcia te są proporcjonalne do procentowego udziału Mg w kalcytycie, a zatem mogą służyć jako miara zawartości magnezu w strukturze tego minerału. Największą dokładność pomiarów zapewniają tzw. refleksy wysokokątowe (odpowiadające dużym wartościom 2θ), jednakże w praktycznych badaniach często wykorzystuje się niskokątowy, ale za to najintensywniejszy refleks (104), rejestrowany nawet w przypadku małej zawartości kalcytu w skale. Interpretację dyfraktogramów mogą skomplikować domieszki w badanym kalcytycie innych kationów o małych promieniach, np. Mn^{2+} lub Fe^{2+} . Należałoby więc, przynajmniej wrywkowo, kontrolować skład chemiczny próbek w celu uniknięcia błędnych wniosków.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Do oznaczania kalcytu magnezowego w próbkach utworów współczesnych i kopalnych autorzy wykorzystali metodę rentgenostrukturalną. Analizy wykonano za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego „Geigerflex” japońskiej firmy Rigaku Denki, przy następujących warunkach pomiarów: promieniowanie $\text{CuK}\alpha$, 10 mA, 35 kV, czynnik skali zmieniany w zależności od zawartości fazy kalcytowej, stała czasu — 4 s, szybkość zapisu — $1/4^\circ/\text{cm} \cdot \text{min}$. Dla trzech współczesnych szkieletów organicznych, co do których istniała pewność, że są zbudowane z Mg-kalcytu (bliżej nieoznaczony krasnorost z grupy litotamniów, jeżowiec i węzowidło), zmierzono stwierdzone na dyfraktogramach przesunięcia kątowe refleksu (104) (por. ryc. 1) oraz obliczono związaną z nimi różnicę Δd (104) w stosunku do wzorcowej wartości $d(104)$ równej 3,0339 Å spektralnie czystego kalcytu. Z kolei metodą spektroskopii emisyjnej, oznaczono w tych próbkach procentową zawartość magnezu (tab.).

Jak to wynika z analizy dyfraktogramów, w opisywanych trzech próbkach nie występują istotne dla wyników badań domieszki innych poza Mg-kalcytem minerałów magnezowych. Dlatego też, zakładając powszechnie przyjmowaną, liniową zależność $\Delta d(104)$ od zawartości Mg, można było na podstawie danych z tab. uzyskać wykres kalibracyjny (ryc. 2). Posłużył on następnie do oznaczania bezwzględnej zawartości magnezu w próbkach o nieznanym składzie chemicznym, na podstawie odczytanych z dyfraktogramów odstępów $d(104)$. W ten sposób zbadano następujące próbki:

1. Dwa współczesne, inkrustujące krasnorosty pochodzące przypuszczalnie ze śródziemnomorskiego wybrzeża Syrii i zbudowane, jak się okazało, z Mg-kalcytu (12,0 i 16,5% mol. MgCO_3).

2. Płytki rozgwieżdżone pochodzące z ilów korytnickich (baden, pd. obrzeżenie G. Świętokrzyskich). Stwierdzono tu kalcyt niskomagnezowy wprawdzie, ale o stosunkowo dużej zawartości MgCO_3 — 3,5% mol.

3. Jeden z autorów (A.P.) zbadał na dyfraktometrze DRON 2 ($\text{CuK}\alpha$, szybkość zapisu $0,5^\circ - 1^\circ/\text{cm} \cdot \text{min.}$) około 20 próbek pobranych z badenijskich raf glonowo-vermetusowych oraz, zaliczanych do „sarmatu”, serpułowo-kryptoalgowych (por. 45). Chociaż w próbkach liczny udział miały organizmy o szkieletcie pierwotnie Mg-kalcytowym (litotamnia s.l., po części serpule i mszywioly) — to jednak badania wykryły jedynie kalcyt niskomagnezowy i aragonit.

4. Dwie próbki pobrane z rdzeni wiertniczych, z wapiennych utworów tzw. żywetu wschodniej części Gór

WYNIKI ANALIZ CHEMICZNYCH ORAZ POMIARÓW DYFRAKCYJNYCH DLA PRÓBEK KALIBRACYJNYCH

Rodzaj próbki	MgO (% wag.)	MgCO ₃ (% mol.)	$\Delta d_{(104)}$ (Å)
jeżowiec współczesny	4,17	10,5	0,0161
krasnorost	9,22	22,0	0,0378
węzowidło	8,00	19,5	0,0319

Świętokrzyskich. Jedna z nich — mikryt o laminacji kryptoalgowej — zawierała kalcyt z 2,5% mol. MgCO_3 , natomiast druga — wapień krynoidowy, złożony niemal całkowicie z dużych członów i fragmentów łodyg liliowców — składała się z kalcytu niskomagnezowego o bardzo małej zawartości magnezu.

5. Luźne człony liliowców wypreparowane ze środkowodewońskich łupków brachiopodowych profilu Grzegorzowice—Skały (G. Świętokrzyskie). Nie stwierdzono tu oznaczalnych ilości Mg w kalcytycie.

Wymienione wyżej utwory trzeciorzędowe zawierają znaczne ilości aragonitu, stwierdzonego przez autorów m.in. za pomocą barwienia roztworem Feigla (np. doskonale zachowana fauna mięczaków korytnickich jest w większości aragonitowa). Przytoczone badania potwierdziły zatem niewielką trwałość Mg-kalcytu w utworach kopalnych, na ogół mniejszą od aragonitu.

O pierwotnym występowaniu Mg-kalcytu w analizowanych próbkach mogłyby świadczyć, niezależnie od rozważań aktualistycznych, podwyższone zawartości Mg w kalcytycie niskomagnezowym (pkty 2 i 4, por. też np. 48). Ponadto, obecność śladowych ilości dolomitu we wszystkich, z wyjątkiem współczesnych i roztoczańskich, badanych próbkach sugerowałaby „odmieszanie” magnezu od kalcytu w postaci osobnej fazy dolomitowej (por. np. 34, 36). Proces ten mógł zachodzić w trakcie diagenety w układzie zamkniętym, jaki stanowiły zwłaszcza słabo przepuszczalne utwory ilaste z Korytnicy i Grzegorzowice.

ZAKOŃCZENIE

Jak wynika z rozważań aktualistycznych, a także z badań petrografii i geochemii utworów kopalnych, Mg-kalcyt stanowi ważny ilościowo pierwotny składnik litofacji węglanowych. Fakt ten ma istotne znaczenie dla badań facji i diagenety utworów wapiennych i dolomitowych, zwłaszcza w świetle naszkicowanej uprzednio aktywności diagenetycznej omawianego minerału. Z drugiej strony, najpospoliczy minerał badanych współcześnie wapieni o zaawansowanej diagenecie — kalcyt niskomagnezowy — może zawierać do 4% mol. MgCO_3 , a zatem nieco więcej niż 1,5% wag. MgO. Możliwość ta jest często pomijana przy analizie danych chemicznych dotyczących margli i wapieni (zob. np. 3), gdy przelicza się mechanicznie zawartość MgO na dolomit, nie kontrolując przedtem dowolną metodą (rentgenostrukturalną, mikroskopową) składu mineralnego próbek.

Dziękujemy dr M. Stępniewskiemu i mgr W. Stundekiemu za przejrzanie maszynopisu pracy.

LITERATURA

- Alexandersson T. — Recent littoral and sublittoral high-Mg calcite lithification in the Mediterranean. *Sedimentology* 1969, vol. 12, no. 1/2.
- Alexandersson T. — Carbonate cementation in coralline algal nodules in Skagerrak, North Sea: biochemical precipitation in undersaturated waters. *J. Sedim. Petrol.* 1974 vol. 44 no. 1.

3. Alexandrowicz S.W. — Analiza statystyczna dolomityczności margli jurajskich południowo-zachodniego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich. Zesz. nauk. AGH 1974 nr 412, Geologia, zesz. 19.
4. Baltres A., Medesan A. — High-magnesian calcite in fecal pellets of *Artemia salina* from Techirchior Lake. Sed. Geology 1978 vol. 20 no. 4.
5. Bathurst R.G.C. — Carbonate sediments and their diagenesis. Developments in Sedimentology, vol. 12, Elsevier Amsterdam 1975.
6. Beales F.W. — Ancient sediments of Bahaman type. Amer. Ass. Petrol. Geol. Bull. 1958, vol. 42 no. 8.
7. Benson L.V., Achauer C.W., Matthews R.K. — Electron microprobe analyses of magnesium and iron distribution in carbonate cements and recrystallized sediment grains from ancient carbonate rocks. J. Sedim. Petrol. 1972 vol. 42 no. 4.
8. Bolewski A., Kubisz J., Żabiński W. — Mineralogia ogólna, Wydawnictwa Geologiczne 1975.
9. Chave K.E. — A solid-solution between calcite and dolomite. J. Geol. 1952 vol. 60 no. 2.
10. Chave K.E. — Aspects of the biochemistry of magnesium. 1. Calcareous marine organisms. Ibidem 1954 vol. 62 no. 3.
11. Chave K.E. — Aspects of the biochemistry of magnesium. 2. Calcareous sediments and rocks. Ibidem no. 5–6.
12. Choquette P.W., Trusell F.C. — A procedure for making the titan-yellow stain for Mg-calcite permanent. J. Sedim. Petrol. 1978 vol. 48 no. 2.
13. Clarke F.W., Wheeler W.C. — The inorganic constituents of marine invertebrates. U.S. Geol. Surv. Profess. Papers 1922 vol. 124.
14. Davies G.R. — Former magnesian calcite and aragonite submarine cements in upper Paleozoic reefs of the Canadian Arctic: a summary. Geology 1977 vol. 5 no. 1.
15. Deelman J.C. — „Protodolomite” re-examined. N. Jb. Miner. Mh. 1979 z. 8.
16. Folk R.L. — Spectral subdivision of limestone types. Amer. Assoc. Petrol. Geol. 1962, Mem. 1.
17. Folk R.L. — Carbonate petrography in the post-Sorbian age: Johns Hopkins Univ. Studies in Geol. 1973 vol. 21.
18. Folk R.L. — The natural history of crystalline calcium carbonate: effect of magnesium content and salinity. J. Sedim. Petrol. 1974 vol. 44 no. 1.
19. Friedman G.M. — Identification of carbonate minerals by staining methods. Ibidem 1959 vol. 29 no. 1.
20. Friedman G.M. — Occurrence and stability relationships of aragonite, high-magnesian calcite, and low-magnesian calcite under deep-sea conditions. Geol. Soc. Amer. Bull. 1965 vol. 76 no. 10.
21. Friedman G.M. — Staining. [In:] Carver, R.E. (Ed.) Procedures in sedimentary petrology. Wiley-Interscience 1971.
22. Füchtbauer H. (Ed.) — Lithification of carbonate sediments. Sedimentology 1969 vol. 12.
23. Gaines A.M. — Protodolomite redefined. J. Sedim. Petrol. 1977 vol. 47 no. 2.
24. Gavish E., Friedman G.M. — Progressive diagenesis in Quaternary to late Tertiary carbonate sediments: sequence and time scale. Ibidem 1969 vol. 39 no. 3.
25. Gebelein C.D., Hoffman P. — Algal origin of dolomite laminations in stromatolitic limestone. Ibidem 1973 vol. 43 no. 3.
26. Goldsmith J.R., Graf D.L. — Relation between lattice constants and composition of the Ca-Mg carbonates. Amer. Mineralogist 1958 vol. 43 no. 1/2.
27. Goldsmith J.R., Graf D.L., Joensuu O. I. — The occurrence of magnesian calcites in nature. Geochim. Cosmochim. Acta 1955 vol. 7 no. 5/6.
28. Goldsmith J.R., Heard H.C. — Subsolidus phase relations in the system CaCO_3 – MgCO_3 . J. Geol. 1961 vol. 69 no. 1.
29. James N., Ginsburg R.N., Marszałek D.S., Choquette P.W. — Facies and fabric specificity of early subsea cements in shallow Belize (British Honduras) reefs. J. Sedim. Petrol. 1976 vol. 46 no. 3.
30. Jørgensen N.O. — Recent high magnesium calcite/aragonite cementation of beach and submarine sediment from Denmark. Ibidem no. 4.
31. Kübler B. — Calcites magnésiennes d'eau douce dans la Tertiaire supérieur de Jura neuchâtelois (canton de Neuchâtel) Suisse. Eclog. geol. helv. 1958 vol. 51 no. 3.
32. Kutek J. — Kimeryd i najwyższy oksford południowo-zachodniego obrzeżenia mezozoicznego Gór Świętokrzyskich. Część II — Paleogeografia. Acta Geol. Pol. 1969 vol. 19 no. 2.
33. Lahann R.W. — A chemical model for calcite crystal growth and morphology control. J. Sedim. Petrol. 1978 vol. 48 no. 1.
34. Land L.S. — Diagenesis of skeletal carbonates. Ibidem 1967 vol. 37 no. 3.
35. Lippmann F. — Sedimentary carbonate minerals. Springer Berlin 1973.
36. Lohmann K.C., Meyers W.J. — Microdolomite inclusions in cloudy prismatic calcites: a proposed criterion for former high magnesium calcites. J. Sedim. Petrol. 1977 vol. 47 no. 3.
37. MacQueen R.W., Ghent E.D., Davies G.R. — Magnesium distribution in living and fossil specimens of the echinoid *Peronella lesueuri* Agassiz, Shark Bay, Western Australia. Ibidem 1974 vol. 44 no. 1.
38. Matthews R.K. — Genesis of Recent lime mud in southern British Honduras. Ibidem 1966 vol. 36 no. 2.
39. Meyers W.J., Lohmann K.C. — Microdolomite-rich syntaxial cements: proposed meteoric-marine mixing zone phreatic cements from Mississippian limestones, New Mexico. Ibidem 1978 vol. 48 no. 2.
40. Milliman J.D. — Marine carbonates. Springer Berlin 1974.
41. Milliman J.D., Müller J. — Precipitation and lithification of magnesium calcite in the deep-sea sediments of the eastern Mediterranean. Sedimentology 1973 vol. 20 no. 1.
42. Milliman J.D., Ross D.A., Ku T.-L. — Precipitation and lithification of deep-sea carbonates in the Red Sea. J. Sedim. Petrol. 1969 vol. 39 no. 2.
43. Monty C. — Distribution and structure of the Recent stromatolitic algal mats, eastern Andros Island, Bahamas. Ann. Soc. Géol. Belgique 1967 vol. 90 no. 3.
44. Müller J., Fabricius F. — Magnesium-calcite nodules in the Ionian deep sea — an actualistic model for the formation of some „nodular limestones”. Spec. Publ. Int. Assoc. Sediment. 1974 no. 1.
45. Pisera A. — Rafowe utwory miocenu z Roztocza zachodniego. Prz. Geol. 1978 nr 3.
46. Richter D.K. — Authigenic quartz preserving skeletal material. Sedimentology 1972 vol. 19 no. 3–4.

47. Richter D. K. — Die Stufen der meteorisch-vadosen Umwandlung von Mg-Calcit in Calcit in rezenten bis pliozänen Biogenen Griechenlands. N. Jb. Geol. Paläont. Abh. 1979 vol. 158 no. 3.
48. Richter D. K., Füchtbauer H. — Ferroan calcite replacement indicates former magnesian calcite skeletons. Sedimentology 1978 vol. 25 no. 6.
49. Sartori R. — Modern deep-sea magnesian calcite in the central Tyrrhenian Sea. J. Sedim. Petrol. 1974 vol. 44 no. 3.
50. Schlager W., James N. P. — Low-magnesian calcite limestones forming at the deep-sea floor. Tongue of the Ocean, Bahamas. Sedimentology 1978 vol. 25 no. 5.
51. Schmalz R. F. — Brucite in carbonate secreted by the red alga *Goniolithon* sp. Science 1965 vol. 149.
52. Schmidt V. — Early carbonate cementation in Middle Devonian bioherms, Rainbow Lake, Alberta. Johns Hopkins Univ. Studies in Geology 1971 vol. 19.
53. Schroeder J. H., Dwornik E. J., Papke J. — Primary protodolomite in echinoid skeletons. Geol. Soc. Amer. Bull. 1969 vol. 80, no. 8.
54. Stehli F. G., Hower J. — Mineralogy and early diagenesis of carbonate sediments. J. Sedim. Petrol. 1961 vol. 31 no. 3.
55. Sułkowski J., Sankiewicz J. — Magnezowy kalcyt jedwabisty w kopalni węgla kamiennego „Ziemowit”. Prz. Geol. 1974 nr 10.
56. Winland H. D. — The role of high Mg calcite in the preservation of micrite envelopes and textural features of aragonite sediments. J. Sedim. Petrol. 1968 vol. 38 no. 4.
57. Zorn H. — Zur Skelettstruktur und Mineralogie devonischer und triassischer Korallen und anderer Rifforganismen. N. Jb. Geol. Paläont. Mh. 1977, z. 6.

SUMMARY

This paper reviews the pertinent literature concerning mineralogy, occurrence, diagenesis and identification of magnesian calcite. Numerous investigations of recent carbonate facies have revealed the potential importance of this mineral for interpretation of ancient calcareous and dolomitic deposits. Moreover, several useful petrological and geochemical criteria have been developed that permit some direct conclusions about a considerable Mg-calcite content in fossil sediments (e.g. 36, 14, 48). However, there is still a need for a key to the identification of a former magnesian-calcite micrite, including a micritic cement in particular.

The geological importance of Mg-calcite is related to its strong diagenetic activity being, in turn, caused by its metastable behaviour in eogenetic environment. Herein, magnesian calcite undergoes a relatively rapid nondestructive transformation into its stable low-magnesium variety, detailed mechanism of this process being still a matter of speculation (34, 39). In the course of a transformation vast amounts of free Mg ions are released and may form an important agent of local and distant dolomitization.

The present experimental investigations have confirmed the applicability of widely used X-ray powder diffractometry for Mg-calcite identification (9). The Mg content of the recent and ancient carbonate samples has been determined using an experimental graph (Fig. 2) based upon the X-ray (Fig. 1) and emission spectroscopy data (Table I). In the investigated fossil organic structures no magnesian calcite has been detected, even though some structures did contain aragonite. Slightly raised Mg content has been only found in the loose starfish plates (Korytnica clays, Miocene) and in the cryptalgal laminite from the Middle Devonian of the Holy Cross Mts. (3.5 and 2.5 mol %, respectively).

РЕЗЮМЕ

В статье описаны, на основании обзора литературы, минералогия, распространение, диагенез и способы определения магнезиевого кальцита. Многие исследования современных карбонатных фаций указывают на большое значение этого минерала для интерпретации древних отложений известняка и доломита. Кроме этих рассуждений в статье приведен ряд критериев для более непосредственного определения содержания Mg-кальция в древних фациях (36, 14, 48). Нет однако до сих пор хороших критериев выделения первичного микрита Mg-кальцитового (особенно цемента).

Значение магнезиевого кальцита связано с его большой диагенетической активностью вытекающей из метастабильности в поверхностных условиях. Магнезиевой кальцит относительно скоро подвергается неструктурному преобразованию в свой низкомагнезиевый эквивалент. Существуют разные гипотезы относительно хода этого процесса (34, 39). В ходе этого преобразования освобождается большое количество магнезиевых ионов, которые могут быть агентом местной и более отдаленной доломитизации.

Экспериментальные исследования, проведенные авторами, подтвердили большую пригодность рентгеноструктурного метода для определения Mg-кальцита (9). Исследования содержания магния в образцах древних и современных пород основаны на экспериментальном графике (рис. 2). Он был составлен на основании рентгенограмм (рис. 1) и химических данных полученных методом эмиссионной спектроскопии (таб. I). В исследованных образцах древних органических структур не был обнаружен Mg-кальцит даже в тех случаях, когда они содержали арагонит. Увеличение содержания $MgCO_3$ наблюдается только в пластинках баденских морских звезд и в среднедевонском криптоальговым ламините (соответственно 3,5 и 2,5% мол.).