

## Dedolomityzacja w górnójurajskich skałach węglanowych z okolic Krakowa

Aleksandra Vierek\*



**Dedolomitization of Upper Jurassic carbonates in the Cracow area (southern Poland).** Prz. Geol., 53: 156–161.

*S u m m a r y.* The Upper Jurassic limestones in the vicinity of Cracow underwent extensive dedolomitization process. Petrographic and cathodoluminescent analyses of carbonates in four test areas confirm the dedolomitization as have been developed with various intensity. The alteration of dolomite into calcite occurs as centripetal and centrifugal dedolomitization. Both processes lead finally to a complete disintegration of the dolomite crystals; calcite pseudomorphs after dolorhombes are the end products. These calcite pseudomorphs are abundant in limestones of St. Anna Mt. and in the Kostrze quarry, but are scarce in the Twardowski Cliffs area and in the outcrop of Księża Mt., which indicates a less advanced and slower dedolomitization process in the latter two areas.

Most probably the initiation of dedolomitization started from the moment when a carbonate bank emerged from the sea water (Vierek, 2003); temperature of mixing fluids decreased considerably, whereas  $Ca^{2+}/Mg^{2+}$  ratio in the same fluids increased.

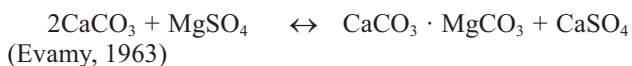
**Key words:** dedolomitization, dolomitization, cathodoluminescence (CL), Upper Jurassic, Cracow

Dedolomityzacja, czyli przeobrażenie dolomitu w kalcyt lub kalcytyzacja dolomitu, jest procesem zachodzącym zgodnie z ogólnym równaniem zaproponowanym w 1848 r. przez von Morlota:



Termin „dedolomityzacja” odnosi się tylko do minerału powstałego w tym procesie, a nie do skały, która mogła ulec lub uległa przeobrażeniom dolomitu w wapień (Warak, 1974). Końcowym produktem procesu dedolomityzacji jest kalcyt.

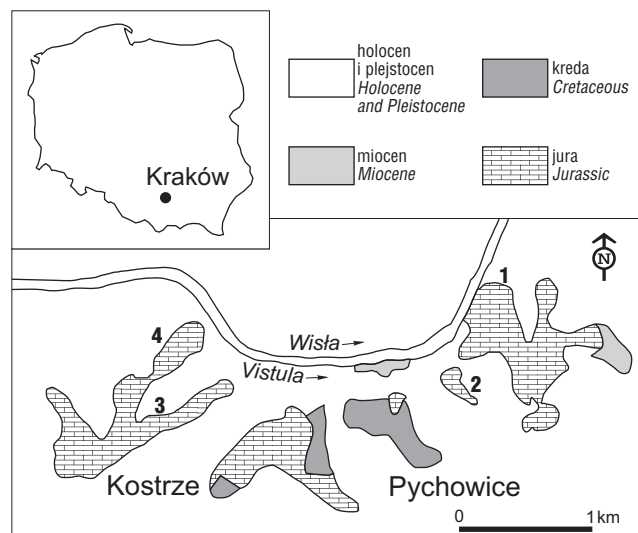
Zjawisko dedolomityzacji zostało stwierdzone już w połowie ubiegłego wieku przez von Morlota, ale dopiero w latach pięćdziesiątych XX w. podjęto pierwsze eksperymentalne próby ustalenia warunków i parametrów, przy których proces kalcytyzacji dolomitu może zostać zapoczątkowany (Janatiewa, 1955; de Groot, 1967). Na podstawie wyników badań obu autorów ustalono, że dedolomityzacja jest procesem diagenetycznym zachodzącym blisko powierzchni lub na powierzchni ziemi, gdzie ciśnienie  $pCO_2$  i temperatura są relatywnie niskie. Górna granica ciśnienia cząsteczkowego  $pCO_2$  nie może przekraczać 49 033,25 Pa, a temperatury 50°C (w wyższej temperaturze kalcytyzacja dolomitu ustaje). Dedolomityzację powodują roztwory porowe o wysokim stosunku jonowym  $Ca^{2+}/Mg^{2+}$ , przy zachowaniu warunku ich swobodnego przepływu przez skały, umożliwiającego doprowadzenie tych roztworów do skały i odprowadzenie ciekłych produktów reakcji. Aktywnym czynnikiem reakcji jest tylko siarczan wapnia:



Większość autorów (Evamy, 1967; Gąsiewicz, 1983; Holail i in., 1988; Magaritz & Kafri, 1981; Migaszewski, 1986) upatruje przyczynę dedolomityzacji w działaniu wód meteorycznych, tym niemniej Al Hashimi (1976) opi-

sał przypadek dedolomityzacji karbońskich dolomitów z klifowych wybrzeży Anglii związanej z wodami morskimi. Analiza izotopów węgla i tlenu, stosunek jonów  $Sr^{2+}/Ca^{2+}$  i zmniejszenie zawartości strontu w dedolomityzowanych skałach mogą wskazywać na krążenie wód meteorycznych (Magaritz & Kafri, 1981). Natomiast Clark (1980) przyjmuje możliwość zachodzenia procesu dedolomityzacji w warunkach wglębnych, po przykryciu osadami. Proces wymaga znacznego (co najmniej 1000 m) przykrycia osadem nadległym (powstanie koniecznej ilości  $CO_2$ ) i wysokiego stopnia geotermicznego.

O rozwoju procesu kalcytyzacji dolomitu świadczy kilka diagnostycznych cech stwierdzonych głównie badaniami mikroskopowymi (Shearman i in., 1961 [In:] Miślik, 1988):



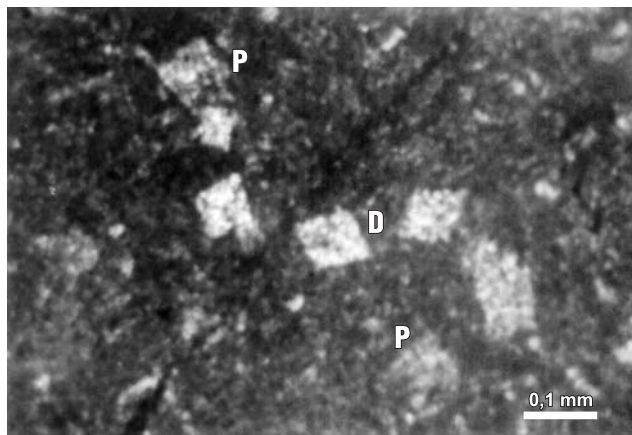
**Ryc. 1.** Szkic sytuacyjny obszary badań. 1 — Skały Twardowskiego; 2 — Księża Góra; 3 — kamieniołom Kostrze; 4 — Góra Św. Anny. Mapa geologiczna wg Rutkowskiego (1993)

**Fig. 1.** Localization of the study area. 1 — Twardowski Cliffs; 2 — Księża Mt.; 3 — Kostrze quarry; 4 — St. Anna Mt. Geological map after Rutkowski (1993)

\*Uniwersytet Śląski, Wydział Nauk o Ziemi, ul. Będzińska 60, 41-200 Sosnowiec; avierek@ultra.cto.us.edu.pl

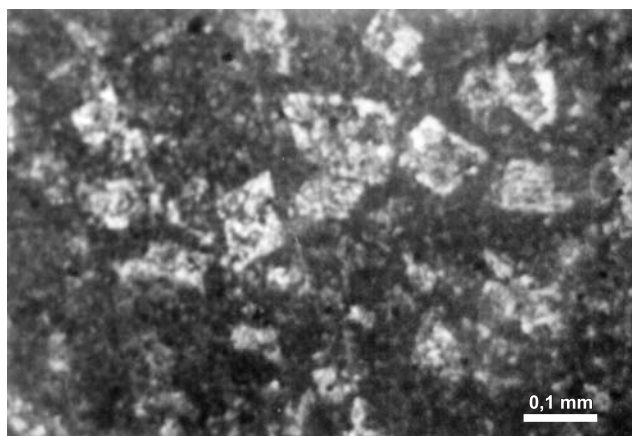
— romboedryczne pseudomorfozy kalcytu po dolomicie tworzące podstawową masę skały lub występujące pojedynczo;

— relikty dolomitu w obrębie kalcytu;



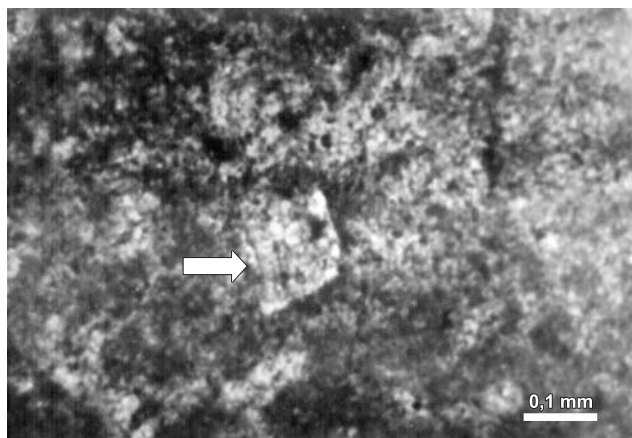
**Ryc. 2.** Góra Św. Anny, GA2. Widoczne romboedry dolomitu (D) oraz pseudomorfozy kalcytowe po dolomicie (P). 10x. 1 nicol

**Fig. 2.** St. Anna Mt., GA2. Dolomitic rhombs (D) and calcite pseudomorphs (P) after dolomite. 10x. 1 nicol



**Ryc. 3.** Kamieniołom Kostrze, KK3. Dedolomitacja w stadium początkowym. 10x. 1 nicol

**Fig. 3.** Kostrze quarry, KK3. Initial stage of dedolomitization. 10x. 1 nicol



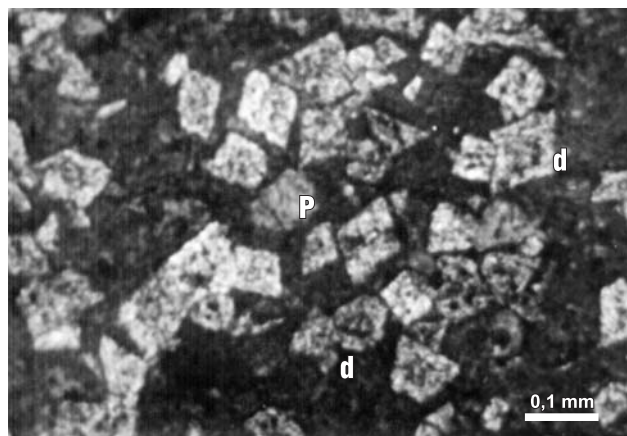
**Ryc. 4.** Księża Góra, GK3. Pseudomorfoza kalcytowa po dolomicie (zaznaczona strzałką) widoczna w grubokrystalicznym kalcyocie. 10x. 1 nicol

**Fig. 4.** Księża Mt., GK3. Calcite pseudomorphs after dolomite (arrow) in coarse-crystalline calcite matrix. 10x. 1 nicol

— skupienia pyłu podolomitowego w kalcyocie.

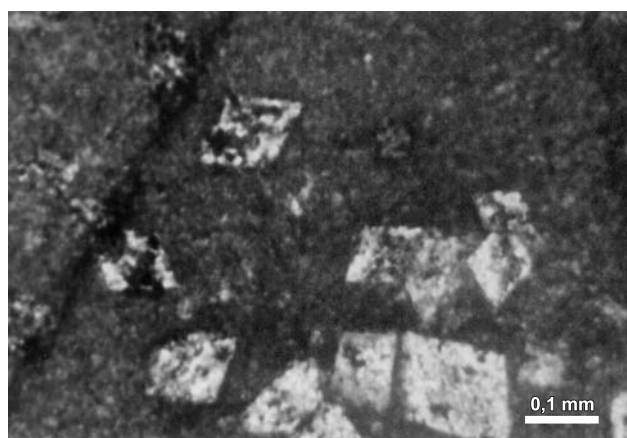
Skały będące produktem dedolomitacji wykazują na ogół charakterystyczną porowatość lub kawernistość. Dolomity zwykle zawierają domieszkę  $Fe^{2+}$ , która w trakcie dedolomitacji ulega utlenieniu w  $Fe^{3+}$  (Evamy, 1967), co powoduje często charakterystyczne ochrowe zabarwienie wapieni utworzonych w wyniku procesu dedolomitacji.

W czasie szczegółowych badań geologicznych dolomitów z okolic Krakowa (Vierek, 2003) autorka zaobserwowała, przebiegający z różnym natężeniem, rozwój procesów dedolomitacji. Procesy dolomitacji i dedolomitacji zostały stwierdzone w czterech odsłonięciach: na Górze Św. Anny, w kamieniołomie Kostrze, w Skałach Twardowskiego i na Księżej Górze (ryc. 1). Na Górze Św. Anny i w kamieniołomie Kostrze brak makroskopowych śladów dolomitacji, jedynie pod mikroskopem widoczne są pojedyncze euhedrony dolomitu, najczęściej luźno i nieregularnie rozrzucone w wapiennym tle skalnym. Natomiast makroskopowe przejawy dolomitacji w postaci struktur plamistych i soczew dolomitu występują w Skałach Twardowskiego i na Księżej Górze (Vierek, 2003).



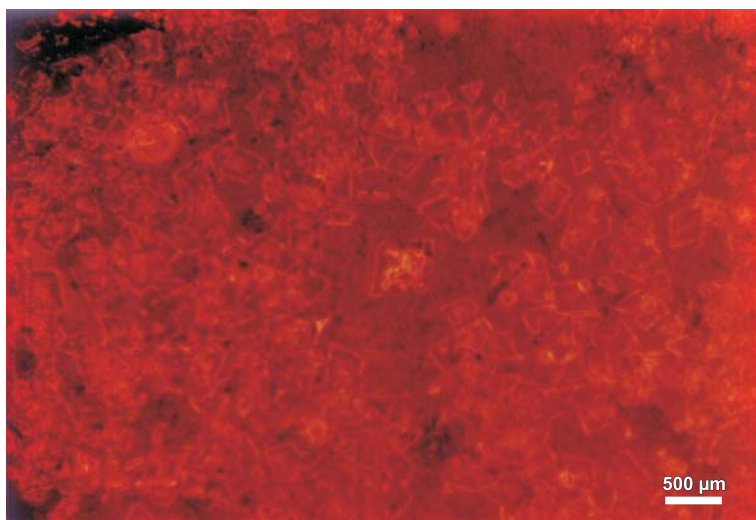
**Ryc. 5.** Skały Twardowskiego, ST1. Romboedry dolomitu z zapoczątkowanym procesem dedolomitacji (d) oraz pseudomorfozy kalcytowe po dolomicie (P). 10x. 1 nicol

**Fig. 5.** Twardowski Cliffs, ST1. Calcitized dolomitic rhombs (d) and calcite pseudomorphs after dolomite (P). 10x. 1 nicol



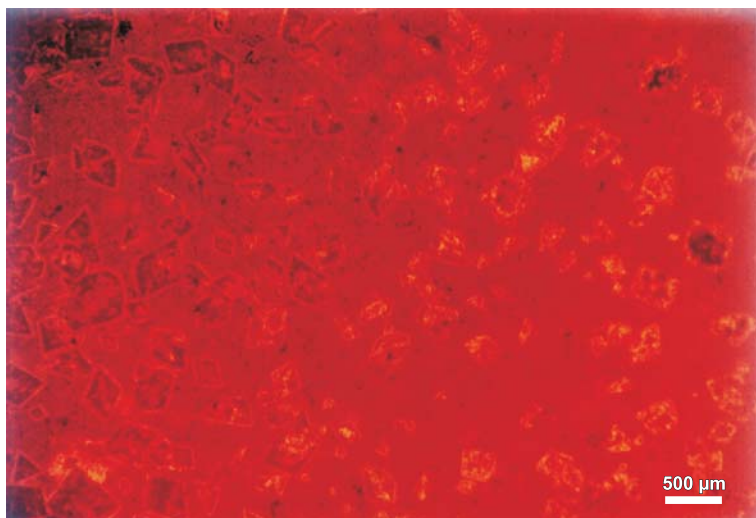
**Ryc. 6.** Księża Góra, GK3. Proces dedolomitacji: kalcyt stopniowo zastępuje brzegi lub jądra kryształów dolomitu. 10x. 1 nicol

**Fig. 6.** Księża Mt., GK3. Dedolomitization process: calcitized dolomite showing replacement of rhomb edges and cores. 10x. 1 nicol



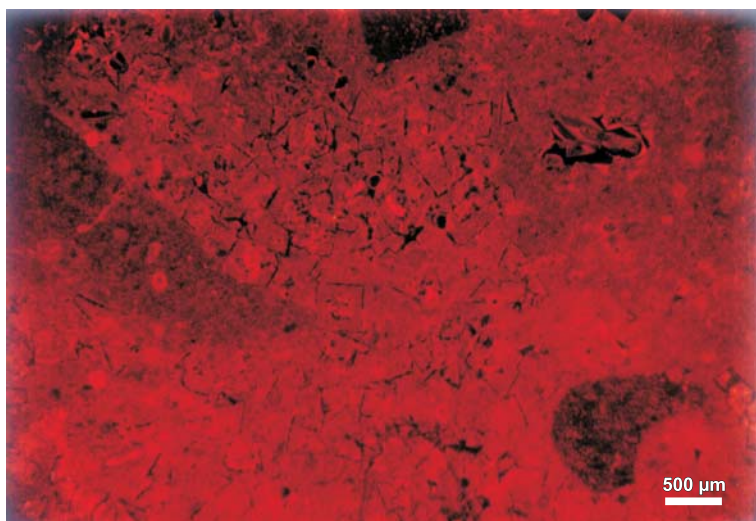
**Ryc. 7.** Książa Góra, GK4. Efekt katodoluminescencji w skale zdolomityzowanej. Romboedry dolomitu ujawniają budowę strefową — jasno świecące jądro o nieregularnym kształcie i plamkowej powierzchni otoczone matowo-czerwoną strefą. Na zewnątrz kryształy dolomitu są pokryte cienką, ostrą i wyraźną, jasno świecącą strefą. 25x

**Fig. 7.** Książa Mt., GK4. Effects of CL in dolomitized rock. Zoned dolomite rhombs show a light luminescent core with an mottled surface coated with a dull-red rim. Outward, the dolomite crystals are enveloped by a thin, sharp and clearly luminescent overgrowth. 25x



**Ryc. 8.** Książa Góra, GK3. Efekt katodoluminescencji w skale zdolomityzowanej. Charakterystyczna plamkowa, jasno żółta luminescencja. 25x

**Fig. 8.** Książa Mt., GK3. The CL effect in dolomitized rock. The dolomite showing characteristic blotchy, brightly yellow CL. 25x



**Ryc. 9.** Książa Góra, GK1. Efekt katodoluminescencji w skale zdolomityzowanej. Charakterystyczna czerwona CL z wyraźnymi czarnymi, pozbawionymi luminescencji otoczkami romboedrów dolomitów. Wnętrza kryształów poprzecinane są niewielkimi czarnymi żyłkami. 25x

**Fig. 9.** Książa Mt., GK1. The CL effect in dolomitized rock. The cathodoluminescent image shows characteristic red CL rimmed by dark, non-luminescent overgrowths. Black veins cut the crystals. 25x

We wszystkich czterech odsłonięciach proces dolomityzacji został przerwany i rozpoczął się proces kalcytyzacji dolomitu.

#### Cechy dedolomityzacji w skałach węglanowych rejonu badań

Procesy dedolomityzacji w próbkach z Góry Św. Anny i kamieniołomu Kostrze przebiegały z różnym natężeniem. W nielicznych, luźno rozmieszczonych romboedrycznych kryształach jest widoczny pył podolomitowy tworzący niekiedy otoczkę romboedru, sporadycznie wypełniający jego środek. Przekształcenie dolomitu w kalcyt przebiegało dalej, obejmowało stopniowo cały kryształ, co w obrazie mikroskopowym uwidoczniło się obecnością pseudomorfoz kalcytowych po dolomicie; pseudomorfozy te o wymiarach 80–150 μ i pokroju romboedrycznym występują pojedynczo w masie mikrytowej wapienia (ryc. 2, 3).

Na podstawie dokładnej analizy mikroskopowej stwierdzono, że zarówno osady z Góry Św. Anny, jak i kamieniołomu Kostrze nie zostały nigdy w całości zdolomityzowane. Zmiana warunków doprowadziła do przerwania początkowej fazy dolomityzacji i zapoczątkowania procesu dedolomityzacji. Na Górze Św. Anny obserwujemy w skale bardzo nieliczne, luźno rozmieszczone romboedry dolomitu, częściowo lub całkowicie zdedolomityzowane. W próbkach z kamieniołomu Kostrze dolomityzacja osiągnęła nieco wyższy stopień niż na Górze Św. Anny. Bardzo rzadko występują niewielkie (kilka milimetrów) zbite, masywne zdolomityzowane fragmenty również z zapoczątkowanym procesem dedolomityzacji, a miejscami nawet pseudomorfozami kalcytowymi po dolomicie.

Inaczej wygląda proces kalcytyzacji dolomitu w Skałach Twardowskiego i na Księżej Górze. Osady te są całkowicie lub w znacznym stopniu zdolomityzowane, wykazując wiele cech charakterystycznych dla dedolomityzacji (ryc. 5, 6). Jej przebieg jest najlepiej widoczny w pojedynczych, dużych i dobrze



**Ryc. 10.** Skały Twardowskiego, ST6. Efekt katodoluminescencji w skałe zdolomitowanej. Widoczne romboedry dolomity z plamkowym typem luminescencji. Strzałką zaznaczono krysztaly kalcytu wykazujące kilkustrefową budowę — naprzemianległe świecące i matowe strefy. 25x

**Fig. 10.** Twardowski Cliffs, ST6. The CL effect in dolomitized rock. Dolorhombs show blotchy CL. A zoned calcite crystal (arrow) with multiple alternating luminescence and non-luminescence zones. 25x

wykształconych romboedrach dolomitu. Przeobrażenia dolomitu w kalcyt odbywają się dwiema drogami: do środka i od środka krysztalu dolomitu. W pierwszym przypadku „korozja” krysztalu atakuje zewnętrzne krawędzie romboedru przesuwając się stopniowo do jego środka. Widoczne są wówczas romboedry z niezmiennym dolomitowym jądrem otoczone wtórnym kalcytem. Dedolomityzacja postępująca od środka początkowo powoduje degradację jądra romboedru. Stopniowo proces ten rozwija się wzdłuż szczelin i spękań istniejących w krysztale ku jego brzegom. Takie zmiany prowadzą do powstania dolomitowej obwódki (o romboedrycznym zarysie), otaczającej wtórny kalcyt.

Obydwa procesy dedolomityzacji prowadzą stopniowo do całkowitego zniszczenia krysztalu dolomitu — z poprzedniego romboedru dolomitu pozostaje tylko jego zarys (ryc. 4). Te pseudomorfozy kalcytowe po dolomitach są stosunkowo rzadko spotykane w Skałach Twardowskiego i na Księżej Górze. W skrajnych przypadkach (Gąsiewicz, 1983) romboedr dolomitu zostaje całkowicie zdegradowany i staje się nierozpoznawalny w tle kalcytowym. Wydaje się, że w Skałach Twardowskiego i na Księżej Górze zjawisko to nie ma miejsca; proces kalcytyzacji dolomitu jest w fazie początkowej i przebiega powoli.

Z procesem dedolomityzacji wiązać można występowanie słabo związanych, cukrowych, czasami rozsypanych się partii dolomitów obserwowanych na Księżej Górze. Mniej trwałe pseudomorfozy kalcytowe po dolomicie mogły ulec wyługowaniu i prowadzić do rozwoju porowatości.

W badanych skałach węglanowych procesy dedolomityzacji spotykane są w różnym nasileniu we wszystkich analizowanych próbkach. Ich obecność świadczy prawdopodobnie o oddziaływaniu wód wzbogaconych w jony  $\text{Ca}^{2+}$ , które w warunkach subaeralnych wchodzi w reakcję z dolomitom (Evamy, 1967; Magaritz & Kafri, 1981). Możliwy jest też wpływ roztworów niskotermalnych lub ich współdziałanie z wodami meteorycznymi (Negra i in., 1994).

### Obserwacje pod mikroskopem katodoluminescencyjnym

Badania w mikroskopie katodoluminescencyjnym przeprowadzono przy użyciu luminoskopu CCC MK 8200 sprzężonego z aparatem fotograficznym Nikon F3. Warunki analizy:

— napięcie przyspieszające = 15 kV,

— natężenie wzbudzone = 400  $\mu\text{A}$ .

Metoda badań katodoluminescencji stanowi uzupełnienie badań płytek cienkich pod mikroskopem petrograficznym. Różnice w luminescencji poszczególnych minerałów wynikają z różnej zawartości jonów aktywujących oraz jonów tłumiących efekt katodoluminescencji. Badania przeprowadzone przez Medlina (1968) na dolomitach syntetycznych wykazały, że tylko jon  $\text{Mn}^{2+}$  jest efektywny jako aktywator luminescencji. Natomiast jony  $\text{Fe}^{2+}$  (i w mniejszym stopniu  $\text{Co}^{2+}$  oraz  $\text{Ni}^{2+}$ ) działały na zasadzie inhibitorów reakcji. Problemem pozostawała kwestia minimalnej zawartości jonów manganu czy żelaza powodujących luminescencję dolomitu lub jej brak. Zdaniem wielu autorów (m.in. Meyers, 1978), jasna luminescencja wywołana jest minimalną zawartością 1000 ppm Mn. Późniejsze badania (Pierson, 1977, 1981) ukazały problem aktywatorów i inhibitorów luminescencji w nowym świetle. Strefy dolomitu wytwarzające wysoką luminescencję mogą zawierać niskie (od 80 do 100 ppm) koncentracje manganu (Pierson, 1977). Pierson (1981) wykazał współzależność wysokości luminescencji od koncentracji  $\text{Mn}^{2+}$  i  $\text{Fe}^{2+}$ . Próbkę o niskiej zawartości żelaza wytwarzały wysoką luminescencję przy niskich koncentracjach manganu; natomiast zawartość żelaza powyżej 15 000 ppm powodowała tłumienie katodoluminescencji bez względu na obecność jonów  $\text{Mn}^{2+}$ . Kolejne badania zakwestionowały wpływ Fe na reakcję tłumienia „świecenia”. Richter & Zinkermagel (1981 [In:] Marshall, 1988) stwierdzili, że dolomity bogate w żelazo zawierają jednocześnie znaczne ilości manganu i ustalili poziom określania luminescencji: od pomarańczowoczerwonej (niska zawartość Fe) przez matową czerwono-brązową do ciemnobrązowej (wysoka zawartość Fe).

Metoda katodoluminescencji umożliwia dokładne odróżnienie minerałów dolomitu i kalcytu. Barwy luminescencyjne dolomitu występują w zakresie długości fal widma emisyjnego od 620 do 690 nm (pomarańczowy do głębokiej czerwieni) i różnią się od barw luminescencyjnych kalcytu. Sippel i Glover (Sippel & Glover, 1965) zaobserwowali luminescencję dolomitu w żółtych strefach widma, mimo to kontrast między kalcytem a dolomitom był zauważalny.

Dzięki katodoluminescencji jest możliwe określenie strefowości budowy krysztalów dolomitu. Zwrócili na to uwagę Smith i Stenstrom (Smith & Stenstrom, 1965 [In:] Marshall, 1988), przedstawiając zdjęcia strefowych dolomitów z pozbawionymi luminescencji, bogatymi w żelazo brzegami.

Analizowane próbki pobrane ze Skał Twardowskiego i Księżej Góry mają strefowo-plamkowy typ katodoluminescencji. W większości przypadków wewnętrzną część krysztalu stanowi jasne świecące jądro o nieregularnych kształtach, otoczone matowoczerwoną strefą. Kontakt

między tymi strefami jest rozmyty i niewyraźny. Dodatkowo jasne, świecące wnętrza ma niejedolitą plamkową powierzchnię. Na zewnątrz kryształy dolomitu są otoczone cienką, ostrą i wyraźną, bardzo jasno świecącą strefą (ryc. 7). Romboedry dolomitu są miejscami skupione, a miejscami luźno rozmieszczone w tle skalnym wykazującym luminescencję od jasnej czerwieni do czerwieni. Część badanych próbek wykazuje podobną, strefową budowę kryształów dolomitu, z tą różnicą, że barwy luminescencyjne jądra i zewnętrznej otoczki są znacznie mniej intensywne; nie „świecą” tak mocno i wyraźnie jak w próbach poprzednich. Barwa luminescencji tła jest jasnoczerwona, miejscami przechodzi w czarną. W pojedynczych romboedrach dolomitu jest zauważalny zanik strefowości budowy; na całej powierzchni kryształu występują gęsto rozmieszczone, drobne, jasno świecące plamki (ryc. 8). W próbce GK1 zaobserwowano pojawienie się czarnych, cienkich otoczek ograniczających kryształy dolomitu. Ich wnętrza, plamkowo świecące, niekiedy są przecinane drobnymi czarnymi żyłkami (ryc. 9).

Żyłki, spękania i pustki skalne wypełnione są w badanych próbach mozaiką kalcytową.

Kryształy kalcytu wykazu mają ery kolejne strefy: (1) pozbawione luminescencji jądro, (2) strefa matowoczerwona, (3) jasno świecąca żółta strefa oraz (4) matowoczerwona otoczka. Kontakt między strefami jest wyraźny i ostry. W niektórych kryształach brak jest czarnego jądra; jego miejsce zajmuje strefa jasnożółtej barwy. W próbkach ST2 i ST6, w kryształach kalcytu możemy rozróżnić do 10 stref. Znacznych rozmiarów jądro, pozbawione luminescencji, jest otoczone bardzo cienkimi, naprzemianległymi matowoczerwonymi i jasnoczerwonymi obwódkami. Granice między nimi są wyraźne (ryc. 10).

Różnice w luminescencji zarówno w obrębie kryształów dolomitu, jak i kalcytu, tłumaczyć można różną zawartością aktywatorów i inhibitorów reakcji.

Przylączenie pierwiastków śladowych do fazy stałej, proporcjonalnie do ich koncentracji w roztworze dolomityzującym, jest opisane termodynamiczną wielkością zwaną współczynnikiem aktywności (McIntire, 1963 [In:] Marshall, 1988).

Wartość współczynnika aktywności zależy od:

- rodzaju fazy głównej,
- temperatury,
- pierwiastków śladowych.

Zwiększenie lub zmniejszenie koncentracji pierwiastków śladowych w czasie tworzenia się minerału powoduje zmianę wartości współczynnika aktywności. Przypuszczalnie prowadzi to do utworzenia różnej luminescencji wewnątrz pojedynczego kryształu (Churnet & Misra, 1981 — cyt. Marshall, 1988).

Zgodnie z modelem Carpentera (Carpenter & Oglesby, 1976 [In:] Marshall, 1988) intensywność katodoluminescencji odzwierciedla pH i potencjał redoks roztworów porowych. W chwili wysokiego potencjału utleniającego jony Mn (na stopniu utlenienia 3+, 4+) oraz Fe (odpowiednio 3+) są wyłączone z kryształu węglanu, co znajduje odzwierciedlenie w braku luminescencji. Niski potencjał utleniający powoduje redukcję  $Mn^{3+}$  do  $Mn^{2+}$  i zastępowanie nimi jonów  $Ca^{2+}$ . Żelazo pozostaje w poprzednim stanie 3+ i nie powoduje wygaszania; luminescencja jest intensywna. W warunkach bardziej redukcyj-

nych Mn i Fe są na stopniu utlenienia 2+, zastępując jony  $Ca^{2+}$  dają matowoczerwoną lub częściowo wygaszającą luminescencję. Meyers (1974) interpretował brak CL jako etap tworzenia minerału w warunkach wadycznych. Według Grovera i Reada (Grovera & Reada, 1983 [In:] Marshall, 1988) obecność kolejnych sekwencji pozbawionych luminescencji, świecących i matowych wskazuje na stopniowe przejścia od warunków utleniających do redukcyjnych.

Kalcyty strefowo świecące tworzą się najczęściej w wyniku zmiany składu chemicznego roztworów macierzystych. Płytkie wody gruntowe i powierzchniowe wody meteoryczne, ze względu na ciągle zmieniające się warunki chemiczne, są najbardziej prawdopodobnym środowiskiem tworzenia się kalcytów strefowych (Meyers, 1974). Pewną rolę może także odgrywać szybkość krystalizacji. Powolna krystalizacja i związane z tym wyłączenie zanieczyszczeń z sieci krystalicznej powodować może utworzenie kolejnych stref jasno świecących i nieluminiujących. Słabo wykształcona strefowość i mniej intensywna luminescencja mogą odzwierciedlać szybsze tempo krystalizacji (Burrows, 1977 [In:] Peryt, 1981).

Także skład mineralny prekursora jest uważany za czynnik regulujący strefową luminescencję. Według Burrowsa (1977 [In:] Peryt, 1981) wszystkie wczesne cementy są albo zmatowiałe, albo nie wykazują luminescencji.

Kolejnym czynnikiem warunkującym luminescencję może być proces rekrystalizacji. Jednolita CL może być dowodem obecności diagenetycznego kalcytu, a duża zmienność barw luminescencyjnych może wskazywać na węglany pierwotne (Sommer, 1972). Smith i Stenstrom (1965 [In:] Peryt, 1981) sugerują, że rekrystalizacja może powodować ujednoczenie cech luminescencji.

Czy koncentracje innych pierwiastków śladowych mogą mieć wpływ na rodzaj luminescencji? Badania prowadzone w tym kierunku nie przyniosły oczekiwanych rezultatów. Rozkład pierwiastków śladowych w próbkach może być bardzo niejednolity, stąd mierzone wartości ilości pierwiastków śladowych są jedynie wartościami średnimi. Podrzedną rolę w tłumieniu luminescencji przypisuje się jedynie jonom kobaltu, niklu i magnezu. Sommer (1972) zaobserwował wzrost długości fal obserwowanego widma emisyjnego CL proporcjonalnie do wzrostu zawartości magnezu w kalcytach zawierających mangan. Według Adams i Schofield (1983 [In:] Marshall, 1988) kalcyty zawierające od 6 do 12% molowych Mg charakteryzują się jasnożółtą luminescencją.

Prawdopodobnie jasno świecące obwódki kryształów dolomitu i nieregularne świecące jądra, obserwowane w próbkach ze Skał Twardowskiego i Księżej Góry, można przypisać postępującemu procesowi dedolomityzacji. Kalcytyzacja postępuje w dwóch kierunkach: na zewnątrz i do wewnątrz romboedru. Pojedyncze kryształy, charakteryzujące się gęstą, plamkową luminescencją, to prawdopodobnie pseudomorfozy kalcytu po dolomicie.

Niekiedy liczne tlenki żelaza podkreślają zarysy romboedrycznych pseudomorfoz kalcytowych po dolomicie. Być może w ten sposób można tłumaczyć cienkie, pozbawione luminescencji otoczki kryształów.

Badaniom katodoluminescencji poddano również próbki pobrane z Góry Św. Anny i kamieniołomu Kostrze. Niewielka ilość luźno rozmieszczonych, słabo widocznych

romboedrow wykazuje plamkowy charakter luminescencji — od jasnopomarańczowej do czarnej. Jest to prawdopodobnie efekt daleko posuniętej dedolomityzacji.

### Podsumowanie

W górnourajskich węglanowych skałach z okolic Krakowa stwierdzono rozwój procesów dolomityzacji i dedolomityzacji. Według Vierek (2003) dolomityzacja skał tego rejonu jest wczesnodiaogenetyczna. Proces rozpoczął się po zasypianiu ławicy węglanowej, ale przed scementowaniem i spękaniem osadu. Dolomityzacja związana jest z modelem Dorag, a przebiegała w środowisku utleniającym, w warunkach płytkiego pogrzebania, z roztworów o temperaturze ok. 60°C. Proces dolomityzacji i późniejsze procesy dedolomityzacji przebiegały nierównomiernie w omawianych odsłonięciach.

Na Górze Św. Anny i w kamieniołomie Kostrze nastąpiło przerwanie wczesnej fazy dolomityzacji i rozpoczęcie procesu kalcytyzacji dolomitu. Prawdopodobnie doszło do wynurzenia ławicy węglanowej, co w efekcie spowodowało obniżenie temperatury roztworów meteoryczno-morskich i zwiększenie w nich koncentracji jonów  $\text{Ca}^{2+}$ . Warunki takie mogą być podstawą do zapoczątkowania procesów dedolomityzacji (Janatiewa, 1955; de Groot, 1967; Meder, 1987). W odsłonięciach tych proces kalcytyzacji dolomitu osiągnął wysoki stopień zaawansowania. Bardzo liczne są grubokrystaliczne pseudomorfozy kalcytowe po dolomicie.

Odwrotną sytuację obserwuje się w Skałach Twardowskiego i na Księżej Górze. Utwory te zostały w znacznym stopniu zdolomityzowane; przejawia się to obecnością struktur plamistych i licznych, rozległych soczew dolomitu wapnistego i wapienia dolomitycznego (Vierek, 2003). Późniejsze wynurzenie ławicy węglanowej i związany z tym spadek temperatury roztworów mieszanych oraz zwiększenie w nich koncentracji jonów wapnia, stało się podstawą do rozpoczęcia procesów kalcytyzacji dolomitu w tych odsłonięciach. Proces ten jest jednak słabo zaawansowany i znajduje się w stadium początkowym. Tylko sporadycznie występują pseudomorfozy kalcytowe po dolomicie; często natomiast spotyka się romboedry dolomitu z inicjalną korozją od środka, bądź od zewnętrznych krawędzi kryształu.

Pod koniec jury zaznaczyły się wznoszące ruchy młodokimeryjskie, które spowodowały stopniowe sflacyzowanie morza, a następnie jego ustąpienie (Gradziński, 1972). Ruchom tym towarzyszyły słabe, wielkopromienne elewacje. Klimat na przełomie jury i kredy na obszarze Polski był umiarkowanie ciepły, wilgotny, miejscami subtropikalny. Krótkotrwałe zmiany poziomu morza sprzyjały okresowemu wynurzeniu ławic węglanowych, a opady atmosferyczne powodowały podniesienie koncentracji jonów  $\text{Ca}^{2+}$ , co sprzyjało rozwojowi procesów dedolomityzacji.

Składam podziękowanie mgr Małgorzacie Manowskiej za pomoc w wykonaniu zamieszczonych w niniejszym artykule rycin.

### Literatura

- AL HASHIMI W. S. 1976 — Significance of strontium distribution in some carbonate rocks in the Carboniferous of Northumberland, England. *J. Sediment. Petrol.*, 46: 369–376.
- CLARK D. N. 1980 — The diagenesis of Zechstein carbonate sediments. *Contr. Sedimentology*, 9: 205–231.
- DE GROOT K. 1967 — Experimental dedolomitization. *J. Sediment. Petrol.*, 37: 1216–1220.
- EVAMY B. D. 1963 — The application of a chemical staining technique to a study of dedolomitization. *Sedimentology*, 2: 164–170.
- EVAMY B. D. 1967 — Dedolomitization and the development of rhombohedral pores in limestones. *J. Sediment. Petrol.*, 37: 1204–1215.
- GAŚIEWICZ A. 1983 — Dedolomityzacja utworów górnourajskich w okolicy Hedwiżyna (południowa Lubelszczyzna). *Prz. Geol.*, 31: 244–246.
- GRADZIŃSKI R. 1972 — Przewodnik geologiczny po okolicach Krakowa. *Wyd. Geol.*
- HOKLAIL H., LOHMAN K. G. & SANDERSON I. 1988 — Dolomitization and dedolomitization of Upper Cretaceous carbonates: Bahariya Oasis, Egypt [in: Shukla V. & Baker P. A., eds., *Sedimentology and Geochemistry of Dolostones*, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists Special Publications, 43: 191–207.
- JANATIEWA O. K. 1955 — Diestwie na dolomit wodnych rastworow gipsa w prisudstwiu uglekisloty. *Doklady AN SSSR*, 101.
- MAGARITZ M. & KAFRI U. 1981 — Stable isotope and  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  evidence of diagenetic dedolomitization in a schizohaline environment: Cenomanian of Northern Israel. *Sediment. Geol.*, 28: 29–41.
- MARSHALL D. J. 1988 — Cathodoluminescence of Geological Materials. Boston UNWIN HYMAN. London Sydney Wellington.
- MEDER K. 1987 — Dedolomitisierung in oberjurassischen Karbonat-sediment der Bohrung TB-3 Saulgau (W— Molasse, SW— Deutschland). *Facies*, 17: 189–196.
- MEDLIN W. L. 1968 — The nature of traps and emission centers in thermoluminescence rock materials, [In:] Mc Dougal D. J., *Thermoluminescence of Geological Materials*, Acad. Press., N. York, N.Y.: 193–223.
- MEYERS W. J. 1974 — Carbonate cement stratigraphy of the Lake Valley Formation. (Mississippian), Sacramento Mountains, New Mexico. *J. Sediment. Petrol.*, 44: 837–86.1
- MEYERS W. J. 1978 — Carbonate cement: Their regional distribution and interpretation in Mississippian Limestones of Southeastern New Mexico. *Sedimentology*, 25: 371–400.
- MIGASZEWSKI Z. 1986 — Kilka uwag na temat procesów dedolomityzacji w utworach dewonu środkowego Gór Świętokrzyskich. *Prz. Geol.*, 34: 38–39.
- MIŠIK M. 1988 — Pebble dedolomitization in conglomerates of the Pieniny exotic ridge and in other West Carpathian conglomerates. *Geologica Carpathica*, 39: 267–284.
- NEGRA M. H., PURSER B. H. & M'RABET A. 1994 — Permeability and porosity evolution in dolomitized Upper Cretaceous pelagic limestones of central Tunisia. *Spec. Publ. Int. Ass. Sediment.*, 21: 309–323.
- PERYT T. M. 1981 — Katodoluminescencja w badaniach skał węglanowych. *Prz. Geol.*, 29: 119–125.
- PIERSON B. J. 1977 — The control of cathodoluminescence in dolomity by iron and manganese. M. SC. Thesis. University of Kentucky.
- PIERSON B. J. 1981 — The control of cathodoluminescence in dolomity by iron and manganese. *Sedimentology*, 28: 601–610.
- RUTKOWSKI J. 1993 — Szczegółowa Mapa Geologiczna Polski w skali 1 : 50 000, ark. Kraków. Warszawa.
- SIPPEL R. F. & GLOVER E. D. 1965 — Structures in carbonate rocks made visible by luminescence petrography. *Science*, 150: 1283–1287.
- SOMMER S. E. 1972 — Cathodoluminescence of carbonates. *Chemical Geol.*, 9: 257–284.
- VIEREK A. 2003 — Przejawy procesów metasomatycznych w wapieniach górnej jury z okolic Krakowa. *Prz. Geol.*, 51: 507–516.
- WARRAK M. 1974 — The petrography and origin of dedolomitized, veined or brecciated carbonate rocks, the „cornieules”, in the Frejus region, French Alps. *J. Geol. Soc.*, 130: 225–24.