

E. PIEKARSKA i A. GAWEŁ

HEULANDYT Z RUDNA KOŁO KRZESZOWIC

Гейландит из Рудна около Кржешовиц

Heulandite from Rudno (Cracow district)

Streszczenie. W części pierwszej (E. P.) zostały opisane heulandyty, ich występowanie w próżniach melafirów krakowskich w zespole z innymi minerałami wtórnymi, ich pokrój oraz skład chemiczny. Spośród heulandytów wyróżniają się zawartością potasu dochodzącą do 2% K_2O . W drugiej części opracowania (A. G.) podano wytłumaczenie dużej zawartości potasu w heulandycie z Rudna. Zwrócono mianowicie uwagę na znany od r. 1909 proces przeobrażenia tych skał pod nazwą kalifikacji i wykazano, iż jest on następstwem hydrotermalnego oddziaływania pomagmowych wód, zgodnie z opisem C. F e n n e r a analogicznych zjawisk z Yellowstone Parku. Wody gorące z dużą zawartością K_2CO_3 , ługując plagioklasy osadziły w nich agregat drobnoziarnisty skalenia potasowego i spowodowały przeobrażenia skał charakteryzujące się niezwykłym wzbogaceniem w potas (Z. R o z e n, C. F e n n e r, R. D. T e r z a g h i).

Ziemie polskie nie należą do krajów zbyt obficie wyposażonych przez naturę w zespoły minerałów, wykształconych w postaci pięknych i dużych kryształów, które by umożliwiały wszechstronne ich studium mineralogiczne. Do miejscowości od dawna znanych przyrodnikom z występowania różnorodnych minerałów należą okolice położone na zachód od Krakowa z ich skałami wylewnymi. W związku z petrograficznym opracowaniem tych skał wymieniano niejednokrotnie znajduwane w nich, w ich szczelinach i próżniach, minerały wtórne jak idyngsyt, kalcyt, zeolity, opal, chalcedon, agat, kwarczec w postaci kryształu górskiego i ametystu, getyt, delesyt, seladonit, pilolit (F. K r e u t z (10), R. Z u b e r (19), Z. R o z e n (18)). Żaden jednak z tych minerałów nie został opracowany równocześnie chemicznie i morfologicznie. Chemicznemu opracowaniu zostały poddane jedynie pilolit i seladonit (Z. R o z e n (18)). Studium kryystalograficzne objęło heulandyty krzeszowickie, lecz zachowała się z niego zaledwie wstępna notatka, a materiały rękopiśmienne uległy zagubieniu podczas wojny. (S. K r e u t z (11)). Na związki paragenetyczne i warunki genezy minerałów wtórnych w krakowskich skałach wylewnych zwrócono uwagę podczas opisu przyczyn zabarwienia ametystów pochodzących z tych okolic (A. G a w e ł (8)).

W opracowaniu niniejszym są przedstawione wyniki chemicznej analizy heulandytu z melafiru (diabazu augitowego) z Rudna koło Krzeszowic.

a) Występowanie i opis

W pustych zazwyczaj wakuolach po uchodzących z magmy banieczkach gazowych spotyka się w niektórych częściach skały minerały wtórne.

wytworzone tam w wyniku różnych, kolejno po sobie następujących powierzchniowych procesów geochemicznych. Do pierwszego stadium mineralizacji baniek pogazowych w skale należą wytworzone na ich ściankach milimetrowe powłoczki krzemionkowe, zabarwione niejednokrotnie na zielono od delesytu, rzadziej na czerwono od tlenków żelaza. Na nich zostały osadzone pojedynczo lub grupkami czerwonawe kryształki heulandytu. Mają one rozmiary nie przenoszące 2 mm. Prof. S. K r e u t z dostrzegł na nich kombinację form prostych (010), (101), (10 $\bar{1}$), (001), (100). Kryształy są spłaszczone według ściany (010), będącej płaszczyzną doskonałej łupliwości. Pokrojem różnią się heulandyty krzeszowickie od heulandytów znalezionych wraz ze skolecytem w r. 1930 przez S. K r e u t z a w Tatrach Wysokich na Rohatce. Kryształki tam występujące są wydłużone w kierunku osi Y, a więc prostopadle do łupliwości. Ponieważ występowanie w pokroju kryształów ścian dobrze rozwiniętych równoległych do łupliwości znamionuje według G. K a l b a (9) osobniki powstałe w wyższych temperaturach, możemy przyjąć, że heulandyty z Rudna i Regulic musiały się wytworzyć w wyższej temperaturze, niż heulandyty tatrzańskie. Temperatura tworzenia się heulandytów w wakuolach skał wylewnych krakowskich musiała być co najmniej bliską 100°, gdyż w tej temperaturze heulandyt zaczyna tracić poważną część swej wody (3,98% na 15,45% całkowitej zawartości wody).

Czerwonawe zabarwienie heulandytów z Rudna, jak wykaże analiza chemiczna, pochodzi od Fe₂O₃. Nie zawsze jest ono równomiernie rozmieszczone w kryształach. Zdarzają się kryształki o pasowym zabarwieniu. Strefy pasowo zabarwione są często ostro odgraniczone a nawet oddzielone od reszty kryształu płaszczyzną łupliwości. Powstanie spękań w kryształkach rosnących swobodnie w próżniach i nie poddanych mechanicznym oddziaływaniom sił z zewnątrz musi mieć przyczynę w strukturze wewnętrznej kryształu. Położenie szczelin łupliwości na granicy stref różniących się zabarwieniem da się wytłumaczyć napięciami wewnętrznymi w sieci przestrzennej, spowodowanymi bądź diadochicznym zastąpieniem w sieci pozycji Al przez Fe, bądź obecnością wrostków stałych. Oczywistą jest rzeczą, że natężenie napięć jest w sieci tym większe, im większą jest różnica między temperaturą obecną a temperaturą powstania minerału, którego sieć wewnętrzna wykazuje wyżej wspomnianą predyspozycję do napięć.

Oprócz czerwonawych istnieją heulandyty o jaśniejszym zabarwieniu, przechodzącym w kremowe. Narastają one niekiedy na kryształkach czerwonawych. Na skałach silnie zwietrzałych można spotkać wyłącznie kryształki kremowe, osadzone na ściankach szczelin i próżni. Są one zawsze drobniejsze, niż osobniki czerwonawe, choć pokrój zachowują ten sam.

Następnym z kolei etapem mineralizacji krakowskich skał wylewnych było tworzenie się kalcytu w postaci niekiedy dość dużych kryształów. Znajdują się one głównie w szczelinach i nieregularnych próżniach powstałych wskutek wylugowania składników skały (F. K r e u t z (10). Nie są one zachowane w całości. Ulegając bowiem rozpuszczeniu pod wpływem jeszcze późniejszych, bardzo obfitych roztworów krzemionki, stanowią jedynie relikty w agatach, na ich miejscu powstałych lub zgoła negatywy w tychże, o zachowanych formach skalenoedrycznych. Proces osadzania krzemionki w tym etapie mineralizacji jest długotrwały. To-

warzyszy mu zrazu wydzielanie się większych ilości delesytu, barwiącego agat i jaspis na kolor zielony. Prawie równocześnie wydziela się też pilolit. Osadzanie się delesytu i pilolitu może się odbywać także w szczelinach i próżniach nie wypełnionych krzemionką. Końcowym etapem wytrącania się krzemionki jest tworzenie się ametystu w towarzystwie drobnych ilości getytu. W kilku przypadkach napotkano ostatnio na baryt, wypierany jednakże przez krzemionkę.

(E.P.) Na blaszkach heulandytu, wyłupanych równolegle do (010) pomierzono metodą imersji współczynniki załamania światła $\alpha_D = 1,498$ i $\beta_D = 1,499$, zgodnie z danymi otrzymanymi przez F. R i n n e g o. Współczynnika γ nie oznaczono z powodu trudności w ustawieniu drobnego kryształu w pozycji, w której ściana łupliwości byłaby prostopadła do płaszczyzny obrazu mikroskopowego. Kąt ściemniania światła kierunku β , mierzony na ścianie (010) w stosunku do krawędzi (100)/(010) wynosi $5,5^\circ$.

b) Analiza chemiczna

Do analizy chemicznej wzięto jedynie heulandyt czerwonawy, gdyż znikome ilości heulandytu bezbarwnego i kremowego nie wystarczyły na przygotowanie odpowiednio dużej próbki. Wydobywanie kryształków z pokruszonej skały odbywało się pod lupą przy pomocy igły preparacyjnej. Z kryształów o ścianach przyprószonych pyłem lub zmętniałych na powierzchni odłupywano części zewnętrzne, przeznaczając do analizy jedynie ośrodki. W doborze materiału zważano na jednolite o ile możliwości i równomierne zabarwienie kryształów. Tak przygotowaną próbkę poddano analizie chemicznej według zasad zawartych w podręcznikach D i t l e r a i J a k o b a. Dwukrotnie powtórzone analizy dały następujące wyniki:

Heulandyt z Rudna				
analitik: Ewa Piekarska				
	I	II	$\frac{I+II}{2}$	udziały molek. $\times 10\ 000$
SiO ₂	60,34%	59,98%	60,16%	9977 6,99
Al ₂ O ₃	13,96	14,04	14,00	1370
Fe ₂ O ₃	0,84	0,96	0,90	56
MgO	1,66	1,69	1,68	417
CaO	5,07	5,09	5,08	906
Na ₂ O	0,24	0,30	0,26	42
K ₂ O	1,87	2,02	1,94	206
H ₂ O ⁺¹⁰⁵	11,47	11,89	11,68	6483
H ₂ O ⁻¹⁰⁵	3,98	3,52	3,75	2081
	99,43%	99,49%	99,45%	21538

Stosunki molekularne wyliczone z analizy dają się uprościć do wzoru empirycznego



We wzorze tym uderza duża ilość krzemionki, dzięki której heulandyt krakowski przypomina zeolit wapniowy, oznaczony przez J. M o r o -

z e w i c z a (15) jako stelleryt. Stelleryt różni się jednakowoż od jedno-skośnego heulandytu zarówno przynależnością do układu rombowego, jak i stałymi krystalograficznymi, oraz zawartością drobin wody.

W porównaniu z analizami chemicznymi heulandytów zebranymi przez C. D o e l t e r a w jego Handbuch der Mineralchemie, t. II/3 heulandyt krakowski wyróżnia się dużą zawartością krzemionki, a także obecnością MgO i K₂O. Autorka byłaby skłonna łączyć obecność magnezu z trudnymi do usunięcia wrostkami minerałów chlorytowych (delesytu). Wrostkami tymi nie mogą być jednak delesyty, gdyż przy zawartości przeszło 1,5% MgO w analizie ilość delesytu byłaby na tyle dostateczną, by nadać heulandytom zabarwienie zielone. Wrostkami, które by mogły powodować obecność magnezu w analizie, byłyby jeszcze pilolity. Ale i w tym przypadku byłyby widoczne włókienka pilolitu. Nadto trzeba pamiętać, że pilolit jest utworem późniejszym od heulandytu, co zresztą potwierdza większy stopień jego uwodnienia (od 18 do 21%) w porównaniu z heulandytem.

Wapń bywa zastąpiony w heulandytach przez alkalia, w ilości nie dochodzącej do 4%. Stanowi to około 50% najwyższej ilości CaO stwierdzonej w heulandytach. Zastąpienie wapnia przez sód w zeolitach wapiowo-sodowych naprowadziło niektórych badaczy na przyjęcie analogii z plagioklazami wraz z ich budową izomorficznych kryształów mieszaných. Podstawianie takie, podobnie jak w plagioklazach jest uzasadnione bardzo dużym podobieństwem wielkości jonów Ca i Na.

Podstawianie jonów Ca przez jony K, różniące się dość znacznie swymi rozmiarami, byłoby trudniejsze do wytłumaczenia, gdyby heulandyty nie były zbudowane z luźnej stosunkowo sieci przestrzennej, ułatwiającej zeolitową wymianę zasad.

W zestawieniu analiz, znajdujących się w Handbuch der Mineralchemie C. D o e l t e r a, 28 heulandytów na 47 wykazuje obecność potasu w alkaliach, z tych zaś jedynie 6 odznacza się przewagą potasu nad so-dem. Można ją wyrazić przy pomocy spólczynnika Niggliego

$$k = \frac{K_2O}{K_2O + Na_2O} \gg 0.5$$

Analizy oznaczone numerami 12, 13, 15, 28, 32, 46 (C. D o e l t e r: Handbuch der Mineralchemie) przedstawia dla porównania następująca tabelka, w której podano także obliczone wartości k:

	12	13	15	28	32	48	Rudno
SiO ₂	57,68	58,31	59,08	59,63	58,10	59,66	60,16
Al ₂ O ₃	17,05	16,69	17,99*)	15,14	16,67	16,37	14,90**
CaO	6,78	8,84	9,83	6,24	5,90	6,33	5,08
MgO	0,69	—	—	—	—	—	1,68
Na ₂ O	ślad	0,35	—	0,46	0,61	0,42	0,26
K ₂ O	1,13	0,74	0,53	2,35	3,26	2,35	1,94
H ₂ O	16,61	15,62	13,46	15,48	16,16	14,90	15,43
	99,94	100,60	100,93	99,30	100,70	100,03	99,45
k	1,00	0,60	1,00	0,77	0,77	0,78	0,83

*) w tej liczbie 6,29% Fe₂O₃,

***) w tej liczbie 0,90% Fe₂O₃.

- 12) heulandyt z Adamstown, Penns., anal. Knerr i Schönfeld (1884 r.)
 13) „ z próżni granitu w Turyngii, anal. C. Fromme (1896 r.)
 15) „ z Kara-Dagh na Krymie, anal. P. Orlov (1913 r.)
 28) „ z Taigarhorn (Islandia), anal. C. F. Rammelsberg (1860 r.)
 32) „ z migdałowca z Urugwaju, anal. Gonzaga de Campos (1893 r.)
 46) „ z Taigarhorn (Islandia), anal. G. Stoklossa (1918 r.)

Wyliczone z tych analiz stosunki molekularne podaje następująca tabelka:

	H ₂ O	(alk. + CaO) :	Al ₂ O ₃ :	SiO ₂
12)	5,52	0,07+0,75=0,82	1	5,73
13)	5,31	0,08+0,96=1,04	1	5,92
15)	4,85	0,03+1,13=1,16	1	6,36
28)	5,87	0,21+0,75=0,96	1	6,67
32)	5,49	0,27+0,64=0,91	1	5,29
46)	5,16	0,19+0,70=0,89	1	6,18

Z zestawienia widać, że analiza heulandytu z Rudna najbardziej zbliża się do analiz 28 i 46 heulandytów z Taigarhorn, wykonanych w odstępnie lat prawie 60-ciu. Heulandyt z Taigarhorn jest zarazem najbogatszy w potas. Próbę wytłumaczenia genezy potasu w heulandycie z Rudna zawiera osobny rozdział niniejszego opracowania, oznaczony znakami (AG) współautora.

O ile stosunek (alk. + CaO) : Al₂O₃ zmierza w cytowanych analizach mniej więcej do wartości 1 : 1, to w odniesieniu do H₂O i SiO₂ znajdujemy poważne odchylenia od liczb całkowitych. Z zestawienia wzorów sumarycznych jest widoczne, że ilość drobin wody jest równie zmienna w heulandytach 12, 13, 15 o małej domieszce alkaliów, jak i w heulandytach 28, 32, 46 o trzykrotnie wyższej zawartości alkaliów. Jest to stwierdzenie odbiegające od reguły G. Tschermaka i S. Hillebrand, według której składnik alkaliczny izomorficznie domieszany w zeolitach wapniowych ma zawierać mniej wody niż składnik wapniowy.

Zmienna zawartość wody może być wynikiem różnic w sposobie przygotowania próbek do analiz lub w samym sposobie oznaczania wody. Z przeglądu zacytowanych stosunków molekularnych trudno ustalić, czy istnieje zależność ilości wody w heulandytach od zawartości innych składników chemicznych jak np. SiO₂, Al₂O₃ itd.

c) Pochodzenie potasu w heulandycie z Rudna Kalifikacja skał ogniwych

(AG). O wytłumaczenie zawartości potasu w heulandycie z Rudna można się pokusić, wiążąc jego genezę z procesami geochemicznymi, dzięki którym skały ogniowe okręgu krakowskiego uległy przeobrażeniom opisanym przez Z. Rozena pod nazwą kalifikacji. Przeobrażenia te, określone przez Z. Rozena jako swoisty typ wietrzenia (porówn. F. Rinne : Gesteinskunde, wydanie 9 z r. 1923) nie są jednakowoż cechą charakterystyczną skał wyłącznie krakowskich, gdyż już w r. 1936 obserwowano podobne wzbogacenie skał w potas na terenie parku narodowego Yellowstone. To niewątpliwie wtórne wzbogacenie w potas było związane ściśle z działalnością niektórych typów źródeł gorących (C. F e n-

ner (6). Skały wzbogacone wtórnie w potas opisała ostatnio p. R. D. Terzagli (20) z terenu Esterel we Francji. Ani C. Fenner ani p. R. D. Terzagli nie znali pracy Z. Rosen a sprzed pierwszej wojny światowej ani też notatki w podręczniku F. Riniego. Będzie więc rzeczą celową w związku z genezą heulandytów przedstawić pokrótce wyniki obserwacji autora nad genezą kalifikacji, zwłaszcza, że zapatrywaniom swoim na ten temat dawał wyraz w wykładach z petrografii, prowadzonych od r. 1930.

W latach 1938 i 1939 pojawiły się dwie prace A. Bolewskiego, których materiał analityczny może być użyty na poparcie tezy hydrotermalnego pochodzenia zmian kalifikacyjnych. Zresztą to słuszne stanowisko zajmował A. Bolewski w r. 1938 w pracy (1) opisującej porfir z Siedlec, porzucając je w następnej pracy (2) na rzecz tezy odrębnych, wskutek zróżnicowania powstałych wylewów magm trachitowych.

Nie została jeszcze należycie wyjaśniona sprawa dyferencjacji pramagmy macierzystej dla różnych karbońskich skał wylewnych okręgu krakowskiego pomimo ich wybitnego, stwierdzonego przez Z. Rosen a komagmatyzmu. W związku z nią stanowisko występujących tutaj diabazów, melafirów i porfirów nie zostało w ramach systematyki dokładnie sprecyzowane. Nie ustalono też dostatecznie ugruntowanej kolejności wylewów pomimo późniejszych prac J. Nowaka i J. Zerndta (16) oraz St. Siedleckiego (17). W sprawie dyferencjacji wewnątrz tutejszych żył i pokryw skalnych zaledwie wskazano na możliwości jej istnienia (Z. Rosen (18)). Również sprawa nakładających się na siebie wylewów wymaga nadal obserwacji geologicznych i poszukiwań w celu stwierdzenia powierzchni niezgodności. Autorowi znany jest jeden tylko przykład dwóch języków melafirowych w Rudnie, leżących na sobie i wyraźnie oddzielających się pomimo identyczności wykształcenia petrograficznego.

W składzie mineralnym skał okręgu krakowskiego zaznacza się dość wyraźnie udział skalenia potasowego. Widzimy go zarówno w pokładowych diabazach hyperstenowych, zapadających ku S, od Niedźwiedziej Góry w głąb kierunku Zalasu. Spotykamy go w potężnej na sto kilkadziesiąt metrów żyły pokładowej diabazu w Wielkich Drogach, na głębokości 400—600 m. Tworzy on w nich wraz z kwarcem ostatnią fazę krystalizacji wypełniając interstycje między listewkowatymi plagioklazami. W podobny sposób jest on wykształcony w melafirach (diabazach augitowych), których magmy rozlały się w postaci rozległych pokryw, widocznych obecnie na terenie Alwernii i Regulic, Rudna i Tenczynka. Obecność pierwotnego skalenia potasowego w krakowskich magmach zasadowych wybitnie wapniowo-alkalicznych nadaje im nieco z piętna magm eseksytowych. Ten rys eseksytowy w skałach pacyficznych nie jest wyjątkiem. Zaobserwowano go bowiem już i w dyferencjatach skał gabbrowych Dolnego Śląska (L. Finckh (7)). Udział skalenia potasowego w niektórych odmianach melafirów okręgu krakowskiego może wzrastać na tyle, że niektórym dawniejszym autorom (F. Kreutz (10) pozwalał zaliczyć je do trachitów.

Także i w porfirowych dyferencjatach karbońskiej pramagmy krakowskiej skał potasowy odgrywa poważną rolę. Występuje on w nich w postaci prakryształów wydzielonych równocześnie z plagioklazami. Zgodnie z diagramem równowag między skaleniami, opracowanym przez p. R. A.

D o g g e t t ortoklaz pierwszej generacji powinien wydzielić się wspólnie z plagioklazami o składzie andezyn-labrador, w stosunku 70Or : 30 Plag.

Wnet jednak po fazie krystalizacji ortoklazu i plagioklazów szeregu andezyn-labrador zaczyna się wydzielanie oligoklazu. Obecność oligoklazu a zwłaszcza kwarcu, powodującego wysoką zawartość SiO₂ w analizach ryczałtowych, zadecydowała o przydzieleniu kwaśnych skał wylewnych okręgu krakowskiego do porfirów kwarcowych mimo dość silnie zaznaczonego charakteru syjenitowego ich magmy. Jedną z cech syjenitowych jest także między innymi skłonność do wytwarzania struktury trachitowej; jest ona widoczna w okazach ciemno brunatnej odmiany porfiru, występującej w tufitach filipowieckich, a najprawdopodobniej pochodzącej z rozmycia pokrywy, rozciągającej się między Krzeszowicami i Miękinią, której resztki obserwował St. Z a r e c z n y (22) (str. 63, 64).

Przynależność porfirów krakowskich do skał wapniowo-alkalicznych potwierdza między innymi także i brak albitowej fazy w krystalizacji składników magmy. Nie mamy ziarn albitu wśród prakryształów zaś obwódki albitowe na plagioklazach są b. skąpe. Jedynie w ortoklazach porfiru wykazał Z. R o z e n obecność substancji albitowej izomorficznie domieszanej. Należy przypuszczać, że ta właśnie domieszka cząsteczki albitowej w skaleniach potasowych, jest przyczyną występującej w nich sanidynowej orientacji optycznej oraz owej charakterystycznej budowy pasowej, wspominatej przez Z. R o z e n a.

Obecność skalenia potasowego zarówno wczesnej generacji w porfirach, jak i ostatniej fazy krystalizacji w diabazach i melafirach krakowskich pozwala na przewidywanie, iż w warunkach stygnięcia w głębi ziemi musiałyby towarzyszyć skałom magmowym świta żył pegmatytowych bogatych w ortoklaz. Skały wylewne są jednak pozbawione etapu pegmatytowego, lecz wiążą się bezpośrednio z końcowym okresem objawów wulkanicznych, to znaczy z działalnością hydrotermalną źródeł gorących i ekshalacji gazowych. Wczesny okres w historii powulkanicznych źródeł gorących, zwłaszcza silnie zmineralizowanych, może być jednak uważany przy skałach wylewnych za ekwiwalent etapu pegmatytowego skał głębinowych. Przykładem tego rodzaju wód mogą być niektóre gejzery Parku Yellowstone, bogate w K₂CO₃. W okręgu krakowskim działalność pierwszego okresu wód gorących, bogatych w składnik potasowy objawiła się pod postacią przeobrażeń w skałach, określonych nazwą kalifikacji.

Zjawiska kalifikacji są widoczne na wszystkich rodzajach krakowskich skał wylewnych, to jest na porfirach, melafirach, diabazach i ich tufach lub tufitach. Nie jest to przeobrażenie właściwe wyłącznie krakowskim skałom ogniowym. Autorowi bowiem są znane skały ogniowe z Karpat, w sposób ciągły przechodzące w partie skalifikowane (w opracowaniu petrograficznym przez autora).

Zgodnie z opisem Z. R o z e n a (18) plagioklasy w skałach krakowskich podległy kalifikacji są wyługowane i następnie wypełnione substancją bezpostaciową o własnościach optycznych krzemionki i drobnutkim agregatem, często sferolitycznie zorientowanych ziarenek, zupełnie świeżych i o słabej dwójłomności. Niska dwójłomność, niskie współczynniki załamania światła, wysoka zawartość potasu w analizie ryczałkowej skał zmienionych, oporność na działanie kwasu siarkowego wskazują na

to, że jest to skaień potasowy. Z powodu drobnych rozmiarów ziarenek nie jest rzeczą łatwą określenie orientacji optycznej (sanidyn czy adular). Na podkreślenie zasługuje fakt, że ani prakryształy ortoklazu względnie sanidynu, ani też skąpe obwódki albitowe na plagioklazach nie ulegają przeobrażeniu. Plagioklasy z zachowanymi obwódkami albitowymi, wypełnione wewnątrz krzemionką i agragatem ziarn ortoklazu wtórnego przedstawiają ze względu na genezę jeszcze jeden typ tzw. „skaleni nądziewanych“ (gefüllte Feldspathe), opisanych w r. 1935 przez C o r n e l i u s a (3).

Istnieje w petrografii szereg zagadnień, których opracowanie jedynie laboratoryjne nie prowadzi do należytego ich wyjaśnienia. Jednym z nich jest także kalifikacja. Dopiero połączenie badań petrograficznych mikroskopowych i laboratoryjnych z terenowymi obserwacjami geologicznymi stwarza metodę nadającą się do rozwiązywania zagadnień genetycznych w petrografii (granityzacja, kalifikacja, sedymentologia).

Obserwacja w terenie poucza, że przeobrażenie zwane kalifikacją objawia się jako zbielelnie, zrazu jedynie samych prakryształów plagioklazów, w następnym zaś stadium całej skały. Skutki tego procesu są rozmieszczone w sposób wyraźnie wskazujący na hydrotermalną działalność wód wstępujących. Zbielelnie skał i wzbogacenie w potas trzyma się bowiem pewnych pionowych szczelin ciosowych (jak np. w Miękini), korzystna z powierzchni kontaktu z podłożem (w diabazie Niedźwiedziej Góry), obejmuje powierzchnię stropową skał wylewnych, niekiedy rozszerza się od szczelin ciosowych do wnętrza skały, jeśli dostępna dla wód dzięki porowatości. W przypadku żył porfirowych o małej miąższości, jak np. w Siedlcach lub w dolinie Szklarki kalifikacja przejmuje całą masę skały, nadając jej pozór nieświeżości, jak pod wpływem wietrzenia. We wszystkich tych przypadkach zmiany są możliwe jedynie na skutek działalności wód. Zasługują na uwagę dwa przypadki kalifikacji: w horyzontach poprzecznych do pionowych szczelin ciosowych i w stropowych częściach pokryw wulkanicznych.

Skalifikowanie skał w kierunku poprzecznym do pionowych szczelin ciosowych jest widoczne w partiach skał o małej wytrzymałości, łatwo rozpadających się na gruz i przypominających wtedy swym wyglądem utwory tufowe. Partie te niejednokrotnie niesłusznie są uważane za wkładki tufu, rzekomo oddzielającego dwa potoki lawy. Genezę tych części skał o takim wykształceniu łatwo sobie wytłumaczyć. Znajdują się one mniej więcej w 1/3 miąższości od stropu skały i przedstawiają rezultat odmiennych warunków krystalizacji panujących w tej części pokrywy. W tej części mianowicie nagromadziły się wznoszące się ku górze uwięzione pary i gazy. One to powodują napięcia mechaniczne wewnątrz wydzielonych minerałów skałotwórczych i w następstwie łatwość rozpadu, analogiczną do rozpadu np. granitów rapakiwi na tzw. „moro“ (S e d e r h o l m). Części skały o takim wykształceniu jako łatwiej dostępne dla wód występujących uległy łatwiej kalifikacji niż reszta skały.

Skalifikowanie stropowych części pokrywy było widoczne w kamieniołomie w Miękini, gdzie na skłonie wschodnim tej powierzchni wytworzyła się partia skały białej sięgającej do 1/2 m miąższości. Nie oddziela się ona od reszty porfiru żadną powierzchnią nieciągłości, która by uprawniała do przyjęcia w myśl opisu A. B o l e w s k i e g o osobnego wylewu skały

trachitowej. Ten punkt naprowadził mnie na określenie wieku kalifikacji w skałach okręgu krakowskiego. Na wschód bowiem od Miękini znalazłem w utworach piaszczystych i konglomeratycznych dolnej jury otoczaki identyczne z owymi białymi porfirami przeobrażonymi partii stropowej w Miękini. Kalifikacja nie jest więc wietrzeniem współczesnym, gdyż to jest normalną serycytyzacją, jak wykazał J. B r o d e r na diabazach Niedźwiedziej Góry.

Określenie dolnej granicy wieku zjawiska kalifikacji umożliwiła zachowana w Miękini pokrywa skał osadowych na porfirze w Miękini. Są nimi wapienie röt. W dolnej części, w zetknięciu z porfirem, zwłaszcza tam, gdzie pod nimi występuje partia skalifikowana porfiru, są one przekształcone w skałę grubokrystaliczną, barwy gołąbkowo szarej, o ziarnach wykazujących faliste powierzchnie łupliwości romboedrycznej, tak charakterystyczne dla niektórych dolomitów. Być może, że dzięki temu megaskopowemu spostrzeżeniu St. Z a r ę c z n y nazwał ową odmianę grubokrystaliczną dolomitem. Analiza wykonana przez autora niniejszego opracowania wykazała podobieństwo chemizmu węglanów wapienia zbitego i przekrystalizowanego oraz wyjaśnia pojawienie się nierównych powierzchni łupliwości obecnością izomorficznych domieszek 0,52% FeCO_3 i 2,38% MgCO_3 .

Przekrystalizowanie wapienia w tym samym miejscu, gdzie niżej leżący porfir uległ kalifikacji wskazuje na to, iż wody termalne musiały być roztworami zawierającymi węglan potasu.

W doświadczeniach L e m b e r g a, polegających na traktowaniu plagioklazów roztworami węglanów alkalicznych uzyskiwane były produkty całkowitego podstawiania sodu i wapnia przez potas przy zachowaniu wyjściowego stosunku glinki do krzemionki. Zwykle produkty te były uwodnione, chociaż po długotrwałym procesie trawienia lub po reakcjach pośrednich poprzez „analcyimizację“ ilość wody związanej w nich raptownie spadała. Oczywiście w czasach L e m b e r g a nie stosowano poza analizą chemiczną bardziej wnikliwych badań tych potasowych produktów przeobrażeń skałeni. Że w okresach dostatecznie długich doświadczeń odpowiednio przeprowadzonych mogły powstać skałeni potasowe, można sądzić choćby na podstawie obserwacji wtórnych ortoklazów niejednokrotnie stwierdzonych w skałach osadowych. Jest przeto rzeczą zrozumiałą, że podczas działania gorących roztworów zawierających K_2CO_3 skałeni sodowo-wapniowe mogą ulec przekształceniu w ortoklaz. Krzemionka widoczna obok wtórnego ortoklazu w opisanych wyżej paramorfizach po plagioklazach wydzieliła się z tych samych roztworów alkalicznych, po uprzednim rozkładzie zarówno plagioklazów jak i innych minerałów skałotwórczych.

Reasumując powyższe wywody określimy proces kalifikacji krakowskich skał ogniowych jako ich przeobrażenie pod wpływem gorących wodnych roztworów powulkanicznych, bogatych w węglany alkaliczne głównie potasowe. Proces ten, rozkładając składniki femiczne, z których jedynie biotyt przez dłuższy czas pozostaje niezmienny, prowadzi z czasem do kompletnego zastąpienia skałeni sodowo-wapniowych przez ortoklaz i krzemionkę bezpostaciową. Okres tej działalności mieści się pomiędzy röt a doggerem i być może jest już związany z budzeniem się orogenezy starokimeryjskiej (M. K s i ą ż k i e w i c z, J. S a m s o n o w i c z (14).

Jako uboczny produkt tych przeobrażeń powstały heulandyty bogate w potas. Nie osadziły się one bezpośrednio w zmienionych partiach skał, gdzie roztwory węglanów alkalicznych ługujących skalenie skały nie dopuściłyby do krystalizacji tych zeolitów. Znajdujemy je nieco dalej w szczelinach i próżniach skały niezmienionej. Obecność potasu w roztworach krążących w skale doprowadziła do wytworzenia heulandytów potasowych oraz delesytów względnie seladonitów spokrewnionych z glaukonitem.

Z Zakładu Mineralogii i Petrografii U. J., Kraków, ul. Gołębia 11.

LITERATURA

1. A. Bolewski: Skała przeobrażona z Siedlec koło Krzeszowic. (Das metamorphe Gestein von Siedlec bei Krzeszowice (Polen). Zusammenfassung). *Rocznik P. Tow. Geol.* t. XIV. Kraków, 1938. — 2. A. Bolewski: Zagadnienie „kalifikacji” krakowskich skał magmowych. (Das Problem der „Kalifikation“ der Krakauer Magmagesteine). *Rocznik P. Tow. Geol.* t. XV. Kraków, 1939. — 3. J. Broder: (Diabazy z Niedźwiedziej Góry koło Krzeszowic i towarzyszące utwory). — Diabase von Niedźwiedzia Góra bei Krzeszowice und die sie begleitenden Gebilde. *Bull. Intern. Acad. Sci.*, Cracovie 1931. — 4. H. P. Cornelius: Zur Deutung gefüllter Feldspäte. *Schweizer. Min. und Petr. Mitteil.* Bd. XV. Zürich 1935. — 5. R. A. Doggett: The orthoclase-plagioclase Equilibriumdiagram. *Journ. of Geol.* 37. 1929. Ref. *N. Jbch. f. Min.* 1931. — 6. C. Doelter: Handbuch der Mineralchemie. Bd. II/3. Dresden-Leipzig 1921. — 7. C. Fenner: Yellowstone Park borehole investigations. *Journ. Geol.* 44. 1936. Ref. *Mineral. Abstr.* vol. 7. 1938. — 8. L. Finckh: Über die Beziehungen zwischen Gabbro und Essexit und die Abhängigkeit der Entwicklung gabbroider Magmen von tektonischen Vorgängen. *Cbl. Min. Abt. A.*, 1928. — 9. A. Gaweł: Geologiczne warunki występowania soli niebieskiej, ametystu i fiołkowego fluorytu. (Geological conditions of origin of blue salt, amethyst and violet fluorite). *Rocznik P. Tow. Geol.* t. XVII, Kraków 1948. — 10. G. Kalb: Die Bedeutung der als Spaltformen möglichen Flächenformen als Wachstumsformen bei natürlichen Kristallarten. *Cbl. Min. Abt. A.* 1928. — 11. Szcz. Kreutz: Skały plutoniczne w okolicy Krzeszowic. *Rocznik Tow. Nauk. Krakowskiego.* 1869. — 12. S. Kreutz: Heulandyt z granitów tatrzańskich i z krakowskich skał wylewnych. *Sprawozd. PAU*, t. 36. Kraków 1931. — 13. J. Kuhl: Tuf porfirowy z Filipowic (okolice Krzeszowic) jako tras. (Porphyrtuff von Filipowice (Umgegend von Krzeszowice) als Trass). *Rocznik P. Tow. Geol.* t. XII. Kraków 1936. — 14. M. Książkiewicz, J. Samsonowicz: Zarys geologii Polski. Warszawa 1952. — 15. J. Morozewicz: O stellerycie, nowym mineralu zeolitowym. (Über Stellerit, ein neues Zeolithmineral). *Bull. Intern. Acad. Sci.*, Cracovie 1909. — 16. J. Nowak, J. Zerndt: (Tektonika wsch. krańca Polskiego Zagłębia Węglowego). Zur Tektonik des östlichen Teils des polnischen Steinkohlenbeckens. *Bull. Intern. Acad. Sci.*, Cracovie 1936. — 17. F. Rinne: Gesteinskunde. Lipsk 1923. — 18. Z. Rozen: Dawne lawy W. Ks. Krakowskiego. *Rozprawy Wydz. matem.-przyr. Akad. Umiej. w Krakowie* t. 49., 1909. — Die alten Laven im Gebiete von Krakau. *Bull. Intern. Acad. Sci.*, Cracovie 1909. — 19. St. Siedlecki: Utwory stefañskie i permskie we wschodniej części Polskiego Zagłębia Węglowego. *Acta Geol. Polonica* vol. II, 3. Warszawa 1951. — 20. R. D. Terzaghi: Potash-rich rocks of the Esterel, France. *Amer. Miner.* vol. 33., 1948. — 21. R. Zuber: Skały wybuchowe z okolicy Krzeszowic. *Rozprawy Wydz. matem.-przyr. Akad. Um.* t. XV., Kraków 1886. — 22. St. Zaręczny: Mapa geologiczna okręgu krakowskiego Atlasu geol. Galicji, zeszyt trzeci. Wydawn. Komisji Fizjograficznej Akad. Um. Kraków 1894/4.

РЕЗЮМЕ

В пермокарбонских излившихся породах окрестностей Кракова, среди которого встречаются порфиры, гиперстеновые и авгитовые диабазы (мелафиры), появляются в сравнительно большом количестве гипергеничные минералы,

выполняющие трещины и пустоты. К ним принадлежат различных форм кристаллический кремнезём: хальцедоны, агаты, безцветные и цветные (аметисты) кварцы, потом делесситы, позже селаданиты, гейландиты, пилолиты. В настоящей работе обращалось внимание на гейландит, встречающийся в пустотах мелафиров из окрестностей Рудна около Кржешовиц.

В пустых вакулах, которые образовались путем улетучивания газа из магмы, в некоторых частях породы встречаются вторичные минералы, образовавшиеся там в последствии разных, поочередно наступающих, поверхностных геохимических процессов. К первой стадии минерализации послегазовых пустот в породе принадлежат образовавшиеся на их стенках миллиметровые кремнистые оболочки, окрашены часто в зеленый от делессита, а реже от окислов железа в красный цвет. На них осадились по одиночке или группами красноватые кристаллы гейландита. Они не превышают величиной 2 мм. Проф. С. Кр о й ц (S. K r e u t z) заметил на них комбинацию простых форм (010), (10 $\bar{1}$), (101), (001), (100). Кристаллы являются плоскими по стенке (010), будучи плоскостью совершенной спайности. Кржешовицке гейландиты своим покровом отличаются от гейландитов найденных Крройцом вместе со сколецитом в Высоких Татрах на Рогатце в 1930 г. Выступающие там кристаллы вытянуты в длину по направлению оси Y, а следовательно вертикально к спайности. Так как хорошо развитые стенки кристаллов параллельные к спайности по Г. Кальбу (G. K a l b) указывают на особи, образовавшиеся в более высоких температурах, мы можем принять, что гейландиты из Рудна и Регулец должны были образоваться в высшей температуре, чем гейландиты из Татр. Температура при образовании гейландитов в вакулах эффузивных краковских пород должна была быть приблизительно 100°, ибо в той температуре гейландит начинает лишаться своей воды (3,98% на 15,45% целого содержания воды).

Красная окраска гейландитов из Рудна не всегда равномерно размещена в кристаллах. Попадаются кристаллы полосато окрашены. Зоны полосато окрашены бывают часто разграничены или даже отделены от остальной части кристалла плоскостью спайности. Местоположение трещин спайности на границе зон отличающихся окраской дается пояснить внутренними напряжениями в пространственной сети позиции Al через Fe, или-же присутствием твердых вростков. Ясно, что высота температуры при образовании минерала благоприятствует появлению внутренних напряжений и трещин спайности в низких температурах.

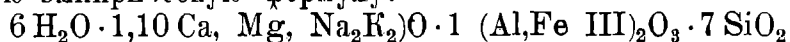
Следующим по очереди этапом минерализации краковских пород было образование кальцита в форме иногда довольно больших кристаллов. Они находятся главным образом в трещинах и нерегулярных пустотах, вследствие выщелачивания составных частей породы (Ф. Кр о й ц). Не сохранились они в целости. Растворяясь, под влиянием еще более поздних очень обильных растворов кремнезема, образуют они лишь только реликты в агатах, возникших на их месте, или-же представляют их негативы с сохранными скаленоэдровыми формами. Процесс осаждения кремнезема в этом этапе минерализации длительный. Его сопровождает сначала выделение больших количеств делессита, дающий агату и яспису зеленую окраску. Почти одновременно выделяется тоже пилолит. Осаждение делессита и пилолита может происходить в трещинах и пустотах не заполненных кремнеземом. Конечным этапом выпадения кремнезема является образование аметиста в сопровождении малого количества гетита. В нескольких случаях встречается борит, однакоже вытесняющий кремнеземом.

На пластинках гейландита, отколотых параллельно к (010), измеренны иммерсионным методом показатели преломления света: $\alpha_0 = 1,498$ и $\beta_0 = 1,499$, γ_0 неопределено. Угол угасания света по направлению β , измеряемый на плоскости (010) по отношению к ребру (100)/(010), равняется $5,5^\circ$.

в. Химический анализ

Для приготовления пробы к химическому анализу извлекаются кристаллы из раздробленной породы при помощи препарационной иглы и под лупой. От кристаллов с помутневшими на поверхности или же запаленными стенками были отколоты внешние части и к анализу предназначались только лишь внутренние ядра. При отборе материала обращалось внимание на однородную и по возможности равномерную окраску кристаллов. Таким образом приготовленную пробу подвергнуто химическому анализу по принципам имеющимся в руководствах Дельтера и Якоба. Двукратно повторенные анализы дали следующие результаты: (см. польский текст стр. 355.).

Молекулярные соотношения вычисленные из анализа можно упростить в следующую эмпирическую формулу:



В этой формуле бросается в глаза большое количество кремнезема, благодаря которому краковский гейландит напоминает нам кальциевый цеолит, который был определен Морозевичом как стеллерит. Стеллерит отличается однако от моноклинового гейландита как принадлежностью к ромбовой сингонии, так и кристаллическим постоянными, а также отсутствием одной частицы воды.

По сравнению с химическими анализами гейландитов, собранных Дельтером в его руководстве минеральной химии т. III/3, краковский гейландит отличается кроме большего содержания кремнезема также еще присутствием MgO и K₂O. Автор анализа была бы предрасположена сочетать при присутствии магния с трудными к устранению вростками хлоритовых минералов (делессита). Однако этими вростками не могут быть делесситы, потому что при содержании MgO свыше 1,5% в анализе количество делессита было бы на столь достаточно, чтобы придать гейландитам зеленую окраску. Вростками, которые могли бы вызывать присутствие магния в анализе были бы пилолиты. Но и в этом случае виднелись бы волокна пилолита. Кроме того нужно помнить что пилолит является образованием более поздним чем гейландит, что подтверждает высшая степень его гидратизации (около 18%) по сравнению с гейландитом. Кальций в гейландитах бывает заменяем щелочами в количестве не доходящем до 4%. Замещение кальция (Ca) натрием (Na) является обоснованным большим сходством величины этих ионов.

Подставление этих ионов Ca ионами K, значительно отличающимися своим размерами, было бы более трудным к выяснению, если гейландиты не были бы построены из рыхлой пространственной сети, облегчающей цеолитовую замену щелочей.

В сопоставлении анализ, находящихся в руководстве минеральной химии Дельтера, 28 гейландитов на 47 проявляют наличие калия в щелочах, а из этих лишь 6 отмечают перевес калия над натрием. Его можем выразить посредством коэффициента Ниггли: $k = \frac{\text{KaO}}{\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}} > 0,5$. Анализы обозначенные номерами 12, 13, 15, 28, 32, 46 (С. Doelter: *Handbuch der Mineralchemie*) представляет для сравнения следующая таблица, в которой даются также вычисленные величины коэффициентов (см. текст стр. 356)

- 12) гейландит из Адамстаун Пеннс., анал. Кнерр и Шенфельд (1884)
 13) „ „ пустоты гранита в Тюрингии, анал. К. Фромме (1896)
 15) „ „ Кара-Даг в Крыму, анал. П. Орлов (1913)
 28) „ „ Тайгаргорн (Исландия), анал. К. Ф. Рамельеберг (1860)
 32) „ „ миндальной породы (Уругвай) анал. Гонзага де Кам-нос (1893)
 46) „ „ Тайгаргорн (Исландия), анал. Г. Стоклосса (1918)

Вычисленные из этих анализ молекулярные соотношения подает следующая таблица (см. польский текст стр. 357).

Из составления видно, что анализ гейландита из Рудна больше всего приближается к анализам гейландитов из Тайгаргорна, произведенным почти 60 лет тому назад. Гейландит из Тайгаргорна является притом самым обильным в калий.

Поскольку пропорция (щелочи + CaO):Al₂O₃ стремится в цитированных анализах более менее к величине 1:1, то по отношению к H₂O и SiO₂ находим значительные отклонения от целых чисел. Из сопоставления суммарных формул видно, что количество частичек воды является тоже непостоянной в гейландитах 12, 13, 15, с небольшой примесью щелочей, как и в гейландитах 28, 32, 46 с трехкратно большим содержанием щелочей. Это констатирование отклоняется от правила Г. Чермака и С. Гиллебранд, по которому щелочная составная часть, изоморфически примешанная в кальциевых цеолитах, должна содержать меньше воды, чем кальциевая составная часть.

Происхождение камня в гейландите из Рудна. Классификация краковских магматических пород

Содержание значительного количества калия в гейландите из Рудна указывает на своеобразный химический состав воды, циркулирующей в породе. Навязывается тотчас вывод, что эти воды состоят в связи с геохимическими процессами, благодаря которым магматические породы краковского округа подверглись преобразению описанному Розеном (17) под названием калификации. Эти преобразования определены как своеобразный тип выветривания (ср. Ф. Ринне (Rinne: Gesteinskunde, 1923 (16), однакоже были замечены в 1936 г. К. Феннером (С. Fenner) в местности народного парка, как результат деятельности особого типа горячих источников. Породы вторично обогащенные калием описал в 1948 г. Р. Д. Терзаги (R. D. Terzaghi) из гор. Эстерель во Франции. Ни Феннер ни Терзаги не были знакомы с работой З. Розена, исполненной еще до первой мировой войны и не была им известна заметка в учебнике Ф. Ринне.

В 1938 г. и 1939 г. появились две работы А. Болевского, которых аналитический материал может быть использован на поддержку тезиса гидротермального происхождения калификационных перемен. Правильную позицию занял А. Болевски в первой работе, описывающей порфир из Седлец, но отвергнул её в своей следующей работе в пользу тезиса обособленных трахитовых излияний, возникших вследствие дифференциации порфировых магм.

В минеральном составе пород краковского округа проявляется довольно ясно участие калиевого полевого шпата. Замечаем его в гиперстоновых слоевых диабазах с падением на юг от Медвежей Горы в сторону Заляса. Встречаем его тоже в мощной свыше стометровой жиле диабаза в местности Вельке Дроги, встреченной бурением на глубине 400—600 м. Калиевый полевой

шпат образует в них вместе с кварцем последнюю фазу кристаллизации, выполняя интерстиции между пластинчатыми плагиоклазами. Тем же образом получается он и в мелафирах (авгитовых диабазах), магмы которых разлились большими покровами в Альвернии и Регуляциях, Рудне и Тенчинке. Участие калиевого полевого шпата в некоторых разновидностях краковских мелафиров может возрасти настолько, что некоторым прежним авторам позволяло засчитывать их к трахитам (Ф. Кр о й ц).

Также и в порфиристых дифференциатах краковской карбонской прамагмы калиевый полевой шпат сыграл значительную роль. Появляется он в них в форме пракристаллов, выделенных одновременно с плагиоклазами из ряда андезитов — лабрадор. Однако, скоро после этой кристаллизационной фазы, выделился олигоклаз. Наличие олигоклаза, а в особенности кварца, от которого зависит высокое содержание SiO_2 в породе, имело решающее влияние при зачислении кислых излившихся краковских пород к кварцевым порфирам, несмотря на довольно сильно проявляющийся сиенитовый характер их магм.

Присутствие калиевого полевого шпата в порфирах в ранней генерации составных его частей, равно как и в последней фазе кристаллизации в диабазах и мелафирах позволяет допускать, что в условиях застывания в глубине земли должна бы сопровождать магматические породы свита пегматитовых, богатых плагиоклазом, жил. Эффузивные породы однако же лишены пегматитового этажа, сопровождают их явления связанные с конечным пределом вулканизма, т. е. деятельности горячих источников и газовых эксгалаций. Ранний период в истории послевулканических горячих источников, в особенности сильно минерализованных, может считаться при излившихся породах эквивалентом пегматитового этажа глубинных пород. Примером могут быть некоторые гейзеры Йеллостоне, богатые в K_2CO_3 , которые были причиной выщелачивания плагиоклазов и образования вторичного ортоклаза.

Похожие явления З. Розен назвал калификацией, которые встречаются во всего рода краковских излившихся породах т. е. порфирах, мелафирах, диабазах, их туфах и туфитах. Это преобразование не является характерным исключительно лишь для краковских магматических пород, потому что автору известны магматические породы из Карпат, не вредным способом переходящие в скалифицированные партии.

Согласно с описанием З. Розен а, плагиоклазы в краковских породах, подлежащие калификации, выщелочены и потом выполнены аморфной субстанцией с оптическими свойствами кремнезема и мелким агрегатом часто сверолитически ориентированных, совсем свежих и со слабым двупреломлением зерен. Низкое двупреломление, низкие показатели преломл. св., высокое содержание камня в общем анализе измененных пород, сопротивление на действие серной кислоты указывает на то, что это калиевый полевой шпат.

Из за мелких размеров зерен не легко определить оптическую ориентацию (санидин или одуляр). Стоит подчеркнуть факт, что ни пракристаллы ортоклаза или же санидина, ни слабые альбитовые окаймления на плагиоклазах не преобразуются. Плагиоклазы с сохранными альбитовыми оболочками, выполненные внутри кремнекислотой и агрегатом зерен вторичного ортоклаза, относительно генезиса, представляют собой еще один тип так называемых „начиненных полевых шпатов“ описанных Корнелюсом в 1932 году.

Наблюдение в поле учит, что преобразование называемое калификацией обнаруживается как побеление сначала лишь только пракристаллов плагиоклаза, а в следующей стадии и всей породы. Побеление пород и обогащение

в калий придерживается определенных вертикальных трещин (как нпр. в Менкини), пользуется поверхностью контакта с основанием (в диабазе Медвежей Горы), занимает верхнюю (потолковую) поверхность излившихся пород, иногда растирается, исходя из трещин во внутренность породы, если является доступный для воды благодаря пористости. В случае небольшой толщины порфировых жил, как нпр. в Седльцах или же в долине Шклярки, калификация пронизывает целую массу породы, придающей ей не свежий внешний вид похоже как под влиянием выветривания. Во всех этих случаях изменения являются возможными лишь только вследствие действия термальным вод. Калификация не является современным выветриванием, ибо это есть нормальная соритизация, как это доказал И. Бродер на диабазовых породах их Медвежей Горы.

Определить век действий термальных вод помогут две обсервации. Галька из скалифицированных белых порфиров находится в песчаных и конгломератовых осадках нижней юры на обнажениях в Чатковицах, на восток от Менкини. Затем известняки рэта, лежащие на скалифицированной верхней плоскости порфира в Менкине сильно перекристаллизованы и изменены в крупнокристаллическую породу голубо-серого цвета с зернами, обнаруживающими волнистую поверхность ромбоэдрической спайкости. Перекристаллизация известняка в этом самом месте, где нижележащий порфир подвергся калификации, указывает на то, что термальные воды должны были быть растворимы содержащим калий карбонат.

Процесс калификации краковских магматических пород определяем поэтому как их преобразование под влиянием горячих водных послевулканических растворов богатых в калий карбонат.

Этот процесс, разлагая темные составные части, из которых только биотит в более продолжительное время остается неизменен, ведет к полному замещению натрия-кальциевых полевых шпатов ортоклазом и аморфным кремнезёмом. Период этого действия находится между рэтом и доггером и, быть может, уже связан с пробуждением старо-кимеридского орогенезиса (М. Ксенжкевич, Я. Самсонович).

Как второстепенный продукт этих преобразований возникли обильные в калий гейландиты. Не осадились они непосредственно в измененных частях пород, где растворы карбонатов калия не допустили бы к кристаллизации этих цеолитов. Находим их в трещинах и пустотах неизменной породы. В парагенезисе с ними появляются также селядониты родственные с глауканитами.

SUMMARY

Abstract. Heulandites occurring in cavities of Cracov melaphyres in association with other alteration products are described by the first author. The second author explains the high potassium content in some heulandites as product of hydrothermal alteration under influence of hot waters with a high K_2CO_3 content. These solutions dissolved plagioclases and altered them in fine-grained aggregates of potash feldspar. The process is similar to that in Yellowstone Park, as described by Fenner.

In the Permian-Carboniferous effusive rocks from the vicinity of Cracow — among which there are porphyries, hypersthene-diabases and augite-diabases (melaphyres) — there is a quite frequent occurrence of hypergenic minerals, filling out fissures and cavities. These minerals are various forms of crystalline silica, such as: chalcedonies, agates, wa-

ter-clear and coloured quartzes (amethysts), also delessites or seladonites, heulandites, pilolites. The present paper is devoted to the occurrence of heulandite in post-gaseous cavities of melaphyres from the vicinity of Rudno near Krzeszowice.

In the usually empty vacuoles that are formed by gas bubbles escaping from the magma, in some parts of the rock one encounters secondary minerals which are formed there as the result of various, successive, superficial geochemical processes. Belonging to the first stage of mineralization of the post-gaseous rock cavities, is the siliceous coating formed on their walls; it is one millimetre thick and often coloured green by delessite, or less frequently red by iron oxides. Deposited on this coating, singly or in small groups, are reddish crystals of heulandite, the dimensions of which do not exceed 2 mm. Prof. S. K r e u t z discovered on them a combination of forms: (010), (101), ($\bar{1}01$), (001), (100). The crystals are flattened parallel to face (010), which is the plane of perfect cleavage. The habit of Krzeszowice heulandites differs from that of the High Tatra Mt, on Rohatka. The crystals that occur there are elongated in the direction of axis Y, i. e., perpendicularly to the cleavage. In view of the fact that in the habit of crystals the occurrence of faces that are well developed parallel to the cleavage characterizes, according to G. Kalb (10), individuals formed at high temperatures, we may assume that the heulandites from Rudno and Regulice must have been formed at higher temperature than the Tatra heulandite. The temperature, at which heulandites were formed in vacuoles of the Cracow effusive rocks, must have at least approached 100°C., inasmuch as heulandite begins at this temperature to lose a considerable part of its water (3.98% of the 15.45% of its water content).

The reddish colouring of the heulandites from Rudno is not always distributed uniformly in the crystals. Crystals with band-like colouring occur. The zones that have their colouring arranged in bands are frequently bordered sharply, or even separated from the remaining part of the crystal by the cleavage plane. The location of the cleavage fissures at the boundary of zones differing in colour is explainable by the internal stresses in the space-lattice; these stresses are caused either by the isomorphic substitution of the Al position in the lattice by Fe, or else by the presence of solid inclusions. It is obvious that a high temperature, during the formation of such mineral caused internal stresses and cleavage fissures at lower temperatures.

The following stage in the mineralization of the Cracow effusive rocks was the formation of calcite in the shape of crystals, occasionally quite large ones. They are found chiefly in fissures and irregular cavities produced by the leaching-out of rock constituents (F. Kreutz 11). They are not preserved in their entirety. As a matter of fact, being dissolved under the influence of still later and very abundant solutions of silica they rest as relicts in agates formed in their place or only negatives in the latter minerals, with retained scalenohedral forms. The process of silica deposition, in this stage of mineralization, is of long duration. It is at first accompanied by the precipitation of large amounts of delessite which imparts a green colour to agate and jasper. Almost simultaneously, pilolite is also precipitated. The deposition of delessite and pilo-

lite can also take place in fissures and cavities that are not filled with silica. The final stage in the precipitation of silica is the formation of amethyst, accompanied by small amounts of goethite. Discovered recently in several cases was barite, in the process of being remplaced however by silica.

On scales of the heulandite detached parallel to (010) the following refractive indices were measured by the immersion method: $\alpha_D = 1.498$; $\beta_D = 1.499$; γ_D was not measured. The extinction angle of light of direction β , measured on face (010) in relation to the edge (100)/(010), is 5.5° .

Chemical analysis

The sample to be analyzed chemically was prepared by extracting the crystals from a crushed rock by means of a preparation needle, under a magnifying lens. From crystals with faces sprinkled with dust or clouded on their surface, the external parts were detached and removed, the internal parts only being taken for analyzing. In selecting the material attention was paid to a uniform, as far as possible, and equal colouring of the crystals. The thus prepared sample was analyzed chemically according to the principles expounded in the handbooks of Dittler and Jakob. The analysis carried out twice, gave the results presented on page 355 of the Polish text.

The molecular ratios, calculated from the analysis, may be simplified to the empirical formula:



Striking in the foregoing formula is the large amount of silica, due to which the Cracov heulandite resembles the calcareous zeolite designated by J. M o r o z e w i c z as stellerite. Stellerite, however, differs from monoclinic heulandite both by the fact that it belongs to the rhombic system, as well by its crystallographic constants and the content of the molecules of water.

In comparison with the chemical analyses of heulandites collected by C. D o e l t e r in his Handbuch der Mineralchemie (vol. II/3), the Cracow heulandite is distinguished, apart from its high silica content, also by the presence of MgO and K₂O. The author of the present analysis (E. Piekarska) is inclined to associate the presence of magnesium with inclusions of chlorite minerals (delessite) that are difficult to eliminate. Such inclusions, however, cannot be delessites, inasmuch as in the presence of more than 1.5% of MgO in the analysis, the quantity of delessite would be sufficient to impart a green colour to the heulandites. Inclusions that could cause the presence of magnesium in the analysis may be also pilolite; in this case, however, fibres of pilolite would be visible. It must be remembered, moreover, that pilolite is of more later origin than heulandite; as a matter of fact, this is confirmed by its higher degree of hydration (c. 18% H₂O) in comparison with heulandite.

Calcium in heulandites is sometimes substituted by alkalies amounting to less than 4%. The substitution of Ca by Na is based on the very great similarity in the size of these ions.

The substitution of Ca ions by K ions, differing quite considerably by their dimensions, would be more difficult to explain of not for the fact

that heulandites are built of a comparatively loose spatial lattice which facilitates a zeolitic exchange of bases.

In the list of analyses in C. Doelter's *Handbuch der Mineralchemie*, 28 of the 47 heulandites display the presence of potassium in the alkalies, and of the latter only six are characterized by a predominance of potassium in relation to sodium. This predominance can be expressed by means

of Niggli's coefficient: $k = \frac{K_2O}{K_2O + Na_2O} \text{ mol.} > 0.5$

The analyses designated by the numbers 12, 13, 15, 28, 32, and 46 (C. Doelter: *Handbuch der Mineralchemie*) are presented for the sake of comparison, in the table on page 356 of the Polish text. In the above-mentioned table the values calculated for k are also given.

12: heulandite from Adamstown, Pennsylvania, analyzed by Knerr and Schönfeld (1884).

13: heulandite from a granite cavity in Thuringia analyzed by C. Fromme (1896).

15: heulandite from Kara-Dagh in the Crimea, analyzed by P. Orlov (1913).

28: heulandite from Taigarhorn (Iceland), analyzed by C. F. Rammelsberg (1860).

32: heulandite from an amygdaloid basalt from Uruguay, analyzed by Gonzaga de Campos (1893).

46: heulandite from Taigarhorn (Iceland), analyzed by G. Stoklossa (1918).

The molecular ratios calculated from the above-mentioned analyses are given in the on page 357 of the Polish text.

It is evident from a comparison that the analysis of the Rudno heulandite resembles most the analyses of the Taigarhorn heulandites, carried out with an interval of almost 60 years. The heulandite from Taigarhorn is also the richest in potassium. A tentative explanation of the genesis of the potassium in the heulandite from Rudno is contained in a separate chapter of the present paper, designated by the initials (AG) of one of the co-authors.

If the ratio (alk. + CaO): Al_2O_3 progresses, in the quoted analyses, approximately towards the value of 1:1, then, in relation to H_2O and SiO_2 , we discover considerable deviations from integral numbers. It is obvious from a comparison of the composition formulae that the number of water molecules is just as variable in heulandites 12, 13, and 15, with a small admixture of alkalies, as it is in heulandites 28, 32, and 46, with an alkali content that is three times higher. This statement is at variance with the rule propounded by G. Tschermak and S. Hillebrand, according to which alkaline constituent admixed isomorphously in calcic zeolites is to contain less water than does the calcic constituent.

Origin of potassium in the heulandite from Rudno Kalification of the Cracow igneous rocks

(AG) The considerable potassium content in the heulandite from Rudno points to a specific chemical composition of the waters circulating in the rock. The conclusion becomes at once obvious that the above-mentioned waters were associated with geochemical processes, due to which the igneous rocks of the Cracow area were subjected to the alteration descri-

bed by Z. Rozen (17) as kalification. Such alterations, defined as a specific type of weathering (cf. F. Rinne: *Gesteinskunde*, 1923/16), were observed, however, in 1936 by C. Fenner (7) in National Park as the result of the activity displayed by a certain type of hot springs. Rocks secondarily enriched in potassium were described in 1948 by R. D. Terzaghi (20) from the Esterel hills in France. Neither C. Fenner nor R. D. Terzaghi were acquainted with Z. Rozen's work from before World War I; the note in F. Rinne's handbook was also unknown to them.

In 1938 and 1939 were published two papers written by A. Bolewski (1,2); their analytical material can be used to back up the thesis expounding a hydrothermal origin of the kalification alterations. This correct opinion was shared by A. Bolewski in the first paper, describing the porphyry from Siedlce; he rejected this opinion in his following paper, in favour of the thesis of separate trachytic effusions produced by the differentiation of porphyry magmas.

In the mineral composition of the rocks in the Cracow area there is a quite distinctly marked participation of potash feldspar. It is observable in stratified hypersthene-diabases dipping southward from Niedźwiedzia Góra in the direction of Zalas. It is encountered in a stratified vein of diabase, some 150 metres wide, bored to a depth of 400—600 metres. In these cases the potash feldspar, together with quartz, forms the final phase of crystallization, filling out the interstices between ledge-like plagioclases. In a similar manner it is developed in melaphyres (augite-diabases), the magmas of which were poured out in the form of extensive caps covering the ground in the area of Alwernia and Regulice, Rudno and Tenczynek. The participation of potash feldspar in some varieties of the Cracow melaphyres can increase so far that some of the older authors considered them to be trachytes (F. Kreutz).

Also in the porphyry differentiates of the Cracow Carboniferous proto-magma, potash feldspar plays an important part. It occurs in the form of pheno-crystals, precipitated simultaneously with plagioclases from the series andesine-labradorite. However, it was soon after this phase of crystallization that oligoclase was precipitated. The presence of oligoclase, and especially that of quartz, causing a high SiO₂ content in the rock, was the decisive factor in assigning the Cracow acid effusive rocks to quartz-porphyrines, in spite of the quite strongly marked syenitic character of their magmas.

The presence of potash feldspar both in the early generation of constituents occurring in porphyries, and in the final phase of crystallization in the Cracow diabases and melaphyres allows one to predict that under the conditions of cooling in the Earth's interior magmatic rocks would have to be accompanied by pegmatite veins, rich in orthoclase. Effusive rocks, however, are deprived of the pegmatite stage; they are accompanied by phenomena associated with the final period of volcanism, i. e., with the activity of hot springs and gas exhalations. The early period in the history of postvolcanic hot springs, especially highly mineralized ones, can be considered, therefore, with regard to effusive rocks, as an equivalent of the pegmatite stage in plutonic rocks. Quoted as an example may be some of the geysers in Yellowstone, rich in K₂CO₃; they caused a leaching-out of plagioclases and precipitation of secondary orthoclase.

Similar phenomena, included by Z. Rozen under the term of kalification, are noticeable on all varieties of the Cracow effusive rocks, i. e., on porphyries, melaphyres, diabases, and their tuffs and tuffites. Such an alteration is not exclusively peculiar to the Cracow igneous rocks, inasmuch as the author is familiar with igneous rocks from the Carpathians, passing in an uninterrupted manner into kalified parts.

In accordance with description given by Z. Rozen (18), the plagioclases in the Cracow rocks subjected to kalification are leached out and subsequently filled with an amorphous substance possessing the optical properties of silica, and with a very fine aggregate of quite fresh and weakly birefringent grains that are frequently orientated spherulitically. The facts that the latter is potash feldspar is indicated by the low birefringence, low refractive indices, high potassium content in the general analysis of altered rocks, and resistance to the action of sulphuric acid. On account of the small size of grains it is not possible to determine the optical orientation (sanidine or adularia). Noteworthy is the fact that neither the pheno-crystals of orthoclase or sanidine, nor the rare albitic rims on plagioclases are subjected to alteration. The plagioclases with preserved albitic rims, filled with silica and an aggregate of grains of secondary orthoclase, represent, on account of their origin, one type more of the so-called „stuffed feldspar“ (gefüllte Feldspathe) described in 1935 by Cornelius (4).

It is known from field-observation that the alteration called kalification manifests itself as a bleaching, at first only of the plagioclase pheno-crysts themselves, and in the following stage, of whole rock. As a matter of fact, the bleaching of rocks and the enrichment in potassium follow certain vertical joints (as, e. g., at Miękinia), take advantage of the surface contacting with the substratum (in the diabase of Niedźwiedzia Góra), occupy the upper surface of effusive rocks, and occasionally spread from the joints into the interior of the rock, if the latter on account of its porosity is accessible to water. In the case of of porphyry veins of small thickness, as at Siedlec or the valley of Szklarka, kalification occupies the entire rock mass, imparting to the latter an appearance of weathered rock. In all these cases alterations are possible only in consequence of the activity of thermal waters. Kalification is not the same as contemporary weathering, because the latter constitutes normal sericitization, as has been determined by J. Broder (3) on the diabases from Niedźwiedzia Góra.

Two observations may serve to date the activity of the thermal waters. Rounded boulders of kalified white porphyries are encountered in arenaceous and conglomeratic formations of the Lower Jurassic exposed at Czatkowice, to the east of Miękinia. Furthermore, limestones of the Röth, overlying the kalified upper strata of the porphyry at Miękinia, are strongly recrystallized and altered into a coarsely crystalline rock, dove-coloured, with grains showing conchoidal planes of rhombohedral cleavage. Recrystallization of the limestone at the same place where the underlying porphyry were kalificated indicates that the thermal waters must have been solutions containing potassium carbonate.

The process of kalification in the Cracow igneous rocks can be described, therefore, as their alteration under the influence of hot aqueous,

postvolcanic solutions rich in potassium carbonate. This process, decomposing the femic constituents, of which only biotite remains unaltered for a long time, leads to a complete substitution of soda-lime feldspars by orthoclase and amorphous silica. The period of this activity is located between the Röth and the Dogger and it is perhaps already connected with the awakening of Old Kimeridgian orogenesis (M. Książkiewicz, J. Samsonowicz).

As a by-product of the above-mentioned alterations, heulandites rich in potassium were formed. They were not deposited directly in the altered rocks, where solutions of potassium carbonates would have prevented the crystallization of these zeolites. They are encountered in fissures and cavities of unaltered rock. In paragenesis with them, seladonites related to glauconite occur also.