

PRZEOBRAŻENIA AMFIBOLI W PORFIRACH RYODACYTOWYCH Z ZALASU KOŁO KRAKOWA

Alteration of amphiboles in ryodacitic porphyries from Zalas near Kraków (S Poland)

Mariola MARSZAŁEK & Jerzy CZERNY

*Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska,
Katedra Mineralogii, Petrografii i Geochemii;
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków;
e-mail: mmarszal@agh.edu.pl, jmczerny@netnalea.com*

Abstract: The study was aimed at alteration of amphibole phenocrysts in the porphyries from Zalas. The alteration processes took place at the magmatic stage: development of orthopyroxenes and biotitization, and at the postmagmatic one: chloritization followed by argillitization and formation of feldspars, carbonate minerals, quartz, ilmenite, magnetite and hematite. Post-magmatic alteration resulted from hydrothermal processes of the metasomatic character.

Key words: Zalas, porphyries, amphiboles, pseudomorphs, metasomatic alterations

Słowa kluczowe: Zalas, porfiry, amfibole, pseudomorfozy, metasomatoza

WSTĘP

Zalaski lakkolit porfirów ryodacytowych stanowi największe wystąpienie górnopaleozoicznych kwaśnych wulkanitów w okolicy Krzeszowic, około 20 km na W od Krakowa. Oslonę intruzji tworzą utwory kulmu: łupki ilaste z wkładkami piaskowców, wapieni i brekcji sedimentacyjnych oraz łupki ilaste z piaskowcami, przykryte środkowo- i górnójurajskimi piaskowcami, marglami i wapieniami (Dżułyński 1955).

Ryodacyty z Zalas uwydatniają strukturę porfirową. Zawierają fenokryształy głównie amfiboli i plagioklazów (oligoklaz–labrador), w podrzędnych ilościach biotytu, tytanomagnetytu, sporadycznie, częściowo zresorbowanego kwarcu oraz apatyty i cyrkonu; ciasto skalne, felzytowe do mikrokryształicznego, zbudowane jest w przewodzie z kwarcu, mikrolitów plagioklazów i K-skali.

Skały intruzji w Zalasie charakteryzuje duże zróżnicowanie cech makroskopowych dotyczące ich barwy i zwięzłości, a także kierunków i przestrzennej konfiguracji spękań ciosowych. Obserwowane zróżnicowanie od dawna było przedmiotem prac badawczych opisu-

jących różne odmiany barwne porfirów w miarę odsłaniania kolejnych stref intruzji. Badacze zgodnie podkreślają wpływ złożonych przeobrażeń pomagmowych, jakim podlegały porfiry zalaskie, na obserwowane zróżnicowanie tych skał (Rozen 1909, Sutowicz 1982, Słaby 1987, 2000, Musiał & Muszyński 1996, Czerny & Muszyński 2000, Lewandowska & Rospondek 2003).

W 2006 roku podjęto badania mające na celu identyfikację minerałów wtórnych ryodacytów zalaskich, zmierzające do wyjaśnienia genezy przeobrażeń tych skał. W pierwszym etapie badań skoncentrowano się na przeobrażeniach jednego z głównych minerałów maficznych grupy fenokryształów, jakimi są amfibole i pod tym kątem pobrano próbki z zasadniczych odmian barwnych porfiru. Przeobrażenia fenokryształów amfiboli analizowano w pięciu głównych odmianach barwnych porfirów zalaskich. W 2006 i 2007 roku w kamieniołomie w Żalasiu pobrano próbki porfirów szarych oznaczonych jako Z2A, zielonych – Z2B i Z2C, czerwonych – Z2E i białawych – Z12E. Ze względu, iż aktualny stan odsłoneń w kamieniołomie nie dał możliwości uzyskania opisywanych poprzednio (Harańczyk 1989, Musiał & Muszyński 1996) odmian czarnych, w badaniach wykorzystano próbki archiwalne uprzednio analizowane przez Musiała & Muszyńskiego (1996), które oznaczono symbolami Z2 i Z4.

METODYKA BADAŃ

W badaniach wykorzystano mikroskop optyczny Olympus BX 51 oraz mikroskop scanningowy z emisją polową FEI Quanta 200 FEG z przystawką do analizy w mikroobszarze EDS/EDAX. Badania WDS wykonano stosując mikrosondę rentgenowską Cameca SX 100. Uzupełniające analizy rentgenograficzne (XRPD) wykonano przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Philips X'Pert APD. Ich celem była identyfikacja minerałów ilastych pojawiających się w fenokryształach amfiboli. Analizy wykonano dla fenokryształów wyseparowanych z czerwonych porfirów oraz, ze względu na niemożność wyseparowania pseudomorfoz po amfibolowych z porfirów białawych, dla całej skały. Pomiary wykonano w stanie powietrznosuchym, po nasyceniu glikolem etylenowym oraz po wyprężeniu w temperaturze 560°C.

Wzory strukturalne minerałów ustalono odpowiednio: dla piroksenów w przeliczeniu na 6 atomów tlenu, amfiboli – na 23 atomy tlenu, biotytów – na 11 atomów tlenu i chlorytów – na 14 atomów tlenu. Żelazo obecne w strukturze amfiboli, biotytów i chlorytów przedstawiono w przeliczeniu na Fe^{2+} .

WYNIKI

Euhedralne słupki amfiboli (o długości do 3÷4 mm) we wszystkich analizowanych odmianach porfirów są mniej lub bardziej przeobrażone aż do utworzenia pełnych pseudomorfoz. W ich obrębie bywają zachowane wzrostki pierwotnych minerałów pochodzenia magmowego: biotytu, magnetytu, ilmenitu, apatyty.

W odmianie czarnej porfirów, pseudomorfozy po amfibolach zawierają zachowane relikty pierwotnej hornblendy oraz liczne minerały wtórne: agregaty drobnoziarnistego ortopiroksenu, niewielkie łuseczki biotytu (wzdłuż granic fenokryształów), wtórne amfibole pojawiające się na brzegach reliktyw tego minerału, a także kwarc, Na-skaleń oraz drobne ziarna ilmenitu i magnetytu (Fig. 1A).

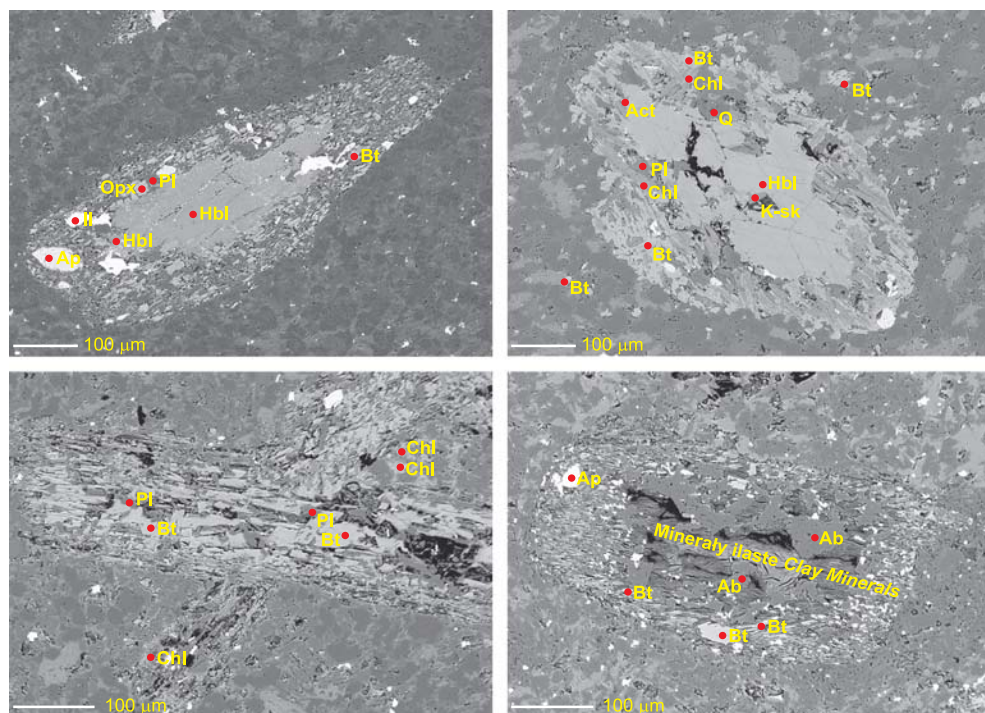


Fig. 1. Mikrofotografie BSE pseudomorfoz po amfibolach z różnych odmian porfirów z Zalas: A) czarnych; B) szarych; C) zielonych; D) czerwonych. Act – aktynolit, Ab – albit, Ap – apatyt, Bt – biotyt, Chl – chloryt, Hbl – hornblenda, Il – ilmenit, K-sk – K-skałen, Opx – ortopiroksen, Pl – plagioklaz

Fig. 1. Back-scattered images of pseudomorphs after amphiboles from various types of porphyries from Zalas: A) black; B) grey; C) green; D) red. Act – actinolite, Ab – albite, Ap – apatite, Bt – biotite, Chl – chlorite, Hbl – hornblende, Il – ilmenite, K-sk – K-feldspar, Opx – orthopyroxene, Pl – plagioclase

W odmianie szarej, fenokryształy amfiboli częściowo zastępowane są (przede wszystkim wzdłuż ich brzegów) przez drobnouseczkowy biotyt. Ten wtórny biotyt oraz pierwotna hornblenda wypierane są następnie przez drobnouseczkowy chloryt (Fig. 1B). W pełnych pseudomorfozach obok biotytu i chlorytu pojawiają się dodatkowo Na-skalenie, kwarc, magnezyt, ilmenit i kalcyt.

Zielona odmiana porfirów wyróżnia się bardziej intensywną chlorytyzacją amfiboli oraz wtórnego biotytu, a także pojawieniem się najprawdopodobniej seladonitu (Fig. 1C).

W czerwonych porfirach, w obrębie pseudomorfoz nie stwierdzono relików amfiboli, natomiast obficie pojawiają się w nich minerały ilaste zastępujące częściowo chloryty i wtórny drobnouseczkowy biotyt (Fig. 1D).

Najbardziej zmienione, białawe porfiry wykazują obecność pseudomorfoz poamfibolowych zawierających głównie minerały ilaste, oraz śladowo – skalenie, kwarc, seladonit i minerały nieprzeźroczyste. W pojedynczych pseudomorfozach spotykany jest też relikowo drobnouseczkowy biotyt.

Zarejestrowane obrazy dyfrakcyjne pseudomorfoz poamfibolowych wyseparowanych z czerwonych porfirów oraz próbki całej skały w przypadku białawych odmian są podobne. Na obydwu dyfraktogramach w zakresie kątowym $5 \div 25^\circ 2\theta$ w stanie powietrzno-suchym, uwidaczniają się piki $15 \text{ \AA}$, $10 \text{ \AA}$ i około $5 \text{ \AA}$. Po glikolowaniu zarejestrowano przesunięcie pików $15 \text{ \AA}$ do $17 \text{ \AA}$ i pojawienie się drugiego oraz trzeciego rzędu dyfrakcji, odpowiednio $8.5 \text{ \AA}$ i $5.6 \text{ \AA}$. Pik $10 \text{ \AA}$ nie zmienił położenia, jednocześnie nie zarejestrowano wyraźnego pików $5 \text{ \AA}$. Po prażeniu na dyfraktogramie zaobserwowano zwiększoną intensywność i rozmycie pików $10 \text{ \AA}$, bardzo słaby pik około $5 \text{ \AA}$ oraz nieznaczne podwyższenie tła z maksimum około $14 \text{ \AA}$.

Pik dyfrakcyjny $15 \text{ \AA}$, przesuwający się po glikolowaniu do $17 \text{ \AA}$ i kolapsacja po prażeniu świadczą o obecności minerałów o strukturze smektytu. Pojawienie się po glikolowaniu pików $5.6 \text{ \AA}$ wskazuje, iż nie są to *stricte* smektyty a minerały mieszanopakietowe smektyt/mika. Zarejestrowanie pików około $10 \text{ \AA}$ (stan powietrzno-suchy i po glikolowaniu) sugerujące obecność minerałów z grupy mik przy braku drugiego rzędu dyfrakcji po glikolowaniu (pik $5 \text{ \AA}$) od tego minerału, świadczy o znacznym udziale Fe w jego strukturze, najprawdopodobniej miką jest więc seladonit. Podobnie, duży stosunek intensywności pików pierwszego do trzeciego rzędu dyfrakcji w przypadku smektytów wskazuje na ich odmianę bogatą w Fe. Ponadto, nieznaczne podwyższenie tła z maksimum około $14 \text{ \AA}$ po prażeniu świadczy o obecności chlorytów. W próbce białawych porfirów stwierdzono dodatkowo obecność kaolinitu (piki diagnostyczne to $7 \text{ \AA}$ i $3.58 \text{ \AA}$).

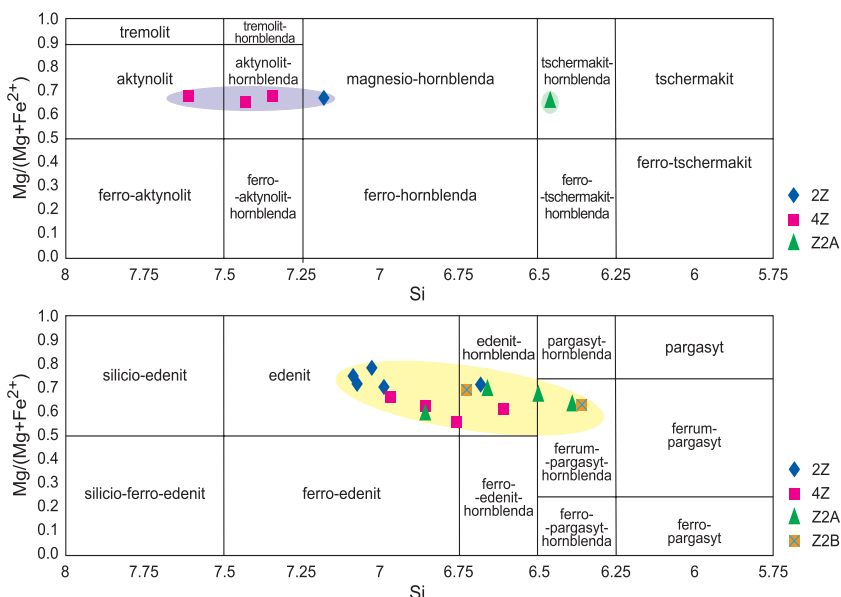


Fig. 2. Klasyfikacja amfiboli (Leake 1978 za Bolewski & Manecki 1993) z punktami projekcyjnymi badanych amfiboli z Zalas. Pola barwy zielonej i żółtej obejmują amfibole pierwotne, barwy niebieskiej – amfibole wtórne

Fig. 2. Amphibole classification (Leake 1978 after Bolewski & Manecki 1993) with projection points of the analyzed amphiboles from Zalas. Fields of green and yellow color include primary amphiboles, blue fields – secondary amphiboles

Relikty pierwotnych amfiboli mają skład: edenit, edenit–hornblenda i ferrumpargasyt–hornblenda: $(\text{Na}_{0.57-0.39}\text{K}_{0.08-0.05})(\text{Ca}_{1.79-1.57}\text{Fe}^{2+}_{0.35-0.11}\text{Na}_{0.14-0.01})(\text{Mg}_{3.69-2.63}\text{Fe}^{2+}_{1.84-1.03}\text{Al}_{0.53-0.20}\text{Ti}_{0.27-0.08})[\text{Al}_{1.64-0.91}\text{Si}_{7.09-6.36}\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$ oraz sporadycznie tschermakit–hornblenda. Natomiast wtórne amfibole, występujące na brzegach reliktyw pierwotnych amfiboli w postaci ich wydłużonych wypustek wnikających w otaczające agregaty drobnofusczkowego chlorytu, to aktynolit, aktynolit–hornblenda i magnesio–hornblenda o składzie: $(\text{Na}_{0.33-0.21}\text{K}_{0.06-0.02})(\text{Ca}_{1.71-1.56}\text{Fe}^{2+}_{0.29-0.20}\text{Na}_{0.05-0.02})(\text{Mg}_{3.49-3.31}\text{Fe}^{2+}_{1.53-1.37}\text{Al}_{0.21-0.12}\text{Ti}_{0.08-0.02}\text{Al}_{0.21-0.12})[\text{Al}_{0.82-0.39}\text{Si}_{7.61-7.18}\text{O}_{22}(\text{OH})_2]$ (Fig. 2).

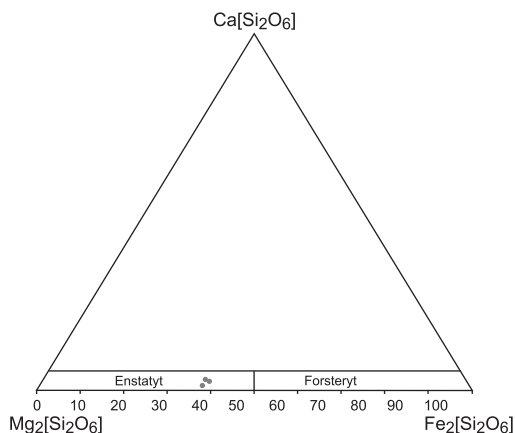


Fig. 3. Klasyfikacja ortopiroksenów (za Bolewski & Manecki 1993) z punktami projekcyjnymi ortopiroksenów z pseudomorfoz czarnych, najmniej zmienionych, porfirów Zalasu (próbka 2Z)

Fig. 3. Orthopyroxene classification (after Bolewski & Manecki 1993) with projection points of orthopyroxene from pseudomorphs from the least altered black porphyries of Zalas (sample 2Z)

Ortopirokseny w pseudomorfozach poamfibolowych mają skład enstatytu: $(\text{Fe}^{2+}_{0.73-0.70}\text{Mg}_{0.22-0.18}\text{Ca}_{0.06-0.02}\text{Mn}_{0.03})(\text{Mg}_{1.0-0.98}\text{Al}_{0.02-0.00}\text{Fe}^{3+}_{0.01-0.00})(\text{Al}_{0.03-0.01}\text{Si}_{1.99-1.97}\text{O}_6)$ (Fig. 3). Biotyt wtórny powstający kosztem amfiboli ma skład chemiczny: $\text{K}_{0.92-0.83}(\text{Mg}_{2.03-1.52}\text{Fe}^{2+}_{1.07-0.60}\text{Ti}_{0.33-0.19}\text{Al}_{0.15-0.00}\text{Mn}_{0.02-0.00})[(\text{OH})_2/\text{Al}_{1.00-0.85}(\text{Al}_{0.25-0.06}\text{Si}_{0.94-0.75})\text{Si}_2\text{O}_{10}]$ odpowiadający flogopitom. Podobny skład wykazuje biotyt pierwotny (magmaowy), tworzący wrostki w reliktach fenokryształów amfiboli: $\text{K}_{0.93-0.88}(\text{Mg}_{1.98-1.61}\text{Fe}^{2+}_{0.98-0.59}\text{Ti}_{0.30-0.20}\text{Al}_{0.07-0.00}\text{Mn}_{0.01-0.00})[(\text{OH})_2/\text{Al}_{1.00}(\text{Al}_{0.25-0.16}\text{Si}_{0.84-0.75})\text{Si}_2\text{O}_{10}]$. Z kolei biotyt pierwotny, tworzący odrębne fenokryształy, jest bogatszy od poprzednich w Fe^{2+} a nieco uboższy w Mg^{2+} i Ti^{4+} : $\text{K}_{0.92-0.83}(\text{Mg}_{1.83-1.55}\text{Fe}^{2+}_{1.02-0.76}\text{Ti}_{0.24-0.20}\text{Al}_{0.07-0.00}\text{Mn}_{0.01-0.00})[(\text{OH})_2/\text{Al}_{1.00}(\text{Al}_{0.25-0.20}\text{Si}_{0.80-0.75})\text{Si}_2\text{O}_{10}]$ i odpowiada biotydom właściwym.

Analizowane chloryty z fenokryształów amfiboli w porfirach szarych, zielonych i czerwonych wykazują skład: $(\text{Mg}_{3.02-2.47}\text{Fe}^{2+}_{2.65-1.79}\text{Al}_{0.95-0.65})(\text{Al}_{0.83-0.55}\text{Si}_{3.45-3.17})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ i leżą w polu diabantynu (Fig. 4). Chloryty występujące w obrębie fenokryształów amfibolowych, w czarnej odmianie porfirów charakteryzują się niższą zawartością Si^{4+} i Fe^{2+} : $(\text{Mg}_{2.96-2.57}\text{Fe}^{2+}_{1.74-1.18}\text{Al}_{1.03-0.89})(\text{Al}_{0.94-0.81}\text{Si}_{3.19-3.06})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$.

Wtórne plagioklasy w pseudomorfozach poamfibolowych wykazują głównie skład albitu rzadziej oligoklazu lub andezynu.

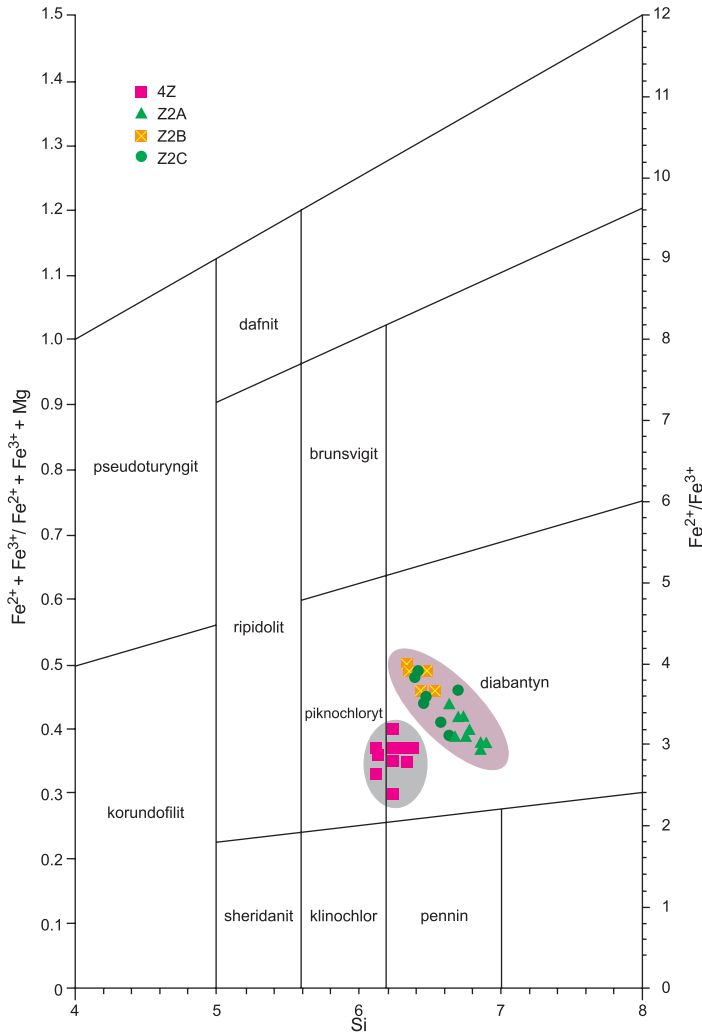


Fig. 4. Klasyfikacja chlorytów (Hey 1954 za Bolewski & Manecki 1993) z punktami projekcyjnymi chlorytów z czarnych – pole szare oraz pozostałych odmian porfirów – pole fioletowe

Fig. 4. Chlorite classification (Hey 1954 after Bolewski & Manecki 1993) with projection points of chlorites from black porphyries – grey fields and chlorites from other porphyries – violet fields

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Z wykonanych badań wynika, że amfibole, będące jednymi z głównych minerałów maficznych występujących w formie fenokryształów w porfirach ryodacytowych z Zalas, uległy w różnym stopniu przeobrażeniu, aż do utworzenia pełnych pseudomorfoz. Relikty pierwotnych amfiboli, pochodzenia magmowego, zachowane są wyłącznie w porfirach czarnych,

szarych i zielonych. Występują one w postaci stosunkowo dużych fragmentów kryształów (do ok. 500 μm) i mają skład chemiczny głównie edenitu, edenit–hornblendy i ferrumpargasyt–hornblendy ($\text{Na} + \text{K} \geq 0.50$) oraz sporadycznie tschermakit–hornblendy ($\text{Na} + \text{K} < 0.50$). Na brzegach tych reliktyw stwierdzono dodatkowo obecność wtórnego amfibolu o składzie aktynolitu, aktynolit–hornblendy i magnesio–hornblendy ($\text{Na} + \text{K} < 0.50$).

Fenokryształy amfiboli z intruzji trachyandezytów w Dubiu koło Krzeszowic mają odmienny skład chemiczny, odpowiadający magnesio–hornblendzie (Muszyński & Pieczka 1992); jednakże w Dubiu amfibole krystalizowały z magmy częściowo zdesilifikowanej i skontaminowanej składnikami (Ca, Mg) pochodzącymi ze skał dolomitowych otaczających intruzję (Czerny & Muszyński 1997).

Najmniej zmienione fenokryształy amfiboli występują w porfirach ryodacytowych o barwie czarnej lub szarej (te pierwsze obecnie się nie odsłaniają, natomiast drugie stanowią podstawową masę lakkolitu). Silniej przeobrażone fenokryształy są obserwowane w odmianach zielonych i czerwonych, a największy stopień zmian wykazują amfibole z odmiany białawej.

W fenokryształach amfiboli z czarnych porfirów stwierdzono obecność drobnoziarnistych ortopiroksenów o składzie enstatytu, które określono jako wtórne. Mogły one powstać w efekcie rozpadu termicznego hornblendy w warunkach niskiej aktywności fluidu wodnego. Proces ten objął jedynie czarną odmianę ryodacytów, tworzącą odrębne ciało magmowe w obrębie lakkolitu (Czerny & Muszyński 2000).

Powszechnym przeobrażeniem, pojawiającym się z różnym natężeniem we wszystkich badanych odmianach porfiru zalaskiego, jest biotytyzacja, postępująca od brzegów amfiboli pierwotnych. Jej produktem jest drobnołuseczkowy biotyt o składzie chemicznym bliskim flogopitom. Ta wtórna ciemna mika, a także pierwotna hornblenda, wypierane są następnie przez chloryt o składzie diabantynu, obok którego pojawiają się kalcyt, kwarc, Na-skalenie oraz ilmenit i magnetyt. Najintensywniej schlorytyzowane są pseudomorfozy amfiboli w zielonych odmianach porfirów.

Kolejny, młodszy od chlorytyzacji proces to smektytyzacja, której podlegały zarówno relikty pierwotnej hornblendy, jak i minerały wtórne: biotyt i chloryt. Jej produktem są minerały ilaste, głównie mieszanopakietowe smektyt/seladonit, o różnym udziale pakietów smektytowych. Efekty smektytyzacji fenokryształów amfiboli w zielonej odmianie porfirów zaznaczają się jedynie śladowo, w pełni uwidaczniają się w odmianie czerwonej, a w odmianie białawej osiągają swoje maksimum. W białej odmianie porfirów składnikami pseudomorfoz są prawie wyłącznie minerały mieszanopakietowe smektyt/seladonit, dużo rzadziej występuje w nich czysty seladonit, kwarc i Na-skalenie. Kaolinit stwierdzony w tej odmianie porfirów metodą XRPD jest raczej składnikiem ciasta skalnego, a nie pseudomorfoz.

Ponadto badane fenokryształy amfiboli zawierają wrostki pierwotnych minerałów pochodzenia magmowego: biotytu, magnetytu, ilmenitu i apatyty.

Obserwowane przeobrażenia fenokryształów hornblendy miały miejsce początkowo na etapie magmowym: postępująca od brzegów ziaren biotytyzacja, oraz utworzenie ortopiroksenów (tylko w odmianie czarnej porfirów; proces ten jest, jak się wydaje, młodszy od biotytyzacji). Następnie, na etapie pomagmowym rozwinęła się chlorytyzacja, mająca charakter procesu autometasomatycznego, osiągająca maksimum rozwoju w odmianie zielonej porfirów. Późniejsza argilityzacja, obserwowana w czerwonej i szczególnie białawej odmianie porfirów, wiązała się ze wzbogaceniem w potas i adularyzacją porfirów zalaskich.

Za pomoc w pracach terenowych oraz dyskusję autorzy dziękują J. Wrzak. M. Muszyńskiemu dziękujemy za udostępnienie próbek czarnych porfirów zalaskich oraz cenne uwagi krytyczne, a A. Gawłowi za pomoc przy wykonywaniu analiz XRPD.

Badania wykonano w ramach badań własnych nr 10.10.140.448 w AGH.

Praca była prezentowana na Sesji Naukowej organizowanej przez Katedrę Mineralogii, Petrografii i Geochemii pt. „90 lat Katedry Mineralogii, Petrografii i Geochemii w AGH”.

LITERATURA

- Bolewski A. & Manecki A., 1993. *Mineralogia szczegółowa*. Wydawnictwo PAE, Warszawa, 1–663.
- Czerny J. & Muszyński M., 1997. Co-magmatism of the Permian volcanites of the Krzeszowice area in the light of petrochemical data. *Mineralogia Polonica*, 28, 2, 3–25.
- Czerny J. & Muszyński M., 2000. Rhyodacitic porphyries of the Zalas laccolith. *Polskie Towarzystwo Mineralogiczne – Prace Specjalne*, 17, 91–93.
- Dzuleński S., 1955. O formie geologicznej występowania porfirów zalaskich. *Biuletyn Instytutu Geologicznego*, 97, 9–38.
- Harańczyk C., 1989. Kominy wulkaniczne Zalas. *Przewodnik 60 Zjazdu Polskiego Towarzystwa Geologicznego*, Kraków, 61–67.
- Lewandowska A. & Rospondek M., 2003. Geochemistry of volcanics of the Zalas area near Kraków, South Poland. *Polskie Towarzystwo Mineralogiczne – Prace Specjalne*, 23, 119–121.
- Musiał J. & Muszyński M., 1996. Ciemne andezytopodobne wulkanity z Zalas k. Krakowa. *Przegląd Geologiczny*, 44, 8, 809–812.
- Muszyński M. & Pieczka A., 1992. Hornblende andesites and dacites from Dubie near Krzeszowice. *Mineralogia Polonica*, 23, 1, 43–62.
- Rozen Z., 1909. Dawne lawy Wielkiego Księstwa Krakowskiego. *Rozprawy Wydziału Matematyczno-Przyrodniczego Akademii Umiejętności*, III, 9, 293–368.
- Słaby E., 1987. Adularization of plagioclases with accompanying processes in rhyodacites from Zalas near Cracow. *Archiwum Mineralogiczne*, 42, 2, 69–94.
- Słaby E., 2000. Adularia and albite – hydrothermal feldspars from Zalas and Miękinia volcanic rocks. *Polskie Towarzystwo Mineralogiczne – Prace Specjalne*, 17, 94–96.
- Sutowicz E., 1982. Albityzacja plagioklazów w porfirach permskich z Zalas. *Archiwum Mineralogiczne*, 38, 1, 129–134.