

**Jan Kuhl.**

## Tuf porfirowy z Filipowic (okolice Krzeszowic) jako tras.

*(Porphyrtuff von Filipowice (Umgegend von Krzeszowice) als Trass).*

### Wstęp.

Tras jako artykuł budowlany używany z domieszką wapna gaszonego, albo cementu portlandzkiego (jako t. zw. cement trasowy) do zaprawy murarskiej, wyprawy ścian, oraz do konstrukcji betonowych, jest powszechnie znanym w Niemczech, Włoszech, Francji i Rumunii. Jako surowce do wyrobu trasu stosuje się tufy wulkaniczne. Przez dostatecznie miałkie zmielenie tufu uzyskuje się materiał — tras, który po zmieszaniu z wapnem gaszonym i zadaniu wodą, wykazuje podobnie jak cement portlandzki własności *h y d r a u l i c z n e*, t. zn. wiąże wodę, a następnie po stwardnieniu posiada wytrzymałości mechaniczne na ściskanie i ciągnięcie. Jasną jest więc rzeczą, że w trasach podobnie jak w cemencie portlandzkim istnieć muszą takie krzemiany, które ulegają hydrolitycznemu rozkładowi, a zasady zawarte w tych krzemianach, mogą być wymieniane przez inne zasady. Jak wiadomo takimi krzemianami są zeolity, t. j. uwodnione glinokrzemiany alkaliczne, nad których własnościami fizycznymi i chemicznymi pracowali *L e m b e r g* i *S t. T h u g u t t*.

Proces wiązania wapna dodawanego do trasu z zawartymi w nim zeolitami, nie jest dotychczas dokładnie poznany. *T a n n h ä u s e r* [1] uważał, że proces ten polega na wymianie zasad, w myśl następującej reakcji:

glinokrzemian alkaliczny + wapno = glinokrzemian wapna + alkalia.

Pogląd T a n n h ä u s e r'a okazał się jednak niezupełnie słusznym, ponieważ nie udało się stwierdzić w stwardniałym wapie trasowym, względnie cemencie trasowym, wolnych alkaliów.

H. H a r t [2] jest zdania, że w czasie omawianego procesu wiązania powstaje związek, który swym składem chemicznym odpowiada filipsytowi  $(Ca Na_2 K_2) Al_2 Si_2 O_8 \cdot 3 H_2 O$ . Mineral ten jednak również optycznie stwierdzonym nie został.

Problem więc sposobu łączenia się wapna, względnie cementu portlandzkiego z trasem pozostaje otwarty i, może dopiero rentgenograficzne badania należą go rozwiązać.

Dla celów technicznych nadają się, jak to wykazały badania w Niemczech [3] tufy, w których zawartość wody konstytucyjnej wynosi ponad 6% wag, a ilość części rozpuszczalnych w HCl przekracza 55% wag. (tuff z Nettetal).

Stwierdzić, czy i w jakim stopniu tuf porfirowy z Filipowic wykazuje własności trasu, było celem niniejszej pracy.

### **Tuf porfirowy z Filipowic.**

#### *a) Badania optyczne.*

Tuf z Filipowic przedstawia skałę barwy plamistej (czerwono-białej), stosunkowo lekką i porowatą. Pod względem petrograficznym, w sposób nowoczesny, tuf z Filipowic został zbadany przez prof. R o z e n a [4]. Tuf badany w płycie cienkiej pod mikroskopem wykazuje zasadniczo budowę normalną porfirową. Odchylenia w tej budowie pochodzą tylko od porwaków skał obcych, typu osadowego (łupków piaszczystych). Dzięki obecności tych porwaków, cała skała przybiera wygląd brekcji. Badanie ciasta skalnego przy silniejszym powiększeniu stwierdza w niem obecność minerałów w postaci drobnych ziarn, trudnych do zdefiniowania. Szkliwa, któreby niereagowało na światło spolaryzowane, nie stwierdziłem. Objętościowo ciasto skalne stanowi około 60% skały. Na podstawie badań struktury, którą posiada tuf porfirowy z Filipowic musimy uważać tę skałę za produkt skrzepnięcia tylko silnie rozrzedzonej przez wydobywające się pary i gazy lawy płynnej. Pary i gazy wydobywając się w dużej ilości

z lawy, czyniły ją lekką i porowatą. Brak tekstury w tufach z Filipowic, którą zazwyczaj wykazują tufy, będące produktami osadzenia się fazy pylastej, potwierdza powyższy pogląd.

Z prakryształów, które tkwią w cieście skalnym wymienić należy przede wszystkim dający się określić nawet gołym okiem, biotyt. Występuje on przeważnie w postaci heksagonalnych blaszek, chociaż często także zdarzają się przekroje // Z. Bywa on przeważnie zresorbowany i przechodzi w chloryt. Skalenie i plagioklasy, które wedle przeliczenia podanej poniżej analizy chemicznej, stanowią blisko 60% wszystkich składników, nie nadają się do bliższego określenia. Zachowały się z nich tylko zewnętrzne kontury, wewnątrz ich zaś wypełnia substancja, która jak to już wykazał prof. Rozen, wykazuje przy skrzyżowanych nikolach sferolityczną budowę i agregatowe zciemnianie światła. Wśród zmienionych w powyżej opisanym sposobie skaleni, spotyka się czasami ortoklaz, w postaci drobnych ziarn, w stanie zupełnie świeżym, najprawdopodobniej wtórnego pochodzenia. Szczeliny i wolne przestrzenie skały wypełnia  $\text{CaCO}_3$ , zupełnie przekryształizowany na kalcyt. Jest on tu minerałem wtórnym, podobnie jak substancja limonityczno-ilasta, rozsiana w porach skały. Jako minerały o charakterze akcesorycznym wymienić wypada: epidot, cyrkon, apatyt, rutyl i ilmenit.

*b) Badania chemiczne.*

Rozbioru chemicznego tufu z Filipowic dokonał prof. Rozen i stwierdzić muszę, że materiał, który miałem do przeanalizowania nie wykazywał żadnych poważniejszych różnic, któreby można uważać za istotne, jak to zresztą wynika z poniżej podanych wyników analiz.

**Skład chemiczny tufu z Filipowic.**

Analiza I.		analizował prof. Z. Rozen — Stosunki molek. $\times 1000$	Analiza II. (analizował autor
$\text{SiO}_2$	56,22%	9360	56,35%
$\text{TiO}_2$	0,47%	50	0,41%
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,39%	23	0,40%
$\text{F}_2$	—	—	—

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,15 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1289		13,08 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,49 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	211		3,60 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
FeO	0,69 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	96		0,60 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
MnO	ślady	—		—
CaO	7,93 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	1416		8,00 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
MgO	1,52 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	376		1,57 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
K <sub>2</sub> O	8,45 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	897		8,58 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Na <sub>2</sub> O	0,45 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	72		0,48 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
H <sub>2</sub> O	1,19 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	660	—110 <sup>0</sup>	1,21 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
H <sub>2</sub> O	1,42 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	788	+110 <sup>0</sup>	1,40 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
CO <sub>2</sub>	4,30 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	977		4,21 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
	<hr/>			<hr/>
	99,67 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>			99,89 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Przeliczając analizę I. na składniki mineralne otrzymujemy:

kalcytu . . . . .	12,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> objęt.
biotyту z chlorytem . . . . .	15,4 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „
limonitu i substancji ilastej . . . . .	4,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „
anortytu . . . . .	10,8 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „
ortoklazу . . . . .	44,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „
albitu . . . . .	3,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „
kwarcu . . . . .	9,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „
minerałów ciężkich . . . . .	0,5 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „
	<hr/>
	100,0 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> objęt.

Dla orientacji dodaję, że ortoklaz obliczyłem z całej zawartości potasu, wodę konstytucyjną włączyłem do biotyту — chlorytu, zaś krystalizacyjną do limonitu i substancji ilastej.

### *c) Badanie hydraulicznych własności tufu.*

Z podanych powyżej analiz chemicznych widzimy, że w tufie filipowickim zawartość wody konstytucyjnej jest znacznie mniejsza, niż w tufach, które uznaje się za odpowiednie do przeróbki na tras, jak o tym już wspominałem. Mimo to jednak, poddałem większą porcję tego tufu (150 kg) stosunkowo bardzo miękkiemu zmieleniu, tak że pozostałość na sicie o 4.900 oczek na 1 cm<sup>2</sup> wynosiła zaledwie 3,5<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Następnie mieszając (wedle norm niemieckich, gdyż polskich nie posiadamy) 1 część tufu z 0,8 częścią wapna oraz z 1,5 czę-

ścią piasku normalnego wraz z odpowiednią ilością wody, sporządziłem kształówki w formie sześciątów i ósemek, które wykazały następujące wytrzymałości na ciągnięcie i ściskanie.

a) Ciągnięcie:	po 7 dniach . . . . .	6,13 kg/cm <sup>2</sup>
	po 28 „ . . . . .	9,06 „
b) Ściskanie:	po 7 „ . . . . .	32,6 „
	po 28 „ . . . . .	46,7 „

Podane wyżej wytrzymałości są znacznie niższe od przewidzianych normami dla trasu <sup>1)</sup>, niemniej jednak dowodzą one w zupełności, że tuf z Filipowic posiada własności hydrauliczne, czyli że istnieje w nim muszą krzemiany zdolne do reagowania w obecności wody z wapnem i, że są rozpuszczalne w HCl.

d) *Badanie rozpuszczalności tufu w HCl.*

Dla wykazania stopnia rozpuszczalności, poddałem najprzód odważoną ilość tufu przez 1 godz. gotowaniu w 20% HCl. Następnie odfiltrowywałem od części nierozpuszczalnych, które po parokrotnym przemyciu zadawałem 5%-roztworem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> i przez 15 minut utrzymywałem przy ciągłym mieszaniu w stanie wrzenia, po czym ponownie filtrowałem. Na otrzymanie alkaliów dokonywałem trawienia, rzecz zrozumiała, z osobnej porcji.

I-sza analiza przesączu po jednogodzinnym trawieniu HCl i 15 minutach 5%-roztworem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>:

		Stos. molek. × 1000
SiO <sub>2</sub>	7,01%	1166
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,32%	226
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,53%	221
CaO	5,33%	956
MgO	1,14%	282
Na <sub>2</sub> O	0,07%	79
K <sub>2</sub> O	0,75%	19
+110° H <sub>2</sub> O	1,40%	777
—110° H <sub>2</sub> O	1,21%	672

<sup>1)</sup> Normy niemieckie wymagają minimalnych wytrzymałości dla trasu po 28 dniach na ciągnięcie 16 kg/cm<sup>2</sup>, zaś na ściskanie 120 kg/cm<sup>2</sup>.

CO <sub>2</sub>	4,21%	955
Analiza części nierozpuszczalnych:		
SiO <sub>2</sub>	49,32%	8211
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,77%	1154
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,65%	41
CaO	2,70%	481
MgO	0,41%	101
K <sub>2</sub> O	7,64%	811
Na <sub>2</sub> O	0,40%	64
Suma:	99,86%	16216

Przeliczając powyższe analizy na składniki mineralne, otrzymujemy z części rozp. w HCl:

kalcytu . . . . .	11,7%	objęt.
biotytu . . . . .	14,8%	„
limonitu i substancji ilastej . . .	6,2%	„
z części nierozp. w HCl: albitu . .	3,1%	„
MgSiO <sub>3</sub> . . . . .	1,5%	„
ortoklazu . . . . .	40,0%	„
anortytu . . . . .	11,0%	„
kwarcu . . . . .	11,7%	„
	100,0%	objęt.

### Dyskusja wyników przeliczenia pierwszej analizy racjonalnej.

Wyniki pierwszej analizy uwidaczniają, że po jednogodzinnym trawieniu t u f u w HCl przeszły do roztworu trzy minerały ulegające, jak wiadomo, z łatwością działaniu HCl i roztworu sody t. j. kalcyt, biotyt i limonityczno-ilasta substancja. Ilość kalcytu przy powyższym przeliczeniu utrzymała się w stosunku do przeliczenia analizy ryczałtowej prawie niezmienną, nieznacznie zmalała także ilość biotytu, jedynie tylko wzrosła ilość substancji limonityczno-ilastej, a to skutkiem niemożności dokładniejszego odliczenia Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, który pierwotnie wliczyć musiałem do skaleni.

W zespole minerałów wyliczonych z części nierozpuszczalnej w HCl uderza zmniejszenie się ilości ortoklazu. Pochodzi to stąd, że alkalia z części rozpuszczalnej związałem w biotyt, a pozostałe po jego związaniu, glinę i żelazo prze-

liczyłem wraz z wodą krystalizacyjną na substancję ilastą. Magnezję z częścią nierozpuszczalnej przeliczyłem na krzemian. Ilość kwarcu z tego przeliczenia wzrosła jak widzimy o przeszło 2%, a to z powodu mniejszej ilości ortoklazu.

Należy zaznaczyć, że wykonana powyżej analiza racjonalna, nie daje nam odpowiedzi na pytanie, jakim składnikiem należy przypisać hydrauliczne własności tufu. Rzecz tę postanowiłem rozwiązać, poddając tuf dłuższemu, niż poprzednio, działaniu HCl, t. j. przez 24 godzin i przez 15 minut trawieniu 5-cio procentowym roztworem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

e) II-ga analiza przesącza po 24 godz. trawienia HCl i 15 minutach 5%-roztworem Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

		Stos. molek. × 1000
SiO <sub>2</sub>	13,25%	2206
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,74%	661
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,61%	226
CaO	7,10%	1444
MgO	1,35%	337
K <sub>2</sub> O	1,67%	177
Na <sub>2</sub> O	0,32%	51
+ H <sub>2</sub> O	1,40%	777
— H <sub>2</sub> O	1,21%	672
CO <sub>2</sub>	4,21%	955

Analiza części nierozpuszczalnych:

SiO <sub>2</sub>	43,12%	7179
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,35%	721
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,52%	32
CaO	0,91%	162
MgO	0,21%	52
K <sub>2</sub> O	6,70%	711
Na <sub>2</sub> O	0,16%	25
Suma:	99,83%	16388

Przeliczenie na składniki mineralne powyższych analiz, a zwłaszcza analizy części rozpuszczalnej w HCl nasuwa większe trudności. Jeżeli bowiem uwzględnimy minerały otrzymane już z wyciągu po jednogodzinnym trawieniu, to

widzimy, że otrzymana po 24-ro godzinnym trawieniu ilość krzemionki jest za mała, aby alkalia związać na ortoklaz, względnie albit. Z powodu tego braku krzemionki zmuszony byłem potas przeliczyć na  $KAlSi_2O_6$  (leucyt), zaś sód na  $NaAlSiO_4$ . W części nierozpuszczalnej w HCl występuje niedobór glinki tak, że po związaniu potasu na ortoklaz, zaś sodu na albit, wapień musiałem już łączyć wprost na krzemian —  $CaSiO_3$  (wolastonit). Ilość kwarcu przy przeliczeniu tej analizy otrzymałem znacznie większą niż poprzednio. Zaznaczyć jednak muszę, że ilość ta jest zgodna ze stanem faktycznym w skale. Analiza bowiem planimetryczna wykazuje kwarcu około 15 procent.

Wyliczony z drugiej racjonalnej analizy zespół mineralny przedstawia się następująco:

Część rozpuszczalna w HCl: Kalcyt . . . . .	11,7 <sup>0</sup> /o	objęt.
biotyt . . . . .	14,8 <sup>0</sup> /o	„
$KAlSi_2O_6$ (leucyt?) . . . . .	3,5 <sup>0</sup> /o	„
$NaAlSiO_4$ (nefelin?) . . . . .	0,7 <sup>0</sup> /o	„
limonit i substancja ilasta . . . . .	6,2 <sup>0</sup> /o	„
anortyt . . . . .	8,2 <sup>0</sup> /o	„
$MgSiO_3$ . . . . .	0,7 <sup>0</sup> /o	„
Część nierozpuszczalna w HCl: — albit . . . . .	1,2 <sup>0</sup> /o	„
ortoklaz . . . . .	34,7 <sup>0</sup> /o	„
$CaSiO_3$ (wolastonit?) . . . . .	1,9 <sup>0</sup> /o	„
$MgSiO_3$ . . . . .	1,0 <sup>0</sup> /o	„
kwarczec . . . . .	15,4 <sup>0</sup> /o	„
Suma:	<hr style="border-top: 1px solid black;"/>	
	100,0 <sup>0</sup> /o	objęt.

### Dyskusja wyników z przeliczenia drugiej analizy racjonalnej.

Wyniki z przeliczenia II-giej analizy racjonalnej, wykazują jeszcze większe odchylenia w stosunku do wyników z przeliczenia analizy ryczałtowej, niż otrzymane z I-szej. Znajduje to uzasadnienie jedynie w tym, że na podstawie analizy ryczałtowej, nie można dokładniej wyliczyć składniki rzeczywiste skały, lecz jedynie t. zw. standaryzowane. Są bowiem



w omawianych tufach z jednej strony składniki takie, jak kwarciec i substancja ilasta (kaolin), które mikroskop stwierdza wyraźnie w większej ilości, a które z przeliczenia analizy ryczałtowej wypadają znacznie niżej. Istnieją znowu z drugiej strony takie, których mikroskop nie może dokładniej stwierdzić, jak wyszczególnione powyżej hipotetyczne wola-stonit, leucyt, nefelin, a które niewątpliwie istnieć muszą i to najprawdopodobniej pod postacią tychże sferolitów, które jak już wspominałem, wypełniają szkielety skaleni.

W każdym razie druga analiza racjonalna wykazuje w tufach z Filipowic istnienie krzemianów alkalicznych takich, które ze względu na swoją konstytucję ulegać muszą w połączeniu z wodą hydrolizie i co za tym idzie, zasady tych krzemianów winny być wymieniane przez inne zasady, podobnie jak w zeolitach. Istnieniu tych krzemianów przypisuję hydrauliczne własności tufów. Niżej podane badania wykazują w jakim stopniu tuf z Filipowic ulega hydrolizie.

### **Badanie rozpuszczalności tufu w wodzie.**

Odważony 1 gramm subtelnie roztartego tufu wprowadzałem do kolby miarowej o objętości 500 cm<sup>3</sup> i zadawałem 400 cm<sup>3</sup> wody parokrotnie przedestyłowanej. Woda nie wykazywała zupełnie własności kwaśnych. Kolba poddawana była stałym wstrząsom, tak że zawarte w niej cząsteczki tufu, pozostawały w zawieszeniu. Po upływie przeznaczonego z góry do doświadczenia czasu, odsączałem osad, a przesącz przeprowadzałem znowu do innej kolby miarowej na 500 cm<sup>3</sup>, dopełniałem do marki, a po dokładnym wymieszaniu roztworu, odpipetowywałem jedną połowę na oznaczenie krzemionki, tlenków glinu i żelaza, wapnia i magnezu, drugą zaś na alkalia. Zaznaczyć muszę, że sączenia dokonywałem parokrotnie przez podwójny sączek twardy, aż przesącz był zupełnie wodno-przeźroczysty.

Poniżej podane tabelki I i II przedstawiają wyniki rozpuszczania tufu w wodzie przy temperaturze 18°C i 97°C, które podaję w procentach wagowych.

T a b e l k a I.

Analiza wyciągu wodnego przy temp. 18°C.

Czas trwania wyciągu	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Stosunek K <sub>2</sub> O : R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : SiO <sub>2</sub>
24 godz.	0,11	0,04	0,06	—	—	0,09	1 : 0.3 : 2.1
48 „	0,24	0,09	0,15	—	—	0,15	1 : 0.5 : 2.4
72 „	0,35	0,11	0,23	—	—	0,22	1 : 0.3 : 1.8
144 „	0,68	0,28	0,43	—	ślady	0,37	1 : 0.7 : 2.8

T a b e l k a II.

Analiza wyciągu wodnego przy temperaturze 97°C.

Czas trwania wyciągu	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Stosunek K <sub>2</sub> O : R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : SiO <sub>2</sub>
24 godz.	0,28	0,07	0,14	—	—	0,17	1 : 0.3 : 2.5
48 „	0,62	0,12	0,25	—	ślady	0,33	1 : 0.5 : 3.0
72 „	0,71	0,18	0,32	—	—	0,55	1 : 0.3 : 2.0
144 „	1,13	0,31	1,02	—	—	0,89	1 : 0.3 : 2.0

Wyniki z podanych powyżej tabel dowodzą, że w czasie trwania hydrolizy t u f u do roztworu przechodzi wapń (z węglanu wapnia), oraz jakieś glinokrzemiany potasowe (sodowe zaś tylko w śladach), w których stosunek K<sub>2</sub>O:R<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:SiO<sub>2</sub>, miałby się przeciętnie tak, jak 1:0,5:2. Podobnie jak to miało miejsce przy przeliczaniu drugiej analizy racjonalnej, kiedy wapń byłem zmuszony związać na Ca SiO<sub>3</sub>, uderza i w tym wypadku niedobór tlenu glinu i żelaza, w stosunku do potasu. Hydroliza tych krzemianów wzrasta, jak widzimy z podanych tabel, z temperaturą. Byłoby interesujące wykonanie tego doświadczenia w temperaturze wyższej np. w około 200°C, w których prof. T h u g u t t [5] dokonał rozkładu leucytu, czego jednak z powodu braku odpowiednich urządzeń, wykonać nie mogłem.

Pod względem ilości uwolnionego potasu po 24 godzinach gotowania, tuf z Filipowie odpowiada tufowi z Brohl, który zbadali B i e h l i W i t t e k i n d t [6].

### Próba wymiany zasad.

Zagadnieniu temu mogłem poświęcić niestety, z powodów ode mnie niezależnych, najmniej czasu. Doświadczenie wykonałem w sposób następujący. Odważony 1 gram utartego tufu mieszałem z 1 gramem  $\text{NH}_4\text{Cl}$  i wprowadzałem do kolby miarowej na  $500\text{ cm}^3$ , zaś po dodaniu  $400\text{ cm}^3$  wody, przygotowanej jak poprzednio, wstrząsałem stale kolbą, aby nie dopuścić do osadzenia się zawiesiny, przez wyznaczony okres czasu. Po upływie odpowiedniego czasu, dokonywałem tak samo jak poprzednio odsączania osadu, a przesącz poddawałem analizie na potas. Otrzymałem następujące wyniki:

po 24 godz. przy temp. $18^\circ\text{C}$	było w przesączu	0,38%	$\text{K}_2\text{O}$
„ 48 „ „ „ $18^\circ\text{C}$	„ „ „	0,65%	„
„ 24 „ „ „ $97^\circ\text{C}$	„ „ „	1,45%	„
„ 48 „ „ „ $97^\circ\text{C}$	„ „ „	2,64%	„

Porównywując otrzymane tym razem wyniki z wynikami poprzednimi, przy działaniu na tuf czystą wodą, stwierdzamy znaczne różnice, które dowodzą, że w tufie porfirowym z Filipowic istnieją obok skaleni potasowych pierwotnych, glinokrzemiany o konstytucji niestałej, w których potas zastąpić można przez inną zasadę.

Te bliżej nieokreślone glinokrzemiany potasu, miały powstać w tufach na drodze procesu, który prof. R o z e n [4] nazwał kalifikacją. Dyskusji jednak na czym polega istota tego procesu, który zachodzi nie tylko w tufach z Filipowic, lecz także we wszystkich zwietrzałych skałach wybuchowych okręgu krakowskiego, przeprowadzić nie mogę z powodu niedostatecznego jeszcze stanu materiału dowodowego, a przypuszczeń w dalszym ciągu snuć także nie zamierzam.

### Zestawienie wyników.

Wyniki niniejszej pracy są następujące:

1. Tuf porfirowy z Filipowic posiada własności hydrauliczne, które ujawniają się po całkiem miałkim przemieleniu.
2. Własności hydrauliczne tufu pochodzą od zawartych w nim glinokrzemianów potasu, o nieustalonej konstytucji, ulegających hydrolizie. Potas w tych krzemianach, może być zastąpiony przez inną zasadę.

3. Te bliżej nieokreślone krzemiany potasu, powstały na drodze procesu *k a l i f i k a c j i*, którego przebieg nie jest dotychczas dostatecznie poznany.

*Laboratorium S. A. Fabryki  
Portland-Cementu „Szczakowa“  
w Szczakowie.*

### L i t e r a t u r a.

1. T a n n h ä u s e r: Bautechnische Gesteinsuntersuchungen, 1911, cyt. wg. K. D o r s c h: Chemie der Zemente, Berlin, 1932, str. 205.
2. H. H a r t: Vom Chemismus der Masse des rheinischen Trasses. Tonindustrie-Zeitung, No. 6, str. 85, 1931.
5. W. W i t t e k i n d t: Ueber die Analyse der Trasse. Tonindustrie-Zeitung, No. 63, str. 732, 1933.
4. Z. R o z e n: Die alten Laven im Gebiete von Krakau. Bull. de l'Académie des Scien. de Cracovie, Novembre, 1909.
5. S t. J. T h u g u t t: O produktach przeobrażeń leucytu skałotwórczego. Archiwum Mineral. Tow. Nauk. Warsz. Tom XI, 1935, str. 144.
6. K. B i e h l & W i t t e k i n d t: Versuche zum Nachweis der zeolithischen Natur der Trasse. Tonindustrie-Zeitung No. 41/42, str. 500, 1934.

### Z U S A M M E N F A S S U N G.

Es wurde Porphyrtuff von Filipowice in chemischer und technologischer Beziehung untersucht. Die chemische Zusammensetzung dieses Tuffes ist die folgende:

Bauschanalyse:

SiO <sub>2</sub>	56,35%
TiO <sub>2</sub>	0,41%
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,40%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,08%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,60%
FeO	0,60%
CaO	8,00%
MgO	1,57%
K <sub>2</sub> O	8,58%
Na <sub>2</sub> O	0,48%
—110° H <sub>2</sub> O	1,21%
+110° H <sub>2</sub> O	1,40%
CO <sub>2</sub>	4,21%
	99,89%

In	löslich.	In	unlöslich.
Salzsäure		Salzsäure	
SiO <sub>2</sub>	13,25%		43,12%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,74%		7,35%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,61%		0,52%
CaO	7,10%		0,91%
MgO	1,35%		0,21%
K <sub>2</sub> O	1,67%		6,70%
Na <sub>2</sub> O	0,32%		0,16%
	34,04%		58,97%

Die Umrechnung der in Salzsäure löslichen Teile ergibt folgende Mineralkomponente:

Calcit . . . . .	11,7 Mol. ‰
Biotit . . . . .	14,8 „ „
K Al Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (Leucit?) . . . . .	3,5 „ „
Na Al SiO <sub>4</sub> (Nephelin?) . . . . .	0,7 „ „
Limonit und Tonsubstanz . . . . .	6,2 „ „
Anorthit . . . . .	8,2 „ „
Mg SiO <sub>3</sub> . . . . .	0,7 „ „
	45,8 Mol. ‰

In Salzsäure unlösliche Teile:

Albit . . . . .	1,2 Mol. ‰
Orthoklas . . . . .	34,7 „ „
CaSiO <sub>3</sub> (Wollastonit?) . . . . .	1,9 „ „
MgSiO <sub>3</sub> . . . . .	1,0 „ „
Quarz . . . . .	15,4 „ „
	54,2 Mol. ‰

Nach Vermahlung mit 3,5% Rückstand auf 4900 Maschen/cm<sup>2</sup> nimmt der Tuff hydraulische Eigenschaften an. Eine Mischung von Tuff, Kalk und Normalsand im Verhältnis 1:0.8:1.5, gibt folgende Festigkeiten:

Zugfestigkeiten:	7 Tage . . . . .	6,13 kg/cm <sup>2</sup>
	28 Tage . . . . .	9,06 „
Druckfestigkeiten:	7 Tage . . . . .	32,6 „
	28 Tage . . . . .	46,7 „

Der Verfasser nimmt an, dass die im Tuffe vorhandenen Kalitonerdesilikate, die in Salzsäure löslich und hydrolytisch sind, hydraulisch wirken. Diese Kalitonerdesilikate sind im Tuffe infolge eines Prozesses, der von Prof. R o z e n als Kalifikation benannt wird, entstanden. Der Verlauf dieses Prozesses aber ist nicht näher bekannt.

In nachstehenden Tabellen I. u. II. sind die Analysen der Tuffbestandteile, die beim Schütteln mit Wasser freigemacht wurden.

T a b e l l e I. (Verfahren bei 18°C).

Schüttel- dauer	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Verhältnis K <sub>2</sub> O : R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : SiO <sub>2</sub>
24 Std.	0,11	0,04	0,06	—	—	0,09	1 : 0,3 : 2,1
48 „	0,24	0,09	0,15	—	—	0,15	1 : 0,5 : 2,4
72 „	0,35	0,11	0,23	—	—	0,22	1 : 0,3 : 1,8
144 „	0,68	0,28	0,43	—	Spuren	0,37	1 : 0,7 : 2,8

T a b e l l e II. (Verfahren bei 97°C).

Schüttel- dauer	SiO <sub>2</sub>	R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Verhältnis K <sub>2</sub> O : R <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : SiO <sub>2</sub>
24 Std.	0,28	0,07	0,14	—	—	0,17	1 : 0,3 : 2,5
48 „	0,62	0,12	0,25	—	Spuren	0,33	1 : 0,5 : 3,0
72 „	0,71	0,18	0,32	—	„	0,55	1 : 0,3 : 2,0
144 „	1,13	0,31	1,02	—	„	0,89	1 : 0,3 : 2,0

Es ist auch vom Verfasser festgestellt, dass das Kalium in obgenannten Kalitonerdesilikaten durch eine andere Base ausgetauscht werden kann und zwar durch Zusatz von NH<sub>4</sub>Cl:  
nach 24 Stund. bei 18°C ist 0,38% K<sub>2</sub>O freigemacht

„	48	„	„	„	„	0,65%	„	„
„	24	„	„	97°C	„	1,45%	„	„
„	48	„	„	„	„	2,64%	„	„