

ANDRZEJ KOZŁOWSKI

Kwarc pomagmowy masywu strzegomskiego i karkonoskiego; jego środowisko krystalizacji i pierwiastki śladowe

POST-MAGMATIC QUARTZ OF THE STRZEGOM AND KARKONOSZE GRANITOIDS (LOWER SILESIA)

STRESZCZENIE: Przedstawiono wyniki termometrycznych i chemicznych badań inkluzji gazowo-ciekłych oraz badań zawartości pierwiastków śladowych w kwarcu z druz oraz żył pegmatytowych i hydrotermalnych masywu strzegomskiego i karkonoskiego. Wyróżniono szereg generacji inkluzji i zakresy temperatur ich powstania. Przedstawiono zmienność środowiska macierzystego kwarcu oraz jego wpływ na obecność w kwarcu niektórych pierwiastków śladowych. Rozważono możliwość określenia temperatury powstawania kwarcu na podstawie koncentracji obecnego w nim glinu.

WSTĘP

Celem niniejszej pracy jest odtworzenie warunków krystalizacji kwarcu pomagmowego, występującego w rozmaitych utworach pegmatytowych i hydrotermalnych w granitoidzie: strzegomskim i karkonoskim. Przedmiotem badań było występowanie pierwiastków śladowych (por. Walenczak 1966a, b, 1969; Smulikowski & Walenczak 1966) oraz analiza inkluzji gazowo-ciekłych. Badanymi czynnikami były: temperatura powstania minerału i zamknięcia mikroprobek środowiska pomagmowego w inkluzjach gazowo-ciekłych, oraz stężenie chloru i bromu oraz litu, sodu i potasu w wypełnieniach inkluzji.

Możliwe formy wchodzenia rozmaitych domieszek w strukturę kwarcu były już szczegółowo omawiane przez wielu autorów (v. Vultée & Lietz 1956, Bambauer 1961, Frondel 1962, Cinzerling 1964, Dennen 1966, Walenczak 1969). W strukturze

kwarcu pojawiają się wady punktowe, polegające na zastąpieniu węzła Si^{4+} przez obce jony, wśród których najczęstszy jest jon Al^{3+} , a poza tym Fe^{3+} i Ti^{3+} . W przypadku podstawienia heterowalentnego, powinna nastąpić kompensacja różnicy ujemnego ładunku elektrycznego przez jony dodatnie, którymi mogą być m.in. Li^+ , Na^+ , K^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , ukryte w kanałach strukturalnych kwarcu. Oprócz podstawienia heterowalentnego, jon Si^{4+} może być zastępowany przez jon Ge^{4+} , który tworzy tlenek o zbliżonych do kwarcu własnościach krystalochemicznych. Ponadto zanieczyszczenia w kwarcu występują w postaci obcych faz mineralnych: skałeni, łyszczyków, minerałów ilastych, epidotu, rutylu, anatazu, cyrkonu oraz hematytu. W wielu przypadkach wrostki mineralne mogą odgrywać istotną rolę w występowaniu w kwarcu zarówno pierwiastków pospolitych, jak i rzadszych, wykazujących tendencję do koncentrowania się w tych minerałach.

Rola i cechy swoistych zanieczyszczeń, jakimi są inkluzje gazowo-ciekłe, zostaną dokładnie omówione poniżej.

METODY BADAŃ

Pierwiastki metaliczne oznaczano w próbkach kwarcu metodą fotometrii płomieniowej (Li, Na, K) oraz spektralnie (Be, Mg, Ca, Ba, Al, Fe, Ti, Ge). W obydwu przypadkach naważki (1—5 g) kwarcu przemytego w trakcie przygotowywania ekstraktów zawartości inkluzji, a zatem nie zawierającego większości składników ich wypełnień, rozkładano fluorowodorem. Rozłożenie próby do oznaczeń spektralnych osadzono na węglu spektralnie czystym w postaci azotanów i następnie przeprowadzano w tlenki. Próby wzbudzano w łuku na spektrografie ISP-22. Stosowano wzorce syntetyczne na bazie kwarcu brazylijskiego; sporządzone z odpowiednich soli oraz wzorce naturalne do oznaczeń germanu. Widmo rejestrowano na kliszach ORWO UV1 oraz WP3, zaś pomiaru zaczernienia dokonywano względem tła. Stosowane do oznaczeń ilościowych linie podano poprzednio (Karwowski & Kozłowski 1972a, tab. 1).

Alkalia wzbudzano w płomieniu powietrzno-acetylenowym na fotometrze Carl Zeiss, widmo rejestrowano na kliszy ORWO IR750 przy pomocy spektrografu ISP-51; stosowano wzorce syntetyczne.

Ekstrakty zawartości inkluzji przygotowywano według metodyki podanej przez poprzednich autorów (Kalyuzhnyi 1960, s. 27, Zakharchenko & Moskaluk 1968), z naważek 20—100 g. Alkalia w ekstraktach oznaczano analogicznie jak w kwarcu. Chlor w ekstraktach oznaczano destylacyjno-kolorymetryczną metodą czerwieni metylowej (Marczenko & Chołuj-Lenarczyk 1966) na spektrofotometrze VSU-1; odchylenie oznaczeń wynosiło 5%. Do oznaczania bromu zaadoptowano zmodyfikowaną metodę mikroobjętościową van der Meulena (por. Shishkina & al. 1969); względne odchylenie wynosiło 7%. Szczegółowe wyniki oznaczeń bromu i główne cechy jego występowania przedstawiono w osobnej pracy (Kozłowski & Karwowski 1973).

Stężenia oznaczanych jonów w wypełnieniach inkluzji obliczono w oparciu o metodę określania ilości inkluzji w minerałach przez prażenie odpowiednio dobranych i oczyszczonych klas ziarnowych. Oczywiście w ten sposób możliwe jest jedynie obliczenie średnich i przybliżonych stężeń (Karwowski & Kozłowski 1971b).

Badania temperatur przeprowadzano metodą homogenizacji inkluzji. Przy różnianiu poszczególnych generacji inkluzji stosowano kryteria, przedstawione przez E. Roeddera (1970, s. 431). Ponadto badania temperatur przeprowadzano termogravimetryczną metodą dekrepitacji (Karwowski & Kozłowski 1972b) w przypadku, kiedy niemożliwe było przygotowanie preparatów do badań homogenizacji ze względu na mały stopień przezroczystości próbek.

CHARAKTERYSTYKA PRÓB

Szczegółowa charakterystyka przebadanych prób kwarcu wraz ze współwystępującymi minerałami została przedstawiona w tabeli 1. Zakresy temperatur homogenizacji lub dekrepitacji inkluzji dla poszczególnych prób wymieniono w tabeli 3.

Przeważająca większość prób kwarcu pochodziła z granitoidu strzegomskiego i karkonoskiego. Wydzielono dwie kategorie prób: kwarc druzowy (z druz pegmatytowo-hydrotermalnych) i żyłowy. Dysponowano bardziej kompletnym zestawem prób z masywu strzegomskiego i z tego powodu one przede wszystkim są podstawą niniejszej pracy.

Próby kwarcu druzowego pochodziły z pegmatytów w Strzegomiu oraz w Czernicy. Wyróżniono odmiany kwarcu: szary, masywny, nieprzezroczysty, często silnie spękany. Temperatury homogenizacji inkluzji wynosiły w nim 450—300°C, jednakże przynajmniej częściowo jest on bardziej wysokotemperaturowego pochodzenia, ponieważ wykazuje niekiedy charakterystyczne, poligonalne lub komórkowe spękania. Powstają one przy szybkim przejściu fazowym kwarcu $\alpha \rightarrow \beta$. Ta przemiana polimorficzna ma miejsce w temperaturze 573°C pod ciśnieniem normalnym, natomiast przy wyższych ciśnieniach lub w obecności domieszek w kwarcu, może zachodzić w temperaturach przekraczających 600°C (Kalyuzhnyi & Voznyak 1967). Pozwala to przypuszczać, że najwcześniejszy kwarc masywny krystalizował powyżej tej temperatury. Następną odmianą jest szary kwarc druzowy, słabiej spękany od poprzedniego, dający niekiedy kryształy z częściowo wykształconymi ścianami płaskimi. Temperatury homogenizacji inkluzji w nim zawartych wynoszą 380—230°C. Kwarc ten charakteryzuje się większą przezroczystością i niekiedy posiada części przeświecające. Trzecią odmianą mętnego kwarcu jest kwarc zadymiony, o odcieniu szarobrunatnym. Inkluzje homogenizują w nim w temperaturach 350—170°C. W przeważającej części stanowi on strefę I na fig. 5. Na nim lub na szarym kwarcu druzowym krystalizowały jaśniejsze lub ciemniejsze odmiany morionu, niekiedy prawie zupełnie pozbawionego inkluzji, czasami lekko mętnego. Morion ten posiada interwał homogenizacji inkluzji równy 300—180°C. Ostatnią generacją kwarcu są niewielkie osobniki oraz zewnętrzne powłoki kryształu górskiego na morionie (220—150°C) często ze śladami rozpuszczenia (pl. 1, fig. 1). Niekiedy kryształ górski powstawał już na szarym kwarcu. Najniżej temperaturowe jego kryształy musiały powstawać poniżej 150°C, ponieważ zamykały w sobie kryształy epidotu; w epidocie stwierdzono inkluzje, które homogenizowały w temperaturze 118°C. Prawdopodobnie kwarc ten powstał około 100°C lub w temperaturze jeszcze niższej.

Z masywu karkonoskiego zbadano szare odmiany kwarcu druzowego (Czarne, Karpniki) oraz kryształy górskie z tych samych wystąpień. Ponadto zbadano kryształy kwarcu ametystowego z Karpnik. Interwały temperatur homogenizacji dla kryształów górskich wynosiły 280—130°C, zaś dla ametystów — 248—160°C.

Kwarc żyłowy reprezentowany był przez próby z zakresu temperatur 350—150°C. Wydzielono dwie grupy prób, ze względu na pewne różnice zawartości pierwiastków śladowych oraz różne temperatury krystalizacji większości kwarcu w żyłach i różny sposób ich wykształcenia. Spośród badanych prób w zakresie temperatur 350—250°C krystalizowały kwarc z większych żył, m.in. z Morawy, Granicznej, Czarnego, Łomnicy, Królewskiego Kamienia. Niżejtemperaturowa grupa (np. niewielkie żyły z Granicznej, Strzegomia, Rogoźnicy, Wieśnicy) krystalizowała głównie

w temperaturze poniżej 250°C. Analizowano szereg prób kwarcu z żył, które powstały w wyniku wyługowania i okwarcowania skał otaczających, np. ametyst żyłowy ze Szklarskiej Poręby (pl. 1, fig. 2) lub kwarc żyłowy z Mysłakowic (pl. 2, fig. 2) oraz z utworzeniem minerałów ilastych, np. próby z Sadów (Heflik & Smolarska 1962; por. pl. 2, fig. 1) i Taczalina.

Oddzielnie wybrano próby kwarcu do badań zawartości glinu (tabela 2).

PIERWIASTKI ŚLADOWE

Zmienność zawartości berylu, magnezu, wapnia, baru, żelaza i germanu w kwarcu pomagmowym masywu strzegomskiego i karkonoskiego przedstawiono w tabeli 3 oraz na fig. 1 i 2.

Beryl. Spośród wymienionych pierwiastków zachowuje się on w sposób najbardziej zróżnicowany, wykazując zmienność koncentracji w zależności od temperatury krystalizacji i od lokalizacji prób (fig. 1). W kwarcu z druz masywu strzegomskiego spadkowi temperatury towarzyszy zmniejszanie się zawartości berylu. Podobne cechy wykazuje kwarc żyłowy. Jedynie w pojedynczych próbach najpóźniejszego kryształu górskiego zostało stwierdzone silne podwyższenie koncentracji Be.

Nieco odmiennie przedstawia się rozkład zawartości Be w pomagmowym kwarcu karkonoskim. W kwarcu druzowym ze wschodniej części masywu (Czarne — Karpniki) wykrywano poniżej 0,1 ppm Be, a więc ilości bardzo niewielkie. Brak jest również wyraźnego zróżnicowania koncentracji dla różnych temperatur krystalizacji, co może być wynikiem maskowania subtelnych różnic przez zbliżanie się do granicy wykrywalności oznaczanego pierwiastka daną metodą. Podobnie w kwarcu żyłowym omawianego rejonu ilości Be są niezbyt wysokie, osiągając względne podwyższenie koncentracji w żyłach na wschód od Mysłakowic (0,20—0,30 ppm), przy czym obecność w kwarcu żyłowym reliktyw skalenia (z częściowo rozłożonego granitu przez roztwory macierzyste kwarcu) nie powoduje odchylenia. W sposób istotny wyróżniają się próby kwarcu ametystowego z druz karpnickich o zawartości Be dochodzącej do 1,5 ppm. Stanowi to pewną analogię do niektórych niskotemperaturowych prób kwarcu strzegomskiego.

W zachodniej części masywu karkonoskiego, w okolicach Szklarskiej Poręby, zaznacza się dość znaczne podwyższenie koncentracji Be w kwarcu. Charakterystyczne są ilości powyżej 1 ppm do 1,5 ppm w żyłowych ametystach. Wzbogacenie tej części masywu w beryl przejawiało się w postaci wystąpienia minerału berylu w druzach kwarcowo-skaleniowych w okolicach Ptasich Gniazd (Sachanbiński 1970).

Żyły kwarcowe, w których występują również minerały ilaste, charakteryzują się bardzo niskimi zawartościami berylu — 0,02—0,08 ppm.

Silne różnicowanie się berylu w kwarcu pomagmowym może być spowodowane przez szereg przyczyn. Oprócz występowania w postaci rozmaitych wrostków mineralnych, jon Be^{2+} , posiadający małe rozmiary, może jako prosty kation ukrywać się w kanałach strukturalnych kwarcu, jak również być stamtąd usuwany drogą dyfuzji podczas zmian środowiska minerału, tzn. wahań ciśnienia i temperatury. Notowano zmniejszanie się ilości Be w kwaśnym środowisku w obecności jonów Cl^- (Grigoriev 1970).

Magnez, wapń, bar i żelazo. Na przedstawionych diagramach (fig. 1—2) widoczny jest podobny sposób różnicowania się magnezu, wapnia, baru oraz żelaza w kwarcach pomagmowych. W druzach najwyższe zawartości tych domieszek

Tabela (Table) 1

Pierwiastki śladowe w kwarcu druzowym i żyłowym (w ppm)
Trace elements in drusy and vein quartz (in ppm)

Lp	Kwarc	Lokalizacja	Masy	Li	Na	K	Be	Mg	Ca	Ba	Al	Ge	Fe	Ti		
Druzowy																
1	Szary, stykający się ze skałą, siatkowy	Czerniwa	strzegomski	7,5	190	170	0,54	2,5	45	0,15	590	1,2	140	43		
2	jak 1, nie splekany siatkowy			8,8	190	180	0,47	3	46	0,11	500	1,4	150	49		
3	Szary, przeświecający, z albitem			16	180	180	0,32	3	34	0,28	470	1,1	140	23		
4	Szary, smugowany			14	160	130	0,50	2	38	0,20	510	1,2	160	46		
5	Szary			19	160	100	0,66	4	55	0,17	540	1,4	180	44		
6	Szary, automorficzny			20	170	82	nd	3	59	nd	nd	nd	nd	40		
7	Morion, mętny			4,9	16	29	~0,01	0,5	4,8	0,10	26	0,87	25	27		
8	Morion przezroczysty			6,1	22	34	~0,01	1	3,0	0,13	26	1,0	22	24		
9	Morion, z epidotem			4,2	13	18	~0,01	0,5	3,7	0,17	31	0,90	40	6,0		
10	Kryształ górski ze strefami mętnymi			6,7	10	14	~0,01	1	3,0	0,19	29	1,1	40	10		
11	Kryształ górski			4,0	10	20	~0,01	1	3,4	0,15	23	1,2	42	11		
12	Kryształ górski, zewnętrzna strefa			7,2	10	18	~0,01	1	2,9	0,19	25	1,2	36	11		
Strzegom																
13	Szary, masywny	Strzegom	strzegomski	12	100	73	0,31	2	23	0,18	120	1,4	40	25		
14	Szary, z kalcytem i chabazytem			10	83		0,24	15	nd	0,13	600	1,4	280	28		
15	Zadymiony, mętny			17	94	60	0,20	3	6,0	0,12	110	1,8	55	4,0		
16	Zadymiony, przeświecający			14	71	62	0,20	2	5,8	0,12	96	1,6	47	3,2		
17	Morion			12	10	27	0,06	1	6,7	0,08	54	1,6	58	4,4		
18	Morion, z epidotem i chabazytem			9,1	17	19	0,05	0,5	5,0	0,10	57	1,3	nd	nd		
19	Kryształ górski na morionie			4,3	50	46	1,4	1	4,8	0,10	52	1,0	66	15		
20	Kryształ górski, z fluorcytem			4,8	12	19	0,03	2	5,0	0,10	34	0,83	20	nd		
Czarne																
21	Szary, siatkowy			Czarne	karkonoski	9,4	25	40	~0,01	3	3,5	0,11	110	1,1	35	33
22	Mętny, z hematytem	3,2	38			50	~0,01	50	17	0,19	130	0,96	170	41		
23	Przezroczysty z hematytem	4,5	19			33	~0,01	35	7	0,14	92	1,2	150	36		
Karpniki																
24	Kryształ górski	Karpniki	karkonoski	7,8	20	39	0,10	1	1,4	0,08	18	0,58	17	13		
25	Ametystowy, z krysztalem litowym			85	nd	200	0,89	4	21	0,04	nd	1,7	nd	5,0		
Żyłowy																
Morawa																
26	Biały, drobnokrystaliczny	Morawa	strzegomski	10	210	190	0,24	3	22	0,15	~900	1,2	23	7,6		
27	Przeświecający			12	200	150	0,20	1	17	0,11	830	1,1	25	7,0		
Graniczna																
28	Szary z żyły w granicie	Graniczna	strzegomski	42	230	110	0,60	5	29	0,63	130	0,90	300	27		
29	Szary, z molibdenitem			34	220	190	0,41	5	20	0,83	250	0,85	nd	47		
30	Mleczny, z żyły w granicie			21	93	61	0,52	4	33	nd	130	1,0	nd	26		
31	Szary, z żyły w łupkach osłony			8,0	20	35	0,55	3	38	0,38	120	0,86	nd	40		
Sady																
32	Biały, z otoczenia enklawy minerałów ilastych	Sady	strzegomski	6,4	72	/2500/	0,10	80	48	1,1	/2000/	0,55	280	33		
33	Biały, 7 m od najbliższej enklawy			6,0	56	500	0,10	23	38	0,80	900	0,50	210	36		
Krasków																
34	Biały, z dużej żyły	Krasków	strzegomski	7,1	52	50	~0,01	10	17	0,16	420	0,41	54	9,3		
35	Przeświecający, ze szczotki w żyły			nd	nd	nd	0,05	8	12	0,16	270	nd	23	7,0		
Wojan																
36	Szary z żyły w łupkach osłony	Wojan	strzegomski	~1	16	43	0,02	5	69	0,38	68	0,32	100	2,3		
37	Szary z soczewki przy żyły			~1	20	38	nd	9	60	0,45	75	0,36	110	2,5		
Strzegom																
38	Biały z pirytem, z małej żyły	Strzegom	strzegomski	7,1	180	100	0,15	9	58	0,44	810	0,71	290	15		
Wieśnica																
39	Biały z małej żyły	Wieśnica	strzegomski	83	240	180	0,47	30	160	0,18	nd	1,6	370	32		
Rogoźnica																
40	Jasnoszary	Rogoźnica	strzegomski	~1	53	33	~0,01	6,5	12	<0,01	68	1,1	28	8,8		
41	Przeświecający	Rogoźnica	strzegomski	~1	40	30	~0,01	4	9	<0,01	59	0,96	22	9,0		
Łemnia																
42	Biały, grubokrystaliczny	Łemnia	strzegomski	8,9	90	64	0,15	3	15	0,18	260	1,2	36	29		
Myszakowiec																
43	Szaroróżowy, z relikdami skaleni	Myszakowiec	strzegomski	7,0	390	330	0,27	80	47	1,9	nd	0,61	770	35		
Kręlewski Kamień																
44	Biały	Kręlewski Kamień	strzegomski	9,6	56	45	1,3	2,5	8,5	0,63	300	1,2	16	74		
Szklarska P.																
45	Ametyst mętny	Szklarska P.	strzegomski	63	60	64	1,5	11	14	0,20	280	1,0	78	3,0		
46	Mleczny z żyły ametystowej	Szklarska P.	strzegomski	97	150	190	1,4	35	28	0,48	900	1,3	74	5,0		
47	Ametyst przezroczysty	Szklarska P.	strzegomski	41	36	30	1,3	5	10	nd	170	0,80	95	5,3		
48	Mleczny z żyły ametystowej	Szklarska P.	strzegomski	53	100	110	0,91	27	19	nd	540	0,80	60	6,0		
Taczałin																
49	Mleczny, grubokrystaliczny, z min. ilastymi	Taczałin	GW	14	120	100	0,08	3	10	0,28	~900	1,2	51	10		
50	Mleczny, drobnokrystaliczny, z min. ilastymi	Taczałin	GW	10	93	110	0,07	2,5	27	0,21	~900	0,83	160	36		

GWG — granitognejszy z Wądroża Wielkiego; nd — nie oznaczono.

GWG — granite-gneisses of Wądroże Wielkie; nd — not determined.

stwierdzono w kwarcu szarym, a zwłaszcza w jego najwcześniejszych, najwyższej temperaturowych kryształach. Kryształowały one bezpośrednio na ścianach próżni w skałach, niejednokrotnie z roztworów, które oddziaływały chemicznie na te skały, z udziałem procesów metasomatycznych. Resztkowe stopy lub roztwory, zawierające znaczne ilości zarówno Mg, Ca, Ba, jak i Fe oraz Al, w odpowiednio wysokich temperaturach dawały kryształy kwarcu o stosunkowo wysokich zawartościach tych pierwiastków śladowych. Al³⁺ i Fe³⁺ mogą występować w roli kationów centralnych czworościanów glino- lub żelazotlenowych, w mniejszym stopniu jako kationy proste, kompensujące heterowalentne podstawienie krzemotlenowych grup strukturalnych. Natomiast metale ziem alkalicznych pełnią rolę kationów kompensujących na równi z metalami alkalicznymi, zatem ich zawartość jest związana z obecnością centralnych

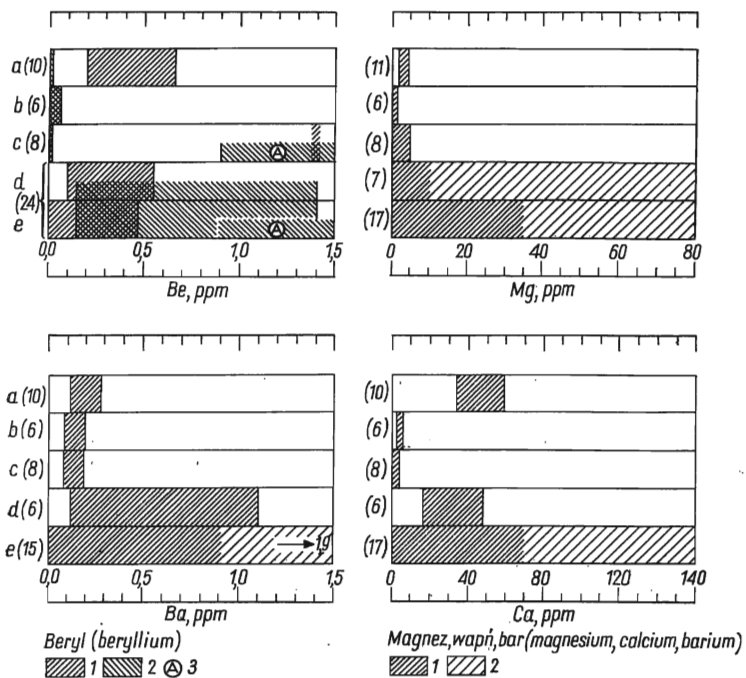


Fig. 1

Zmienność zawartości berylu, magnezu i baru w kwarcach z masywu strzegomskiego i karkonoskiego

Beryl: 1 masyw strzegomski, 2 masyw karkonoski, 3 ametysty

Magnez, wapń, bar: 1 większość prób, 2 sporadyczne oznaczenia

a szare kwarcie druzowe, b moriony, c kryształy górskie, d kwarc żyłowy 350–250° C; e kwarc żyłowy poniżej 250° C; w nawiasach podano ilość oznaczeń

Changeability of beryllium, magnesium, calcium and barium contents in quartz from the Strzegom and Karkonosze massifs

Beryllium: 1 Strzegom massif, 2 Karkonosze massif, 3 amethysts

Magnesium, calcium and barium: 1 majority of analysed specimens, 2 individual determinations

a grey drusy quartz, b morion, c rock crystal, d vein quartz 350–250° C, e vein quartz below 250° C; number of determinations in parentheses

kationów trójwartościowych. Według W. H. Dennena (1966) jest to związek ściśle stechiometryczny. W wyniku przeprowadzonych przez autora badań nasuwa się wniosek, że bardzo istotną, a często dominującą rolę w występowaniu pierwiastków śladowych w kwarcu odgrywają wzrostki obcych faz mineralnych, np. obserwowano w preparatach subtelne blaszki jasnego łyśczyku o wymiarach rzędu pojedynczych mikronów.

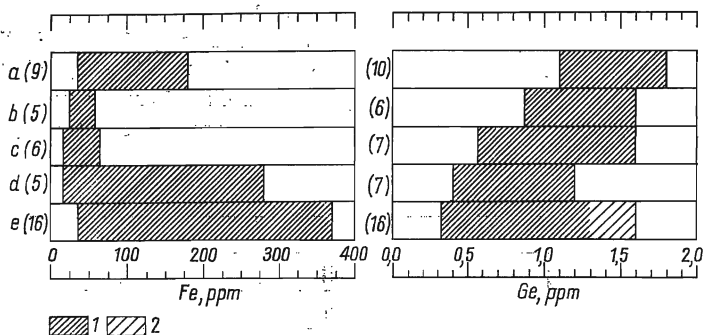


Fig. 2

Zmienność zawartości żelaza i germanu w kwarcach z masywu strzegomskiego i karkonoskiego

1 większość prób, 2 sporadyczne oznaczenia; a szary kwarc druzowy, b moriony, c kryształy górskie, d kwarc żyłowy 350–250°C, e kwarc żyłowy poniżej 250°C; w nawiasach podano ilość oznaczeń

Changeability of iron and germanium contents in quartz from Strzegom and Karkonosze massifs

1 majority of analysed specimens, 2 individual determinations; a grey druse quartz, b morion, c rock crystal, d vein quartz 350–250°C, e vein quartz below 250°C; number of determinations in parentheses

Kwarc niżjtemperaturowy (zadymiony, morion i kryształ górski) zawiera ilości metali ziem alkalicznych i żelaza niskie, często na granicy wykrywalności stosowanej metody spektralnej (występowanie podobnie czystych kwarców w pegmatytach stwierdził Dennen, 1964). Kwarc ten krystalizował w przestrzeni oddzielonej od skał otaczających przez poprzednie generacje kwarcu, zatem zmniejszona została możliwość ciągłego i bezpośredniego dopływu zanieczyszczeń. Szczegółowo zmienność pierwiastków śladowych w kwarcu jednej z druz ze Strzegomia przedstawiono na fig. 5; w druzie tej nie występowały najwcześniejsze generacje kwarcu.

Wpływ skał otaczających na zawartość zanieczyszczeń w kwarcu ilustruje również przykład prób, pochodzących z żył hydrotermalnych. Kwarc, powstający przy jednoczesnym ługowaniu skał otoczenia, kaolinizacji skaleni itp. oraz w niewielkich szczelinach (pomimo starannego wyseparowania i oddzielenia widocznych zanieczyszczeń mechanicznych), zawierał większe ilości pierwiastków śladowych, niż kwarc z dużych żył, zwłaszcza z ich partii centralnych (fig. 1 i 2). A. N. Lukashev, w wyniku badań prób kwarcu pomagmowego z różnych masywów w ZSRR wykazał ponadto, że skład domieszek zależy w znacznym stopniu od chemizmu otaczających skał (Lukashev & al. 1970).

German. Zawartość germanu w analizowanych próbach zmniejsza się dość konsekwentnie ze spadkiem temperatury (fig. 2). Prawdopodobnie stosunkowo niższe temperaturowe macierzyste roztwory chlorkowo-węglanowe stanowią dobry rozpusz-

Tabela (Table) 2

Zależność między koncentracją glinu w kwarcu a temperaturą krystalizacji
Relationship between aluminium concentration in quartz and crystallization temperature

Ip	Kwarc	C, Al ppm	Temperatura wg wykresu Dennena °C	Temperatura homogenizacji inkluzji °C
1	Szary, druzowy, Strzegom	100	390	350
2	Zadymiony, druzowy, Strzegom	54	225	250
3	Bezbarwny, druzowy, Strzegom	52	220	220
4	Bezbarwny, druzowy, Czerńca	29	140	180
5	Jasnoszary, druzowy, Czarne	106	420	400
6	Jasnoszary, żyłowy, Rogoźnica	68	275	270
7	Szary, żyłowy, Łysiec	63	260	270
8	Mleczny, żyłowy, Barcinek	68	275	280

czalnik dla germanu i nie pozwalają na wystąpienie większych zawartości Ge w kwarcu. Dość wysokie zawartości Ge (rzędu 1—1,5 ppm) z reguły wykrywano w kwarcu z paragenез zawierających minerały żelaza (hematyt).

Glin. W celu scharakteryzowania zawartości glinu w kwarcu, który krystalizował w różnych temperaturach wybrano próby z piętnastu wystąpień druzowych i żyłowych. Kwarc wyseparowano tak, aby nie zawierał widocznych pod binokulem inkluzji stałych oraz stosunkowo niewiele inkluzji gazowo-ciekłych. W próbach tych oznaczono glin spektralnie i uzyskane wartości wykorzystano do wyznaczenia temperatury krystalizacji kwarcu. Stosowano równanie linii geotermometrycznej $y = 3,6 (\pm 0,07)x + 33,0 (\pm 3,0)$; gdzie y — temperatura krystalizacji kwarcu w warunkach nasycenia glinem (tzn. w obecności minerałów zawierających glin np. skaleni lub lyszczyków), x — zawartość glinu w kwarcu (Dennen & al. 1970, Perry 1971). Jednocześnie w próbach kwarcu oznaczono temperaturę krystalizacji metodą homogenizacji inkluzji. Rezultaty przedstawiono w tabeli 2 i na fig. 3. Zadowolającą zgodność wyników uzyskano dla ośmiu wystąpień kwarcu. Dla pozostałych siedmiu prób rozbieżności były duże, przy czym temperatury uzyskane metodą homogenizacji inkluzji gazowo-ciekłych były znacznie wyższe. Prawdopodobnie przyczyną jest fakt, że próby kwarcu, dla których nie uzyskano zgodności wyników, pochodziły ze środowisk, w których mógł nie być spełniony warunek nasycenia glinem. Ponadto pewne rozbieżności mogły spowodować nieuwzględnianie poprawki na ciśnienie przy określaniu temperatury homogenizacji inkluzji. Jakkolwiek J. J. Kamientsev (1965) na podstawie badań rentgenostrukturalnych doszedł do wniosku, że zawartość glinu maleje ze wzrostem temperatury krystalizacji kwarcu, bardziej prawdopodobny wydaje się pogląd, że struktura kwarcu w wyższych temperaturach pozwala na wbudowanie większych ilości jonu Al^{3+} . Przeprowadzone badania pozwalają wyrazić pogląd, że równanie Dennena może być pomocne w stwierdzeniu, czy glin, oznaczany w próbach, istotnie można wiązać z podstawieniem heterowalentnym. Spośród około 50 pozostałych prób kwarcu, w których oznaczano glin (tab. 1) i gdzie dla kwarcu druzowego otrzymano zawartości 10—600 ppm, a dla żyłowego 30—900 ppm, prawie w żadnej nie daje się wykluczyć prawdopodobieństwa zanieczyszczenia próbek sta-

lymi inkluzjami zawierającymi glin i z tego powodu nie poddano ich tak szczegółowym badaniom. W próbkach czystszych jednakże jest zachowana tendencja do wzrostu zawartości glinu ze wzrostem temperatury krystalizacji kwarcu. Ponadto na zawartość glinu w kwarcu prawdopodobnie mogą mieć wpływ inne czynniki, np. koncentracja jonów wodorowych w roztworze macierzystym lub wpływ innych obecnych jonów.

Tytan. Tytan w analizowanych kwarcach pomagmowych jest dość silnie zróżnicowany (tab. 1); wykrywano go w ilościach 1–74 ppm. W środowiskach pomagmowych w obecności wysokich niejednokrotnie koncentracji jonów halogenkowych, głównie F^- i Cl^- (w badanych próbach stwierdzono także, które krystalizowały z roztworów o stężeniu jonów $Cl^- = 12\%$) możliwy jest znaczny stopień ruchliwości

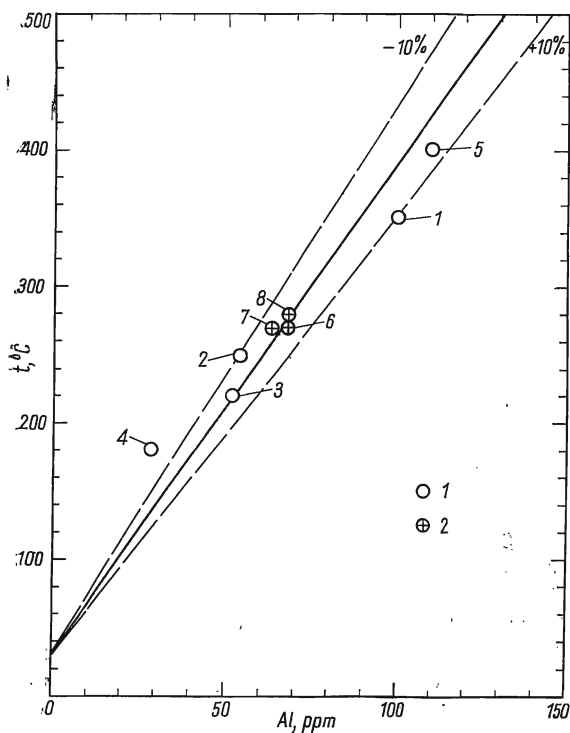


Fig. 3

Zależność między koncentracją Al w kwarcu a temperaturą krystalizacji (wg Dennena 1970);

1 kwarc druzowy, 2 kwarc żyłowy; lokalizacja prób por. tab. 2

Relationship between aluminium concentration in quartz and crystallization temperature (after Dennen 1970)

1 drusy quartz, 2 vein quartz; localities of specimens cf. Table 2

tytanu. Migracja Ti odbywa się prawdopodobnie w postaci jonów kompleksowych, np. $[TiF_6]^{3-}$ i $[TiF_6]^{2-}$, które w obecności jonu Li^+ są trwałe w roztworach wodnych. Trwałość kompleksu w roztworze maleje przy wzroście stężenia jonów Na^+ i przy zmianach koncentracji może nastąpić wytrącanie związków Ti. Tytan może istnieć w roztworze w postaci bardziej skomplikowanych halogenoakwa-kompleksów typu $[TiCl_k(H_2O)_m(OH)_n]^{p-}$ (Goroshchenko 1970). W wyniku rozpadu kompleksów tytanowych pierwiastek ten zostaje unieruchomiony w strukturze kwarcu lub w postaci stałych inkluzji rutylu czy anatazu. W części badanych okazów, w specjalnie przygotowanych próbach oznaczono równolegle zawartości tytanu w kwarcu i stężenia chloru w inkluzjach gazowo-ciekłych, stanowiących mikropróbki środowiska macierzystego. Starano się dobrać próbki kwarcu, zawierające głównie inkluzje syngeneiczne z minerałem i w tym celu separowano części kryształu, w których znajdowały się inkluzje, związane ze strefami wzrostu. Oczywiście niemożliwe jest wy-

kluczenie wpływu inkluzji wtórnych, jednakże starano się wpływ ten w miarę możliwości zredukować. Rezultaty tych badań przedstawia fig. 4. Widoczna jest zbieżność zmian koncentracji chloru w inkluzjach i tytanu w kwarcu. Zależność ilości tytanu od ilości jonu Cl⁻ jest wyraźna dla strzegomskich kwarców druzowych. W kwarcach żyłowych z okolic Strzegomia od tej zależności odbiegają próby wysokotemperaturowe, reprezentowane przez pierwszy punkt na wykresie. Są to próby kwarcu z kontaktu batolitu z osłoną (Graniczna), przy tworzeniu się których mogły zachodzić bardziej skomplikowane procesy na styku skał o silnie różniącym się chemizmie. Pozostałe próby wykazują dobrą zgodność zmian koncentracji tytanu i chloru. Potwierdza to przypuszczenie, że spośród wielu czynników, kontrolujących zachowanie się tytanu w procesach pomagmowych, jak ciśnienie, temperatura, pH, obecność innych anionów i kationów, stężenie anionu chlorkowego odgrywa istotną rolę. Rów-

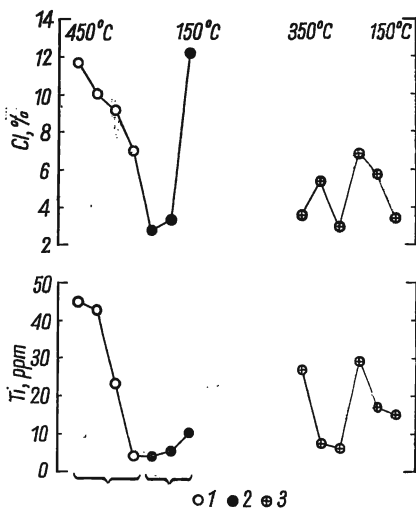
Fig. 4

Zależność między zawartością tytanu w kwarcu a stężeniem jonu Cl⁻ w roztworach z inkluzji (próby z masywu strzegomskiego)

1 kwarc druzowy szary, 2 morion i kryształ górski, 3 kwarc żyłowy

Relationship between titanium content in quartz and concentration of Cl⁻ ion in solutions in fluid inclusions (specimens from the Strzegom massif)

1 grey drusy quartz, 2 morion and rock crystal, 3 vein quartz



nież badania zawartości tytanu i chloru (oraz fluoru) w łyżczykach z granitoidów potwierdziły tę tezę (Stollery & al. 1971).

Lit, sód i potas. Zmienność koncentracji litu, sodu i potasu w kwarcu przedstawiono w tabeli 1 oraz na fig. 5 i 7. Opierano się głównie na 35 analizach prób z masywu strzegomskiego. Próby kwarcu z druz pegmatytowo-hydrotermalnych pochodzą z Czernicy i Strzegomia. Widoczny jest konsekwentny spadek zawartości Na i K przy spadku temperatury krystalizacji kwarcu w druzach. Pierwiastki te są głównym składnikiem kompensującym heterowalentne podstawienia w kwarcu. Uprzednio stwierdzono, że glin wchodzi w większych ilościach w strukturę kwarcu w wyższych temperaturach. W przypadku sodu i potasu wyraźnie zaznaczony jest podobny charakter zróżnicowania. Linia zmienności litu przebiega w nieco odmienny sposób. Kwarc, który wykrył się najwcześniej, zawiera mniej litu, potem zaznacza się wzrost koncentracji i następnie ponowny jej spadek. Prawdopodobnym wytłumaczeniem niższych zawartości Li w kwarcu wysoko temperaturowym jest możliwość usuwania małego jonu Li⁺ z kwarcu przez roztwór hydrotermalny podczas późniejszych etapów krystalizacji.

Z masywu karkonoskiego pochodziły druzowe kwarcy, zawierające do 80—90 ppm Li. Krystalizowały one w paragenezie, z łyżczykiem litowym (Kampniki), ze środowiska wzbogaconego w lit.

Zróźnicowanie alkaliów w kwarcu żyłowym ma charakter podobny jak w druzach, ale jedynie w dużych żyłach. Wzrost zawartości alkaliów w niższej temperaturze zaznacza się dla grupy małych żył. Przyczyną tego zjawiska prawdopodobnie jest silny wpływ skał otaczających i zwiększenie się możliwości zamykania w kwarcu drobnych osobników innych minerałów.

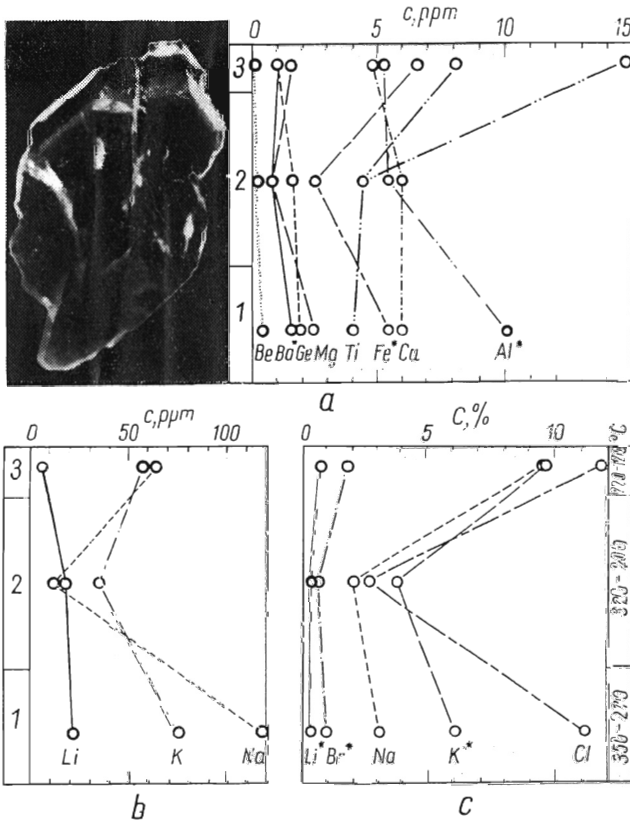


Fig. 5

Zmienność zawartości pierwiastków śladowych w kwarcu druzowym ze Strzegomia (analizowany okaz na zdjęciu)

1 kwarc szary i zadymiony, 2 morion, 3 kryształ górski; a, b — pierwiastki śladowe w kwarcu, c — stężenia Li, Na, K, Cl i Br w inkluzjach. Ba* = ppm Ba · 10; Fe*, Al* = ppm (Fe, Al) · 10—1; Li*, K*, Br* = % (Li, K, Br) · 10

Changeability of trace-element contents in druse quartz from Strzegom (analysed specimen photographed)

1 grey and smoky quartz, 2 morion, 3 rock crystal; a, b — trace elements in quartz, c — Li, Na, K, Cl and Br concentrations in fluid inclusions. Ba* = ppm Ba · 10; Fe*, Al* = ppm (Fe, Al) · 10—1; Li*, K*, Br* = % (Li, K, Br) · 10

INKLUZJE GAZOWO-CIEKŁE

Inkluzje gazowo-ciekłe w kwarcu były podstawą do odtworzenia głównych cech jego środowiska macierzystego, tzn. składu chemicznego (częściowego) i temperatury.

Najwyżej temperaturowe inkluzje stwierdzono na zabliźnionych siatkowych spektaniach kwarcu wysokotemperaturowego. Powstały one w temperaturze około 450°C. Zatem najwyżejtemperaturowe roztwory, które zachowały się w inkluzjach, należy wiązać z tą właśnie temperaturą. W morionach inkluzje pierwotne (pl. 4, fig. 1) i wtórne najwcześniejszych generacji (pl. 4, fig. 2) zawierają 20—30% fazy gazowej i homogenizują w temperaturze 320—220°C. Niektóre z nich powstały w wyniku przyklejenia się drobnych okruchów mineralnych do powierzchni rosnącego kryształu (pl. 4, fig. 3 i 4). Pewne strefy w kryształach zawierają generacje inkluzji, wypełnione w różnym stopniu fazą gazową, od 20 do 100% objętościowych (pl. 4, fig. 5). Inkluzje te świadczą o krystalizacji części minerału ze środowiska niehomogenicznego, znajdującego się w stanie wrzenia w wyniku szybkiego spadku ciśnienia. Przyczyną spadku ciśnienia prawdopodobnie było otwieranie się nowych szczelin w stygnącym masywie i powiększanie objętości przestrzeni zajmowanej przez roztwory hydrotermalne. Pojawiające się pęcherzyki gazu mogły przylegać do rosnącego kwarcu, stając się przyczyną występowania fazy gazowej w różnych ilościach.

Bardzo licznie występują inkluzje wtórne (pl. 4, fig. 6—9). Niekiedy stanowią one dominującą część inkluzji w kryształach i wtedy analizy zawartości sumy inkluzji w próbie należy uważać za najpełniej odzwierciedlające skład tej generacji, do której zalicza się najwięcej i największych inkluzji. Czasem inkluzje wtórne są tak duże i liczne, że wpływ inkluzji pierwotnych można pominąć (pl. 6, fig. 4 i 5).

W kryształach górskich obserwowano inkluzje, zawierające ciekły CO₂ (pl. 5, fig. 1 i 2) oraz liczne fazy stałe (pl. 5, fig. 1—6) na ogół niemożliwe do zidentyfikowania. Rozpoznano jedynie halit (pl. 5, fig. 5), problematyczny sylwin (pl. 5, fig. 4 i 6) oraz epidot. Wśród inkluzji wtórnych spotyka się zarówno jednofazowe ciekłe (pl. 5, fig. 9), jak i homogenizujące z utworzeniem fazy gazowej (pl. 5, fig. 7 i 8). Roztwory w kryształach górskich pochodzą z temperatur 220—150°C.

W badanych próbach dość pospolite jest zjawisko podziału inkluzji na potomne lub oddzielanie się inkluzji od macierzystej podczas zabliźniania szczelin (pl. 6, fig. 1—3 i 6). Niekiedy proces podziału prowadzi do powstania inkluzji potomnych o różnych stosunkach fazowych. Teoretycznie pomiar temperatury homogenizacji inkluzji o mniejszej ilości fazy gazowej powinien dawać temperaturę podziału. Jednak obserwacja pojawiających się pęcherzyków gazu podczas stygnięcia preparatu po homo-

genizacji dowodzi, że proces pojawiania się fazy gazowej czasami ma charakter dość skomplikowany. Niekiedy, zwłaszcza w dużych inkluzjach w wyniku stosunkowo szybkiego stygnięcia preparatu, pojawia się kilka do kilkunastu drobnych pęcherzyków, które powiększają się i łączą. Do ostatecznego utworzenia się jednego pęcherzyka czasem dochodzi w ten sposób, że jeden lub kilka z obecnych w inkluzji pęcherzyków zaczyna zmniejszać się z powodu rozpuszczania w roztworze, przy czym inny, niekiedy spośród mniejszych, gwałtownie powiększa się. Zjawisko swoistego „przenoszenia” gazu przez roztwór, spowodowane drobnymi wahaniami temperatury w obrębie roztworu inkluzji, może prowadzić do skomplikowania podziału faz podczas dzielenia się inkluzji. Przykład inkluzji, której jedną część mogła zostać pozbawiona fazy gazowej poprzez kapilare, łączącą obie części, pokazano na pl. 6, fig. 2. Niekiedy w częściach inkluzji, pomimo połączenia, zachowują się indywidualne pęcherzyki. Bardzo rzadko zachowują się dwa pęcherzyki w jednej inkluzji o izometrycznej morfologii (Karwowski & Kozłowski 1971a). Często wokół wtórnych inkluzji na zabliznionych szczelinach pozostaje aureola subtelnych inkluzji oddzielonych od macierzystej (pl. 6, fig. 6) w trakcie zablizniania. Wykazują one zgodne temperatury homogenizacji (przedstawione na ilustracji — ok. 100°C).

Kwarc żyłowy jest na ogół przepełniony inkluzjami gazowo-ciekłymi. Czasem można wyróżnić generacje związane z pierwotną strefowością w przeciwieństwie do wtórnych, związanych z zabliznionymi spękaniami (pl. 3, fig. 1). W innych przypadkach cały kwarc jest przepełniony inkluzjami, a za kryterium ich pierwotności można ze znacznym prawdopodobieństwem uważać prawie jednakowe temperatury homogenizacji i równomierne rozłożenie, nie związane z ewentualnymi strefami zabliznionych spękań (pl. 3, fig. 2).

ŚRODOWISKO KRYSTALIZACJI KWARCU

Jest wiadomym, że kwarc w warunkach hydrotermalnych krystalizuje z roztworów halogenkowo-węglanowych głównie sodu, potasu i wapnia. W celu scharakteryzowania środowiska, wyniki oznaczeń w postaci sum gramorównoważników Cl^- i Br^- oraz Li^+ , Na^+ i K^+ naniesiono na diagram (fig. 6). Diagram ten ilustruje różnice w składzie środowiska: szare kwarc druzowe, które zawierały roztwory z interwału temperatur 450—230°C, układają się powyżej linii równowagi stechiometrycznej (SEL). Świadczy to o nadmiarze $\text{Cl} + \text{Br}$ w stosunku do $\text{Li} + \text{Na} + \text{K}$, a zatem o obecności w roztworze hydrotermalnym innych jeszcze kationów w znacznych ilościach, którymi prawdopodobnie są przede wszystkim Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} i Fe^{3+} . Pełne analizy chemiczne ekstraktów wypełnień inkluzji z kwarcu druzowego wielokrotnie dostarczały dowodów

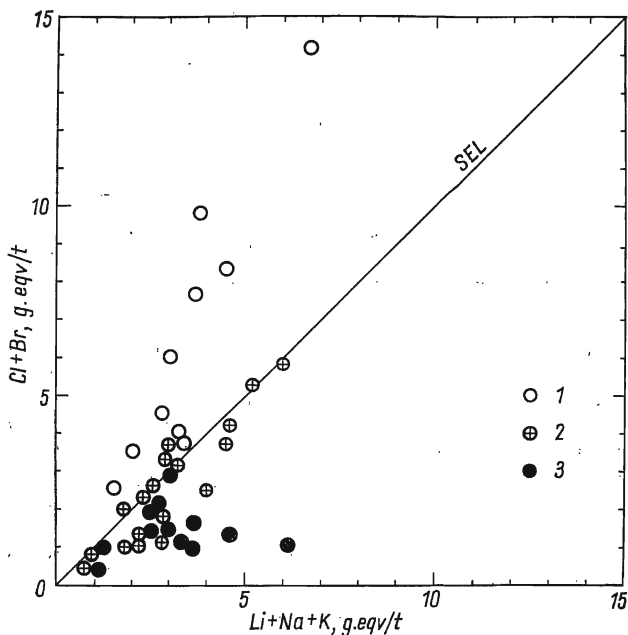


Fig. 6

Diagram $\text{Cl}+\text{Br}/\text{Li}+\text{Na}+\text{K}$ dla kwarcu z masywu strzegomskiego i karkonoskiego, uzupełniony próbami kwarcu druzowego i żyłowego z Garbów Izerskich (*SEL* — linia równowagi stechiometrycznej)

1 szary kwarc druzowy, 2 kwarc żyłowy, 3 przezroczysty kwarc druzowy (zadymiony, morion, kryształ górski)

$\text{Cl}+\text{Br}/\text{Li}+\text{Na}+\text{K}$ diagram for quartz specimens of the Strzegom and Karkonosze massifs; specimens of drusy and vein quartz from the outcrop Garby Izerskie included (*SEL* — stoichiometric equilibrium line)

1 grey drusy quartz, 2 vein quartz, 3 transparent drusy quartz (smoky, morion, rock crystal)

na to, że w roztworach hydrotermalnych suma anionów jest bardzo zbliżona do sumy kationów, jeżeli są wyrażone w postaci równoważników chemicznych (np. w kwarcu z pegmatytów Wołynia, *por.* Kalyuzhnyi & al. 1971, tab. 1 i 3). Drobnе odchylenia mogą pochodzić z błędów analitycznych. Zatem uzasadnione jest przyjmowanie stechiometrycznego składu wypełnień inkluzji w próbach, badanych przez autora. Stechiometryczny stosunek może być naruszany w przypadku obecności w inkluzjach, w fazie gazowej i w roztworze wodnym bezwodników kwasowych, (np. CO_2), a zatem i kwasów.

Podczas spadku temperatury zmienia się skład roztworu. Oznaczenia składu inkluzji z morionów i kryształów górskich (roztwory te pochodzą z zakresu temperatur $350\text{--}150^\circ\text{C}$, przy czym największy jest udział roztworów z interwału $250\text{--}180^\circ\text{C}$) znajdują się poniżej linii równowagi ste-

Tabela (Table) 3

Zawartości Li⁺, Na⁺, K⁺ i Cl⁻ w wypełnieniach inkluzji gazowo-ciekłych (w ppm masy kwarcu)

Contents of Li⁺, Na⁺, K⁺ and Cl⁻ ions in fluid inclusion fillings (in ppm of quartz weight)

Ip	Kwarc	Lokalizacja	Masyw	Temperatura homogenizacji inkluzji °C	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cl ⁻	
Drużewy									
1	Szary, siatkowy	Czernica	strzegomski	300-450	1,3	110	30	490	
2	Szary, przeświecający s albitem			220-340	1,5	72	15	340	
3	Szary			220-340	0,9	90	20	290	
4	Szary, automorficzny			170-290	1,1	54	12	150	
5	Morion, mętny			190-310	0,45	57	14	56	
6	Kryształ górski ze strefami mętnymi			170-190	0,40	57	5,7	73	
7	Kryształ górski			180-220	0,31	55	7,0	71	
Strzegom									
8	Zadymiony mętny	Strzegom	strzegomski	280-390	0,79	73	13	140	
9	Zadymiony, przezroczysty			210-350	2,4	65	6,3	35	
10	Morion			280-320	0,42	73	13	30	
11	Morion, s epidotem i chabazytem			250-270	0,46	16	12	9,7	
12	Kryształ górski na morionie			150-230	1,4	100	6,4	36	
Czarne									
13	Szary, siatkowy	Czarne	karkonoski	340-390	0,10	50	46	130	
14	Mętny, s hematytem			200-330	0,10	60	12	120	
Karpniki									
15	Kryształ górski	Karpniki	karkonoski	150-210	0,22	16	15	36	
16	Ametystowy, s lyszoczykiem litowym			160-250	0,34	47	16	49	
Żyłowy									
17	Biały, gruboziarnisty	Morawa	strzegomski	250-340 ^m	0,22	93	20	130	
18	Biały, drobnoziarnisty			260-330 ^m	0,10	50	17	110	
Graniczna									
19	Szary, s molibdenitem	Graniczna	strzegomski	200-220	0,10	13	12	27	
20	Szary, s żyły w granicie			250-350	0,10	16	6,7	26	
Sady									
21	Biały, s enklawami minerałów ilastych	Sady	strzegomski	220-250 ^m	0,20	23	22	83	
Krasków									
22	Biały, s dużej żyły	Krasków		200-240 ^m	0,10	37	36	92	
Wojan									
23	Szary, w łupkach osłony	Wojan		180-250 ^m	0,10	58	21	130	
Strzegom									
24	Biały, s pirytem	Strzegom		170-230 ^m	0,06	57	22	110	
Wieśnica									
25	Biały, s małej żyły	Wieśnica	170-210	0,20	68	23	86		
Rogoźnica									
26	Szary	Rogoźnica	150-220	0,12	42	6,5	30		
Łoźnica									
27	Biały, grubokrystaliczny	Łoźnica	karkonoski	240-340	0,02	45	15	110	
Myszakowice									
28	Szaroróżowy, s relikami skaleni	Myszakowice		300 ^m	0,10	49	44	210	
Kamień									
29	Biały	Kamień	karkonoski	270-340	0,10	41	18	62	
Saklarska P									
30	Ametyst mętny	Saklarska P		150-220 [?]	0,10	48	28	30	
Saklarska P									
31	Mleczny s żyły ametystowej	Saklarska P	GWW	230-250 ^m	0,78	110	60	430	
Taszalin									
32	Mleczny, grubokrystaliczny	Taszalin	GWW	230-250 ^m	0,10	43	37	37	
33	Mleczny, drobnookrystaliczny	Taszalin			0,10	30	35	35	

GWW — granitognejszy z Wądroża Wielkiego.

* Temperatury dekrepitacji.

GWW — granite-gneisses of Wądroże Wielkie.

* Decrepitation temperatures.

chiometrycznej, a więc wykazują nadmiar oznaczanych pierwiastków alkalicznych w stosunku do chlorków i bromków. Wskazują one zatem na znaczny udział w roztworach hydrotermalnych innych anionów, głównie HCO₃⁻ i CO₃²⁻ i zmianę środowiska na chlorkowo-węglanowe. Zwięk-

Tabela (Table) 4

Koncentracje Li, Na, K, Cl i Br w roztworach macierzystych kwarcu z masywu strzegomskiego

Concentrations of Li, Na, K, Cl and Br in parent solutions of quartz from the Strzegom massif

	Kwarc szary masywny	Kwarc szary druzowy	Kwarc zadymiony	Morion	Kryształ górski	Kwarc żyłowy
Zakres temperatur homogenizacji inkluzji, °C	450-300	380-230	350-170	300-180	220-150	350-150*
Li, %	0,03	0,03-0,04	0,05	0,04	0,07	0,004-0,014
Na, %	3	2	2,5	2	9,5	1-4
K, %	0,7	0,4-0,6	0,6	0,4	1	0,5-0,9
Cl, %	12	9-10	7	3	12	2-5,5
Br, %	0,06	0,08	0,09	0,06	0,18	0,04-0,05
Ilość oznaczeń	3	4	3	3	3	10

- * Temperatury dekrepitacji kwarcu żyłowego.
- * Decrepitiation temperatures of vein quartz.

szającą się rolę węglanów i wodorowęglanów sygnalizuje także obecność w inkluzjach ciekłego CO₂ oraz pospolicie w druzach kalcyt w interwale temperatur 200—100°C.

Na tym tle próby kwarcu żyłowego wyodrębniają się dość wyraźnie, układając się wzdłuż linii równowagi stechiometrycznej, z niewielkimi odchyleniami w obydwie strony. Pozwala to przypuszczać, że kwarc żyłowy krystalizował głównie z roztworu chlorku sodu i potasu, przy zmniejszonym udziale innych jonów.

Zawartości Li⁺, Na⁺, K⁺, Cl⁻ w wypełnieniach inkluzji w kwarcu zestawiono w tabeli 3. Wyniki te stanowiły podstawową część danych do odtworzenia chemizmu roztworów hydrotermalnych, jednakże absolutne zawartości jonów, w wyniku zmiennej ilości inkluzji w minerałach, dają ograniczone możliwości interpretacji. Z tego względu przy konstrukcji diagramów opierano się na średnich stężeniach jonów w inkluzjach oraz na stosunkach między kationami a jonem chlorkowym. Zmienność koncentracji poszczególnych jonów w roztworach hydrotermalnych przedstawia tabela 4 oraz figury 5 i 7. W druzach strzegomskich roztwory hydrotermalne początkowo (w temperaturze rzędu 450°C) posiadały znaczne stężenie jonów Cl⁻, które zmniejszało się do początku krystalizacji morionu. Te rozcieńczone roztwory, w których zwiększoną rolę zaczyna odgrywać jon węglanowy, ponownie w końcowym etapie zaczynają wzbogacać się w chlorki, osiągając duże stężenia, do 12% Cl⁻. Przyczyną zwiększania się ilości chlorków było prawdopodobnie ługowanie ich

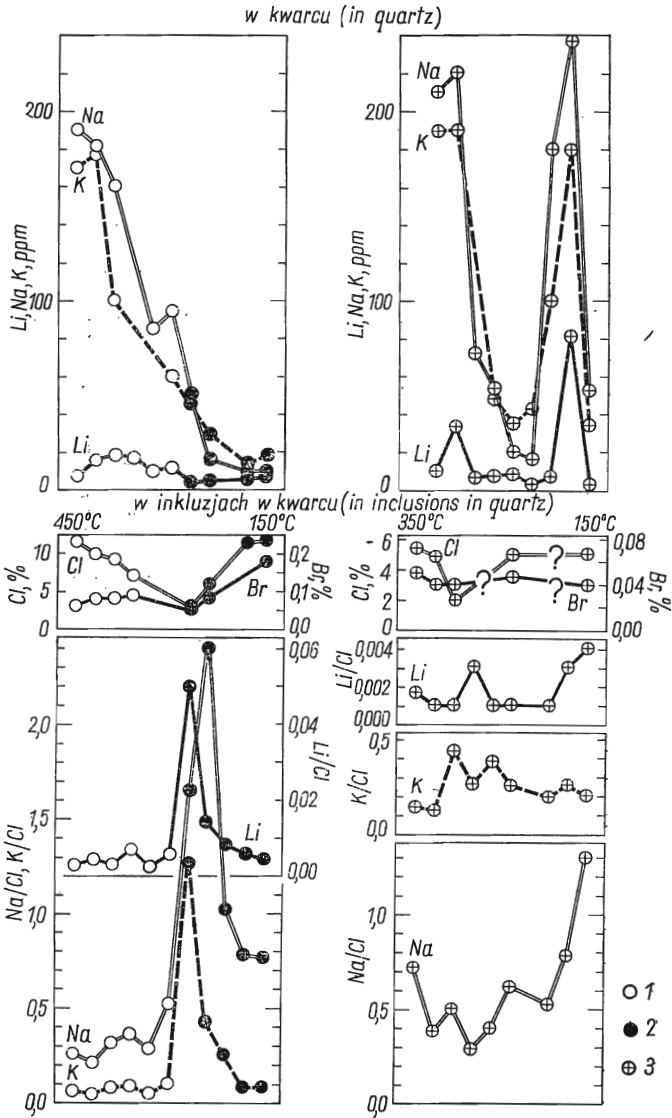


Fig. 7

Zmienność zawartości Li, Na i K w kwarcu oraz Cl, Br i Li/Cl, Na/Cl, K/Cl w wypełnieniach inkluzji

1 szary kwarc druzowy, 2 przezroczyste odmiany kwarcu druzowego, 3 kwarc żyłowy

Changeability of Li, Na, K contents in quartz and Cl, Br concentrations and Li/Cl, Na/Cl, K/Cl ratios in fluid inclusion fillings

1 grey drusy quartz, 2 transparent varieties of drusy quartz, 3 vein quartz

z przestrzeni intergranularnych skał otaczających przez kolejne partie krążącego roztworu. W przestrzeniach intergranularnych zostały one pozostawione przez wcześniejsze, bogate w jon chlorkowy roztwory. Byłoby to zatem nałożenie się na skład chemiczny późnych roztworów, reliktów chemizmu wcześniejszego środowiska. Zwraca też uwagę w końcowym etapie silny wzrost stężenia jonów Na^+ oraz Li^+ , a także powrót wyższej koncentracji jonu K^+ (tab. 4). Lit może być częściowo wprowadzony ponownie do roztworów hydrotermalnych po wyekstrahowaniu go z wcześniejszych generacji kwarcu.

Początek widocznego na fig. 7 „maksimum alkaliów” na liniach Na/Cl , K/Cl i Li/Cl oraz „minimum halogenowe” odpowiada przekroczeniu przez roztwory składu stechiometrycznego w kierunku nadmiaru metali alkalicznych w stosunku do chlorków i bromków, gdy rozpoczęła się krystalizacja morionów i kryształów górskich.

W trakcie spadku temperatury środowisko hydrotermalne wykazuje tendencję do wzrostu stosunku Cl/Br , czyli wzbogacania się w jon bromkowy (Kozłowski & Karwowski 1972). Prawdopodobnie różnicowanie to następuje w wyniku znacznych różnic rozpuszczalności chlorków i bromków (w temperaturze 100°C pod normalnym ciśnieniem rozpuszczalność NaCl wynosi $39,2\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$, zaś NaBr — $121,2\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$). Podczas krystalizacji soli w przestrzeniach intergranularnych skał lub w zamykanych inkluzjach, wcześniej powinny krystalizować chlorki, doprowadzając do względnego zwiększenia się stężenia jonu Br^- w roztworze macierzystym.

W roztworach macierzystych kwarców żyłowych zmienność koncentracji i wzajemne względne wahania składników są znacznie mniejsze (fig. 7). Przytoczony wykres nie powinien być traktowany, w przeciwieństwie do wykresu dla kwarcu druzowego, jako schemat ewolucji roztworu hydrotermalnego. Obrazuje on raczej możliwości istnienia środowisk o określonych składach przy ich względnym zróżnicowaniu temperaturowym.

WNIOSKI

Przeprowadzone badania pierwiastków śladowych w kwarcu pomagmowym z masywu strzegomskiego i karkonoskiego oraz chemiczne, termiczne i mikroskopowe badania inkluzji gazowo-ciekłych, pozwalają na sformułowanie następujących wniosków.

1. Ważnymi czynnikami, kontrolującymi zawartość domieszek w kwarcu są: rodzaj skały lub minerału, które otaczają krystalizujący kwarc, oraz temperatura. Próby kwarcu, który krystalizował w przestrzeni oddzielonej od skał otaczających przez poprzednie generacje kwarcu, są

o wiele czystsze od tych, które krystalizowały bezpośrednio na skale. Lit i beryl wykazują większe zróżnicowanie: regionalne oraz spowodowane przez indywidualne cechy jonów (np. promień jonowy).

2. Wchodzenie domieszek w strukturę kwarcu w pozycje centralnych kationów czworościanów oraz kompensujących heterowalentne podstawienia prostych kationów odgrywa pewną rolę, ale równie istotny jest udział wrostków obcych faz mineralnych w występowaniu pierwiastków rozproszonych w kwarcu.

3. Zastosowanie równania geotermometrycznego dla glinu, $y = 3,6 (\pm 0,07) x + 33,0 (\pm 3,0)$, w celu oznaczenia temperatury krystalizacji kwarcu pomagmowego może mieć pewne znaczenie, jednak zakres jego zastosowania ogranicza obecność drobnych inkluzji mineralnych oraz prawdopodobnie wpływ innych, poza temperaturą, czynników fizykochemicznych na wchodzenie glinu w strukturę kwarcu.

4. Na koncentrację tytanu w kwarcu, poza innymi czynnikami fizykochemicznymi, wpływa stężenie jonu chlorkowego w środowisku minerałotwórczym.

5. Na podstawie przeprowadzonych badań odtworzono zasadnicze cechy przebiegu procesu krystalizacji kwarcu w druzach i szczelinach granitoidowego masywu strzegomskiego (obszar Strzegomia i Czernicy). Pierwsze generacje kwarcu krystalizowały powyżej temperatury jego przemiany polimorficznej $\alpha \rightarrow \beta$. Najwcześniejsze relikty roztworów minerałotwórczych stwierdzono dla temperatury około 450°C. Przemiany tych roztworów przebiegały od stężonych roztworów chlorkowych w kierunku bardziej rozcieńczonych roztworów chlorkowo-węglanowych w temperaturze około 250°C. Potem zaznacza się ponowny dopływ chlorków i wzrost ich stężenia. Najpóźniejsze generacje kwarcu krystalizowały w temperaturze około (lub nieco poniżej) 100°C, przy jednoczesnym, częściowym rozpuszczaniu poprzednio wykrytych krysztalów kwarcu, zaznaczonym przez wytrawienie ich górnych części. Schemat ten, opracowany na podstawie badań druz masywu strzegomskiego z obszaru Strzegom-Czernica, w wielu punktach jest zbieżny z rozwojem środowiska pomagmowego w masywie karkonoskim.

Autor pragnie wyrazić na tym miejscu serdeczne podziękowanie Doc. dr hab. Z. Walenczakowi za okazaną pomoc w pracach laboratoryjnych oraz cenne uwagi odnoszące się do tekstu niniejszej pracy, zaś Prof. dr A. Polańskiemu za krytyczne przejście maszynopisu.

LITERATURA CYTOWANA

- BAMBAUER H. U. 1961. Spurenelementgehalte und γ -Farbzentren in Quarzen aus Zerrklüften der Schweizer Alpen. — Schweiz. Miner. Petrogr. Mitt., Bd. 41, H. 2. Zürich.
- CINZERLING J. V. 1964. O kanalach v kvartse. — Zap. Vses. Miner. Obshch., vol. 93, no. 3. Moskva.
- DENNEN W. H. 1964. Impurities in quartz. — Bull. Geol. Soc. Amer., vol. 75, no. 3. New York.
- 1966. Stoichiometric substitution in natural quartz. — Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 30, no. 12. Oxford.
- , BLACKBURN W. H. & QUESADA A. 1970. Aluminium in quartz as a geothermometer. — Contr. Miner. Petrol., vol. 27, no. 4. Berlin — Heidelberg — New York.
- FRONDEL C. 1962. Danas' the system of mineralogy, vol. 3, pp. 18—22. New York — London.
- GOROSHCHENKO J. G. 1970. Khimia titana. Kiev.
- GRIGORIEV N. A. 1970. Povedenye berillia pri vyvetrivanii polevykh shpatov i muskovita. — Dokl. Akad. Nauk SSSR, vol. 191, no. 5. Moskva.
- HEFLIK W. & SMOLARSKA I. 1962. Utwory przeobrażone w żyłe kwarcowej w Sadach koło Swidnicy na Dolnym Śląsku (Hydrothermally altered rocks in the quartz vein at Sady near Swidnica, Lower Silesia). — Roczn. P. T. Geol. (Ann. Soc. Géol. Pol.), vol. 32, no. 3. Kraków.
- KALYUZHNYI V. A. 1960. Metodi vivchennia bogatofazovikh vkluchen u mineralakh. Kiiiv.
- & VOZNYAK D. K. 1967. Termodinamicheskaya i geokhimicheskaya kharakteristika mineraloobrazuyushchikh rastvorov pegmatitov zanoryshevogo tipa (Thermodynamic and geochemical characteristic of mineral-forming solutions of pegmatites of the "zanorysh" type). — Miner. Sborn. Lvov. Univ., vol. 21, no. 1. Lvov.
- , VOZNYAK D. K., GIGASHVILI G. M., KALYUZHNA K. M., KOVALISHIN Z. I., LAZARENKO O. E., BULGAKOV V. S. & SOROKIN J. G. 1971. Mineralo-utvoryuyuchi fluïdi ta paragenezisi mineraliv pegmatitiv zanoryshevogo tipu Ukraini (ridki vkluchenia, termobarometriya, geokhimia). — „Naukova Dumka”. Kiiiv.
- KAMIENITSEV J. J. 1965. O vlyanii temperatury kristallizatsii na vkhozhdyenie primiesi aluminiia v strukturu prirodnoho kvartsa. — Geokhimia, vol. 3. Moskva.
- KARWOWSKI Ł. & KOZŁOWSKI A. 1971a. Brownian movements in gaseous-liquid microinclusions in minerals. — Bull. Acad. Pol. Sci., Sér. Sci. de la Terre, vol. 19, no. 4. Varsovie.
- & — 1971b. Investigation of inclusions in minerals by means of their calcination. — *Ibidem*.
- & — 1972a. Pegmatyt kulisty z Czarnego koło Jeleniej Góry (Ball pegmatite from Czarne in the Karkonosze Mts). — Acta Geol. Pol., vol. 22, no. 1. Warszawa.
- & — 1972b. Thermogravimetric method of determination of decrepitation temperature. — Bull. Acad. Pol. Sci., Sér. Sci. de la Terre, vol. 20, no. 1. Varsovie.
- KOZŁOWSKI A. & KARWOWSKI Ł. 1973. Brom i chlor w inkluzjach gazowo-cieklych w minerałach pomagmowych z Dolnego Śląska (Bromine and chlorine in gaseous-liquid inclusions in postmagmatic minerals from Lower Silesia). — Arch. Miner., vol. 31. Warszawa.

- LUKASHEV A. N., TASHKER E. M., KOLBIN B. A. & STUPAKOV G. P. 1970. Vlyanie vmieschchayushchikh porod na sodержanie elementov-primesey v kristallakh kvartsa i fluorita. — Zap. Vses. Miner. Obshch., vol. 94, no. 3. Moskva.
- MARCZENKO Z. & CHOŁUJ-LENARCZYK Ł. 1966. Destylacyjne oddzielanie chlorków w postaci chloru po utlenieniu nadjodanem i kolorymetryczne oznaczanie za pomocą czerwieni metylowej (Separation of chlorides by distillation and their colorimetric determination using methyl red). — Chem. Analit., t. 11, nr. 6. Warszawa.
- PERRY Jr. E. C. 1971. Geothermometry substitution in quartz. — Contr. Miner. Petrol., vol. 30, no. 2. Berlin — Heidelberg — New York.
- ROEDDER E. 1970. Fluidnye vklucheniya kak relikty rudoobrazuyushchikh fluidov [in Russian]. In: H. L. Barnes (Ed.). Geokhimiya gidrotermalnykh rudnykh mestorozhdeniy, „Mir”. Moskva.
- SACHANBINSKI M. 1970. Beryl i akwamaryn z Karkonoszy (Beryl and aquamarine from the Karkonosze Mts.). — Przegląd Geol., nr 12. Warszawa.
- SHISHKINA O. V., PAVLOVA G. A. & BYKOVA V. S. 1969. Geokhimiya galogenov v morskikh i okeanskikh osadkakh i ilovykh vodakh. Moskva.
- SMULIKOWSKI K. & WALENCZAK Z. 1966. Lithium content in quartz from mica-schists, gneisses, and granitoids of various origin in Lower Silesia. — Bull. Acad. Pol. Sci., Sér. Sci. Géol. Géogr., vol. 14, no. 2. Varsovie.
- STOLLERY G., BORCSIK M. & HOLLAND H. D. 1971. Chlorine in intrusives: a possible prospecting tool. — Econ. Geol., vol. 66, no. 3. Lancaster.
- WALENCZAK Z. 1966a. Anomalous gallium content in amethysts. — Bull. Acad. Pol. Sci., Sér. Sci. Géol. Géogr., vol. 14, no. 2. Varsovie.
- 1966b. Geochemistry of gallium and aluminium in quartz. — *Ibidem*.
- 1969. Geochemia pierwiastków rozproszonych w kwarcach — Ge, Al, Ga, Ti, Fe, Li, Be (Geochemistry of minor elements dispersed in quartz — Ge, Al, Ga, Ti, Fe, Li and Be). — Arch. Miner., t. 28, z. 2. Warszawa.
- VULTÉE J. & LIETZ J. 1956. Über die Rolle des Titans als Farbungsursache von Blau und Rosenquarzen. — N. Jb. Miner., Monatshefte 3. Stuttgart.
- ZAKHARCHENKO A. I. & MOSKALUK A. A. 1968. O khimicheskikh analizakh gazovo-zhidkikh vkluchenyi metodom vodnoi vytyazhki. In: Mineralogicheskaya termometriya i barometriya vol. 2. Moskva.

SUMMARY

ABSTRACT: The results are presented of thermometric and chemical investigations of fluid inclusions, and studies of trace elements in drusy and vein quartz of pegmatitic and hydrothermal origin from the Strzegom and Karkonosze granitoid massifs. Several generations of fluid inclusions have been distinguished and temperatures of their origin determined. The changeability of mineral-forming fluids and their influence on the presence of trace elements in quartz have been studied. The possibility of determining the crystallization temperature of quartz by the aluminium geothermometer method is discussed.

INTRODUCTION

Specimens of quartz, collected in the outcrops of pegmatitic and hydrothermal rocks in the Strzegom and Karkonosze granitoid massifs were investigated by spectrographical, chemical and fluid inclusion thermometry methods. In 50 quartz specimens the trace elements were determined as follows: Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Ba, Al, Fe, Ti and Ge. In the extracts of 30 quartz specimens the main components of fluid inclusion fillings (Cl^- , Br^- , Na^+ , K^+ and Li^+) were also determined. Thermometric studies of fluid inclusions were performed by the homogenization and decrepitation (thermoacoustic and thermogravimetric) methods (Karwowski & Kozłowski 1972b).

QUARTZ VARIETIES

The investigated material consists of the following varieties of quartz.

I. Drusy quartz:

1 — gray, strongly cracked, sometimes reticulate, crystallized partly as high-temperature α -quartz (cf. Kaluzhnyi & Voznyak 1967); it mostly bears secondary inclusions, homogenizing mainly at $T_h = 450\text{--}300^\circ\text{C}$;

2 — gray, usually not cracked, sometimes euhedral, $T_h = 380\text{--}230^\circ\text{C}$;

3 — turbid smoky quartz, $T_h = 350\text{--}170^\circ\text{C}$ (zone 1 in Fig. 5);

4 — transparent, rarely slightly turbid morion, with a minor amount of fluid inclusions, $T_h = 300\text{--}180^\circ\text{C}$ (zone 2 in Fig. 5);

5 — rock crystal, euhedral crystals or an outer envelope of quartz individuals (zone 3 in Fig. 5), sometimes with traces of dissolution (Pl. 1, Fig. 1), $T_h = 220\text{--}150^\circ\text{C}$, probably crystallized down to temperatures $100\text{--}90^\circ\text{C}$;

6 — amethyst, euhedral, slightly turbid, $T_h = 248\text{--}160^\circ\text{C}$.

II. Vein quartz:

1 — clean, monomineral specimens of gray or milky, sometimes translucent, massive or grained quartz;

2 — white or light-gray quartz bearing silicified clay minerals dispersed or in enclaves (Pl. 2, Fig. 1);

3 — gray quartz with relics of feldspars (Pl. 2, Fig. 2), or zoned with milky quartz amethyst (Pl. 1, Fig. 2), from veins of metasomatic origin.

Vein quartz has been divided into 2 groups: *a* — crystallizing at temperatures $250\text{--}350^\circ\text{C}$ and *b* — at temperatures below 250°C . Vein quartz usually bears major amounts of small fluid inclusions (Pl. 3, Figs 1—2). Detailed list of specimens is given in Tables 1 and 3.

TRACE ELEMENTS

Beryllium concentration in drusy and vein quartz of the Strzegom massif varies strongly, depending on temperature drop and on the locality of sampling (Fig. 1). Lower-temperature specimens are usually poor in beryllium content, while enriched in Be are only individual rock crystals.

Quartz from the eastern part of the Karkonosze massif is generally of a low beryllium content, only specimens of amethyst from Karpniki reach the Be content as high as 1.5 ppm. In the western part of the Karkonosze massif there occur quartzes of higher (0.8 up to 1.5 ppm) beryllium content.

Quartz with dispersed clay minerals usually contains minor amounts of Be (0.02—0.08 ppm).

Magnesium, calcium, barium, iron and germanium contents (Figs 1—2) decrease in drusy quartz in accordance with the temperature drop. In quartz specimens under consideration there occurs a distinct wall-rock influence on these trace element contents (cf. Lukashov & al. 1970). Quartz from the central parts of druses and veins is sometimes very pure, and the amounts of impurities increase in samples taken nearer to the wall rock. Quartz, when occurring in parageneses with iron minerals, usually bears major amounts of Ge reaching 1 up to 1.5 ppm.

Aluminium content in quartz, used by Dennen (cf. Dennen & al. 1970, Perry 1971) as a geothermometer, was under detailed investigation: 15 specimens of quartz, thoroughly separated and cleaned, were spectrographically analysed and their crystallization temperatures determined, using Dennen's relation $y = 3.6 (\pm 0.07) x + 33.0 (\pm 3.0)$, where y — crystallization temperature, x — Al content in quartz. On the other hand the inclusion homogenization temperatures were determined. Results, both in accordance, were obtained for 8 specimens (Table 2 and Fig. 3). The differences, in the last 7 specimens may be caused by the occurrence in quartz of either the daughter or included Al-bearing minerals, by the generally too low Al content in the parent fluid or melt, and by the lowered homogenization temperature resulting from the inner pressure in fluid inclusions.

Titanium content, ranging in investigated quartz from 1 to 74 ppm, was compared with the chloride ion concentrations in fluid inclusions (Fig. 4). Usually in quite superficially cleaned quartz samples with mainly primary fluid inclusions, the contents of Ti in quartz and of Cl⁻ in fluid inclusions change in a similar way. Probably Ti may move under hydrothermal conditions as halogenide complexes, e.g. $[\text{TiCl}_k(\text{H}_2\text{O})_m(\text{OH})_n]^{p-}$ (cf. Goroshchenko 1970) and the higher alkali (Na) content causes disintegration of those complexes and immobilization of titanium. The Cl⁻ ion probably only in part causes the enrichment of quartz in Ti, but its influence seems to be significant.

Lithium, sodium and potassium contents (Table 1 and Fig. 7) decrease in accordance with temperature drop in individual parageneses or vein systems. Lithium varies in a slightly different mode caused by a small size of Li⁺ ion and therefore, by its strong mobility. Quartz from parageneses which bear lithium minerals (e.g. lithium mica from Karpniki), contains a relatively high lithium amount.

FLUID INCLUSIONS

The highest-temperature inclusions ($T_h = 450^\circ\text{C}$) were found in the healed reticulate fissures of pegmatitic quartz. In morions, primary (Pl. 4, Figs 1, 3 and 4) and secondary (of early generations) inclusions (Pl. 4, Fig. 2) contain 30—20% of the gaseous phase ($T_h = 320—220^\circ\text{C}$). Some specimens bear relicts of nonhomogenous parent fluids (Pl. 4, Fig. 5).

Secondary inclusions are especially numerous (Pl. 6, Figs 4—5), sometimes being the main part in microsamples of the fluid extracted from specimens.

The inclusions bearing liquid CO₂ (Pl. 5, Figs 1—2) and numerous solid (crystalline) phases, e.g. epidote, halite, (?)sylvine and unrecognizable daughter

minerals were observed mainly in rock crystals (Pl. 5, Figs 1—6). A part of quartz specimens bears fractures healed by gaseous solutions, as shown by all inclusions which homogenize with the gaseous phase (Pl. 5, Figs 7—8). The latest inclusions are of one-phase, liquid type. Homogenization temperatures of inclusions in rock crystals range from 220 to 150°C.

A special type of inclusions was frequently observed in the investigated material. These are the inclusions divided into parts, usually with the disproportionate phase relations in daughter inclusions at room temperature (Pl. 6, Figs 1—3 and 6).

CONDITIONS OF QUARTZ CRYSTALLIZATION

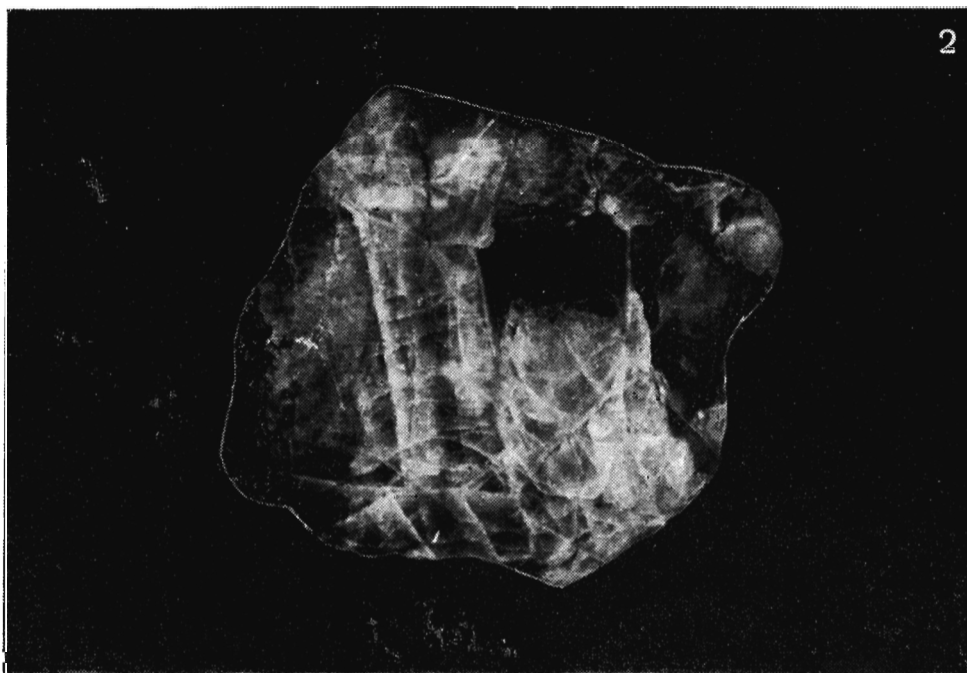
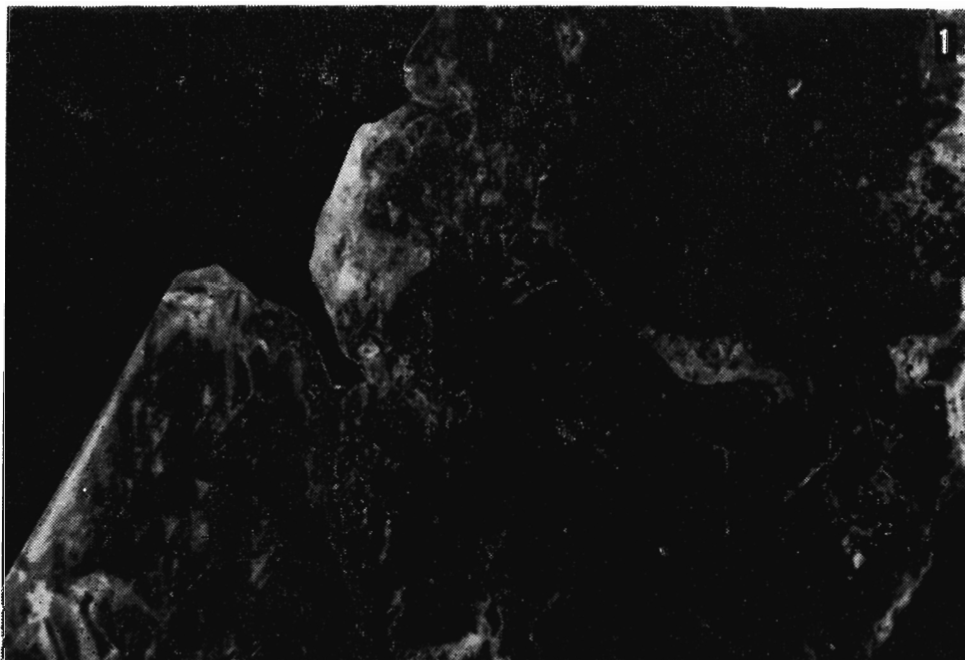
Natural hydrothermal quartz usually crystallized from carbonate-halogenide solution mainly of sodium, potassium and calcium. Crystallization conditions (Fig. 6) may be characterized by relations between halogenide ions (Cl + Br) and alkali ions (Na + K + Li). Investigated quartz specimens may be divided in the diagram (Fig. 6) into three groups. Gray drusy quartz points are there above the stoichiometric equilibrium line (*SEL*), testifying that solutions in a temperature range 450—230°C were mainly of halogenide composition, and moreover bore other cations, probably Mg²⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Fe²⁺ and Fe³⁺. The stoichiometric anions/cations equilibrium is accepted for the solutions in inclusions in the absence of free CO₂ (cf. Kalyuzhnyi & al. 1971, Tables 1 and 3). During a temperature drop the composition of fluids changes and in the temperature interval 350—150°C it points to smoky quartzes, morions and rock crystals occurring below the stoichiometric equilibrium line. It was caused by a decrease in the concentration of halogenides and probably also by an increase in the concentration of carbonate ion in fluid. An occurrence of calcite in druses at temperatures 200—100°C and liquid CO₂ in inclusions testifies the existence of significant amounts of carbonates in fluids. Vein quartz crystallized from aqueous solutions, the composition of which was close to the halogenide-alkali fluid.

Concentrations of salts in hydrothermal fluid vary during crystallization process (Table 4). At temperature c. 450°C, the fluid consists mainly of chlorides of relatively high concentration, which decreases at the beginning of morion crystallization, and then increases up to 12% of Cl⁻ ion at the late stages of transparent quartz crystallization. That final increase of Cl⁻ ion is accompanied by high concentrations of alkalis.

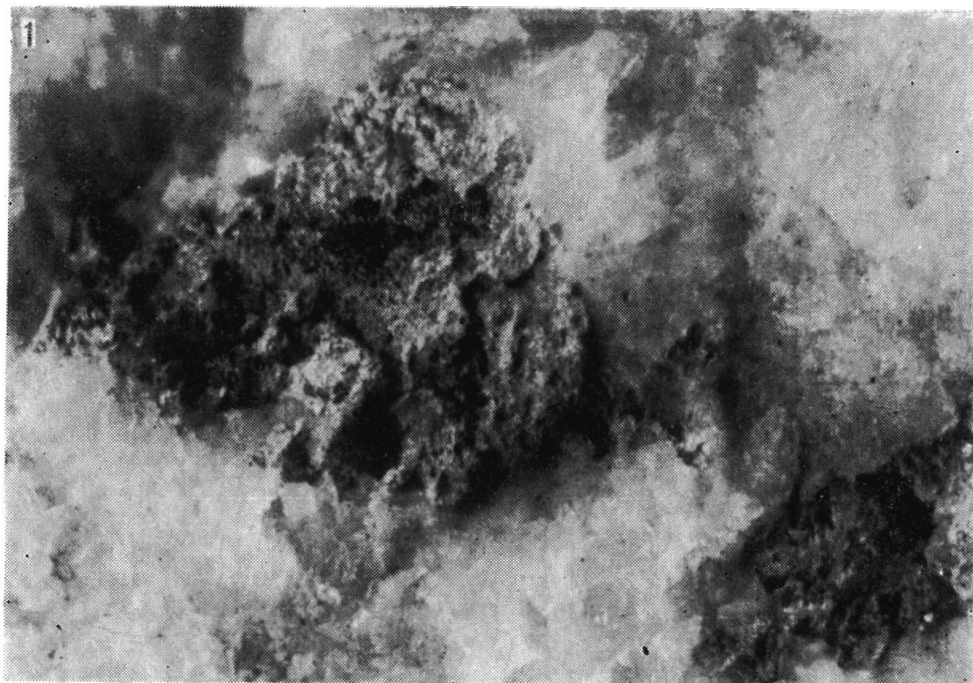
The beginning of the "alkali peak" (Fig. 7) on the Na/Cl, K/Cl and Li/Cl lines and "halogenide deep" takes place at a point when dominance of chloride + bromide ions in fluid vanishes and an alkali dominance begins. A general temperature drop is accompanied in hydrothermal fluid by the increase of Cl/Br ratio (Kozłowski & Karwowski 1973).

In the parent solutions of vein quartzes variations of components are not too great. The diagram of vein quartz (Fig. 7) is not of a genetic nature, contrary to that of drusy quartz. It rather suggests the existence of the hydrothermal conditions which varied in temperature and composition.

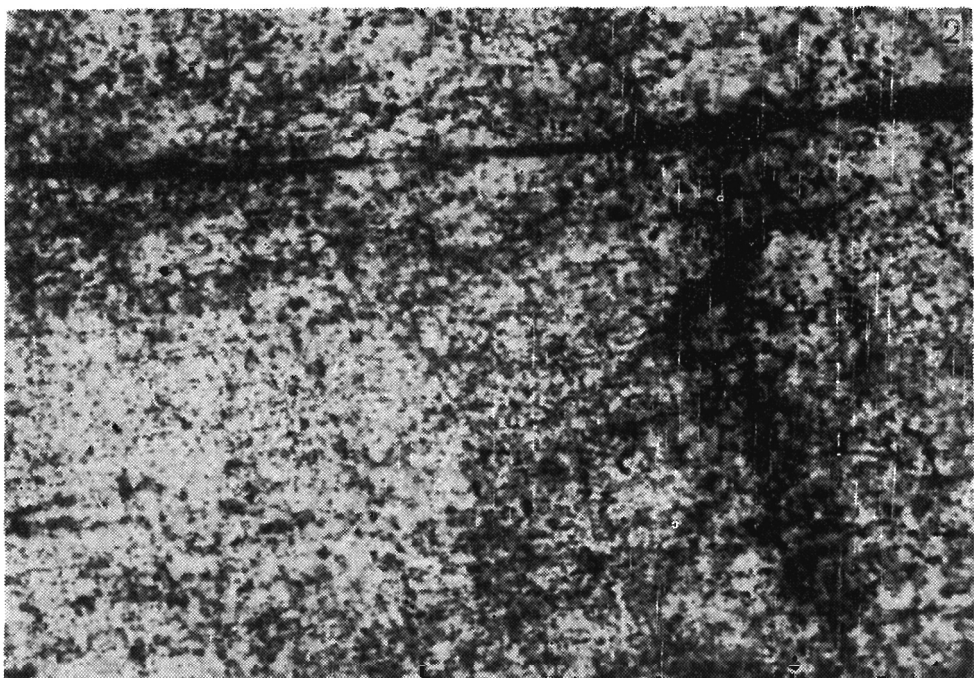
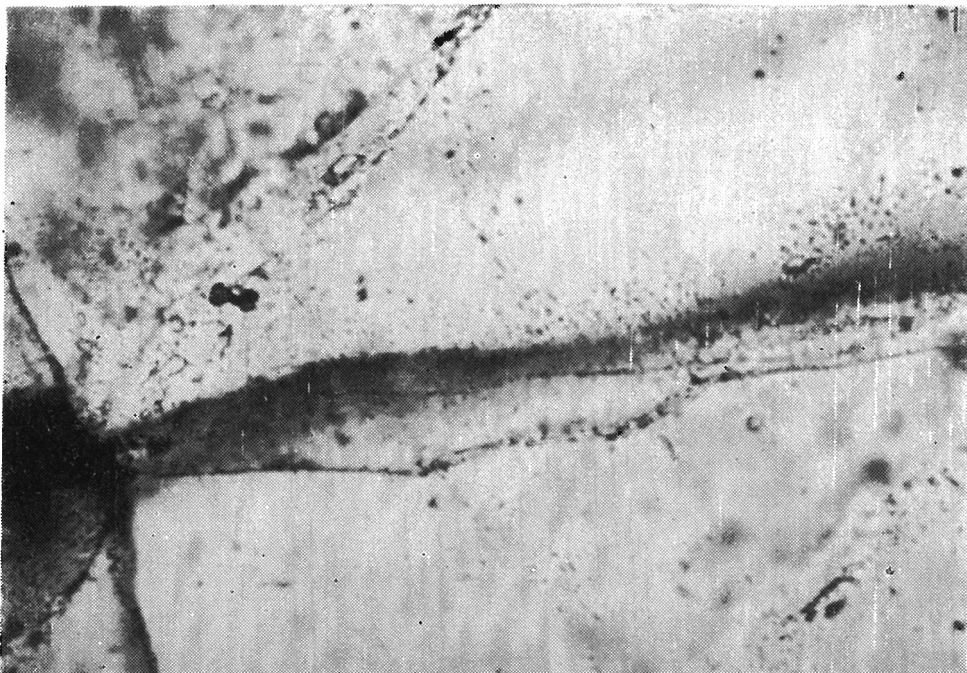
*Institute of Geochemistry, Mineralogy and Petrography
of the Warsaw University
Warszawa 22, Al. Zwirki i Wigury 93
Warsaw, July 1972*



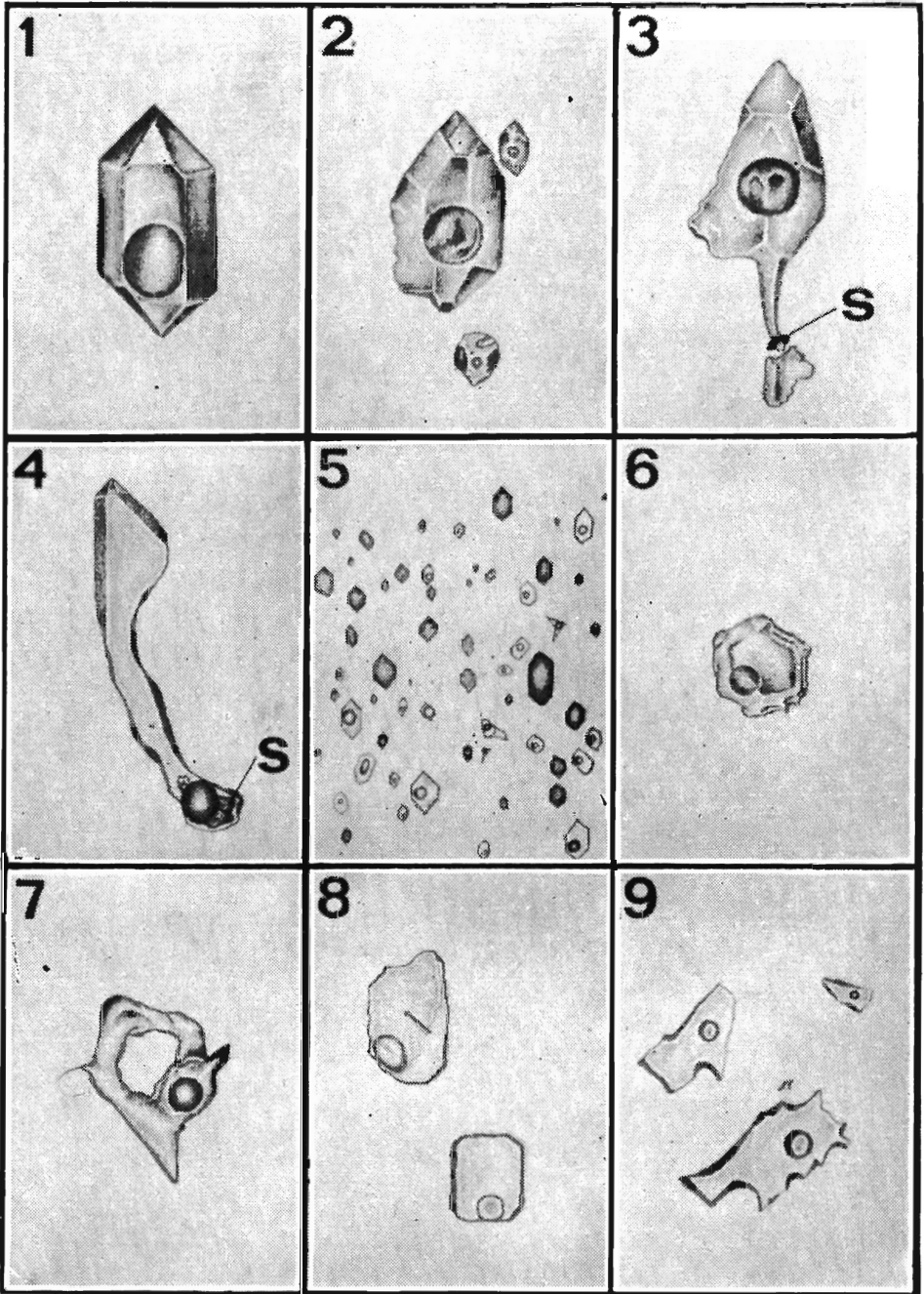
- 1 — Wytrawienia w kryształe górskim narosniętym na morionie; Strzegom, $\times 5$.
 Pickle traces in rock crystal overgrowing morion; Strzegom, $\times 5$.
- 2 — Żyłowy ametyst z widoczną strefowością ametyst — kwarc mleczny oraz reliktem silnie przeobrażonego granitu (ciemny); Szklarska Poręba. w. nat.
 Vein amethyst zoned with milky quartz (dark grey — relict of strongly metasomatized granite); Szklarska Poręba, nat. size.



- 1 — Enklawy zsylikowanych minerałów ilastych w kwarcu żyłowym; Sady, $\times 5$.
 Enclaves of silicified clay minerals in vein quartz; Sady, $\times 5$.
- 2 — Relikty skalenia (białe) w kwarcu żyłowym; Mysłakowice, $\times 20$.
 Feldspar relicts (white) in vein quartz; Mysłakowice, $\times 20$.



- 1 — Inkluzje gazowo-ciekłe w ametyście żyłowym — widoczne rozmieszczenie inkluzji w obrębie stref wzrostu oraz zabliźnionych spękań; Szklarska Poręba, X 200.
Gaseous-liquid inclusions in vein amethyst — inclusions occur in the zones of growth and along the healed fractures; Szklarska Poręba, X 200.
- 2 — Szary kwarc żyłowy przepiętny drobnymi, głównie pierwotnymi inkluzjami gazowo-ciekłymi; Szklarska Poręba (Królewski Kamień), X 200.
Grey vein quartz overfilled with small, most primary fluid inclusions; Szklarska Poręba (Królewski Kamień), X 200.

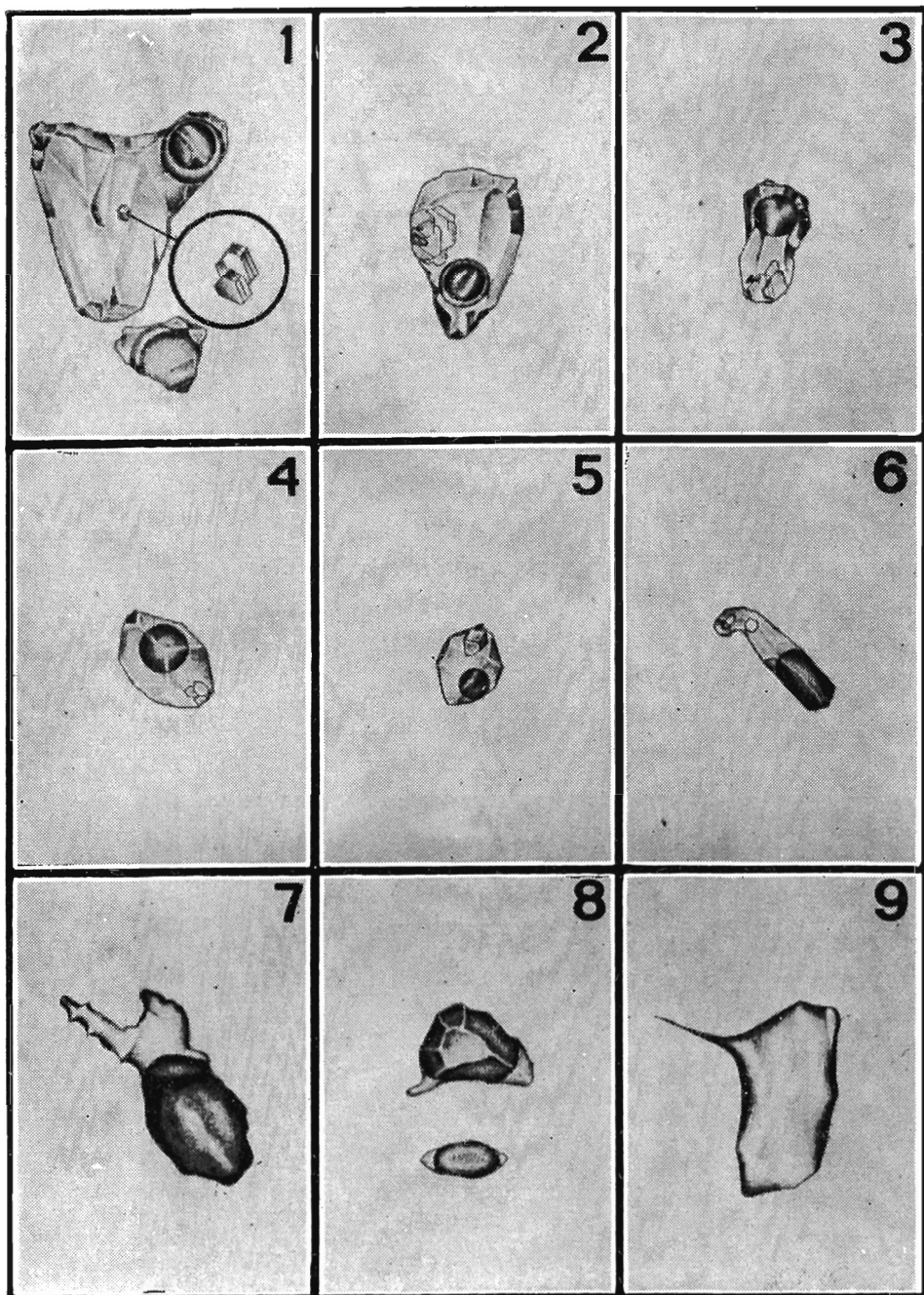


Inkluzje w kwarcu druzowym ze Strzegomia

1 — pierwotna inkluzja w morionie, X 1300; 2 — inkluzja wtórna wczesnej generacji w morionie, X 640; 3, 4 — inkluzje pierwotne, powstałe dzięki przyłgnięciu drobnego ciała stałego (S) do rosnącego kryształu (3 okaz kryształu górskiego z Karpnik), X 640; 5 — grupa inkluzji niehomogenicznego pochodzenia, X 640; 6—9 — inkluzje wtórne, uszeregowane według malejącej temperatury powstania, X 640

Inclusions in druse quartz from Strzegom

1 — primary in morion, X 1300; 2 — secondary of early generation, in morion, X 640; 3, 4 — primary, originated by a solid substance (S) touching the surface of growing crystal (3 rock crystal from Karpniki), X 640; 5 inclusion group of nonhomogenous origin, X 640; 6—9 — secondary, arranged in accordance with dropping temperature of origin, X 640

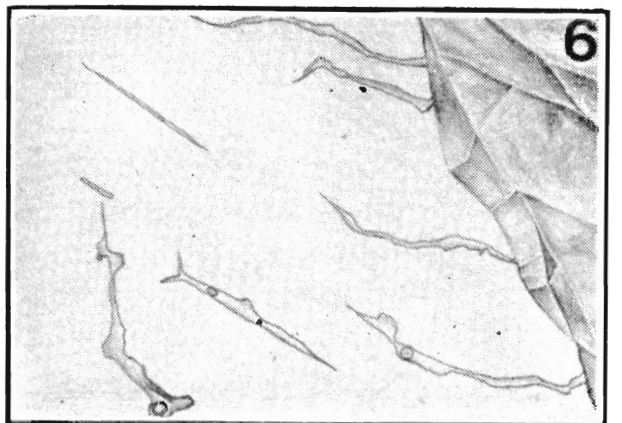
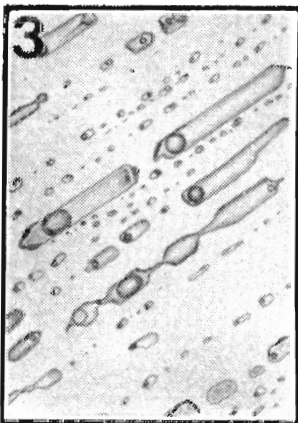
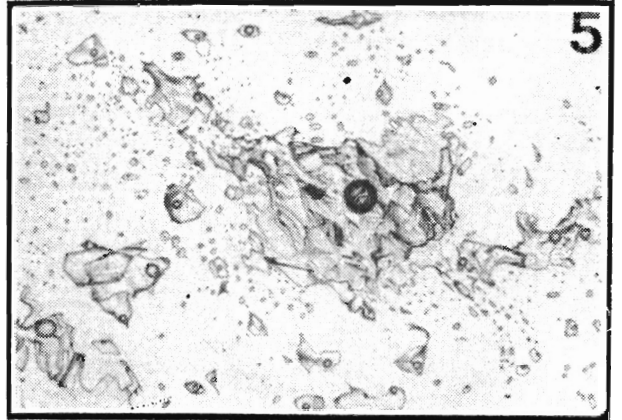
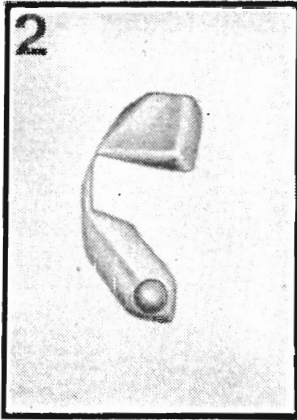
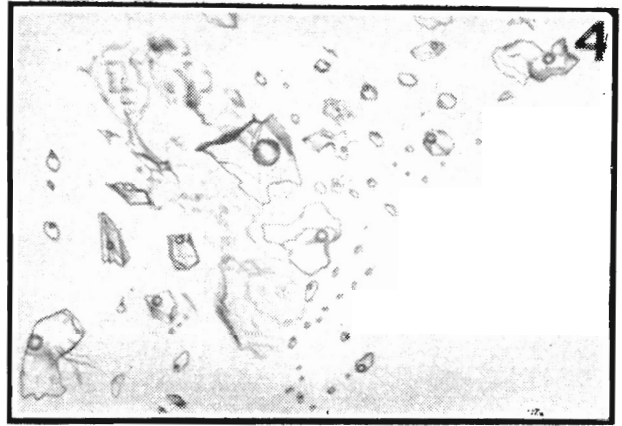
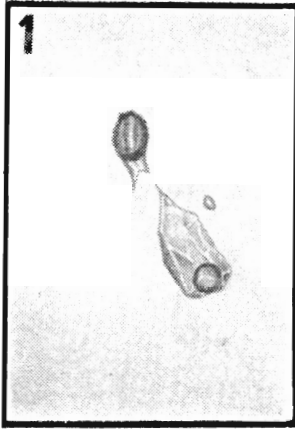


Inkluzje z kryształu górnego z Karpniki

1, 2 — inkluzje czterofazowe, zawierające minerały potomne i ciekły CO_2 , $\times 640$; 3, 4, 6 — inkluzje trójfazowe z minerałami potomnymi, $\times 640$; 5 — inkluzja trójfazowa zawierająca halit, $\times 640$; 7, 8 — inkluzje zawierające dużą ilość fazy gazowej (70–80% obj.), $\times 175$; 9 — ciekła inkluzja wtórna, $\times 90$

Inclusions in rock crystal from Karpniki

1, 2 — four-phase inclusions containing daughter minerals and liquid CO_2 , $\times 640$; 3, 4, 6 — three-phase inclusions containing daughter minerals, $\times 640$; 5 — three-phase halite-bearing inclusion, $\times 640$; 7, 8 — inclusions bearing major amount of gaseous phase (70–80 vol. %), $\times 175$; 9 — secondary liquid inclusion, $\times 90$



Inkluzje z kryształu górskiego z Karpnik

1-3 — inkluzje pierwotne i wczesne wtórne, dzielące się na potodne (widoczny nieproporcjonalny podział faz), X 640; 4, 5 — systemy dużych inkluzji wtórnych, X 20; 6 — brzeg największej inkluzji z fig. 5 — widoczne igiejkowe inkluzje powstałe podczas zablizniania szczeliny, X 640

Inclusions in rock crystal from Karpniki

1-3 — primary and early-generation secondary inclusions dividing into parts (filling phases bear no proportions to volume of parts), X 640; 4, 5 — large inclusion systems, X 20; 6 — rim of the largest inclusion from Fig. 5 — acicular inclusions formed during a healing of the fracture are visible, X 640