

PROBLEM ROZPOZNAWANIA PARAMORFOZ KWARCU NISKOTEMPERATUROWEGO PO WYSOKOTEMPERATUROWYM

UKD 549.514.51.01:548.6

Istnienie odwracalnej przemiany fazowej kwarcu wysokotemperaturowego (heksagonalnego, α) w odmianę niskotemperaturową (trygonalną, β)¹ zostało stwierdzone przez Le Châtelier'a w 1889 r. (por. także C. Frondel, 1962). Ważność tego faktu dla termometrii geologicznej doceniono bardzo szybko. Zachodzenie inwersji z dużą szybkością bez pojawiania się stanów metastabilnych, ogólnie znana możliwość tworzenia się kwarcu w szerokiej skali temperatur: od bliskich 0°C (H. Harder, W. Flehmig, 1970) do warunków magmowych, a także występowanie tego minerału w niezmiernie zróżnicowanych paragenezach powodują, że stwierdzenie jakichkolwiek parametrów kwarcu, zmieniających się konsekwentnie z temperaturą jego krystalizacji byłoby uzyskaniem bardzo cennego termometru geologicznego (por. E. S. Larsen, 1909; O. Mütge, 1921; G. M. Wirowljangskij, 1938; O. F. Tuttle, 1949). Identyfikacja paramorfoz kwarcu β po odmianie α pozwalałaby wprawdzie na stosowanie tylko dwustopniowej (dwuzakresowej) skali temperaturowej: zakres powyżej oraz poniżej temperatury inwersji, niemniej byłoby to w wielu przypadkach istotne dla rozważań geologicznych. Powiązanie temperatury inwersji z genezą kwarcu miałyby znaczenie szersze, gdyż pozwalałoby wyodrębnić zbiory genetyczne kwarcu o mniejszej liczebności.

Badania M. L. Keitha i O. F. Tuttle'a (1952) oraz W. Smykatz-Klossa (1970) udowodniły, że temperatura inwersji kwarcu $\alpha \rightleftharpoons \beta$ pod normalnym ciśnieniem waha się w dość szerokich granicach: 536—576,3°C, dla kwarców z różnych grup genetycznych, przy czym dla kwarców ze skał pochodzenia magmowego średnia wartość temperatury inwersji wynosi 573,2°C. Przy zwiększaniu ciśnienia wzrasta ona (R. E. Gibson, 1928, H. S. Yoder, 1954), osiągając dla 10 kbar wartości zbliżone do 800°C (ryc. 1).

KRYTERIA POKROJU KRYSZTAŁÓW, ZBLIŹNIACZEŃ I SPĘKAN

Występowanie kryształów kwarcu o pokroju bipiramidy heksagonalnej z podrzędnie rozwiniętymi ścianami słupa lub bez nich, a także kryształów romboedrycznych, zazwyczaj przyjmowane jest jako dowód wysokotemperaturowego pochodzenia tego minerału (ryc. 2). Jednak znane są liczne przypadki, kiedy pokrój bipiramidalny i romboedryczny występuje u kwarców niskotemperaturowych (Ju. A. Dołgow, 1957; W. A. Frank-Kamienieckij et al. 1960; S. S. Smirnow et al., 1947). Piękną kolekcję kwarców niewątpliwie niskotemperaturowych o pokroju przyjmowanym za typowy dla kwarcu α , pochodzących z polskich skał, prezentuje A. Łaszkiwicz (1960).

Autor miał możność obserwować kwarcie bipiramidalne wśród okazów tzw. diamentów marmaroskich z fliszu karpackiego (temperatury powstania na podstawie badań homogenizacji inkluzji fluidalnych wynoszą 80—190°C). Kwarcie z Jegłowej dostarczają również dowodu, że w zakresie temperatur 340—110°C (A. Kozłowski, Ł. Karwowski, 1972a) mogą krystalizować zarówno kryształy o pokroju niskotemperaturowym, tzn. z silnie rozwiniętymi ścianami słupa, niekiedy niemal pręcikowe czy igiełkowe, jak i kwarcie bipiramidalne lub z bardzo słabo wykształconym słupem, przy czym najsilniejsze zróżnicowanie pokroju zaznacza się w grupie niżjtemperaturowej (200—110°C), a osobniki wyżejtemperaturowe mają zazwyczaj pokrój słupowy.

E. Najdenowa, A. Atanasow i I. Kostow (1971) wiążą zmianę pokroju kwarcu, oprócz temperatury, także z przesyceniem środowiska krystalizacji i jego pH

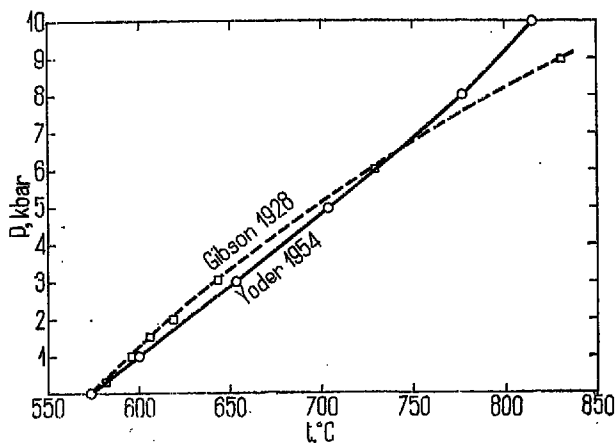
ale tak przedstawiona zależność również ma raczej charakter tendencji niż reguły diagnostycznej. Pewniejszym kryterium morfologicznym jest występowanie w kwarcu α , głównie ze skał wulkanicznych, tzw. „zatok korozyjnych” (ryc. 2.1) czyli przestrzeni wypełnionych tłem skalnym (szkliwem) między dendrytami fenokryształu kwarcu α . Fenokryształy takie należy bowiem raczej rozpatrywać jako rezultat wielowierzchołkowego wzrostu lub regeneracji, a nie głębokiego wytrawiania, natomiast rezultatem korozyji magmowej są sferoidalne kształty fenokryształów kwarcu (por. G. G. Lemmlein, 1930).

W charakterze kryterium pierwotnej krystalizacji kwarcu jako odmiany α proponowane były wielokrotnie różne kombinacje zbliźniaczeń, zwłaszcza z równoległymi osiami, tzn. zbliźniaczenia delfinackie i brazylijskie. Dane na ten temat zestawione są wyczerpująco w pracach G. P. Barsanowa i E. Ja. Guriewej (1, 2, 7). W pracach tych zaproponowano również metodę odróżniania paramorfoz kwarcu β po kwarcu α od pierwotnego kwarcu β , przy wykorzystaniu charakterystycznych cech morfologii zbliźniaczeń delfinackich. Cechami tymi są dla paramorfoz: bliźniaki tylko delfinackie (bez brazylijskich), drobne, o wymiarach do 3 mm, ograniczone zawikłanymi liniami krzywymi, rozłożone równomiernie w całej objętości kryształu. Dla pierwotnego kwarcu β Barsanow i Guriewa podają jako typową obecność, oprócz delfinackich, także innych bliźniaków (brazylijskich, japońskich). Bliźniaki delfinackie ograniczone linią łamaną lub nieskomplikowaną krzywą, duże (powyżej 4 mm), mają tendencję do wydłużenia zgodnie z osią Z, często ułożone sektorowo, w szczególności na płaszczyźnie (0001), mogą tworzyć charakterystyczny układ sektorów o symetrii trójkrotnej.

Autor przeprowadził dość liczne (60 próbek; reguły metody były ustalone na podstawie wyników badań 300 próbek) badania zbliźniaczeń według metodyki podanej w pracy E. Ja. Guriewej (7) w kwarcach różnej genezy i doszedł do następujących wniosków:

1. Metoda w wielu przypadkach jest niezwykle pomocna, zwłaszcza przy wyróżnianiu paramorfoz kwarcu β po kwarcu α w postaci ksenomorficznym kryształów, np. z utworów pomagmowych. Zbliźniaczenia delfinackie mają wówczas cechy podane w pracach Barsanowa i Guriewej (ryc. 3.1).

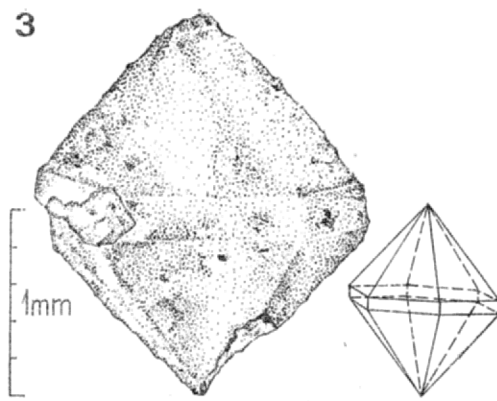
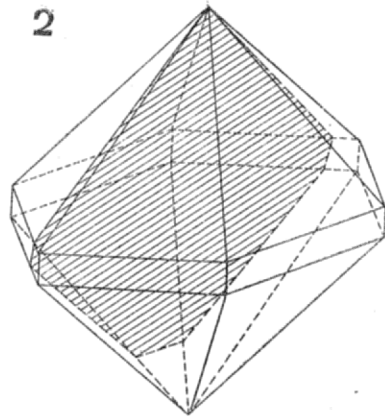
2. Pierwotny kwarc β również często zawiera bliźniaki delfinackie ułożone w charakterystyczny dla niego sposób: sektorowo (ryc. 3.2), nierównomiernie



Ryc. 1. Zmiana temperatury inwersji kwarcu w zależności od ciśnienia.

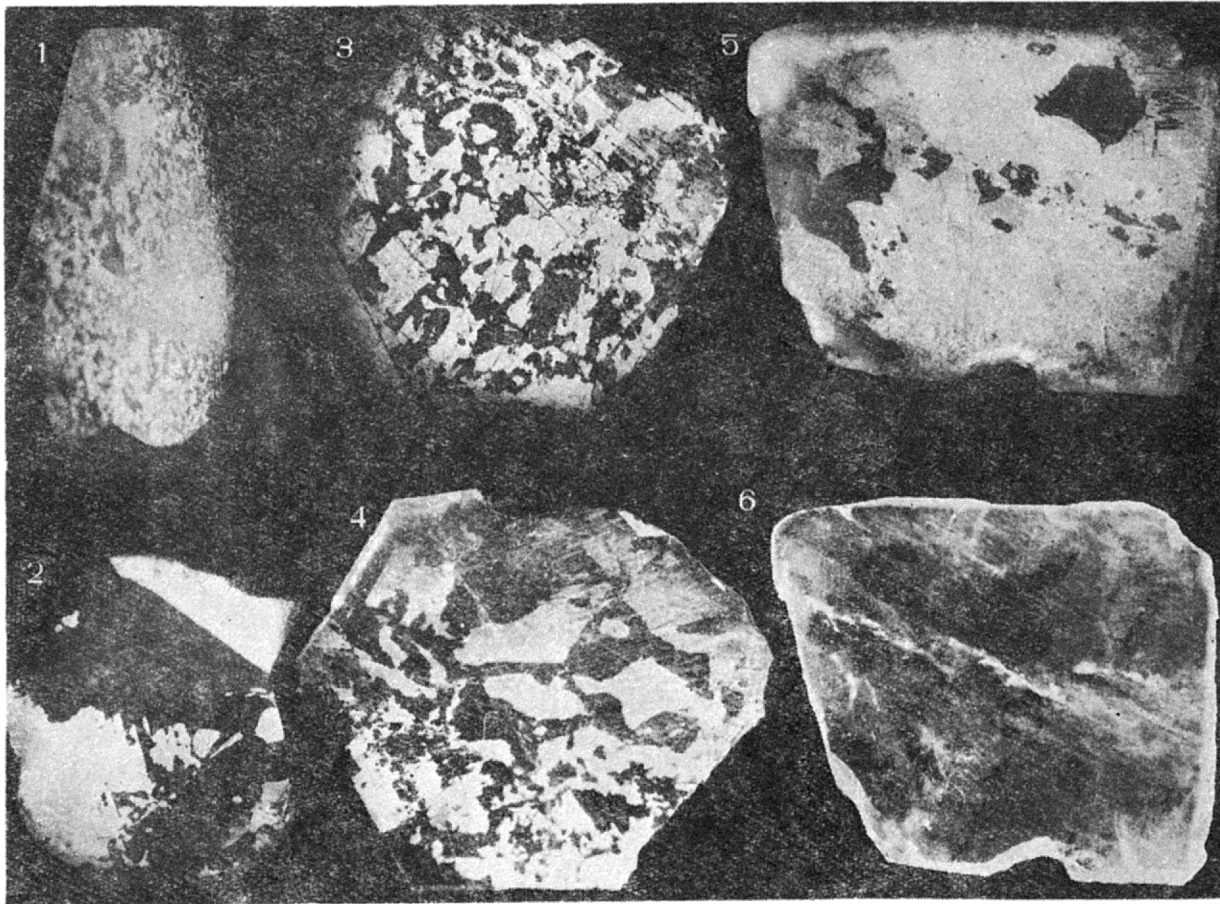
Rig. 1. Inversion temperature of quartz versus pressure.

¹ Pierwotnie kwarcem α nazywano odmianę niskotemperaturową, β — wysokotemperaturową; autor stosuje obecnie szersze przyjęte określenia.



Ryc. 2. Morfologia kwarcu α : 1 — dendrytowy fenokryształ w porfirze alandzkim (IR 10), $\times 13$; 2 — pokrój kryształu i położenie przekroju z ryc. 2.1; 3 — kryształ i jego wyidealizowany pokrój, granit karkonoski, Samotnia (IR 31).

Fig. 2. Morphology of α -quartz: 1 — dendritic phenocryst in Aland porphyry (IR 10), $\times 13$; 2 — crystal habit and orientation of Fig. 2.1 section; 3 — real crystal and its idealised habit, Karkonosze granite, Samotnia (IR 31).

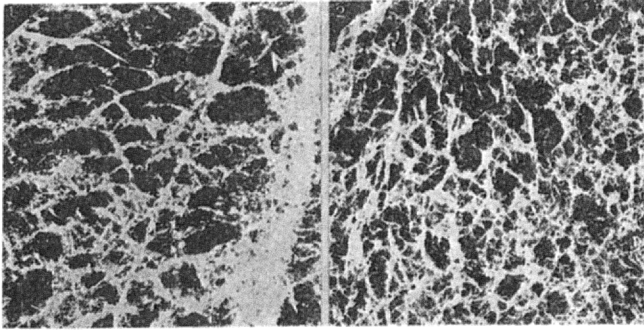


Ryc. 3. Zbliżniaczenia delfinackie w kwarcu: 1 — bliźniaki poinwersyjne, szary kwarc siatkowy α , Czernica (IR 29); 2 — bliźniaki sektorowe pierwotne w cytrynie β , Strzegom (IR 22); 3—4 — pierwotne równomiernie rozmieszczone bliźniaki w morionie β , Strzegom (IR 27); 5 — pierwotne nierównomiernie rozmieszczone bliźniaki delfinackie oraz ich związek z zabliźnioną szczeliną w kryształach górskim β (IR 30), Czernica, w górnym prawym rogu widoczne listewkowate zbliźniaczenie brazylijskie; 6 — jak 5, widoczna zabliźniona szczelina; wszystkie powiększenia $\times 4$; 1—5 — skośne światło odbite, 6 — światło przechodzące; 1—4 — przekroje \perp Z; 5—6 — przekroje nieorientowane.

Fig. 3. Dauphine twins in quartz: 1 — post-inversional twins, reticulate gray α -quartz, Czernica (IR 29); 2 — three-folded primary twins in β -citrine, Strzegom (IR 22); 3—4 — primary evenly distributed twins in β -morion, Strzegom (IR 27); 5 — primary unevenly distributed twins in β -rock crystal, Czernica (IR 30), note the connection of twins with the healed fracture (cf. Fig. 3.6) and the Brasil twins in upper right part of the specimen; all photos $\times 4$; 1—5 — oblique reflected light, 6 — transmitted light; 1—4 — plates cut perpendicularly to Z-axis, 5—6 — not oriented plates.

(ryc. 3.5) i są one zazwyczaj większe od bliźniaków poinwersyjnych (ryc. 3.4). Drobne i równomiej rozłożone bliźniaki delfinackie mogą wystąpić wzdłuż zabliźnionych szczelin (ryc. 3.5 i 3.6). Niemniej na-

potkano dość liczne przypadki, kiedy pierwotny kwarc β zawierał bliźniaki delfinackie, które przy braku innych cech diagnostycznych nasuwałyby wątpliwości, czy są one pierwotne, czy też wtórne — poin-



Ryc. 4. Spękania w kwarcu: 1 — siatkowe poinwersyjne, α -kwarc z pegmatytu Wilczej Poręby, Karpacz; 2 — ziarnisty agregat kwarcu, wkładka w gnejsach, Mała Kamienica, Pogórze Izerskie; $\times 5$.
Fig. 4. Fractures in quartz: 1 — reticulate, post-inversional, pegmatite α -quartz, Wilcza Poręba, Karpacz; 2 — grain aggregate of quartz, veinlet in gneiss, Mała Kamienica, Izerka Upland; $\times 5$.

wersyjne, np. przedstawione na okazie 3 ryc. 3, zwłaszcza w górnej jego części.

Przy typowym wykształceniu bliźniaków metoda Barsanowa-Guriewej wydaje się pewnym kryterium rozpoznawania paramorfoz po kwarcu α i, jako taka, była wykorzystywana przez autora przy selekcji próbek do dalszych badań tych paramorfoz. Pozostawia jednak dość duży margines niejednoznaczności, mogący sprzyjać subiektywnym diagnozom i z tego względu w przypadkach wątpliwych nie powinna być stosowana jako jedyne kryterium.

Dobrym i pewnym kryterium (Je. W. Cinzerling, 1948) jest charakterystyczne poinwersyjne spękanie siatkowe lub komórkowe kwarcu (ryc. 4.1), wyraźnie różniące się od linii granicznych ziarn w monomineralnym ziarnistym agregacie kwarcu (ryc. 4.2) lub od innych typów spękań. Kryterium to ma jednak dość ograniczone zastosowanie, ponieważ powstanie siatkowych spękań wymaga przemiany fazowej podczas spadku temperatury szybszego niż $1^\circ\text{C}/\text{min}$ (por. C. Frondel, 1945), co zdarza się rzadko w czasie stygnięcia skał głębinowych. W paramorfozach po kwarcu α częsta jest łupliwość równoległa do ścian piramidy, ponieważ kwarc α ma łupliwość według $\{1011\}$ znacznie lepszą niż kwarc β (F. D. Bloss, 1957).

INNE STOSOWANE KRYTERIA

Najbardziej skutecznymi metodami określania temperatury krystalizacji kwarcu, jak też innych licznych minerałów, są metody badań inkluzji fluidalnych, zwłaszcza metoda homogenizacji oraz metoda dekrepitacji. Niekiedy już obecność pewnych typowych inkluzji, np. szkliska, czy inkluzji zawierających dużą ilość faz krystalicznych (soli lub krzemianów) pozwala sądzić o wysokotemperaturowej genezie kwarcu (8, 10). Kryterium to jako niezależne, tzn. nie związane ze zjawiskiem inwersji kwarcu, było w niniejszych badaniach szczególnie cenne.

Ponadto przeprowadzono oznaczenia zawartości glinu w kwarcach z zamiarem wykorzystania ich do określenia temperatury krystalizacji według metodyki Dennena (3, por. także W. H. Dennen, A. Quensada, 1972, E. G. Jr. Perry, 1971), przy czym część wyników opublikowano wcześniej (9). Stwierdzono, że spośród próbek wybranych do oznaczeń temperaturowych metodyką Dennena 55% próbek dało rezultaty zgodne z oznaczeniami temperatury metodami homogenizacji i dekrepitacji. Z tego względu użyto również tej metodyki jako pomocniczej w selekcjonowaniu materiału do dalszych badań.

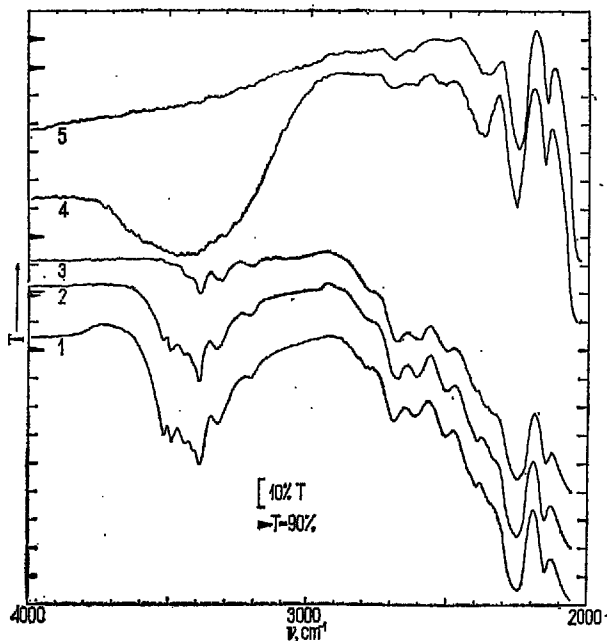
Spśród innych kryteriów (nie stosowanych przez autora) należy wymienić wzmianki w literaturze o możliwości rozróżnienia pierwotnego kwarcu β od paramorfoz po kwarcu α na podstawie różnic w predkości rozchodzenia się w nich podłużnych drgań sprężystych (W. G. Zubow, M. M. Frołowa, 1956; A. B. Uspienskaja et al., 1969), na podstawie współczynnika termicznej rozszerzalności liniowej (A. B. Uspienskaja, 1970) oraz badań rentgenostrukturalnych (Je. I. Dołomanowa, S. S. Kwitka, 1972).

W 1970 r. został zaproponowany (4), a następnie rozwinęty (5, 6) nowy sposób rozpoznawania paramorfoz po kwarcu α , oparty na badaniach charakteru widma absorpcji kwarcu w zakresie 3 μm ($2900\text{—}3900\text{ cm}^{-1}$). Ta część widma kwarcu była interpretowana przez kilku autorów; stwierdzono, że pasma absorpcji są spowodowane przez walencyjne drgania grup OH w defektach sieci kryształów kwarcu (G. Brunner et al., 1959; D. L. Wood, 1960; A. Kats, 1962; B. D. Saxena, 1965; D. M. Dodd, D. B. Fraser, 1965). Pasma 3200 i 3300 cm^{-1} odnoszą się do drgań sieci kryształu kwarcu i nie są związane z defektami sieci (G. Brunner et al., 1961), pasma 3318, 3384 i 3432 cm^{-1} (w temperaturze 20°C) pojawiają się w wyniku obecności OH w pobliżu tetraedów glinotlenowych zastępujących tetraedry krzemotlenowe, natomiast pasma 3396, 3440, 3487 i 3520 cm^{-1} są spowodowane asocjacją OH — Li (W. W. Bukanow et al., 1969), wreszcie 3450 — analogicznie przez zespół OH — Na. Szerokie pasmo z łagodnym ekstremum $3400\text{—}3500\text{ cm}^{-1}$ spowodowane jest przez obecność wody molekularnej (H_2O).

Autor opracowania wyselekcjonował ponad 100 próbek kwarcu na podstawie opisanych wyżej kryteriów, w większości spośród nich zanalizował zawartość pierwiastków śladowych oraz zbadał ich środowisko krystalizacji (9; por. także A. Kozłowski, Ł. Karwowski, 1972a, b). Następnie tak udokumentowane próbki poddał badaniom absorpcji podczerwieni w zakresie 3 μm . Badania prowadzono według metodyki Je. I. Dołomanowej i in. (5) na spektrometrze UR 20 firmy C. Zeiss, preparaty — dwustronnie polerowane równoległościennie płytki kwarcu o grubości 0,5—4 mm. Uzyskane dane posłużyły do przedyskutowania tzw. metody określenia temperatury powstania kwarcu na podstawie widm absorpcji podczerwieni (5) lub sposobu identyfikacji nisko- i wysokotemperaturowych modyfikacji kwarcu (6), tzn. w rzeczywistości rozpoznawania paramorfoz kwarcu niskotemperaturowego (β) po wysokotemperaturowym (α).

Jak dowodzą eksperymenty z usuwaniem lotnych składników (głównie wody) z kwarcu metodą prażenia, woda oprócz grup OH związanych ze strukturą i trudno usuwalnych nawet w czasie długotrwałego prażenia (100 godzin) w wysokich temperaturach (1000°C , ryc. 5.1—5.3) występuje także w stosunkowo łatwo usuwalnej postaci molekularnej (ryc. 5.4 i 5.5). Ten ostatni rodzaj wody występuje w inkluzjach fluidalnych i jest uwalniany w procesie dekrepitacji: przeciętny interwał przegrzania inkluzji wodnych w kwarcu wynosi $50\text{—}200^\circ\text{C}$ ponad temperaturę ich powstania, w zależności od ciśnienia podczas powstania inkluzji, stopnia jej wypełnienia (gęstości minerałotwórczego fluidu), rozmiarów i przestrzennego położenia w kryształach. Znane są inkluzje w kwarcach α (np. próbka IR 9, Alam Kuh — Iran) zawierające wodę w ilości 38—16% masy inkluzji i powstałe w temperaturach $700\text{—}830^\circ\text{C}$ (8), a dekrepitujące w temperaturach nieco wyższych. Dla tego kwarcu temperatura zaniku pasma absorpcji wody molekularnej wynosi około 850°C i nie wykazuje związku z temperaturą inwersji, co prawdopodobnie sugeruje temperaturę zaniku tego pasma podane przez Dołomanową i in. (5), równe $500\text{—}550\text{—}600^\circ\text{C}$. Analogicznie przebiega zanik pasma wody molekularnej w kwarcu β , ale w odpowiednio niższych temperaturach, uwarunkowanych wymienionymi wyżej czynnikami.

W kwarcach (i innych minerałach), oprócz inkluzji pierwotnych (syngenetycznych z minerałem), istnieje zazwyczaj kilka generacji inkluzji wtórnych, które powstały podczas zablźniania spękań w różnych temperaturach. Kwarc α , które powstały ze stopów, w inkluzjach pierwotnych mogą zawierać minimalne ilości wody molekularnej. Ilość inkluzji wtórnych może być bardzo zmienna, zmienny także może być udział wody w ich wypełnieniu. Te dwa czynniki (przy stałej grubości preparatu) określają intensywność pasma pochłaniania wody molekularnej i jedynie w zależności od nich należy rozpatrywać obecność i intensywność pasma z ekstremum



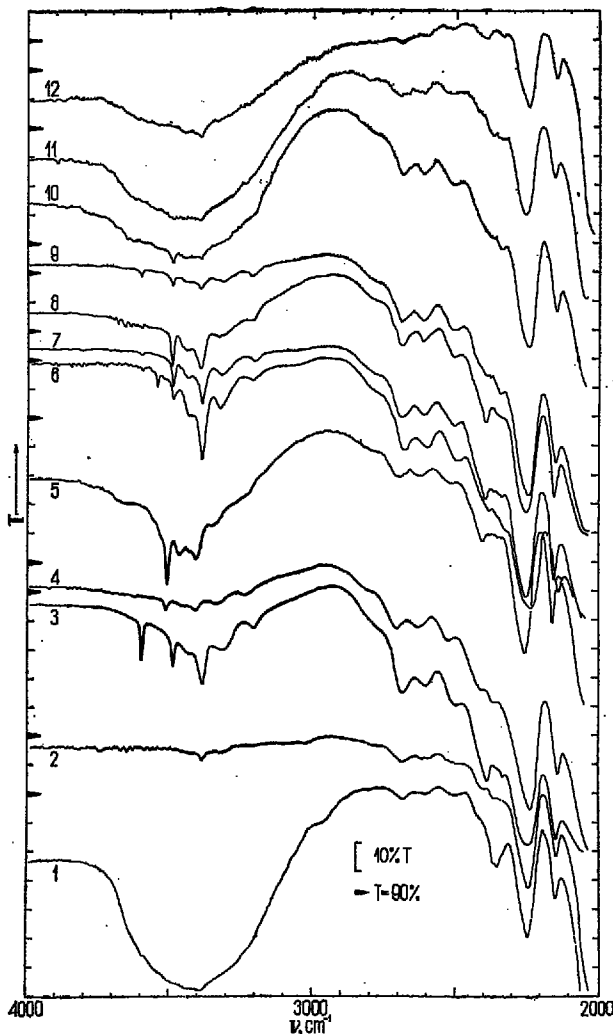
Ryc. 5. Zmiana widm absorpcji podczerwieni kwarcu w czasie prażenia: 1 — kryształ górski β , IR 3 (Jęglowa) $d=1$ mm, // Z, nieprażony; 2 — IR 3, prażony w $600^\circ\text{C}/15$ h; 3 — IR 3, prażony w $1000^\circ\text{C}/100$ h; 4 — żyłowy kwarc β z gnejsów, IR 1, (Zakręt Śmierci, G. Izerskié), $d=1$ mm, // Z, nieprażony, 5 — IR 1 prażony w $1000^\circ\text{C}/100$ h.

Fig. 5. Change of IR absorption spectra of quartz during calcination: 1 — β -rock crystal IR 3 (Jęglowa), $d=1$ mm, // Z, fresh; 2 — IR 3, calcinated at $600^\circ\text{C}/15$ h; 3 — IR 3 calcinated at $1000^\circ\text{C}/100$ h; 4 — vein β -quartz from gneisses, IR 1 (Izera Mts), $d=1$ mm, // Z, fresh; 5 — IR 1 calcinated at $1000^\circ\text{C}/100$ h.

$3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, które przez Dołomanow² i in. (5) zostało wybrane na kryterium genezy kwarcu, a szczególnie obecności paramorfoz po kwarcu α .

Z przedstawionych rozważań wynika, że inwersja kwarcu podczas stygnięcia w naturalnym środowisku może (ale nie musi) mieć tylko jednego rodzaju związek z zawartością wody molekularnej, a więc z intensywnością dyskutowanego pasma: może być przyczyną zwiększenia ilości wody molekularnej w nowo utworzonych inkluzjach wtórnych na zabliźnionych spękaniach polinwersyjnych. Związek ten nie ma oczywiście charakteru ilościowego w sensie proporcjonalności do temperatury krystalizacji kwarcu. Ilość inkluzji zawierających wodę, jak i udział wody w środowisku krystalizacji lub zabliźniania szczelin w minerałach, a wreszcie stosunki fazowe w inkluzjach są tylko jednymi (i to o różnym stopniu istotności) wśród bardzo licznych ogniw w sekwencji przyczyn i skutków, powodujących określone, obserwowane dzisiaj cechy minerałów. Dlatego wydaje się niezbyt uzasadniony wniosek Dołomanowej i in. (5), że dyskutowane pasmo o niskiej intensywności jest charakterystyczne dla paramorfoz po kwarcu α , a gdy cechuje je duża intensywność — mamy do czynienia z pierwotnym kwarcem β . Na jego podstawie sądzić można jedynie, czy badany preparat kwarcu zawiera „dużo” czy „mało” wody w postaci wodnego roztworu soli zamkniętego w inkluzjach fluidalnych.

Na poparcie tej tezy przytoczyć można przykłady (ryc. 6) widm kwarcu α z porfiru (IR 10) z zawartością wody w inkluzjach $0,12\%$ masy kwarcu o dość mało intensywnym pasmie absorpcji $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$; kwarcu α z granitu karkonoskiego (IR 31) oraz szarego kwarcu β z dolnej części kryształu morionu ze Strzegomia (IR 28, zawartość wody $0,23\%$, temp. krystalizacji ok. 350°C) o praktycznie tak samo intensywnych pasmach absorpcji, a wyraźnie intensywniejszych od próbki IR 10; bardzo intensywne pasmo



Ryc. 6. Widma absorpcji kwarcu w zakresie $3\ \mu\text{m}$: 1 — kwarc β , żyłowy, G. Złote (IR 48), 2 — kryształ górski β („diament marmaroski”, IR 49), Marmarosz 3 — ametyst β (IR 21), Karpniki; 4 — kryształ górski β Czernica (IR 30); 5 — szary siatkowy pegmatytowy kwarc α , Czernica (IR 29); 6 — cytryn β , Strzegom (IR 22); 7 — morion β , Strzegom (IR 26); 8 — szary kwarc β , Strzegom (IR 25); 9 — morion β , Strzegom (IR 27); 10 — szary kwarc β , Strzegom (IR 28); 11 — kwarc α z granitu karkonoskiego, Samotnia (IR 31); 12 — kwarc α z porfiru alandzkiego (IR 10); grubość preparatów $d=0,85\text{--}1,0$ mm.

Fig. 6. IR absorption spectra of quartz at the $3\ \mu\text{m}$ range: 1 — vein β -quartz, Złote Mts (IR 48); 2 — β -rock crystal (Marmarosch diamond, IR 49), Marmarosch; 3 — β -amethyst (IR 21), Karpniki; 4 — β -rock crystal, Czernica (IR 30); 5 — gray reticulate pegmatitic α -quartz, Czernica (IR 29); 6 — β -citrine, Strzegom (IR 22); 7 — β -morion, Strzegom (IR 26); 8 — gray β -quartz, Strzegom (IR 25); 9 — β -morion, Strzegom (IR 27); 10 — gray β -quartz, Strzegom (IR 28); 11 — α -quartz from Karkonosze granite, Samotnia (IR 31); 12 — α -quartz from Aland porphyry (IR 10); thickness of specimens $d=0,85\text{--}1,0$ mm.

w widmie żyłowego kwarcu β z Gór Złotych² (IR 48, zawartość wody $0,37\%$) o temp. krystalizacji bliskiej 400°C , jak też zupełny wreszcie brak tego pasma w widmie próbki kwarcu β , który zawierał tylko pojedyncze inkluzje roztworu wodnego, tzw. „diamencie marmaroskim” (IR 49, temp. homogenizacji inkluzji $80\text{--}110^\circ\text{C}$).

Przyczyny istnienia szeregu ostrych pików w zakresie $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ są, jak wspomniano wyżej, zupełnie inne niż przyczyny pojawienia się pasma

² Próbką otrzymana od M. Kuźniarskiego.

absorpcji wody molekularnej. Wyjaśnienie natomiast powodów, dla których w strukturze kwarcu wchodzą określone domieszki i w określonych ilościach, wciąż jeszcze napotyka niejakie trudności, czego dowodem jest choćby dyskusja na temat glinowo-kwarcowego geotermometru Dennena (3, por. także W. H. Blackburn, W. H. Dennen, 1971; R. M. Coveney, W. C. Kelly, 1971; E. G. Jr. Perry, 1971; W. H. Dennen, A. Quesada, 1972) lub odmienne od zazwyczaj akceptowanych poglądy, I. I. Kamiencewa (1965). Niewątpliwie temperatura jest tu istotnym czynnikiem, ale inne parametry procesu powstawania minerałów także odgrywają ważną rolę. Trudny do oceny jest na ogół wpływ ciśnienia; badania Z. Walenczaka (1966a, b, 1969) dowiodły decydującego wpływu pH roztworów macierzystych na wchodzenie domieszki galu do ametystów; wreszcie ważny jest skład roztworu minerałotwórczego i w tym sensie uzewnętrznia się oddziaływanie otaczających skał (por. A. N. Łukaszew et al., 1970).

Przegląd widm kwarców z pasmami absorpcji grup OH również nasuwa wątpliwości co do wniosków wysnutych przez Dołomanową i in. (5). Przypisywanie tej samej wagi pasmu H₂O i pasmom grup OH wydaje się nieuzasadnione, jeśli porównać przedstawione na ryc. 6 widmo szarego kwarcu (IR 28, charakterystyka podana poprzednio) dość bogatego w inkluzje z widmem narastającego na nim niżej-temperaturowego morionu o znacznie mniejszej zawartości inkluzji (IR 27, zawartość wody 0,07%, temp. homogenizacji 290°C). W obydwu przypadkach widoczne są bardzo zbliżone pasma grup OH, przy czym w próbie IR 28 nałożone są one na pasmo wody molekularnej.

Analogiczna para próbek IR 25—IR 26 potwierdza ten wniosek, a prawie równotemperaturowy z IR 26 cytryn, niemal nie zawierający inkluzji (IR 22), pomimo intensywniejszych i liczniejszych pasm grup OH nie wykazuje obecności pasma H₂O. Wreszcie próbka IR 29 kwarcu szarego z licznymi inkluzjami, splekanego siatkowo, a więc będącego paramorfozą po kwarcu α, ma widmo z dość intensywnymi pasmami grup OH i cząsteczki H₂O, gdy narastający na nim β kryształ górski z minimalną ilością inkluzji (IR 30) ma szczerkowo zaznaczone pasmo H₂O oraz bardzo małej intensywności piki grup OH. Warto zaznaczyć, że szary kwarc (IR 29) zawierał (w ppm) Li — 19, Na — 160, K — 100, Be — 0,66, Mg — 4, Ca — 55, Ba — 0,17, Al — 540, Ge — 1,4, Fe — 180, Ti — 44, gdy w kryształach górskim (IR 30) wykryto (w ppm) Li — 4,0, Na — 10, K — 20, Be — 0,01, Mg — 1, Ca — 3,4, Ba — 0,15, Al — 23, Ge — 1,2, Fe — 42, Ti — 11. Również ametyst (IR 21) odznaczał się wysoką zawartością alkaliów, zwłaszcza Li (85 ppm). Także więc i w tym przypadku autor nie stwierdził prostych powiązań między wzrostem intensywności pasm absorpcji a spadkiem temperatury krystalizacji.

LITERATURA

1. Barsanow G. P., Guriewa E. Ja. — Oraz liczył prirodnogo kwarcu, prietierpiewszego α—β přewraszczeniye. DAN SSSR, 1963, nr 4.
2. Barsanow G. P., Guriewa E. Ja. — O znaczenii i metodach issledowanija α—β přewraszczeniija prirodnogo kwarcu. Trudy Mineral. Muz., 1964, nr 15.
3. Dennen W. H., Blackburn W. H., Quesada A. — Aluminium in quartz as a geothermometer. Contr. Mineral. Petrol., vol. 27, 1970.
4. Dołomanowa Je. I., Gasojan M. S., Rüdnickaja Je. S., Tiutniewa G. K., Uspienskaja A. B. — Wozmożnost primienienija metoda I.-K. spektroskopii dla opriedielenija temperatury obrazowanija sliwnych žilnych kwarcuw. DAN SSSR, 1970, nr 1.
5. Dołomanowa Je. I. i in. — Opriedielenije sostawa primiesiej i temperatury obrazowanija žilnogo i drugih kwarcuw po infrakrasnym spektrom. Trudy Mineral. Muz., 1972, nr 21.
6. Gasojan M. S., Tiutniewa G. K. — Spособ opriedielenija nizko- i vysokotemperaturnych modifikacij kwarcu, Rief. Žurn., Geol., 10, 1973.

7. Guriewa E. Ja. — Metod otliczija α i β kwarcu w miestorożdienijach i primienienije jego dla rieszenija woprosa o gieniezisje piegmatitow. Autoreferat. Mosk. Uniw., Moskwa, 1964.
8. Karwowski, Ł., Kozłowski A. — Zastosowanie wyników badań inkluzji gazowo-ciekłych w minerałach do odtwarzania warunków krystalizacji tych minerałów. Prz. geol., 1973, nr 10.
9. Kozłowski A. — Kwarc pomagmowy masywu strzegomskiego i karkonoskiego; jego środowisko krystalizacji i pierwiastki śladowe. Acta geol. pol., 1973, nr 2.
10. Zacharczenko A. I. — Kamiernyje piegmatory i ich tiermodinamiczeskije i chemiczeskije osobnennosti formirowanija. Piegmatory. Leningrad, 1972.

Uzupełniający wykaz pozycji cytowanych, nie zestawionych w spisie literatury, jest do wglądu u autora pracy.

SUMMARY

The criteria of high → low quartz inversion are discussed in the present paper. On the basis of material collected by the author, the criterion of habit as well as fractures and other morphological criteria are verified. The reinvestigation of morphology of Dauphiné twins as the criterion of inversion (Barsanov's and Gureva's method, cf. 1, 2 & 7) on the 60 specimens was made and there was ascertained, that the method gave positive results for the majority of investigated specimens. As the supplementary method, the Dennen's (3) aluminium thermometry for quartz (55% of positive results) was used for the selection of specimens; determination of crystallization temperatures by the fluid inclusion methods was the main thermometric method used in the recent investigation.

Specimens (over 100), selected as above, were investigated by the IR absorption method in the 3 μm region as described in the papers of Dolomanova & al. (4, 5). Dolomanova & al. suggested, that the absorption band of molecular H₂O (3400—3500 cm⁻¹) can be used as the criterion of primary high- or low-quartz crystallization. The low intensity of the band would be characteristic for paramorphs after high quartz, and the primary low quartz ought to give the absorption band of high intensity. Author's investigations permitted to ascertain, that the absorption intensity of band of molecular H₂O (mainly entrapped in fluid inclusions) depends on: 1) size and amount of inclusions; 2) amount of water in inclusion filling. Molecular H₂O can present both in primary and in secondary inclusions, and the secondary ones are usually more numerous than primary. On the other hand, high quartz bears minor amount of rather poor in water primary inclusions and various but usually higher amounts of secondary, rich in water inclusions; the latter will determine the intensity of the named absorption band. There also exists a number of low quartzes bearing only individual aqueous inclusions and without the band of molecular H₂O in their spectrum. As the amount of water in quartz does not depend immediately on the phase inversion, the intensity of IR absorption band of molecular water cannot be the criterion of presence of low- after high-quartz paramorphs.

РЕЗЮМЕ

В статье обсуждаются критерии отличия кварца, претерпевшего α→β превращение, от первичного низкотемпературного кварца — облик кристаллов, трещиноватость, двойникование. На материале 60 образцов кварца разного генезиса была проверена надежность метода исследования морфологии дофинейских двойников (1, 2, 7). В проведении опробования в дальнейших исследованиях применялся также алюминиевый термометр Деннена (3). Определения температур кристаллизации производились методом гомогенизации и декрепитации флюидных включений.

Свыше 100 образцов, исследованных указанными методами, анализировалось ИК-спектральным методом области 3 $\mu\text{м}$ (4, 5). Е. И. Долманова и другие предложили метод определения параморфоз по α -кварцу на основании интенсивности полосы молекулярной воды (3400—3500 см^{-1}). В первично высокотемпературном кварце эта полоса должна быть мало интенсивна, а в первично низкотемпературном — очень интенсивна. Исследования автора показали, что интенсивность полосы молекулярной воды, находящейся главным образом, во включениях, зависит от размеров и количества включений и от количества воды в выполнении включений. Молекулярная вода может содержаться в первичных и вторичных включениях, однако вторичные

включения как правило многочисленнее первичных. Высокотемпературный кварц часто содержит небольшое количество бедных водой первичных включений и переменное, но как правило большое, количество богатых водой вторичных включений. Последние определяют интенсивность полосы молекулярной воды. Кроме того, часто встречается низкотемпературный кварц, почти полностью лишенный водных включений, без полосы молекулярной воды в спектре. Количество молекулярной воды в кварце не зависит непосредственно от явления его фазового превращения и поэтому интенсивность полосы поглощения молекулярной воды не может являться критерием определения параморфоз низкотемпературного кварца по высокотемпературному.