

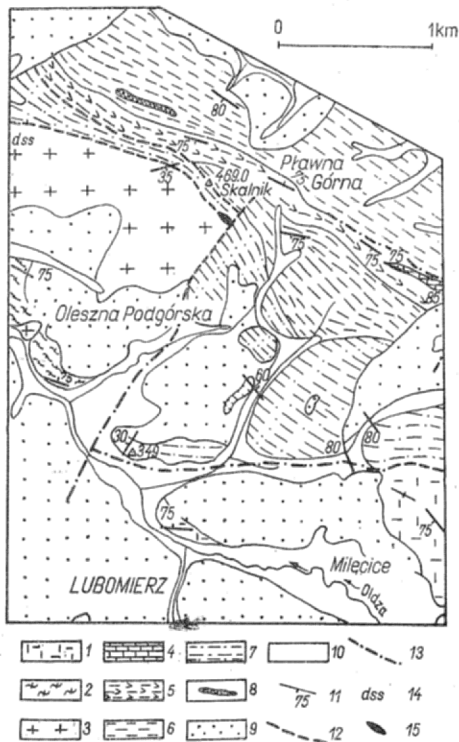
## ZŁOŻE KWARCU ŻYŁOWEGO W OLESZNEJ PODGÓRSKIEJ NA TLE INNYCH ZŁOŻ KWARCU W PÓLNOCNEJ ODKRYWCE GRANITU KARKONOSZY

UKD 553.621.064.2.003.1:5552.321.551.243:549.514.57(438.26—15 Oleszna Podgórska)

Na obszarze północnej okrywy granitu Karkonoszy występuje wiele złóż kwarcu; z których najważniejsze i największe to eksploatowane obecnie złożo kwarcu na Izerskich Garbach (niedaleko Rozdroża Izerskiego). Z pozostałych wymienić należy złoża w okolicy wsi Barcinek i na Gęszej Górze, w Nowej Kamienicy, w Grabiszycach Górnych i inne.

W czasie badań terenowych w 1965 r. w okolicy

Lubomierza autor artykułu napotkał dużą odkrywke mlecznego gruboziarnistego kwarcu. W latach 1967 i 1968 z inicjatywy Zakładów Szklarskich w Ożarowie rozpoczęto w Zakładzie Nauk Geologicznych PAN specjalne badania, które objęły m.in. i to złożo, w związku z zapotrzebowaniem na szczególnie czysty surowiec kwarcowy przeznaczony do produkcji szkła kwarcowego do lamp jarzeniowych.



Ryc. 1. Mapa geologiczna okolicy Olesznej Podgórskiej (wg T. Oberc-Dziedzic, 1966).

Prekambr: 1 — granitognejsy gruboziarniste, 2 — gnejsy mylonityczne z porfiroblastami, 3 — leukogranit; starszy paleozoik: 4 — wapień i fyllity wapienne, 5 — zieleńce i łupki zieleńcowe, 6 — łupki ilaste i fyllity, 7 — łupki piaszczyste i fyllity, 8 — metadiabazy; plejstocen: 9 — piaski fluwioglacjalne i gliny moreny dennej; holocen: 10 — piaszczyste i żwirowe nanosy rzeczne; 11 — bieg i upad warstw, 12 — uskoki i nasunięcia częściowo stwierdzone, 13 — uskoki przypuszczalne, 14 — dyslokacja śródsudecka, 15 — złożo kwarcu żyłowego.

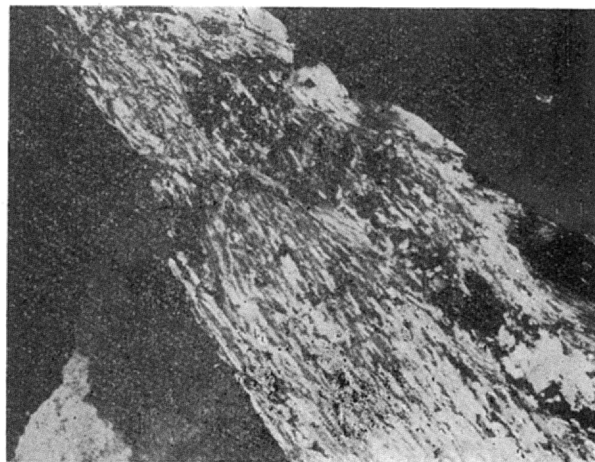
Fig. 1. Geologic map of the vicinity of Oleszna Podgórska (according to T. Oberc-Dziedzic, 1966).

Pre-Cambrian: 1 — coarse-grained gneissose granites, 2 — mylonite gneisses with porphyroblasts, 3 — leucogranite; Older Palaeozoic: 4 — limestones and limestone phyllites, 5 — greenstones and greenstone schists, 6 — shales and phyllites, 7 — arenaceous shales and phyllites, 8 — metadiabases; Pleistocene: 9 — fluvioglacial sands and bottom moraine clays; Holocene: 10 — arenaceous and gravelly river drifts; 11 — strike and dip of beds, 12 — faults and overthrust, partly ascertained, 13 — supposed faults, 14 — Intra-Sudetic dislocation, 15 — vein quartz deposit.

Pragnę w tym miejscu złożyć serdeczne podziękowania paniom N. Bakun-Czubarow, T. Butkiewicz i A. Girdwojn za udostępnienie niepublikowanych wyników ich prac.

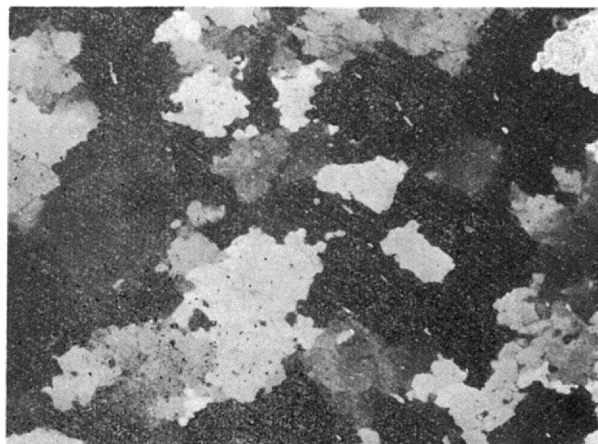
#### SYTUACJA GEOLOGICZNA

Złożo kwarcu żyłowego występujące na N od wsi Oleszna Podgórska koło Lubomierza znajduje się w strefie granicznej między kompleksem gnejsowym Pogórza Izerskiego a serią łupkową z wkładkami zieleńców i wapieni Gór Kaczawskich. Wielu autorów przyjmuje tu istnienie dużego uskoku pod nazwą dyslokacji śródsudeckiej. Inni poddają w wątpliwość istnienie tej dyslokacji, przynajmniej jako ciągłej i wielkiej skali linii uskokuwej. W każdym razie wzdłuż granicy wymienionych kompleksów przebiega strefa względnych przemieszczeń mas skalnych różnej skali, powstała w trakcie ruchów tektonicznych chociażby tylko wskutek poważnych różnic własności mechanicznych obu kompleksów. W licznych miejscach przecinają tę strefę poprzeczne uskoki. Zgodnie z mapą geologiczną T. Oberc-Dziedzic (ryc. 1) omawiana żyła kwarcowa powstała w pobliżu jednego z nich.



Ryc. 2. Pakiet łupku muskowiowego ostro odgraniczony od gruboziarnistego kwarcu z Olesznej Podgórskiej. Polaryzatory skrzyżowane, powiększenie około 40 X.

Fig. 2. Interbedding of muscovite schists markedly separated from coarse-grained quartz at Oleszna Podgórska. Crossed polarisers, enl. approximately X 40.



Ryc. 3. Wrostki muskowitu i skaleni alkalicznych zamknięte w ziarnach kwarcu w kwarcycie z Izerskich Garbów. Polar. skrzyż., pow. ok. 40 X.

Fig. 3. Muscovite and alkaline feldspar ingrowths in quartz grains of quartzite from the Izerskie Garby area. Crossed polarisers, enl. about 40 X.

Wiek serii łupkowej zawierającej łupki zieleńcowe i wapień określony został przypuszczalnie jako środkowy kambry na podstawie fauny znalezionej w wapieniach (3). Gnejsy izerskie uważane są przez większość geologów za asyntyjskie, jednak istnieją pewne przesłanki do przypuszczeń, że mogą one być młodsze od środkowego kambry (10). W rejonie Olesznej Podgórskiej i góry Skalnik przy granicy z łupkami kaczawskimi występuje drobnoziarnisty granit muskowiowy, zwany przez T. Oberc-Dziedzic leukogranitem. Jego północna granica z łupkami, wzdłuż której biegnie żyła kwarcowa ma charakter dyslokacyjny. Wschodnia granica jest nierozpoznana. Na podstawie wyników prac ziemnych wiadomo, że jeśli w ogóle (tak jak to wynikałoby z zamieszczonej mapy) przebiega tu uskoki o kierunku NE-SW, to biegnie on o kilkaset metrów dalej na E, a soczewka kwarcowa wyklinowuje się jeszcze przed uskokiem. Granit jest równowiekowy z gnejsami lub młodszy od nich. Zarówno rodzaj skały, jak i forma występowania nasuwa przypuszczenie, iż stanowił on osobne ciało intruzywne.

Wiek dyslokacji jest niemożliwy do ścisłego ustalenia, tzw. dyslokacja śródsudecka (NW-SE) jest

strefa, w której ruchy tektoniczne powtarzały się wielokrotnie od czasu orogenezy kaledońskiej. Ostatnie miały miejsce zapewne w trzeciorzędzie. Dyslokacje o kierunku NE—SW mogą być młodsze od kredy, bowiem w utworach kredowych rowu Wlenia obserwuje się dyslokacje o podobnym przebiegu. Żyła kwarcu wykorzystuje dyslokację o kierunku NW—SE i utworzyła się tam po głównej fazie ruchów. Nieznany jest jej stosunek do dyslokacji poprzecznej. Spękanie kwarcu i powstanie gdzieś tam brekcji dowodzi istnienia ruchów tektonicznych również po utworzeniu się żyły kwarcowej.

#### OPIS ZŁOŻA

Żyłę o kierunku około 110—120° prześlędzono na przestrzeni ponad 100 m, lecz być może jest ona jeszcze nieco dłuższa. Zapada ona stromo (80°) ku S. Szerokość jej wychodni (równa w przybliżeniu grubości) w najszerszym miejscu (w środku) wynosi ok. 20 m. Prawdopodobnie ulega ona zwięźeniu ku obydwu końcom. Kwarc odskania się na powierzchni w postaci stromej od SW skałki wysokości ok. 5 m. Przed 1945 r. prowadzono tu zapewne eksploatację na małą skalę. W dwóch miejscach wspomnianej skałki przeprowadzono próbną odstrzał. Składa się ona w całości z białego i rudego na spękaniach kwarcu. Gdzieś tam spotyka się drobne strzępy zamkniętych w kwarcu łupków łyszczykowych, głównie muskowiitowych, bardzo silnie zmiętych i zgnatowanych, co świadczy o silnych deformacjach, jakim zostały poddane.

Wielkość takich fragmentów łupkowych waha się od kilku do zaledwie kilkunastu centymetrów. Ograniczone są one ostro od kwarcu i nie widać śladów asymilowania ich przez masę kwarcową (ryc. 2). Z rzadka, szczególnie bliżej brzegów żyły, spotyka się niewielkie, przeważnie do kilkunastu centymetrów partie brekcjowe, gdzie ostrokrędeńskie fragmenty białego lub rudego kwarcu sklejone są brunatną masą tlenków żelaza. W licznych miejscach w kwarcu spotyka się próżnie, ograniczone krystalograficznymi ścianami otaczających kryształów kwarcu.

Automorficzne słupki i czyste kryształy górskie należą do zupełnie rzadkości i osiągają wymiary zaledwie kilku milimetrów. W głównej masie żyły kwarc jest gruboziarnisty. Wielkość ziarn wynosi od 0,5 do 4 i więcej cm, przy czym kryształy zrastają się ze sobą wzdłuż nieregularnych na ogół powierzchni. Na granicach ziarn (tylko wyjątkowo w sąsiedztwie wtrąceń łupków łyszczykowych) pojawiają się małe drobne strzępki muskowiitu. Częściej natomiast wzdłuż granic niektórych większych ziarn obecne są drobne ziarna kwarcowe. Na ogół kryształy kwarcu wolne są od rozpoznawalnych pod mikroskopem zamkniętych. Mleczniobiała megaskopowa barwa wiąże się z submikroskopowej wielkości inkluzjami będącymi zapewne pęcherzykami cieczy lub gazu. Ziarna kwarcu wykazują silnie faliste i plamiste lub wręcz drobnomozaikowe znikanie światła. Cała odkrywka jest bardzo nieregularnie spękana i tylko lokalnie pojawiają się wyraźniej rozpoznawalne systemy spękań. Na niektórych powierzchniach obserwuje się wyraźne rysy ślizgowe.

#### OPIS STREF KONTAKTOWYCH, SKAŁ SASIADUJĄCYCH I UWAGI O WARUNKACH POWSTAWANIA

Jak już wspomnieliśmy, żyła kwarcu znajduje się między łupkami łyszczykowymi od NE a granitem muskowiitowym od SW. Południowy kontakt kwarcu (z granitem) przykryty jest przez blokowisko, którego nie udało się przekopać, natomiast kontakt północny (z łupkami) odsłonięty został we wkopach. Wśród silnie zrudziałego od wodorotlenków żelaza i spękanego kwarcu pojawiają się tam wkładki łupków łyszczykowych bardzo zmiętych i zgnatowanych, ale o dość grubych blaszkach i pasmach muskowiitu. Osie płaskich fałdek i gufrazu są niezauważalne na-

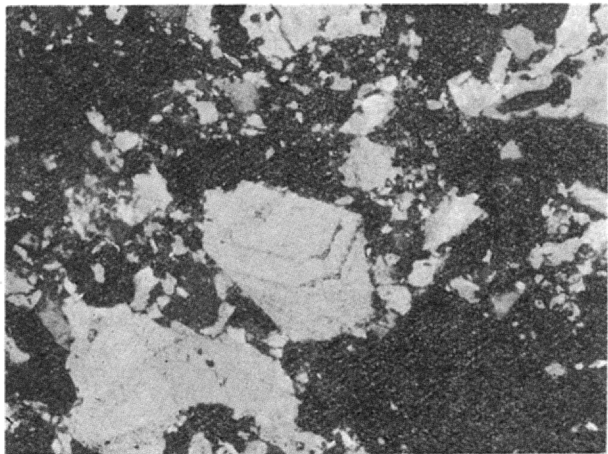
chylone, wykazując zmienne kierunki, przeważnie NW—SE. Na przestrzeni około 1 m łupki uzyskują przewagę ilościową, a kwarc stanowi w nich żyły i soczewki. Zarówno kwarc, jak i łupki łyszczykowe są bardzo przepojone tlenkami żelaza. W łupkach widoczny jest wyraźny kierunek płytkowej oddzielności połączonej ze zgodnym ułożeniem blaszek łyszczyków. W niektórych szlifach udało się ustalić pod mikroskopem, że jest to wtórne złupkowanie, przebiegające skośnie do wcześniejszej foliacji i laminacji. W innych przypadkach (szczególnie dalej od żyły kwarcowej) obserwuje się zgodność oddzielności, foliacji i laminacji.

Wtórny kierunek złupkowania jest wynikiem ruchów wzdłuż powierzchni dyslokacji, a żyła kwarcowa jest w przybliżeniu zgodna z tym kierunkiem. NE granica żyły kwarcu nie jest ostrą równą płaszczyzną, lecz powierzchnią nieregularną, rozciągającą się w przybliżeniu wzdłuż kierunku około 110° i zapadającą około 80° na S. Przy swojej granicy kwarc infiltrował w łupki i utworzył tam wkładki oraz soczewki, częściowo (jak wykazały mikroskopowe obserwacje reliktywnych wnosiaków w ziarnach kwarcu), drogą wypierania masy łupkowej. Jednak w głównej masie kwarcu brak większych zamkniętych fragmentów łupków i należy przypuszczać, że kwarc wypelnił i krystalizował w otwierającej się tensyjnie szczelinie. Przemawia za tym dostatek przestrzeni przy krystalizacji, o czym świadczą liczne próżnie i duże kryształy kwarcu usytuowane przeważnie w przybliżeniu prostopadle do granic żyły.

Dalej na N od żyły kwarcu występują łupki muskowiitowo-kwarcowe o często wyraźnej laminacji. Pasma muskowiitowe przekładają się z laminarni złożonymi z drobnego (zapewne detrytycznego), słabo przekryształizowanego kwarcu. Gdzieś tam obecne są nieliczne ziarna albitu. Jeszcze dalej występuje łupka muskowiitowo-biotytowa o silnym zmięciu i płaskim sfaldowaniu. Megaskopowo odróżnia się on wyraźnie zielonkawą barwą.

Od południa z żyłą kwarcową sąsiaduje drobnoziarnisty granit muskowiitowy. Granit ten jest skałą bezkierunkową, kaszowato wiecierającą, zawierającą dwa rodzaje czystego albitu. Jeden z nich wykazuje zbliżenie do normalnego, drugi — o typie szachownicowym. Ziarna tego ostatniego są nieliczne. Szachownicowy albit powstał zapewne na miejsce skalenia potasowego wypierając go w trakcie albityzacji. W granicy muskowiitowej położonej z dala od granicy z łupkami występuje plamisty skałki potasowy, przewidywalnie mikroklina, z pertytowymi żyłkami i grubszymi przerostami albitu szachownicowego. Ponadto w skałce obecne są agregaty grubo-blaszkowego sercytu, skupienia blaszek muskowiitu i sporo wodorotlenków żelaza. Kwarc przenika całą skałkę w formie ziarn o skomplikowanych kształtach, na wzór jakby struktur pismowych, jest on prawdopodobnie częściowo późniejszy, korozyjny.

Niewielki stosunkowo obszar występowania granitu muskowiitowego na N od wsi Oleszna Podgórska jest jedynym wystąpieniem tego typu skały w całej strefie granicznej Pogórza Izerskiego i Gór Kaczawskich. G. Berg (2) w objaśnieniach do mapy geologicznej określa te skały jako „partie aplitowe w gnejsach”, zaś J. K. Mazur (6) używa terminu „gnejsy aplitowe”. Nazwę „leukogranity” wprowadziła dla tych skał T. Oberc-Dziedzić (7). Jakkolwiek prawidłowa z petrograficznego punktu widzenia kryje ona w sobie niebezpieczeństwo utożsamiania genetycznego tej skały ze skałami o takiej nazwie występującymi w Sudetach Zachodnich w pasmie od Starej Kamienicy do Świeradowa i Czerniawy Zdroju. Tam, w ogromnej swojej większości pochodzą one z gnejsów izerskich, które w wyniku procesów metasomatycznych utraciły niemal całkowicie ciemne składniki. Tu, w Olesznej Podgórskiej mamy do czynienia ze strukturalnie i teksturalnie różną skałą, która w żadnym przypadku nie może pochodzić z przetwórcy normalnych gnejsów izerskich.



Ryc. 4. Pigment tlenków żelaza w kryształach kwarcu rozłożony strefowo zgodnie ze ścianami piramidy w kwarcycie z Nowej Kamienicy. Polar. skrzyż., pow. ok. 80 X.

Fig. 4. Pigment of iron oxides in quartz crystal, arranged in zones, according to pyramide walls in quartzite from Nowa Kamienica; crossed polarisers; enl. about 80 X.

Okolo 220 m na NW od odkrywki kwarcu stwierdzono we wkopach bezpośredni kontakt jasnego granitu z łupkami. Na kontakcie obecna jest cienka żyła kwarcu grubości około 10 cm i pewne objawy skwarcowania łupków. Łupki wykazują silne zaangażowanie tektoniczne, natomiast granit jest bezkierunkowy i masywny, bez wyraźniejszych deformacji. Ruchy dyslokacyjne na granicy granit — łupki łyszczykowe rozładowały się w obrębie łupków, skąły te bowiem wykazują znacznie mniejszą odporność mechaniczną.

Analogiczna sytuacja miała miejsce w rejonie złoża, tylko że tu (zapewne w końcowej fazie tej samej deformacji lub w okresie późniejszym) rozwarła się szczelina, dokąd napływały roztwory krzemionki, z których krystalizował kwarc. Pochodzenie tych roztworów jest oczywiście, jak w większości podobnych przypadków, nieznane. Można przypuszczać, iż korozyjny kwarc, którym przepojony jest granit muskowitzowy pozostaje w jakimś związku genetycznym z żyłą kwarcową. Być może miały one wspólne wglębne źródło, a migrację hydrotermalnych roztworów umożliwiło złużnienie wzdłuż powierzchni dyslokacji. Możliwe także, iż nastąpiło wtórne uruchomienie nadmiaru krzemionki w granicie i jej koncentracja w otwierającej się szczelinie.

#### WYMIARY ZŁOŻA, KLASYFIKACJA SUROWCA, SPOSÓB WYSTĘPOWANIA ZANIECZYSZCZEŃ

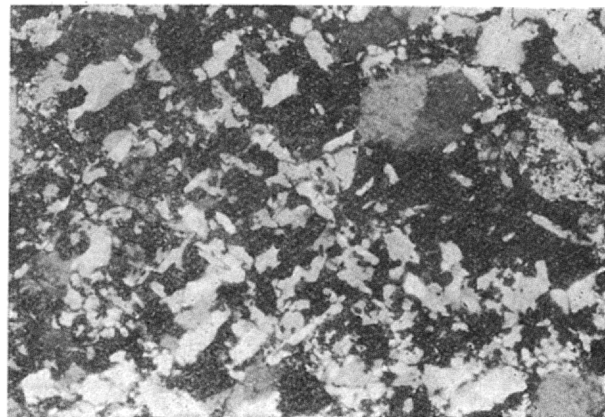
Na podstawie dotychczasowych danych stwierdzono, że długość żyły wynosi co najmniej 120 m, a szerokość 10–15 m, co przy stromym upadzie (80°) odpowiada prawie jej grubości. Dane te wymagają potwierdzenia większą ilością prac ziemnych.

Na podstawie obserwacji odsłoniętej części złoża, blokowiska po odstrzale i bloków we wkopach, w zestawieniu z danymi uzyskanymi z badań mikroskopowych oraz oznaczeniami spektralnymi zawartości tlenków żelaza, tytanu i glinu, oczyszczonego chemicznie surowca, wyróżniono następujące gatunki surowca, dające się odróżnić megaskopowo w złożu:

gatunek I — kwarc biały lub jasnorudy na powierzchniach spękań, całkowicie pozbawiony wkładów łupków łyszczykowych, brunatnych skupień wodorotlenków żelaza i stref brekcjowych;

gatunek II — kwarc biały lub rudy z nielicznymi i niewielkimi skupieniami brunatnych wodorotlenków żelaza oraz strefami brekcjowymi; dopuszcza się ewentualnie małe wprysnięcia łupków łyszczykowych;

gatunek III — kwarc bardzo brunatnorudy, z licznymi



Ryc. 5. Wydłużone kryształy kwarcu ułożeniem swoim przypominają strukturę trachitową w kwarcycie z Barcinka. Polar. skrzyż., pow. ok. 40 X.

Fig. 5. Elongated quartz crystals resembling, by their arrangement, trachite structure in quartzite from Barcinek. Crossed polarisers, enl. about 40 X.

nymi strefami brekcjowymi i gniazdami wodorotlenków żelaza oraz pakietami łupków łyszczykowych.

Za odpady uznać należy fragmenty, gdzie wodorotlenki żelaza uzyskują większą koncentrację lub fragmenty łupków łyszczykowych gromadzą się po kilka (przeważnie oba te zjawiska idą w parze).

Według oszacowania „na oko” rozpoznanej części złoża gatunek I stanowi około 40%, II — 30%, III — 20% całości surowca. Do chemicznego oczyszczenia i oznaczeń spektralnych przeznaczony był wyłącznie surowiec I gatunku (tab. I), lecz na podstawie obserwacji usuwania zanieczyszczeń sądzić można, iż do produkcji mieliwa wysokiej czystości będzie się również nadawał surowiec II gatunku.

Należy z naciskiem podkreślić, że zawartości zanieczyszczeń, szczególnie  $Fe_2O_3$  i  $TiO_2$  w surowcu wprost ze złoża są dość wysokie. Wartość surowca polega na tym, iż zanieczyszczenia dają się stosunkowo łatwo usuwać z surowca przez wzbogacanie chemiczne, np. poprzez gotowanie w kwasie solnym. N. Bakun-Czubarow (1969) opracowała w tym celu tańszą i wygodniejszą metodę chlorowania. Zawartości tlenków  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  i  $Al_2O_3$  w oczyszczonych w kwasie solnym surowcach przedstawione są w tabeli I. Prace nad oczyszczaniem chemicznym prowadziła T. Butkiewicz, oznaczenia spektralne wykonała N. Bakun-Czubarow. Dla porównania wykonano szereg oznaczeń z innymi złóż sudeckich, stosując te same metody oczyszczania surowca. Analogicznie postąpiono z próbką brazylijskiego kruszaku górskiego.

Sposób schodzenia zanieczyszczeń w poszczególnych kapielach kwasowych i rozłożenie ich w różnych frakcjach ziarna ilustruje tabela II. Wynika z niej, że tak jak na zawartości  $Fe_2O_3$  i  $TiO_2$  decydujący wpływ ma kąpiel w HCl, tak na zawartość  $Al_2O_3$  wpływa ucieranie, śnianie i szlamowanie.  $Al_2O_3$  zawarte jest bowiem w drobnych blaszkach muskowitzu, ulegających przy ucieraniu łatwiejszemu niż kwarc rozdrobnieniu. Są one odprowadzane przy szlamowaniu lub przechodzą do podziarna (poniżej 0,2 mm), gdzie właśnie koncentracja  $Al_2O_3$  jest wybitnie podwyższona.

#### UWAGI O INNYCH ZŁOŻACH KWARCU NA TERENIE GÓR IZERSKICH I PODGÓRZA IZERSKIEGO

Kwarc żyłowy z Olesznej Podgórskiej znacznie różni się od kwarcu z innych złóż Pogórza Izerskiego i Gór Izerskich. Niewątpliwie najważniejsze z nich, to eksploatowane obecnie złożo na Izerskich Garbach. Występujący tam biały kwarcyt, zgodnie



Tabela I

ZAWARTOŚCI  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  i  $Al_2O_3$  W OCZYSZCZONYCH SUROWCACH KWARCOWYCH PÓCHODZĄCYCH Z RÓŻNYCH ŻŁÓZ SUDECKICH ORAZ Z GÓRSKIEGO KRYSZTAŁU BRAZYLIJSKIEGO\*

	Oczyszczanie	w g/t		
		$Fe_2O_3$	$TiO_2$	$Al_2O_3$
1 Górski kryształ brazylijski	HCl na gorąco 2 X	11	4,5	32
2 Oleszna Podgórska (gat. I)	j.w.	10	6	55
3 Izerskie Garby („kwarc ceramiczny”)	magnetyczne (mielno 0,2—0,7 mm)	55	40	600**
4 Kryształ górski z Jegłowej	j.w.	60	15	900
5 Grabiszyc Górne (biały kwarcyt)	j.w.	280	15	1000
6 Barcinek (mleczny kwarc żyłowy fragmentami z kwarcytu)	j.w.	200	60	3200
7 Nowa Kamienica (biały kwarcyt z żyłami kwarcu)	j.w.	550	100	>1%
8 NW od Rozdroża Izerskiego (kwarcyt)	j.w.	1000	300	>1%

\* Oznaczenia spektralne z wyjątkiem p. 3 wykonała N. Bakun-Czubarow w Pracowni Geochemii Zakładu Nauk Geologicznych PAN.

\*\* Oznaczenia spektralne wykonała A. Girdwojn w Zakładach Szklarskich w Ożarowie (średnia z 30 oznaczeń).

z poglądami K. Smulikowskiego (8) i J. i M. Szałamachów (11), do których przychyliła się także autor, zawdzięcza swoje powstanie hydrotermalnym rozwarstwom niesącym krzemionkę, przepływającym metasomatycznie zmylonizowane skały strefy dyslokacyjnej, powodując zastępowanie przez kwarc innych minerałów.

Powstały w ten sposób białe kwarcyty o ziarnie 1—3 mm i widocznej w partiach bardziej zanieczyszczonych reliktywnej kierunkowości tekstury. Najbliższe i najgrubiej ziarniste odmiany tych skał zawierają niewiele  $Fe_2O_3$  i  $TiO_2$ , natomiast stosunkowo wysoka jest zawartość  $Al_2O_3$ . Pochodzi ona od drobnych blaszek muszkowitu i minerałów ilastych oraz skałeni alkalicznych zamkniętych jako wrostki w kryształach kwarcu (ryc. 3). Z tego ostatniego względu usunięcie ich z surowca przez oczyszczanie chemiczne i mechaniczne nie daje zadowalających rezultatów.

W wielu miejscach na terenie Pogórza Izerskiego występują wśród gnejsów cienkie (przeważnie grubości poniżej 20 m) wkładki skał kwarcytowych, przez licznych geologów określane jako żyły kwarcowe. Największe ich zgrupowanie znajduje się w okolicach wsi Barcinek, Gesiej Góry i wsi Janice, a także Starej Kamienicy i Nowej Kamienicy. Można tam prześledzić trzy niemal ciągłe i o stałej miąższości kilkunastu metrów wkładki biegnące równolegle do siebie i zgodnie z ukierunkowaniem kompleksu gnejsowego. J. Kotowski (5) skłonny jest w nich widzieć „strefy dysjunkcji”, w które infiltrował hydrotermalny kwarc wypierając gnejsy. Omawiane wkładki tworzą jasne, białe, żółtawe, nieraz czerwone, drobnoziarniste kwarcyty bez śladów warstwowania lub laminacji, silnie spękane i przepojone żyłami mlecznego kwarcu. W Nowej Kamienicy skała taka była eksploatowana dla celów przemysłowych.

Na NW od wsi Barcinek jasne kwarcyty tworzą ciąg skałek długości około 250 m i szerokości 10—15 m. W jego NW części napotkano szarozielonkawą odmianę, która niepostrzeżenie poprzez odmiany o czerwono-

Tabela II

KWARC ŻYŁOWY Z OLESZNEJ PODGÓRSKIEJ

		w g/t		
		$Fe_2O_3$	$TiO_2$	$Al_2O_3$
1	Próbka nieoczyszczona	70	50	60
2	Po kąpieli HCl na gorąco w kawałkach 5 cm	25	19	58
3	Po prażeniu 750° i powtórnej kąpieli HCl na gorąco (w kawałkach j.w.)	10	6	55
4	Po kąpieliach jak w p. 2 i 3 oraz utarciach w moździerzu agatowym, sianiu, szlamowaniu			
	— we frakcjach			
	1,2 — 0,75 mm	10	6	30
	0,75 — 0,4 mm	10	4	25*
	0,4 — 0,2 mm	10	5	25
	poniżej 0,2 mm	10	8	95

\* Analogiczne wartości dla brazylijskiego kryształu górskiego wynoszą: 9; 4; 35 g/t.

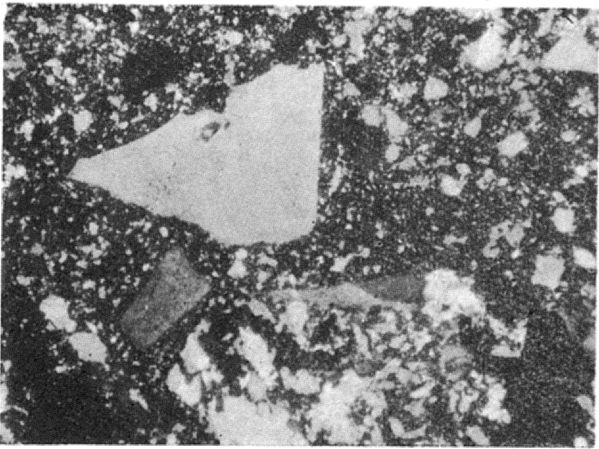
nej barwie „rozpływa się” w jasnym kwarcycie. Pod mikroskopem skała objawia struktury, przypominające w wysokim stopniu struktury skał wulkanicznych. Obserwacje takie powtórzyły się jeszcze w innych miejscach. Są to skały pozbawione praktycznie minerałów ciemnych, jeśli nie liczyć niemal submikroskopowego pigmentu, w postaci równomiernego „zapyleńia” przypuszczalnymi cienkimi żelaza.

Żyły i gniazda mlecznego kwarcu młodsze od całej skały są wolne od takiego pigmentu, zawierają natomiast większe skupienia podobnej substancji. Przeważnie żyły takie utworzone są z kryształów kwarcu w formie nieregularnych słupków usytuowanych „palisadowo”, prostopadle do ścian żyły. Nierzadko wykształcone są ściany piramidy, według których rozkłada się czasem strefowo subtelny pigment (ryc. 4).

Struktury są trudno czytelne wskutek zaawansowanych procesów rekrystalizacji, przypuszczalnie połączonej z zastąpieniem przez kwarc większości minerałów i mylonitizacji. Wyraźnie zachował się przede wszystkim porfirowy charakter struktury. Tło skalne złożone jest z drobnych, przeważnie wydłużonych kryształów kwarcu i nieokreślonego pochodzenia skupisk sercycytowych. Minerale swoim układem przypominają wyraźnie strukturę drobnotrachitową (ryc. 5). Kwarc tworzy fenokryształy w postaci ziarn przeważnie wielkości 0,1—0,3 mm o zarysach nierzadko automorficznych. Sporadycznie wielkość takich ziarn może przekraczać 1 mm. Zdarzają się ziarna ostrokrawędziste (ryc. 6) z obwódkami cienków żelaza, świadczące jakby o piroklastycznym pochodzeniu materiału. W większości skał nie udało się zidentyfikować ziarn skałeni, a na ich dawniejszą obecność mogłaby wskazywać tylko duża ilość sercycytu.

We wspomnianej już skałce tego typu z odkrywką na E od wsi Janice albit i skałeni potasowy występują jednak w sporej ilości zarówno w tle skalnym, jak i fenokryształach, przy czym skałeni potasowy objawia jakby obwódki regeneracyjne (ryc. 7). Inne kwarcyty wykazują pewne strukturalne analogie.

Przy bardzo monotonnym składzie mineralnym omawiane kwarcyty wykazują wielką różnorodność odmiany przedstawiające się pod mikroskopem jak zrekrystalizowane mułowce kwarcowe. W innych miejscach, gdzie sztywne deformacje były szczególnie silne, obserwuje się mylonity i brekcje, dla których spotwem jest mleczny kwarc.



Ryc. 6. Ostrokrawędzisty fenokryształ kwarcu w kwarcycie na wschód od wsi Janice. Polar. skrzyż., pow. ok. 80 X.

Fig. 6. Sharp-edged phenocryst of quartz in quartzite found to occur east of village Janice. Crossed polarisers, enl. about 80 X.

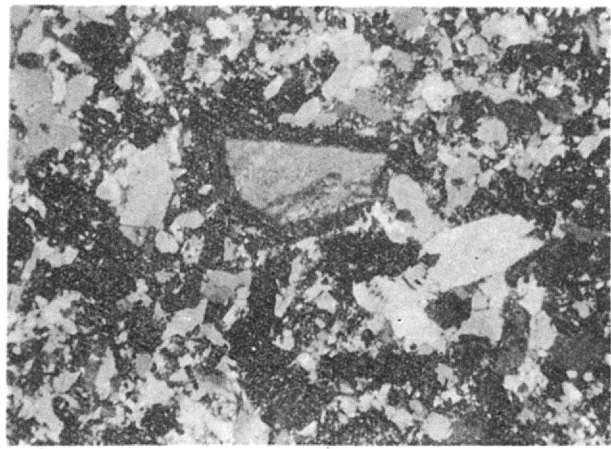
Kwarcyty z Barcinka były analizowane chemicznie. Jak podaje J. Kornaś (4) zawierają one: 86,47—98,67%  $\text{SiO}_2$ ; 0,65—7,88%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 0,02—0,16%  $\text{TiO}_2$ ; 0,14—1,17%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 0,24—1,38%  $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ .

Dzięki prowadzonym pracom ziemnym udało się stwierdzić, iż skały kwarcytowe sąsiadują z jasnymi odmianami silnie kwarcowych gnejsów. Podobne gnejsy napotkano także w obrębie kwarcytów w formie niewielkich strzępów o niezawsze uchwytynych granicach.

Forma występowania tych skał w postaci regularnych wkładek zawsze zgodnych z foliacją i stratyfikacją kompleksu gnejsowego narzuca przede wszystkim przypuszczenie, iż mechanizm gromadzenia się materiału kwarcowego miał charakter sydemantacyjny. Pewne istotne analogie strukturalne do kwaśnych skał piroklastycznych pozwalają sądzić, że mamy tu do czynienia z wkładkami kwaśnych tufów. Wkładki takie musiały inaczej reagować na procesy metamorfozy i granityzacji niż otaczające je łupki ilaste, mułowce itp., z których powstały gnejsy. Materiał piroklastyczny mógł zawierać domieszki materiału ilastego i detrytycznego, które objawiać się mogą obecnie w postaci lokalnych partii laminowanych przypominających gnejsy.

Wkładki kwarcytów w wyniku ogromnej różnicy kompetencji względem otoczenia reagowały w sposób sztywny w procesie fałdowania i dalszej przebudowy tektonicznej. Doprowadziło to do mylonityzacji, katalazy i zbrekowania oraz utworzenia tensyjnych szczelin, w których krystalizował mleczny kwarc żyłowy. Zrozumiała odporność na feldspatyzację i przesylenie całego środowiska wolną krzemionką mogły w toku granityzacji całego kompleksu doprowadzić w tych skałach do zastąpienia przez kwarc nielicznych innych minerałów połączonych z rekrytalizacją. Sztywne wkładki mogły stać się przyczyną pewnych zluźnień tektonicznych, ułatwiających migrację rozciągłości zarówno uruchomionych w obrębie kompleksu izerskiego, jak i dopływających z zewnątrz, np. w związku z ożywieniem głębszej działalności magmowej, której wynikiem jest granit Karkonoszy. W rezultacie powstały trudne do interpretacji utwory poligeniczne.

Podobne struktury, jak w kwarcytach okolic Barcinka, obserwowano również w kwarcycie 4 km na NW od Rozdroża Izerskiego oraz w Grabiszycach Górnych. W złożach tych nawet partie pozornie czystego mlecznego kwarcu zawierają wiele fragmentów kwarcytów i stąd znaczne zanieczyszczenia pigmentem tlenków Fe i Ti oraz pasma i skupienia jas-



Ryc. 7. Obwódka pigmentu tlenków żelaza po brzegach ziarna skaleni potasowego w kwarcycie na wschód od wsi Janice. Polar. skrzyż., pow. ok. 40 X.

Fig. 7. Rim of pigment of iron oxides along the edges of potassium feldspar grain in quartzite; east of village Janice. Crossed polarisers; enl. about 40 X.

nego lyszczyku, a niekiedy skaleni. Przemieszanie z drobnoziarnistym kwarcem i częstokroć zamknięcie tych minerałów wewnątrz ziarn kwarcu nie stwarza możliwości uszlachetniania surowca, gdyż wszystkie te złoża wykazują wysokie koncentracje tlenków żelaza, tytanu, a zwłaszcza glinu (tabela I).

#### UWAGI KOŃCOWE

Przedstawione wyniki dowodzą istotnej odmienności genetycznej złoża kwarcu żyłowego w Olesznej Podgórskiej od pozostałych złóż kwarcytów na terenie Pogórza Izerskiego i Gór Izerskich. Wiąże się z tym zasadnicze różnice w stopniu zanieczyszczenia uzyskiwanego z nich mieliwa, szczególnie wyraźne po prostym wzbogaceniu chemicznym. Na podstawie dotychczasowych danych złoża w Olesznej Podgórskiej, jako jedyne w Polsce, dostarczyć może mieliwa o niskich zawartościach  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  równorzędnych z kryształem górskim importowanym z Brazylii.

#### LITERATURA

1. Bakun-Czubarow N. — Nowa metoda uszlachetniania surowca kwarcowego. Prz. geol. 1969, nr 11.
2. Berg G. — Geologische Karte von Preussen und benachbarten deutschen Ländern 1:25 000. Blat. Greiffenberg a. Queis. 1927.
3. Gorczyca-Skała J. — Structural Research in the Boundary Area between the Kaczawa Mts. and the Izer Region. Bull. Acad. Pol. Sc. Sér. Sc. géol. géogr. 1966, Vol. XIV, No. 3.
4. Kornaś J. — Uwagi o złożu kwarcu w Barcinku. Prz. geol. 1958, nr 8/9.
5. Kotowski J. — Żyły kwarcowe w okolicy Barcinka na Pogórzu Izerskim. Kwart. geol. 1965, nr 3.
6. Mazur J. K. — Szczegółowa mapa geologiczna Sudetów arkusz Gryfów Śląski. 1956.
7. Oberc-Dziedzic T. — Kontakt krystaliniku izerskiego z paleozoikiem kaczawskim w okolicach Lubomierza. Z geologii Ziemi Zachodnich. Sesja naukowa polskich badań 1945—1965. Wrocław, 1966.
8. Smulikowski K. — List do Jeleniogórskich Kopalń Surowców Mineralnych w Szklarskiej Porębie z dnia 21 IX 1961. Materiały geologiczne i dokumentacje Jel. Kop. Sur. Miner., 1961.
9. Smulikowski W. — Some geological observations concerning the eastern part of the Izer Gneiss Complex (West Sudetes). Bull. Acad. Pol. Sc. Sér. Sc. géol. géogr., 1966, Vol. XIV, No. 4.

10. Smulikowski W. — Eastern part of the Izera Gneiss boundary against the Kaczawa Mts. Schist-Series (West Sudetes). *Ibidem*, 1966, Vol. XIV, No. 4.

### SUMMARY

Deposit discovered by the present author at Oleszna Podgórska was formed in a tensionally gaping fissure, within a dislocation zone at the boundary of the Pogórze Izerskie gneissose complex and the Kaczawskie Góry schist series. The deposit consists of coarse-grained, milky-white quartz that almost completely lacks any ingrowths of other minerals and reveals iron hydroxide incrustation of fracture planes. Simple chemical cleaning allows us to obtain milled product that, in terms of  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  and  $Al_2O_3$  contents, corresponds to the rock crystal exploited in Brazil. It is also the purest product so far obtained in Poland from home mineral raw materials. The quality of the mineral raw materials from Oleszna Podgórska is a result of its genetical dissimilarity, as compared with the other quartz deposits in the area of West Sudetes.

Quartzite that is exploited in the area of Izerskie Garby was formed as a result of metasomatic replacement of rocks by quartz in the dislocation zone. On the other hand, conformable quartzite intercalations in gneisses in the vicinity of Barcinek and other similar forms are of polygenic nature and, most probably, may be related to acid pyroclastic rocks.

11. Szalamacha J. Szalamacha M. — O strefie dyslokacyjnej Rozdroża Izerskiego w Górach Izerskich. *Kwart. geol.* 1966, nr 3.

### РЕЗЮМЕ

Выявленное автором месторождение кварца в местности Олешна-Подгурска приурочено к тектонической зоне на стыке гнейсового комплекса Изерских возвышенностей со сланцевой свитой Качавских гор. В месторождении представлен крупнозернистый, молочнобелый кварц, почти полностью лишенный включений других минералов, с натечными образованиями гидроокислов железа на поверхностях трещин. Путем непосредственной химической очистки из него можно получить порошок, который по содержанию  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  и  $Al_2O_3$  не отличается от горного хрусталя Бразилии и представляет наиболее чистое вещество по сравнению со всеми видами отечественного сырья. Качество сырья из месторождения Олешна-Подгурска обусловлено его генетическими особенностями, отличающими это месторождение от других месторождений кварца в Западных Судетах.

Разрабатываемый в Изерской гряде кварцит образовался путем метасоматического замещения кварцем пород тектонической зоны, в то время как согласные кварцитовые тела в гнейсах в районе местности Барцинек и в других местах представляют полигенные образования, связанные, по-вероятности, с кислыми пирокластическими породами.

mieniowej emisyjnej, wiele bowiem atomów trudno ulegających wzbudzeniu w płomieniu może z łatwością absorbować rezonansowo kwanty promieniowania elektromagnetycznego. Wielkość rezonansowej absorpcji światła monochromatycznego jest miarą koncentracji atomów w płomieniu, a tym samym ich stężenia w doprowadzanym do płomienia roztworze.

Najnowsze modele spektrofotometrów absorpcji atomowej umożliwiają oznaczenie ponad 60 pierwiastków chemicznych, tj. niemal wszystkich metali i pierwiastków półmetalicznych. Linie analityczne (rezonansowe) tych pierwiastków leżą w przedziale widma elektromagnetycznego zawartym między 1937 Å (linia arsenu) i 8521 Å (linia cezu). Zakres ten nie obejmuje natomiast linii rezonansowych takich pierwiastków, jak halogeniki, srebro, fosfor, węgiel itp., które leżą w bardziej krótkofalowej części widma (ultrafioletu) i są silnie pochłaniane przez gazy atmosferyczne. Opracowano jednak metody pośredniego oznaczania tych pierwiastków, np. jon chlorkowy wytrąca się ilościowo jako chlorek srebra, przeprowadza w roztwór amoniakalny, a następnie oznacza na podstawie absorpcji atomów srebra (8).

Z trudności metodycznych na jakie napotyka się przy oznaczaniu niektórych pierwiastków wymienić trzeba w pierwszym rzędzie oddziaływanie chemiczne między składnikami analizowanego roztworu, prowadzące do powstania związków trudno dysocjujących, np. glin wpływa obniżając na emisję wapnia i magnezu wskutek tworzenia się glinianów tych metali. Innego przykładu wzajemnego oddziaływania składników dostarcza równoczesna obecność w analizowanym roztworze (płomieniu) dwóch łatwo dysocjujących pierwiastków, np. sodu i potasu, gdzie uwolnione w wyniku jonizacji jednego z tych pierwiastków elektrony wpływają obniżając na stopień jonizacji drugiego, zwiększając spowodowaną przez niego absorpcję. Analizacyjne problemy występują w jeszcze większym stopniu w fotometrii płomieniowej emisyjnej i są omówione w pracach i monografiach poświęconych tej metodzie.

#### APARATURA

Aparatura stosowana do pomiaru absorpcji atomowej składa się zasadniczo z następujących elementów:

- 1) źródła światła (z modulatorem),
- 2) palnika,
- 3) monochromatora,
- 4) detektora połączonego z urządzeniem rejestrującym.

Dla techniki pomiaru absorpcji zasadnicze znaczenie ma profil linii absorpcyjnej (rezonansowej), a w szczególności stosunek szerokości połowikowej tej linii do szerokości linii emitowanej przez zewnętrzne źródło światła. Szerokość połowikowa linii światła zewnętrznego powinna być znacznie mniejsza od szerokości linii absorpcyjnej. Stwierdzono, że najlepsze wyniki uzyskuje się przy zastosowaniu źródła światła stabilnego, emitującego ostre, wąskie linie o dużej intensywności. Wymagania te spełnia najlepiej lampka z katodą wnątkową (ang. hollow cathode lamp).

Katodę lampy stanowi cylinder wykonany z czystego metalu. W przypadku metalu kosztownego jego folią wyściela się cylinder aluminiowy. Lampka wypełniona jest gazem szlachetnym (najczęściej Ar lub Ne). Wyładowania elektryczne wzbudzają promieniowanie charakterystyczne dla materiału katody. Przez zasilenie lampy odpowiednim prądem pulsującym dokonuje się modulacji światła katodowego. Modulacja sprzężona jest z detektorem w ten sposób, że rejestruje on tylko światło pochodzące od lampy katodowej (promieniowanie pochodzące od płomienia jest bowiem sygnałem ciągłym i jako takie nie jest rejestrowane). Pozwala to uniknąć zakłóceń spowodowanych emisją atomów występujących w płomieniu. Lampy z katodą wnątkową produkowane są seryjnie dla większości metali. Znalazły zastosowanie także

lampy wielopierwiastkowe, umożliwiające oznaczenie kilku pierwiastków bez zmiany źródła światła.

Lampy z katodą wnątkową można w pewnych przypadkach zastąpić źródłem intensywnego światła ciągłego (np. łuk ksenonowy), przy czym linie absorpcyjne oznaczanych pierwiastków wyodrębnia się za pomocą monochromatora. Podjęto także próby zastosowania plazmowego źródła światła (11). W przypadku metali o dostatecznie dużej przewodności pary stosuje się niekiedy lampy wypełnione parami tych pierwiastków (np. lampy Na, K, Rb, Cs, Tl, Hg).

Wiele uwagi poświęcają autorzy prac o spektroskopii atomowej budowie i działaniu palnika, w którym oznaczany pierwiastek doprowadzany jest w roztworze do płomienia i tam w jego części redukującej przechodzi w stan obojętnych atomów. Niektóre wymagania stawiane palnikowi są w zasadzie podobne jak w fotometrii płomieniowej emisyjnej, m.in. powinien on być odporny na korozję i zapewnić spokojną, stabilną dostawę roztworu do płomienia, w postaci możliwie gęstej mgły najdrobniejszych kropelek. W tym celu stosuje się często palniki z komorą wyrównawczą, w której następuje zmieszanie „mgły” badanego roztworu z tlenem i gazem palnym przed ich wejściem do płomienia. Maksymalna temperatura płomienia uzależniona jest od rodzaju użytego gazu palnego.

Do często stosowanych gazów należy mieszanina powietrza z propanem, tlen z acetylenem, tlenku azotawego z acetylenem, tlen z cyjanem i in. Ta ostatnia dostarcza płomienia o temperaturze ponad 4000°C, jednak ze względu na własności toksyczne stosowana jest rzadko. Wysoka temperatura płomienia jest niezbędna dla przeprowadzenia w stan pary atomowej niektórych pierwiastków, tworzących trudno dysocjujące tlenki (np. Al, Si, Ti), z drugiej zaś strony temperatura zbyt wysoka grozi jonizacją poważnej części oznaczanych atomów, a przeto obniżeniem czułości metody.

Nowe modele spektrofotometryczne absorpcji atomowej wyposażone są w odrębne palniki dla każdego rodzaju gazu palnego. Odpowiedni kształt (przekrój poziomy) palnika ma na celu m.in. zapewnić niepromieniomowi możliwie długiej drogi przez płomień, a tym samym zwiększenie czułości metody. Dla zwiększenia drogi płomienia stosuje się też kilkakrotnie jego przepuszczenie przez płomień.

Do rozpylania roztworu doprowadzanego do płomienia coraz częściej stosuje się ultradźwięki (12, 20).

Zadaniem monochromatora jest wyodrębnienie linii absorbowanej przez atomy oznaczanego pierwiastka od pozostałych linii emitowanych przez katodę wnątkową. W przypadku pierwiastków o widmach prostych wystarczające jest użycie kolorowych filtrów szklanych lub filtrów interferencyjnych. Przy oznaczaniu pierwiastków o widmach złożonych (np. Fe, U) niezbędne jest stosowanie monochromatorów z pryzmatami lub siatkami dyfrakcyjnymi. Ze względu jednak na wąskoliniowy charakter źródła światła (katody wnątkowej) omawiana metoda nie wymaga na ogół pryzmatów i siatek o tak dużej zdolności rozdzielczej, jakie są niezbędne w spektrografii emisyjnej.

Pomiaru intensywności światła wyodrębnionego przez monochromator dokonuje się za pomocą urządzeń fotoelektrycznych, np. fotopowielacza połączonego ze wzmacniaczem i urządzeniem rejestrującym. Duża czułość fotopowielaczy umożliwia stosowanie na drodze optycznej wąskich szczelin, co zwiększa czułość metody. Automatyczny zapis na taśmie informuje o wielkości absorpcji.

Oznaczenie stężenia pierwiastka chemicznego w roztworze wymaga, podobnie jak w wielu innych metodach analitycznych, uprzedniego wykonania kalibracji. Do interpretacji wyników analiz seryjnych zaprzęgnięte zostały ostatnio maszyny elektroniczne (komputery) (15).

Z licznych już dziś modeli spektrofotometrów absorpcji atomowej stosowanych w laboratoriach analitycznych wymienić można przykładowo spektrofotometr Perkin-Elmer model 214 lub 303, Unicam

SP-90, Jarrell-Ash 83-000. Są to przeważnie przyrządy dwutwiązkowe, zapewniające kompensację fluktuacji źródła światła, a tym samym większą czułość i dokładność oznaczeń w porównaniu z przyrządami jednowiązkowymi. Zaletą tych ostatnich (np. Perkin-Elmer 290 B) jest natomiast, obok niższej ceny, liniowa zależność absorpcji od koncentracji oznaczanych atomów w płomieniu (roztworze), co ułatwia interpretację wyników pomiaru.

#### PRZYGOTOWANIE PRÓBEK

Przygotowanie próbek do analizy jest w zasadzie podobne jak w fotometrii płomieniowej emisyjnej i sprowadza się do przeprowadzenia oznaczanego pierwiastka w roztwór, najczęściej wodny, w formie chlorkowej. Rozkładu minerałów krzemianowych dokonuje się zwykle przez odparowanie sproszkowanej próbki z mieszaniną  $\text{HF} + \text{HClO}_4$  (lub  $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ), a następnie rozpuszczenie pozostałości w wodzie zakwaszonej  $\text{HCl}$ . Dla oznaczenia zawartości Si i Al w krzemianach A. Kätz (14) zaleca stopienie próbki z  $\text{NaOH}$  w tyglu niklowym, a następnie ługowanie stopu wodą zakwaszoną  $\text{HCl}$ . Większość minerałów kruszcowych można przeprowadzić do roztworu za pomocą kwasu solnego, azotowego lub wody królewskiej, niektóre wymagają jednak odmiennego traktowania, np. J. A. Bowman (7) oznaczał zawartość Sn w rudach i koncentratkach po ogrzaniu próbek z jodkiem amonu, a następnie wyługowaniu utworzonego jodku cyny za pomocą  $2\text{N HCl}$ .

Duża czułość omawianej metody umożliwia oznaczenie wielu pierwiastków, także występujących w ilościach śladowych, bez uprzedniego wzbogacania próbki na drodze chemicznej. W innych przypadkach oznaczane pierwiastki śladowe muszą być poddawane koncentracji: na drodze ekstrakcji (13), przy zastosowaniu żywic wymiennych (22) itp. Rozdzielenie pierwiastków może być też wskazane lub nawet konieczne w przypadku, gdy zachodzi między nimi oddziaływanie chemiczne, prowadzące do powstania związków trudno dysocjujących w płomieniu.

W ostatnich latach podjęto pomysły próby zastąpienia w fotometrii płomieniowej absorpcyjnej gazu palnego przez paliwo stałe. Paliwo takie produkowane jest np. przez firmę Perkin-Elmer pod nazwą handlową „SolidMix”. Przygotowanie próbek do analizy polega w tym przypadku na sporządzaniu mieszaniny z odpowiedniej ilości sproszkowanego minerału lub skały oraz paliwa i prasowaniu z niej cylindrycznych tabletek. Przygotowanie pastylki trwa zaledwie parę minut; umieszczona w pojemniku stalowym w miejscu palnika spala się ona spokojnie przez czas dostatecznie długi (około 10 sekund), aby wykonać pomiar. Omawianym sposobem oznaczano już pomyslnie wiele pierwiastków, m.in. Cu, Ni, Au, Ag, Hg, Bi, Pb.

Stosując laser do lokalnego odparowania próbki minerału można przystosować absorpcyjną spektrofotometrię atomową do celów analizy „punktowej” (16).

#### CZUŁOŚĆ, GRANICA WYKRYWALNOŚCI, DOKŁADNOŚĆ

Dla określenia przydatności metody analitycznej do oznaczania poszczególnych pierwiastków chemicznych stosuje się m.in. pojęcie czułości, granicy wykrywalności i dokładności. W przypadku omawianej metody czułością nazywamy taką koncentrację pierwiastka w roztworze wodnym, która powoduje absorpcję 1%. Wyraża się ją zazwyczaj w ppm/1%. Czułość zależy w głównej mierze od ilości niezjonizowanych atomów oznaczanego pierwiastka znajdujących się w płomieniu. Ta z kolei jest funkcją sprawności palnika i warunków płomieniowych, wskazując tym samym na optymalną koncentrację pierwiastka w doprowadzanym do płomienia roztworze, nie zależy natomiast od optycznych i elektrycznych części aparatury.

Granica wykrywalności jest to także stężenie pierwiastka w roztworze wodnym, które warunkuje sygnał absorpcyjny dwa razy większy od wahań tła.

W przeciwieństwie do czułości, granica wykrywalności pozostaje w ściślejszej zależności od sprawności aparatury, choć jednocześnie jest funkcją czułości. W przypadku dobrej aparatury jest ona znacznie mniejsza od czułości i może ulegać działaniu obniżeniu wraz z usprawnieniem przyrządu i toku analizy.

Dla większości pierwiastków czułość omawianej metody waha się w granicach 20–0.02 ppm, zaś granica wykrywalności w roztworze wodnym jest niższa od 0.1  $\mu\text{g/ml}$  (tj. 0.1 ppm) (5). Do pierwiastków o najniższej granicy wykrywalności należy Ag, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Rb i Zn. Stwierdzono że zastosowanie rozpuszczalników organicznych (np. ketonu metylo-izobutylowego) może spowodować 2–4-krotne obniżenie granicy wykrywalności określonej dla roztworów wodnych. Dodając do analizowanego roztworu 5% butanolu T. P. Taskajewa i E. J. Wajnsztejn (26) osiągnęli czułość metody dla Zn i Cd 0.005  $\mu\text{g/ml}$  (tj. 0.005 ppm).

Dokładność metody — to odchylenie średniej wartości oznaczeń od wartości rzeczywistej. Dokładność wyników uzyskiwanych w optymalnych warunkach aparaturowych jest dla omawianej metody często lepsza niż 1%. Dużą dokładność absorpcyjnej spektrofotometrii atomowej wykazali m.in. D. J. Trent i W. Slavin (27) analizując międzynarodowe wzorce skał G-1 i W-1 na zawartość kilku pierwiastków. Ogólnie można stwierdzić że zarówno granica wykrywalności jak i dokładność wyników uzyskiwanych metodą absorpcji atomowej jest dla wielu pierwiastków lepsza niż przy zastosowaniu innych metod analitycznych.

#### ZALETY METODY

1. Szeroki zakres stosowalności. W temperaturze płomienia nawet łatwo wzbudzalne pierwiastki, oznaczane zwykle metodą fotometrii płomieniowej emisyjnej, występują przeważnie w stanie podstawowym, a przebiegają również do absorpcji atomowej. W przypadku pierwiastków trudno wzbudzalnych fotometria płomieniowa absorpcyjna eliminuje emisyjną. Duża czułość metody umożliwia oznaczenie jej do oznaczania wielu pierwiastków występujących w ilościach śladowych.

2. Mała wrażliwość na temperaturę płomienia. Ponieważ ogromna większość atomów występuje w płomieniu w stanie podstawowym, niewielki ułamek atomów wzbudzonych, którego wielkość uzależniona jest od temperatury, nie ma praktycznego znaczenia w metodzie absorpcji atomowej (w przeciwieństwie do metody emisyjnej).

3. Małe zakłócenia optyczne i chemiczne. Specyficzne, wąskoliniowe źródło światła (katoda wnękowa) i odpowiednie sprzężenie jego z detektorem powoduje, że interferencja optyczna jest na ogół mniejsza niż w fotometrii płomieniowej emisyjnej. Mniejsza jest także zakłócający wpływ różnych czynników chemicznych.

4. Proste przygotowanie próbek. Duża czułość i selektywność metody umożliwia na ogół analizowanie próbek (roztworu) bez uprzedniego rozdzielania pierwiastków lub wzbogacania w oznaczany pierwiastek. Dzięki małej ilości czynności przygotowawczych zmniejsza się też szansa zanieczyszczenia próbki lub też utraty oznaczanego pierwiastka.

5. Duża dokładność. Pod tym względem absorpcyjna spektrofotometria atomowa przewyższa w wielu przypadkach inne metody analityczne.

6. Duża szybkość wykonania analizy. Czas potrzebny na wykonanie jednego oznaczenia jest podobnie krótki jak w fotometrii płomieniowej emisyjnej. Niektórzy autorzy oceniają, że 80% tego czasu przypada na przygotowanie próbki do analizy (5). Zastosowanie urządzenia do automatycznej zmiany próbek umożliwia dokonanie analizy 200 roztworów (na określony pierwiastek) w ciągu około 30 minut. Jakkolwiek omawiana metoda nie pozwala na ogół na jednoczesne oznaczanie kilku pierwiastków, to jednak zmiana lampy trwa zaledwie kilka minut.



7. Stosunkowo niewielki koszt aparatury. W porównaniu do aparatury mogącej w pewnych przypadkach górować nad metodą absorpcji atomowej pod względem czułości lub dokładności oznaczeń (wysokiej klasy spektrografy emisyjne lub polarografy, spektrografy fluorescencji rentgenowskiej, aparatura do analizy aktywacyjnej) koszt spektrofotometru absorpcji atomowej jest stosunkowo niewielki.

#### PRZYKŁADY ZASTOSOWANIA

W krótkim artykule przeglądowym nie sposób scharakteryzować całokształtu osiągnięć analitycznych z zakresu zastosowania absorpcyjnej spektrofotometrii atomowej w problematyce geologicznej, gdyż na łamach czasopism chemicznych i geologicznych pojawiły się już setki prac z tego zakresu. Omawiana metoda stworzyła bowiem możliwość szybkiego i dokładnego oznaczania zawartości wielu pierwiastków głównych i śladowych w minerałach, skałach, glebach i wodach naturalnych. A oto kilka przykładów:

J. E. Allan (1) oznaczał tym sposobem śladowe ilości Zn w glebach. B. P. Fabricand i in. (10) zastosowali absorpcję atomową do oznaczania kilku pierwiastków (Mn, Fe, Ni, Cu, Zn) bezpośrednio w wodzie morskiej, natomiast J. P. Riley i D. Taylor (22) poprzedzili oznaczenie zawartości śladowych elementów w wodzie morskiej oraz skoncentrowania ich za pomocą żywic wymiennych. C. B. Belt (5) dokonał tym sposobem analizy skał krzemianowych na zawartość Cu i Zn, zaś G. Billing (fide — 5) — na zawartość Na, K, Rb i Sr. Śladowe ilości złota w różnych utworach skalnych oznaczali metodą absorpcji atomowej C. Huffman i in. (18) po uprzedniej koncentracji tego pierwiastka za pomocą ketonu metylo-izobutyloвого. V. Price i P. C. Ragland (19) zastosowali omawianą metodę do oznaczania śladowych ilości Li, Zn, Cu, Ag, Au i Fe w kwarcach różnego pochodzenia geologicznego. I. Rubeška (24) analizował spektrofotometrem absorpcji atomowej minerały słarczokowe na zawartość Ag, Zn, Cd, Cu i Pb, zaś H. C. Rensburg i P. B. Zeeman (20) oznaczali tą metodą Au, Pt, Pd i Rh.

W ostatnich latach zainteresowania wielu analityków koncentrują się wokół możliwości opracowania całkowitego toku analizy minerałów i skał krzemianowych metodą absorpcji atomowej. R. W. Nesbitt (18) przezwyciężył trudności związane z oznaczeniem Mg w skałach krzemianowych (p. wyżej) stosując jako gaz palny mieszaninę acetylenu i tlenu azotowego. C. B. Belt (6) zaproponował schemat analizy krzemianów obejmujący oznaczenie tą metodą Na, K, Mg, Ca, Mn i Fe. Zalety spektrofotometrii atomowej jako metody oznaczania Ca i Mg w minerałach i skałach podkreślili J. N. Walsh i R. A. Howie (29). Z chwila, gdy w 1968 r. A. Katz opracował metodę spektrofotometrycznego oznaczania zawartości Si i Al w minerałach i skałach krzemianowych, nie ulega już wątpliwości, że realizacja pełnego toku analizy krzemianów metodą absorpcji atomowej jest kwestią najbliższej przyszłości.

O dynamicznym rozwoju absorpcyjnej spektrofotometrii atomowej świadczy wymownie fakt, że pojawiły się już pierwsze periodyki wyłącznie tej metodzie poświęcone, jak „Atomic Absorption Newsletter”, wydawany od 1962 r. przez firmę „Perkin-Elmer” oraz „Atomic Absorption Spectroscopy Abstracts”, którego pierwsze zeszyty — według zapowiedzi Science Technology Agency (London) — mają ukazać się w 1969 r.

#### LITERATURA

1. Allan J. E. — The determination of zinc in agricultural materials by atomic-absorption spectrophotometry. *The Analyst* 86, 1961.
2. Allan J. E. — A review of recent work in atomic absorption spectroscopy. *Spectrochimica Acta* 18, 1962.

3. Althaus E. — Die Atom-Absorptions-Spektrophotometrie ein neues Hilfsmittel zur Mineralanalyse. *N. Jhrb. Min. Monatshefte* 1968, nr 9.
4. Angino E. E., Billings G. K. — Atomic absorption spectrometry in geology. Elsevier Publ. Comp., Amsterdam 1967.
5. Belt C. B. — Atomic absorption spectrophotometry and the analysis of silicate rocks for copper and zinc. *Econ. Geol.* 59, 1964.
6. Belt C. B. — Major element analysis of silicate rocks by atomic absorption. *Geol. Soc. Amer. Progr. Ann. Meeting* 13, 1966.
7. Bowman J. A. — The determination of tin in tin ores and concentrates by atomic absorption spectrophotometry in the nitrous oxide-acetylene flame. *Anal. Chim. Acta* 42, 1968.
8. Christian G. D., Feldman F. J. — Determination of nonmetals by atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta* 40, 1968.
9. Elwell W. T., Gidley J. A. F. — Atomic absorption spectroscopy. 2nd ed. Oxford 1966.
10. Fabricand B. P., Sawyer R. R., Ungar S. G., Adler S. — Trace metal concentrations in the ocean by atomic absorption spectroscopy. *Geoch. et Cosm. Acta* 26, 1962.
11. Grenfield S., Smith P. B., Breeze A. E., Chilton N. M. D. — Atomic absorption with an electrodeless high-frequency plasma torch. *Anal. Chim. Acta* 41, 1968.
12. Hoare H. C., Mostyn R. A., Newland B. T. N. — An ultrasonic atomiser applied to atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta* 40, 1968.
13. Huffman C., Mensik J. D., Riley L. B. — Determination of gold in geological materials by solvent extraction and atomic absorption spectroscopy. *U. S. Geol. Surv., Circ.* 544, 1967 (*Min. Abs.* 19, 1, 1968, 5).
14. Katz A. — The direct and rapid determination of alumina and silica in silicate rocks and minerals by atomic absorption spectroscopy. *Amer. Miner.* 53, 1968, 1-2.
15. Malskoff J. L., Ramirez-Munoz, Scott W. Z. — Computer techniques for three-dimensional analysis in atomic-absorption flame photometry. *Anal. Chim. Acta* 42, 1968.
16. Massmann H. — The present stand of the atomic absorption spectrophotometry. *Chimija* 1967, nr 6.
17. Menzies A. C. — A study of atomic absorption spectroscopy. *Anal. Chem.*, 1960, nr 8.
18. Nesbitt R. W. — The determination of magnesium in silicates by atomic absorption spectroscopy. *Anal. Chim. Acta* 35, 1966.
19. Price V., Ragland P. C. — Trace metals in quartz by atomic absorption spectrophotometry. *Southeastern Geol.* 7, 1966.
20. Rensburg H. C., Zeeman P. B. — The determination of gold, platinum, palladium and rhodium by atomic absorption spectrophotometry with an ultrasonic nebulizer and multi-element high-intensity hollow-cathode lamp with selective modulation. *Anal. Chim. Acta* 43, 1968.
21. Rigault C. — Applicazioni della spettrofotometria ad assorbimento atomico a ricerche di carattere geochemico. *Periodico Min. Roma* 34, 1965. (*Min. Abs.* 18, 3, 1967, 151).
22. Riley J. P., Taylor D. — Chelating resins for the concentration of trace elements from sea water and their analytical use in conjunction with atomic absorption spectrophotometry. *Anal. Chim. Acta* 40, 1968.
23. Robinson J. W. — Atomic absorption spectroscopy. New York, 1966.
24. Rubeška I. — The determination of trace elements in sulphide minerals by atomic absorption spectrophotometry with absorption tubes. *Anal. Chim. Acta* 40, 1968.
25. Slavin W. — Atomic absorption spectroscopy. John Wiley and Sons, Inc. New York, 1968.

26. Taskajewa T. P., Wajnsztein E. J. — Powyszenie czułości i dokładności określenia cinka i kadmia atomno-absorpcyjnymi metodami. Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSSR, s. chim. nieorg. 1967, nr 9, wyp. 4.
27. Trent D. J., Slavin W. — Determination of various metals in silicate samples by atomic absorption spectrophotometry. Atomic Absorption Newsletter 3, 1964.

28. Walsh A. — The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. Spectrochimica Acta 7, 1955.
28. Walsh J. N., Howie R. A. — Determination of calcium and magnesium in rocks and minerals by atomic absorption spectrophotometry. Trans. Inst. Mining Met. (Earth Sci. Sect.) 76, 1967.

### SUMMARY

After a short introduction into the theory of absorption atomic spectrophotometry the author discusses some details of instruments, and then the ways of preparing samples for analysis. Based on the literature data he also illustrates numerous possibilities of applying this method in geological analytical laboratories. The advantages of the absorption atomic spectroscopy are emphasized by the present author in a comparison of this method with the other analytical methods, particularly with the emission flame photometry.

### РЕЗЮМЕ

После краткого обзора теоретических основ атомной спектрофотометрии положения автор приводит описание некоторых аппаратных проблем и способа приготовления образцов для анализа. Далее, пользуясь примерами из специальной литературы, автор описывает широкий круг возможностей применения этого метода в геологических исследованиях. Достоинства этого метода показываются путем сравнения с другими аналитическими методами, в частности с пламенной эмиссионной фотометрией.

NONNA BAKUN-CZUBAROW

Polska Akademia Nauk

## NOWA METODA USZLACHTNIANIA SUROWCA KWARCOWEGO

UKD 553.621.003.1:622.775.002.54:666.122.2(438.26—15 Oleszna Podgórska)

### CHLOROWANIE — ISTOTA METODY, APARATURA I PRZEBIEG PROCESU

Przemysł szklarski stawia coraz wyższe wymagania w stosunku do surowca kwarcowego. Jest to przyczyną poszukiwania nie tylko nowych złóż kwarcu wysokiej jakości, lecz także nowych, wydajnych metod uszlachetniania tego surowca. Stosowane dotychczas metody oczyszczania polegały na kąpieliach w kwasach: szczawliwym bądź bardziej efektywnym — solnym. Najskuteczniejsza metoda, zwana dalej klasyczną, stanowi połączenie udaru termicznego, tzn. gwałtownego oziębiania wyprażonego kwarcu, z kilkukrotnym gotowaniem go w kwasie solnym, przed końcowym rozdrobnieniem na odpowiednie frakcje. Metoda klasyczna jest droga i uciążliwa ze względu na konieczność stosowania dużych ilości kwasu solnego cz.d.a. oraz redestylowanej wody do płukania, prowadzonego do momentu zaniku śladów jonów chlorkowych.

Chlorowanie polega na wykorzystaniu lotności chlorków niektórych metali, będącej wynikiem stosunkowo niskich temperatur wrzenia tych związków. Chlorek tytanowy wrze w temperaturze 136,5°C, chlorek żelazowy 320°C, zaś chlorek glinowy sublimuje w temperaturze 179,7°C (3).

Poszukiwania autorki, prowadzone w ramach badań nad możliwością uzyskania krajowego surowca kwarcowego wysokiej jakości, zainicjowane przez Zakłady Szklarskie L4 w Ożarowie Mazowieckim, szły w kierunku zwiększenia wydajności, skrócenia czasu i zmniejszenia kosztów procesu oczyszczania kwarcu. Autorka przeprowadziła laboratoryjne próby uszlachetniania kwarcu ze złoża w Olesznej Podgórskiej metodą chlorowania.

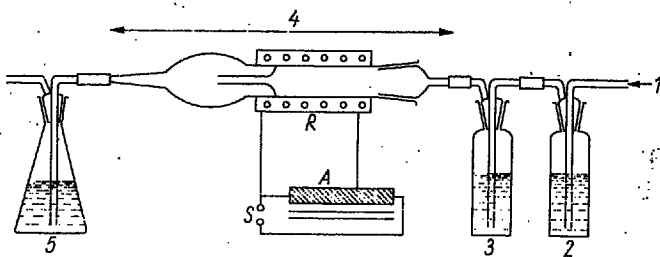
Do uszlachetniania surowca kwarcowego autorka zaadaptowała wariant chlorowania stosowany przez Jordanowa i Daijewa do wydzielania śladowych ilości pierwiastków ziem rzadkich ze skał i minerałów (1). W metodzie tej tlenki żelaza, tytanu i glinu przechodzą w wysokich temperaturach (550—600°C) pod wpływem czterochlorku węgla, chloru bądź chlorowodoru, w lotne chlorki, które są usuwane strumieniem dwutlenku węgla z oczyszczanej próbki.

Do laboratoryjnego chlorowania kwarcu był używany zestaw aparatury przedstawiony na ryc. 1. Podstawową jego część stanowi chlorator. Jest to kwarc-

### KRÓTKI OPIS SUROWCA

Żyłowe złoża kwarcu w Olesznej Podgórskiej koło Lubomierza odkrył W. Smulikowski (2). Powstało ono w otwierającej się tensyjnie szczelinie w strefie dyslokacji na pograniczu kompleksu gnejsowego Pogórze Izerskiego i serii łupkowej Gór Kaczawskich, a nie drogą wypierania łupków przez kwarc. Świadczy o tym brak śladów asymilacji wzrostków tyczących, obecność licznych próżni oraz orientacja dużych kryształów kwarcu w żyłach.

Taka właśnie geneza złoża jest przypuszczalnie przyczyną wysokiej jakości surowca, tzn. niskiej zawartości w nim tlenków glinu, żelaza i tytanu. Autorka poddała badaniom pierwszy, najlepszy spośród trzech, wyróżnionych przez W. Smulikowskiego, gatunków surowca. Jest nim mlecznobiały, gruboziarnisty kwarc, niezawierający wzrostków innych minerałów, najuboższy w powierzcchniowe skupienia wodorotlenków żelaza i pozbawiony stref lorekcyjowych.

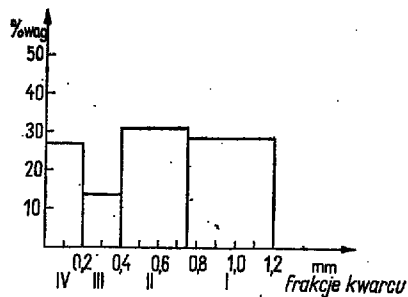


Ryc. 1. Zestaw do laboratoryjnego chlorowania kwarcu.

1 — dopływ CO<sub>2</sub> z butli, 2 — płuczka ze stężonym H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 — płuczka z CCl<sub>4</sub>, 4 — chlorator, 5 — płuczka z wodnym roztworem NaOH, R — grzejnik oporowy, A — autotransformator.

Fig. 1. Set for laboratory chlorination of quartz.

1 — CO<sub>2</sub> inflow from bottle, 2 — washer with concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 3 — washer with CCl<sub>4</sub>, 4 — chlorator, 5 — washer with aqueous solution of NaOH, R — resistance heater, A — autotransformer.



Ryc. 2. Histogram frakcji wyprażonego w temp. 600°C i rozdrobionego kwarcu z Olesznej Podgórskiej.

Fig. 2. Histogram of a fraction of quartz from Oleszna Podgórska, roasted at a temperature of 600°C and fragmented.

Ryc. 3. Spadek zawartości Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w kwarcu w wyniku chlorowania.

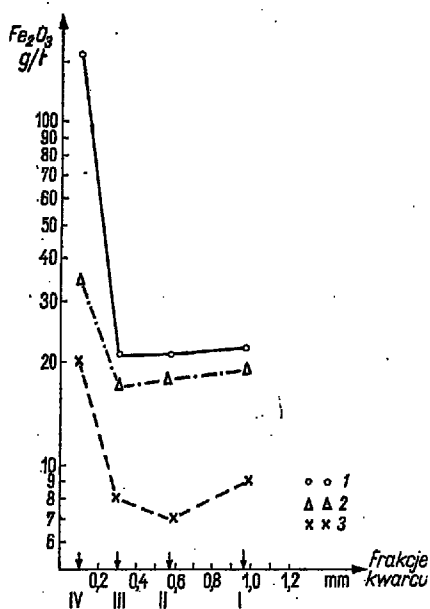


Fig. 3. Ryc. 3.

1 — zawartość Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w kwarcu niechlorowanym, 2 — zawartość Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w kwarcu chlorowanym w temp. 600°C, 3 — zawartość Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w kwarcu chlorowanym w temp. 700°C.

Fig. 3. Decrease in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents in quartz due to chlorination.

1 — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents in non-chlorinated quartz, 2 — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents in quartz chlorinated at a temperature of 600°C, 3 — Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents in quartz chlorinated at a temperature of 700°C.

Ryc. 4. Spadek zawartości TiO<sub>2</sub> w kwarcu w wyniku chlorowania.

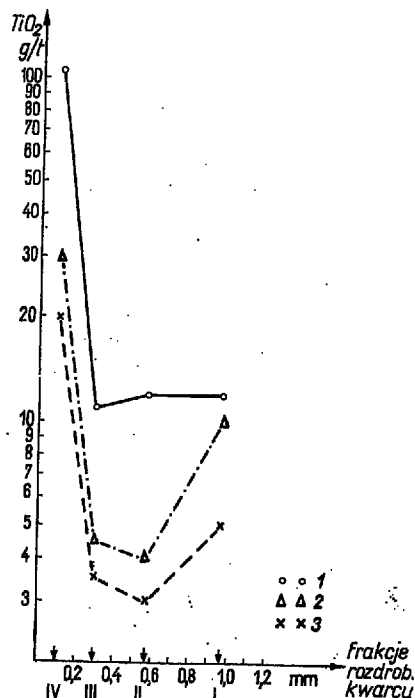


Fig. 4. Ryc. 3.

1 — zawartość TiO<sub>2</sub> w kwarcu niechlorowanym, 2 — zawartość TiO<sub>2</sub> w kwarcu chlorowanym w temp. 600°C, 3 — zawartość TiO<sub>2</sub> w kwarcu chlorowanym w temp. 700°C.

Fig. 4. Decrease in TiO<sub>2</sub> contents in quartz due to chlorination.

1 — TiO<sub>2</sub> contents in non-chlorinated quartz, 2 — TiO<sub>2</sub> contents in quartz chlorinated at a temperature of 600°C, 3 — TiO<sub>2</sub> contents in quartz chlorinated at a temperature of 700°C.

owy piec rurowy, wykonany w Zakładach Szklarskich L4. Oporowy grzejnik chloratora jest zasilany prądem zmiennym poprzez autotransformator, umożliwiający regulację temperatury. Przed chloratorem znajdują się dwie płuczki: pierwsza ze stężonym kwasem siarkowym, zaś druga z czterochlorkiem węgla. Na końcu zestawu jest umieszczona płuczka ze stężonym wodnym roztworem wodorotlenku sodowego, spełniającego rolę pochłaniacza trujących par i gazów.

Kwarc z Olesznej Podgórskiej, przeznaczony do chlorowania, był wyprażony w elektrycznym piecu szlitolowym w temperaturze nieznacznie wyższej niż temperatura przemiany kwarcu β w kwarc α, w czasie 90 min. Został on następnie rozdrobiony w miedzianym agatowym i przesiany przez sита tekstylne o średnicy oczek: 1,2, 0,75, 0,4 i 0,2 mm. Otrzymał cztery frakcje kwarcu (ryc. 2), które kolejno poddawano chlorowaniu.

Oczyszczanie poszczególnych frakcji surowca przeprowadzano w temperaturach 600 i 700°C w czasie 1 godziny. Kwarc umieszczano w kódeczce wewnątrz rozgrzanego chloratora. Zewnętrzny wylot pierwszej płuczki łączono z butlą z dwutlenkiem węgla. Strumień tego gazu, oczyszczony w stężonym kwasie siarkowym, porywał w następnej płuczce cząsteczki czterochlorku węgla, które reagowały w chloratorze z zanieczyszczeniami kwarcu. Powstałe chlorki żelaza, tytanu i glinu przechodziły z pozostałymi gazami do płuczki z pochłaniaczem. Podczas chlorowania surowiec w kódeczce był mieszany w odstępach dziesięciominutowych za pomocą bagietki kwarcowej.

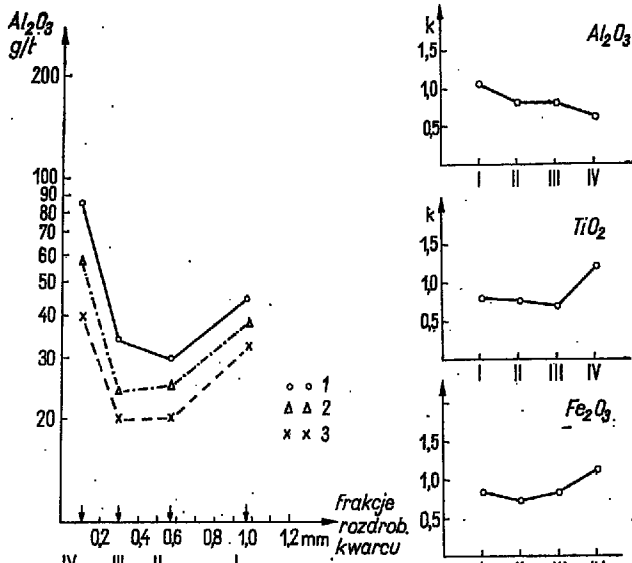
#### KONTROLA WYNIKÓW CHLOROWANIA KWÁRCU

Wyniki uszlachetniania surowca kwarcowego były oceniane na podstawie zmian zawartości tlenków żelaza, tytanu i glinu. Oznaczenia wykonano metodami spektralnej analizy emisyjnej na spektrografie siatkowym DFS-13. Próbkę kwarcu zmieszanego z proszkiem grafitowym wzbudzano z anody w łuku prądu stałego o natężeniu 20A. Widmo rejestrowano na kliszach Blau Hart i Blau Extrahart. Fotometrowano następujące linie analityczne oznaczanych pierwiastków: Fe — 3020,641 i 3047,606 Å, Ti — 3234,516 i 3068,025 Å oraz Al — 2652,469 i 3082,155 Å (3). Precyzja oznaczeń wyniosła ok. 20%. Kontrolne oznaczenia wykonywano po uprzednim rozłożeniu próbek kwarcu kwasem fluorowodorowym i koncentracji zanieczyszczeń na drodze mokrej.

Wyniki oznaczeń tlenków żelaza, tytanu i glinu w czterech frakcjach kwarcu z Olesznej Podgórskiej przed chlorowaniem i po chlorowaniu w temperaturach 600 i 700°C zostały przedstawione na ryc. 3—5. Diagramy te odzwierciedlają zarówno zróżnicowanie zawartości zanieczyszczeń w poszczególnych frakcjach kwarcu, jak i ich zmiany w wyniku chlorowania.

#### WNIOSKI

1. W wyniku laboratoryjnego chlorowania kwarcu wybitnie spada w nim zawartość żelaza, tytanu i glinu. Chlorowanie stanowi więc efektywną metodę uszlachetniania surowca kwarcowego.
2. Wydajność chlorowania wzrasta wraz z temperaturą. Podnoszenie temperatury chlorowania po-



Ryc. 5.  
Fig. 5.

Ryc. 6.  
Fig. 6.

wyżej 700°C wydaje się być jednak niepożądane ze względu na możliwość dalszej termicznej dezintegracji surowca, szkodliwej z punktu widzenia technologii wytopu szkła kwarcowego.

- Zwiększenie wydajności oczyszczania surowca mogłoby nastąpić w wyniku doskonalenia metod mieszanania kwarcu w czasie chlorowania, np. przez zastosowanie pieca obrotowego, a także w wyniku doboru optymalnego czasu przebiegu procesu.
- Z porównania efektów oczyszczania kwarcu z Olesznej Podgórskiej na drodze chlorowania i metodą klasyczną wynika, że obie te metody uszlachetniania surowca są jednakowo skuteczne (ryc. 6). Chlorowanie jest ponadto metodą tańszą, zezwalającą na oszczędność odczynników chemicznych i czasu. Zastosowanie chlorowania do oczyszczania surowca kwarcowego w skali technicznej wydaje się mieć uzasadnienie ekonomiczne.

Składam wyrazy wdzięczności doc. dr Z. Waleńczakowi za cenne konsultacje z zakresu chemiz-

### SUMMARY

The author discusses laboratory assays made to enrich quartz raw materials by chlorination method. Examined were here 4 quartz fractions from a deposit at Oleszna Podgórska, near Lubomierz. The chlorination process took place in a quartz pipe furnace at temperature of 600°C and 700°C, using carbon tetrachloride. CO<sub>2</sub>, cleaned in concentrated H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, was used as a carrier here. The results of the chlorination process were estimated according to a decrease in iron, titanium and aluminium oxide contents in the material examined. It results from a comparison of the effects of cleaning the quartz materials by chlorination method and by classical method (where thermal shock is connected with boiling of samples in HCl) that the chlorination is an effective and cheap method which may be applied for enriching quartz raw materials. According to the present author, this method should be introduced into the processes of glass industry.

Ryc. 5. Spadek zawartości Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w kwarcu w wyniku chlorowania.

1 — zawartość Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w kwarcu niechlorowanym, 2 — zawartość Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w kwarcu chlorowanym w temp. 600°C, 3 — zawartość Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w kwarcu chlorowanym w temp. 700°C.

Fig. 5. Decrease in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents in quartz due to chlorination.

1 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents in non-chlorinated quartz, 2 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents in quartz chlorinated at a temperature of 600°C, 3 — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contents in quartz chlorinated at a temperature of 700°C.

Ryc. 6. Porównanie wyników oczyszczania kwarcu metodą chlorowania i metodą klasyczną.

$k = \frac{\text{zawartość } \text{R}_2\text{O}_3 \text{ w kwarcu chlor. t. } 700^\circ}{\text{zawart. } \text{R}_2\text{O}_3 \text{ w kwarcu oczyszcz. met. klas.}}$   
I, II, III, IV — frakcje kwarcu.

Fig. 6. Comparison of results of cleaning quartz by means of chlorination method and classical method.

$k = \frac{\text{R}_2\text{O}_3 \text{ contents in quartz chlorinated at a temp. of } 700^\circ\text{C}}{\text{R}_2\text{O}_3 \text{ contents in quartz cleaned by class. method}}$   
I, II, III, IV — quartz fractions.

mu surowców kwarcowych i metod analitycznych. Serdecznie dziękuję również dr W. Smulikowskiemu za udostępnienie swoich materiałów.

### LITERATURA

- Jordanow H., Daijew Ch. — Wydzielenie nielicznych ilości rzadkoziemnych elementów (z minerałów i gornych poród) chlorinowaniem czterechchloristym węglem. Z. A. Ch., 1962, wyp. 4.
- Smulikowski W. — Złoże kwarcu żyłowego w Olesznej Podgórskiej na tle innych złóż kwarcu w północnej okrywie granitu Kankonoszy. Prz. geol., 1969, nr 11.
- Sprawozdanie chemika. T. II, Leningrad-Moskwa, 1969.
- Zajdel A. A., Prokofiew W. K., Rajskij S. M., Szrejder E. J. — Tablicy spektralnych linii. Moskwa, 1962.

### РЕЗЮМЕ

Автором проведены лабораторные опыты по обогащению кварцевого сырья методом хлорирования. Исследовались 4 фракции кварца из месторождения Олешна-Подгурска. Хлорирование проводилось в кварцевой трубчатой печи в темп. 600 и 700°С, с применением тетрахлорантрацена. В качестве носителя применялась СО<sub>2</sub>, очищенная в концентрированной серной кислоте. Результаты хлорирования оценивались на основании снижения содержания окислов железа, титана и глинозёма в исследуемом материале. Сопоставление результатов очистки кварца путем хлорирования и классическим методом, включающим термический удар с кипячением проб в соляной кислоте, доказывает, что хлорирование является эффективным методом обогащения кварцевого сырья и, по мнению автора, должно найти применение в стекольной промышленности.

## WSTĘPNE WYNIKI BADAŃ ZAWARTOŚCI STRONTU W EWAPORATACH POLSKICH METODĄ ABSORPCYJNEJ SPEKTROSKOPII ATOMOWEJ

UKD 550.42:546.42:549.761.31+549.766.21+549.451.1+549.464.1:552.531+552.635.1:543.422.5(438)

Zmienność koncentracji strontu w ewaporatach była przedmiotem badań W. Nolla (7), G. Müllera (8) i innych. Jego zawartość w produktach ewaporacji jest uwarunkowana ilościami rozpuszczalności i warunkami sedymentacji najpospolitszych w tych złożach minerałów strontu, tj. celestynu i stroncyjanitu, jak również krystalochemicznymi właściwościami jonu  $Sr^{2+}$ . Minerale strontu występują w osadach morskich na ogół w formie rozproszonej, a tworzenie się większych ich koncentracji jest możliwe w wyniku późniejszej diagenety. Stront występuje nadto w ewaporatach w formie diadochowych podstawi wapnia w jego minerałach. Z prac W. Nolla i innych wynika, że jony  $Sr^{2+}$  zastępują w niewielkich ilościach jony  $Ca^{2+}$  w kalcytce, dolomicie i gipsie, a do poważniejszych jego koncentracji może dojść w aragonicie (izostukturalność ze stroncyjanitem) oraz w anhydrycie (izostukturalność z celestynem).

Do powstawania pierwotnych minerałów strontu, głównie celestynu, dochodzi podczas ewaporacji wód morskich niekiedy już w trakcie tworzenia się osadów wapniowo-dolomitycznych, przy czym procesowi temu sprzyja ograniczona możliwość wbudowywania się jonów  $Sr^{2+}$  w sieć krystaliczną dolomitu. Przy dalszym wzroście zasolenia basenu morskiego wytrącanie się strontu w formie celestynu lub domieszek izomorficznych towarzyszy sedymentacji siarczanów wapnia. Powstające w dalszym rozwoju tego cyklu sedymentacyjnego minerały (halit i in.) zawierają na ogół już tylko niewielkie ilości Sr, a w solach potasowych stront praktycznie nie jest obecny. Tak więc największych koncentracji strontu w ewaporatach morskich bądź też w postaci własnych minerałów, bądź też domieszek izomorficznych, można się spodziewać w partiach skał wapniowo-dolomitycznych lub w utworach gipsowo-anhydrytowych. Takie zachowanie się strontu zostało stwierdzone zarówno na drodze obserwacji naturalnych osadów morskich, jak również w wyniku badań eksperymentalnych (10) polegających na śledzeniu zjawisk sedymentacyjnych, zachodzących w naturalnej wodzie morskiej w trakcie bardzo powolnego jej odparowywania.

Średnie koncentracje strontu w głównych grupach minerałów solnych wyliczone przez G. Müllera (8) wynoszą w: węglanach 0,034%, siarczanach wapnia 0,227%, solach kamiennych 0,00031%, a w solach potasowo-magnezowych 0,00014% Sr. W anhydrytach z czterech cyklotemów cechu niemieckiego wynoszą one odpowiednio: 0,26, 0,23, 0,24 i 0,27% Sr, natomiast średnia zawartość w polihalitych — 0,102%. W próbkach halitu (cechszym) wykazano średnia 0,0003%, a w karnalitych cechsztyńskich 0,00009% Sr.

Zagadnienie koncentracji strontu w niektórych polskich utworach ewaporacyjnych było podejmowane m. in. przez A. Gawła (2), A. Łaszkiwicza (4), A. Morawieckiego, T. Domaszewską (5), K. Prochazkę i współautorów (6). A. Gawła charakteryzując osady gipsowe Polski południowej omówił genezę utworów celestynowych pojawiających się w Niecce Nadnidziańskiej. Tego rejonu dotyczy również praca A. Morawieckiego i T. Domaszewskiej, którzy wykazując obecność znacznych zawartości strontu w utworach gipsowych, wapniach i łach obszaru Czarków oraz w sąsiednich miejscowościach podkreślają istnienie w macierzystym morzu tortońskim większych koncentracji  $Sr^{2+}$  w stosunku do jego zawartości w morzach współczesnych. Iktora według Nolla wynosi 0,0013%.

Obfite wystąpienia celestynu, a niekiedy stroncyjanitu związane są ze złożami siarki w Tarnobrzegu i Szydłowie (4). Celestyn występujący w tych utworach koncentruje się podczas redukcji gipsów ulegających działaniu bakterii siarkowych. Pewne ilości minerałów strontu, a także baru zostały stwierdzone w solach kamiennych w Wieliczce przez K. Prochazkę, A. Wałę i J. Wiewiórkę (8).

W pracy niniejszej przedstawiono dane o zawartości strontu w niektórych minerałach polskich złóż solnych i gipsowych uzyskanych przy zastosowaniu atomowej spektroskopii absorpcyjnej. Stanowi to pierwszy etap obszerniejszego opracowania, a zarazem jest zasygnalizowaniem użyteczności tej metody do oznaczeń strontu w minerałach solnych.

### METODYKA BADAŃ

Spektroskopia atomowa absorpcyjna jest jeszcze słabo wykorzystywana w naszych pracowniach mineralogicznych, co jest spowodowane niedostatkami aparatury. Ogromna użyteczność tej metody dla badań minerałów i skał została przedstawiona przez W. Zalcifskiego (9).

Atomowa spektroskopia absorpcyjna wykorzystuje do celów analitycznych następujące zjawisko. Związki chemiczne w roztworze wprowadzone w postaci aerosolu do płomienia parują i dysocjują na atomy. Uwolnione atomy w temperaturze płomienia (ok. 1500–4000°C) parując pozostają jednak przeważnie w podstawowym stanie energetycznym. Są więc zdolne do pochłaniania monochromatycznego światła (linii rezonansowej) wysyłanego przez lampę katodową właściwą dla oznaczanego pierwiastka. Tę absorpcję światła mierzyć można za pomocą czułego spektrofotometru. Metoda ta charakteryzuje się dużą selektywnością, nie obserwuje się prawie oddziaływań międzypierwiastkowych, tak istotnych w metodach emisyjnych. Prawo Beera spełnione jest w dość szerokim zakresie stężeń oznaczanego pierwiastka, np. 50–80 ppm Sr w roztworze 0,1 n HCl. Czas wykonania oznaczenia jest podobny jak w metodzie fotometrii płomieniowej emisyjnej.

Do oznaczeń użyto (1) częściowo zmodyfikowany zestaw firmy Hilger i Watts złożony ze spektrometru UVISPEK H 700 i przystawki do atomowej spektroskopii absorpcyjnej H 909. Parametry zestawu przy oznaczaniu strontu były następujące:

prąd lampy katodowej (typ Sr FL 167)	12 mA
linia spektralna emisji	460,7 mm
szczelina spektrofotometru	0,15 mm
przepływ powietrza	325 l/h
ciśnienie gazu (propan-butane)	160 mm H <sub>2</sub> C

Celem dokonania oznaczeń zawartości strontu w badanych próbkach wykonano wstępnie pomiary absorpcji linii rezonansowych tego pierwiastka w roztworach wzorcowych, których stężenia były zawarte w przedziałach 5–80 ppm Sr. Na podstawie tych wyników wykreślono krzywą kalibracyjną.

### WYNIKI BADAŃ

Badaniom poddano 13 próbek minerałów i skał solnych pobranych z różnych złóż polskich.



Minerał/skała	Pochodzenie	Zawartość Sr % wag.
anhydryt	Kłodawa	0,081
"	Wieliczka	0,091
"	Inowrocław	0,273
"	Niwnice	0,042
gips	Gacki nad Nidą	0,035
"	Lopuszka Wielka	0,010
polihalit	Wapno	0,091
"	Chłapowo	0,064
"	Kłodawa	0,030
"	Inowrocław	0,382
karnalit	Kłodawa	< 0,001
"	Inowrocław	< 0,001
skała dolomitowa	Zakrzewo (wiencenie)	0,020

Jakkolwiek ilość wykonanych oznaczeń strontu jest niewielka, to jednak zestawione wyniki pozwalają na uchwycenie głównych różnic w obrębie badanych grup minerałów solnych (anhydryty, gipsy, polihalit) które są związane z warunkami panującymi podczas ich tworzenia się w wyniku ewaporacji, a niekiedy z wtórnymi przemianami podczas diagenety. Nawiązując do wyników badań W. Nolla można na podstawie zawartości strontu w anhydrytach wnosić o ich pochodzeniu. Tylko w próbce anhydrytu z kopalni Solno (Inowrocław) stwierdzono zawartość 0,273 Sr, odpowiadającą średniej koncentracji strontu w pierwotnych anhydrytach cechsztyńskiego niemieckiego (0,2%), (6). Wyniki uzyskane dla próbek z Wieliczki, Kłodawy i Niwnic mogą świadczyć o przemianach zachodzących w tych utworach, polegających na kolejnych, może nawet wielokrotnych procesach hydratacji i dehydratacji. Powoduje to, z uwagi na ograniczoną możliwość wbudowywania się jonów  $Sr^{+2}$  w sieć krystaliczną gipsu, obniżenie zawartości strontu we wtórnych anhydrytach.

Zawartość strontu w próbce gipsu grubokrystalicznego z Gacek nad Nidą przeliczona na  $SrO$  wynosi 0,041%, jest więc nieco mniejsza od wartości podanych przez A. Morawieckiego i T. Domaszewską (5) dla gipsu z sąsiedniego obszaru Gacki — Krzyżanowice (0,07, 0,08 i 0,14%  $SrO$ ).

W próbkach polihalitu z Wapna, Chłapowa, Kłodawy i Inowrocławia obserwuje się zmienną zawartość strontu (0,091, 0,064, 0,030 i 0,382% Sr). Jest to być może związane z warunkami tworzenia się tego minerału, który może być pierwotny lub skryształizowany wtórnym w wyniku zastąpienia innych siarczanowych minerałów, głównie siarczanów wapnia. Następuje to niekiedy już w początkowych stadiach diagenety soli najmłodszych. Proces ten został zaobserwowany we współczesnie tworzących się złożach ewaporacyjnych przez W. T. Holsera (3), podczas badań lagun kalifornijskich.

## SUMMARY

The paper presents data on strontium contents in some minerals of Polish salt and gypsum deposits. The data are a result of atomic absorption spectroscopy examinations. The present work is the first phase of a more extensive elaboration. Simultaneously, it informs of the utility of the method applied in determining the strontium contents in strontium minerals.

W próbce cechsztyńskiej skały dolomitycznej z okolic Zakrzewa stwierdzono 0,02% Sr, co wiąże się z niewielką zdolnością wchodzenia jonów  $Sr^{+2}$  w sieć krystaliczną dolomitu.

Nie stwierdzono zawartości strontu w karnalitach z wysadu kłodawskiego i inowrocławskiego. Wprawdzie G. Müller podaje zawartość strontu dla próbki karnalitu z formacji cechsztyńskiej (0,00009% Sr), jednak jest on najprawdopodobniej związany z obecnością niewielkich domieszek minerałów siarczanowych.

Z powyższego wyniku niewątpliwa przydatność spektroskopii atomowej do oznaczania strontu w utworach ewaporacyjnych. Zasługuje na uwagę duża dokładność tej metody, przejawiająca się w powtarzalności wyników, jakkolwiek granica wykrywalności strontu nie jest miśka. Wykrywalność strontu może zostać wybitnie zwiększona przez pobranie do badań większych naważek. Należy również podkreślić dużą szybkość wykonywania oznaczeń tą metodą.

## LITERATURA

- Dumański J. — Adaptacja i modyfikacja oznaczania miedzi, cynku i manganu w materiałach roślinnych przy zastosowaniu spektroskopii atomowej. Roczn. Nauk. Rol. 90-A, 1965.
- Gawel A. — Złoża gipsu w Polsce południowej. Cement-Wapno-Gips. 1955, nr 6.
- Holser W. T. — Diagenetic polihalite in recent salt from Baja California. Am. Min. 1966, nr 1/2.
- Łaszkiewicz A. — Siarka i celestyn z Tarnobrzegu i Szydłowa. Arch. miner. 1957, t. XX.
- Morawiecki A., Domaszewska T. — O celestynie z Czarków nad Nidą. Ibidem.
- Müller G. — Zur Geochemie des Strontiums in Ozeanen Evaporiten unter besonderer Berücksichtigung der Sedimentären Celestinitlagerstätten von Hemmelte-West (Süd-Oldenburg). Geologie, 1962, t. 95.
- Noll W. — Geochemie des Strontiums. Chem. d. Erdr. 1934, t. 16.
- Prochazka K., Wala A., Wiewiórka J. — Sole kamienne ze strontem i barem w złożu solnym Wieliczki. Prace miner. (w druku).
- Zabiński W. — Absorpcyjna spektroskopia atomowa — nowa metoda analizy chemicznej minerałów i skał. Prz. geol. 1969, nr 11.
- Zerlebcowa J. K., Wołkowa N. N. — Eksperimientalnoje izuczenije powiedienija mikroelementow w procesie jestiestwiennogo sołniecznogo isparienija wody Czernogo moria i napy Sasyk-siwaszskiego oziara. Gieochimija, 1966, nr 7.

## РЕЗЮМЕ

В статье приведены данные по содержанию стронция в некоторых минералах соляных и гипсовых залежей Польши, определенные методом атомной спектроскопии поглощения. Работа является первым этапом более крупного труда и ее целью является сообщение о пригодности данного метода для определений стронция в его минералах.

## ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII ABSORPCYJNEJ W PODCZERWIENI DO BADAŃ CIAŁ KOSMICZNYCH

UKD 549.621.1:552.125.3:523.16:552.63[Pułtusk]:543.422.4

W ostatnich latach daje się zauważyć narastające zainteresowanie mineralogów badaniami ciał kosmicznych. Badania meteorytów, a zwłaszcza licznej ich grupy chondrytów, należą do ważnych zadań kosmomineralogii i mają znaczenie podstawowe dla wyjaśnienia ich genezy.

Chondryty charakteryzują się obecnością ziarn o oddzielności kulistej tzw. chondr. G. T. Prior (6) opracował klasyfikację chondrytów, którą oparł na ich składzie chemicznym, biorąc za podstawę podziału stosunek  $MgO/FeO$  i  $Fe/Ni$ , na który wywiera poważny wpływ stopień utlenienia fazy ( $Fe$ ,  $Ni$ ) i troilitu, zwłaszcza w tych meteorytach, które uległy wietrzeniu. Prowadzi to w efekcie do błędnych wyników. W klasyfikacji chondrytów pomocne okazało się określanie składu chemicznego oliwinów (5).

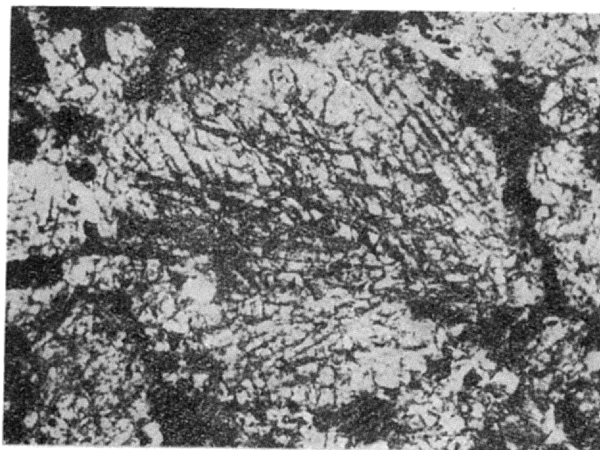
Do oznaczenia składu chemicznego oliwinów występujących w meteorycie pułtuskim zastosował autor spektroskopię absorpcyjną w podczerwieni (2). Meteoryt pułtuskim należy do odmian szarych chondrytów. Z trzech wyróżnionych przez D. P. Grigoriewa (1) odmian strukturalnych chondr w meteorycie tym stwierdzono dwie odmiany; ekscentryczno-promienistą i porfirową. Chondry te zbudowane są z oliwinu, który wykształcony jest w postaci płytek (ryc. 1) lub z przeciekowych piroksenów. Pospolicie występują także chondry, w których ziarna oliwinu są w rozmaity sposób zorientowane (3).

Widmo w podczerwieni oliwinów w zakresie  $400-1200\text{ cm}^{-1}$  wykazuje siedem charakterystycznych pasm absorpcji. Położenie tych pasm zmienia się ze zmianą promienia i masy kationów wiążących w strukturze tych minerałów tetraedry  $[SiO_4]^{4-}$ . W widmie w podczerwieni fazy krzemianowej meteorytu pułtuskiego stwierdzono obecność dziesięciu pasm. Pasma dodatkowe pochodzą od piroksenów. Za podstawę do określenia składu chemicznego oliwinu przyjęto pasma  $950$  i  $598\text{ cm}^{-1}$  i otrzymano wynik  $80-83\%$  mol. forsterytu. Zaletą tej metody jest szybkość oznaczeń, dokładność i małe zużycie próbki.

Spektroskopię absorpcyjną w podczerwieni zastosowano także do badań pyłów kosmicznych, których występowanie stwierdzono w skałach montmorylonitowych karbonu górnośląskiego (4). Te małe ( $0,4-0,06\text{ mm}$ ) ciała kuliste zbudowane są ze szkliwa, magnetytu i hematytu. Kulki zbudowane ze szkliwa mają na ogół lustrzanie gładkie powierzchnie (ryc. 2) i gąbczastą teksturę. Badaniami w podczerwieni stwierdzono, że kulki te zbudowane są ze szkliwa o bezwodnym charakterze, które różni się od szkliw pochodzenia ziemskiego (smołowce, obsydiany). Metodę tą zastosowano po raz pierwszy do badań oliwinów i szkliw występujących w ciałach kosmicznych.

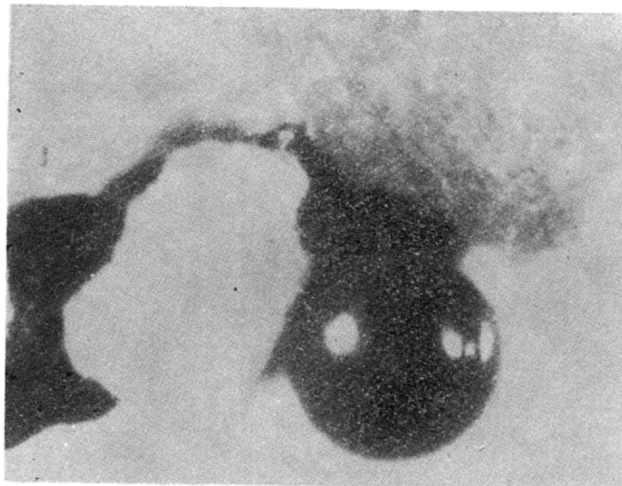
### LITERATURA

1. Grigoriew D. P. — Pierwiczna krystalizacja minerałów i struktury meteoritnych chondr. Dokł. AN SSSR, t. 156, 1964.
2. Manecki A. — Zagadnienie klasyfikacji chondrytów na przykładzie meteorytu pułtuskiego. Spraw. z Pos. Kom. PAN Oddz. w Krakowie, 1965.
3. Manecki A. — Meteoryt Pułtusk. Ibidem, 1966.
4. Manecki A., Skowroński A. — Materiał gruboziarnisty i pyły kosmiczne z ilów montmorylonitowych karbonu górnośląskiego. Prace miner. (w druku).
5. Mason B. — Meteorites, New York, 1962.
6. Prior G. T. — The classification of meteorites. Mineral. Mag., 1920.



Ryc. 1. Chondra oliwinowa z meteorytu pułtuskiego. 1 nikol, pow.  $90\times$ .

Fig. 1. Olivine chondre from Pultusk meteorite. 1 nicol; enl.  $\times 90$ .



Ryc. 2. Szklista kulka o lustrzanie gładkiej powierzchni z ilów montmorylonitowych karbonu górnośląskiego. Pow.  $100\times$ .

Fig. 2. Glassy globule characterized by smooth surface from montmorillonite clays of the Upper Silesian Carboniferous. Enl.  $\times 100$ .

### SUMMARY

Absorption spectroscopy method in infra-red has been used in examining the olivines and glasses found to occur in cosmic bodies. Percentage contents of forsterite in olivines of the Pultusk meteorite has been determined and character of glass in cosmic dusts has been discussed.

### РЕЗЮМЕ

Методом инфракрасных спектров поглощения исследовались оливины и стеклообразное вещество, содержащиеся в космических телах. Определено процентное содержание форстерита в оливинах Пултуского метеорита и характер стекла в космической пыли.