

UWAGI O WYSTĘPOWANIU PIERWIĄTKÓW ŚLADOWYCH W CYNKOWO-OŁOWIOWYCH RUDACH TRIASU ŚLĄSKO-KRAKOWSKIEGO

O RUDACH CYNKOWO-OŁOWIOWYCH z obszaru śląsko-krakowskiego istnieje bogata literatura, dotycząca zarówno strony geologicznej, jak też i mineralogicznej złoża. Literaturę tę podaje bardzo szczegółowo T. Gałkiewicz (3), w której omawia również w sposób bardzo wnikliwy prace poszczególnych autorów. Byłoby zatem rzeczą zbyteczną literaturę tę powtarzać. Również i o pierwiastkach śladowych występujących w rudach cynkowo-ołowiowych obszaru śląsko-krakowskiego ukazały się już komunikaty Cz. Harańczyka (4,5).

Z notatki Harańczyka (4) dowiadujemy się, że w minerałach cynkowo-ołowiowych (rudach) z niecki śląsko-krakowskiej istnieją dwa przeciwstawne zespoły pierwiastków śladowych. W skład jednego zespołu wchodzi pierwiastki: As, Ge, Tl, (Mo), zaś w skład drugiego: Ag, Cd, Cu, Ga. Autor wykazuje na podstawie przeprowadzonych przez siebie badań, że wzrostowi koncentracji pierwiastków jednego zespołu towarzyszy zmniejszenie koncentracji drugiego zespołu. Dalszym wynikiem pracy Harańczyka jest stwierdzenie zależności występowania As i Tl.

Jak wynika z dotychczasowych badań śląsko-krakowskich złóż cynkowo-ołowiowych, głównymi rudami cynkowo-ołowiowymi w tych złożach są: blenda cynkowa (ZnS) występująca często z wurcytem, smitsonit, czyli galman węglowy $ZnCO_3$ i galena (PbS). Jako minerały o charakterze raczej akcesorycznym, które występują jako zrosty z blendą lub galeną, zostały stwierdzone: jordanit $4PbS \cdot As_2S_3$, menezynit $4PbS \cdot Sb_2S_3$, grenokit CaS. W tak zwanych rudach utlenionych omawianych złóż znaleziono: galman krzemowy Zn_2SiO_4 , hydrocytyt $2ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$, goslarz $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, tarnowicyt $(CaPb)CO_3$, cerusyt $PbCO_3$, fosgenit $PbCO_3 \cdot PbCl_2$, anglezyt $PbSO_4$. Obok wymienionych minerałów ważną rolę w omawianych złożach odgrywają siarczki żelaza, występujące w postaci markasytu i pirytu. Markasyt tworzy oddzielne buły albo występuje z blendą i galeną w tzw. blendach skorupowych.

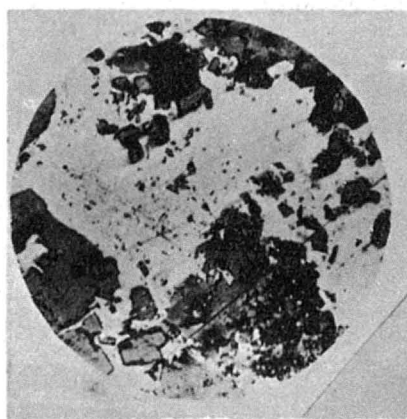
Główna ruda tych złóż, blenda cynkowa ZnS, występuje w następujących postaciach:

a) w postaci wypełnień (impregnacji) różnego rodzaju spękań i szczelin lub próżni w dolomitach, nie tworząc żadnych makroskopowych zrostów z innymi minerałami np. z galeną albo markasytem. Ten rodzaj blendy jest często bardzo porowaty.

b) w postaci groniastych lub nerkowatych buł — wielkości dochodzącej do 20 i wyżej cm.

Środek tych buł wypełnia zazwyczaj markasyt, na którym osadziły się pasemkowate warstewki blendy cynkowej, w której tkwią skupienia galeny. Zdarzają się również i na zewnętrznej powierzchni tych buł prawidłowe kryształy galeny.

c) w postaci skorup o budowie pasmowo-promienistej, grubości od paru do około 15 mm, tkwiących w dolomitach. W tych skorupach blenda występuje często w paragenezie z galeną (ryc. 1), która narasta na niej w postaci idiomorficznych kryształów.



Ryc. 1. Zrosty blendy cynkowej (szare plamy) z galeną (jasne plamy). Płytkę polerowaną, światło odbite, powiększenie 60 X

Galena występuje w omawianych złożach w formie zrostów z blendą cynkową albo tworzy osobne gniazda lub żyły w dolomitach, przy czym żyły te mają bardzo często przebieg prostopadły do uwarstwienia dolomitu. Żyły galeny, czasami gniazda, spotykane są szczególnie często w utlenionych partiach złoża, czyli w tzw. galmanach.

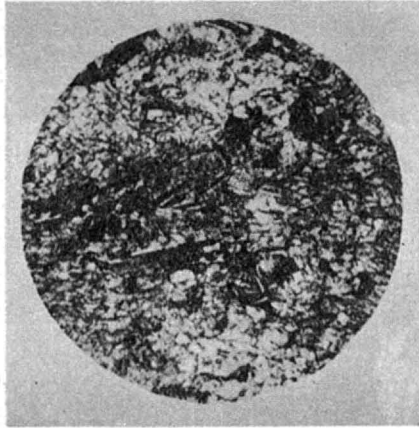
Wymienione minerały akcesoryczne jak jordanit występują bardzo rzadko w postaci oddzielnych kryształów i skupień o wymiarach nadających się do makroskopowego oznaczenia. Tworzą one normalnie mikroskopowe zrosty z blendą lub galeną.

Celem niniejszej pracy było stwierdzenie, czy zespoły pierwiastków śladowych we wszystkich opisanych postaciach blendy i galeny są te same, czy też ulegają zmianie w zależności do paragenezy, w jakiej te rudy występują, oraz ustalenie tych pierwiastków śladowych, które należałoby uważać za pierwiastki charakterystyczne w złożu.

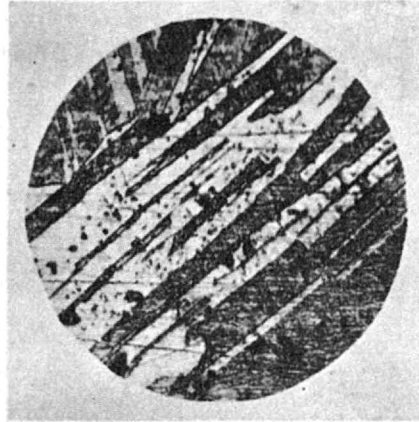
BADANIA MIKROSKOPOWE

Do badań mikroskopowych w świetle odbitym użyto okazów blendy cynkowej czystej, tworzącej różnego rodzaju skupienia w dolomitach, blendy skorupowej poprzerastanej galeną oraz buły blendy z markasytem i galeną. Makroskopowo zauważono, że niektóre okazy blendy pokryte były żółtym nalotem CdS.

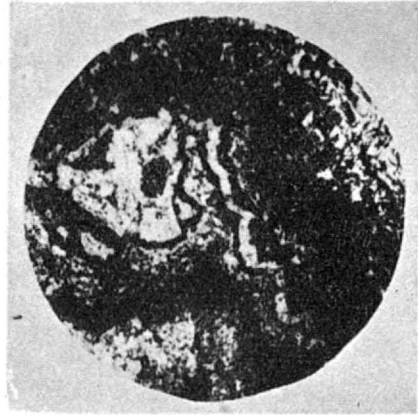
Po trawieniu roztworem nadmanganianu potasu zaprawionego stężonym H_2SO_4 otrzymano strukturę tego mineralu, która okazała się bardzo różnorodna. Pewne jego okazy wykazywały bardzo drobnopreciętkowatą strukturę o braku kierunku w ułożeniu poszczególnych kryształów (ryc. 2). Wiele z tych kryształów o budowie beleczkowatej ma własności wyraźnie anizotropowe, co wskazuje, że są one



Ryc. 2



Ryc. 3



Ryc. 4

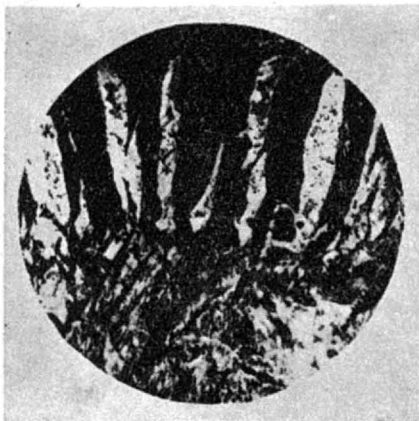
Ryc. 2. Blenda cynkowa trawiona roztworem $KMnO_4 + H_2SO_4$. Bez kierunkowa struktura preciekowato-słupkowa. Światło odbite, powiększenie $60 \times$

Ryc. 3. Blenda cynkowa, trawiona roztworem $KMnO_4 + H_2SO_4$. Występuje wurcyt w wydłużonych jasnych beleczkach, na tle szarociemnej masy blendy cynkowej. Światło odbite, powiększenie $180 \times$

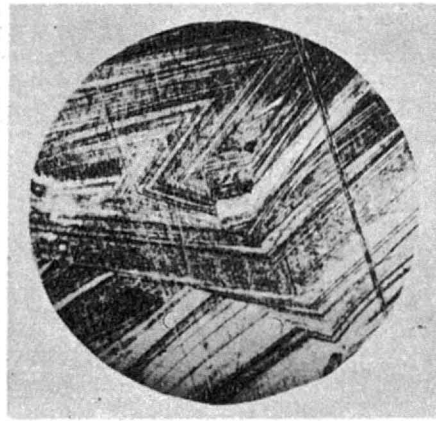
Ryc. 4. Blenda cynkowa trawiona roztworem $KMnO_4 + H_2SO_4$. Pasmowa (włóknista) skrytokryształiczna budowa. Światło odbite, powiększenie $60 \times$

wurcytem (ryc. 3). Badania okazów szarobiałej blendy, wykazały, że ma ona całkiem skrytokryształiczną, włóknistą budowę (ryc. 4). Na jednym z okazów blendy barwy czarnoszarej stwierdzono wielokrotne grube bliźniaki (ryc. 5).

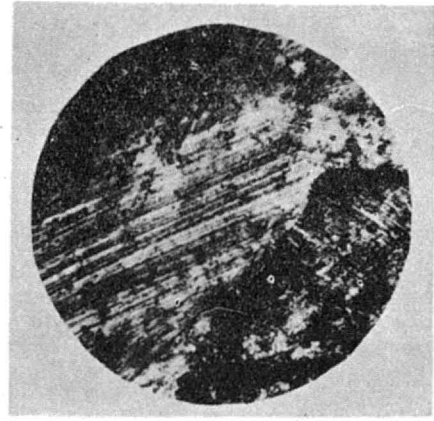
Z opisu tego wynika, że badane okazy są typowe dla blendy wykrystalizowanej z roztworów koloidalnych w niskich temperaturach.



Ryc. 5



Ryc. 6



Ryc. 7

Ryc. 5 Blenda cynkowa trawiona roztworem $KMnO_4 + H_2SO_4$. Wielokrotne grube bliźniaki. Światło odbite, powiększenie $60 \times$

Ryc. 6, 7. Galena trawiona roztworem stężonego HNO_3 z alkoholem. Wyraźna budowa pasmowa. Światło odbite, powiększenie $60 \times$

Bardzo duże podobieństwo w strukturze do opisanej blendy z naszych złóż wykazuje blenda ze złoża w Tunisie (13).

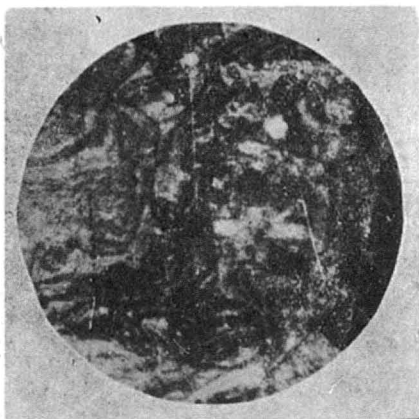
W niektórych okazach galeny stwierdzono obok bardzo drobnych wzrostków pirytu cieniutkie paseczki barwy białej o silniejszych niż galena refleksach. Paseczki te uznano za jordanit.

Wszystkie badane okazy galeny trawione alkoholowym roztworem kwasu azotowego wykazały warstwową (pasową) strukturę kryształów, wchodzących w ich budowę (ryc. 6, 7). Po-

W płytkach polerowanych z blendy czystej stwierdzono, stosując duże powiększenia (ok. $300 \times$), drobne wzrostki markasytu od 1 do 20 mikronów, oraz w niektórych okazach z kopalni Waryński i Marchlewski wzrostki chalkopirytu o takich samych wymiarach.

nadto przez trawienie uwydatniły się wzrostki argentytu (ryc. 8).

Struktura badanej przez nas galeny jest więc znowu typowa dla galeny wykryształizowanej z roztworów koloidalnych. Jest ona identyczna ze strukturą, jaką wykazuje galena opisana przez Cz. Kuźniara ze złóż ołowiu w okolicach Siewierza (7).



Ryc. 8. Galena trawiona roztworem stężonego HNO_3 z alkoholem. Skrytokrystaliczna pasmowa budowa. Widoczny argentyt — 3 okrągławe białe plamki. Światło odbite, powiększenie $350\times$

W bulach, które zwyczajnie uważa się za markasyt, stwierdzono, że pewne w nich warstwy nie wykazują własności markasytu i trzeba je uznać za pirit. Wnioskować należy zatem, że warunki chemiczne przy tworzeniu się tych minerałów ulegały zmianom.

PRZYGOTOWANIE MATERIAŁU DO BADAŃ SPEKTROGRAFICZNYCH

Do badań spektrograficznych pobrano próbki rud z kopalń: Orzeł Biały, Waryński, Marchlewski. Próbki te pobrano w kawałkach o wadze od 100 do 200 kg. Jedne z nich zawierały tylko blendę cynkową lub galenę wolną od makroskopowo dostrzegalnych zrostów z innymi minerałami. Drugie przedstawiały zrosty blendy cynkowej z galeną bez markasytu, a trzecie były typową blendą skorupową o składzie ZnS , PbS , FeS_2 . Próbki z galmanów pobrano osobno. Dzięki uprzejmości Instytutu Metali Nieżelaznych w Gliwicach otrzymaliśmy również bardzo cenne próbki zmielonych sposobem półprzemysłowym rud siarczkowych oraz koncentratów flotacyjnych z kopalń: Nowy Dwór, Bolesław, Balin, Trzebionka i Jaworzno. Uważamy, że próbki te jako przeciętne są szczególnie cenne do ustalenia w nich pierwiastków śladowych. Z próbek kawałkowych z kopalń: Orzeł Biały, Marchlewski i Waryński wykonano także szlify polerowane, czyli zgłady do badań mikroskopowych, już wyżej opisanych.

Do analizy spektralnej utarto bardzo drobno, w moździerzu agatowym, zarówno próbki kawałkowe (po ich oczyszczeniu), jak i próbki zmielone lub koncentraty.

Analizę spektralną przeprowadzono na spektrografie średniej dyspersji typu radzieckiego I.S.P.-22. Jako źródła wzbudzenia użyto aktywowanego prądu zmiennego (rozwiązanie Święcickiego, model Ps 39).

Analizowaną próbkę spalano w elektrodach węglowych o średnicy 5 mm, długości 25 mm, średnicy wydrążonego krateru 3 i 5 mm i o głębokości 4 mm. W kraterze umieszczono 50 mg badanej próbki. W celu usunięcia zanieczyszczeń elektrod stosowano przedpalanie 20 sek. Czas ekspozycji badanej próbki przy natężeniu 7 amp. wynosił 30 sek. W celu zwiększenia wykrywalności pierwiastków lotnych używano elektrody o średnicy otworów 2 mm i głębokości 6 mm. Ilość spalanej próbki wynosiła 20 mg.

Ze względu na interesujące nas linie T1, którego najintensywniejsza linia 5350, 46 Å leży w widmie cyjanowym, zastosowaliśmy elektrody miedziane o długości 25 mm, średnicy 5 mm, średnicy krateru 3 mm i głębokości 3 mm. Waga badanej próbki wynosiła 20 mg. Czas ekspozycji 20 i 50 sek przy natężeniu 6 i 45 Å

Wykrycie w widmie danej próbki linii jakiegось pierwiastka, może być uważane za dowód jego w niej obecności. Aby jednak być pewnym, czy dana linia jest rzeczywiście linią oznaczanego pierwiastka czy też jest wynikiem pomyłki spowodowanej np. koincydencją linii innych pierwiastków, należy za pomocą tablic spektrograficznych stwierdzić jego obecność nie tylko na podstawie linii charakterystycznych, ale i innych jego linii.

Gdy nie stwierdzamy obecności linii jakiegось pierwiastka, nie można wówczas z całą pewnością twierdzić o jego nieobecności w danej próbce bez skontrolowania wpływu różnych czynników, jak np: rodzaju aparatury, materiału fotograficznego, sposobu wzbudzenia, czasu ekspozycji itd., które mogą spowodować, że linie pewnego pierwiastka o znikomej koncentracji nie występują w ogóle. Tak np. obecność małej ilości talu w rudach może być wykryta dopiero przy użyciu jako źródła wzbudzenia płomienia acetylenowo-tlenowego. W widmie płomienia pojawia się zielona linia talu przy zawartości tego pierwiastka w rudzie 10^{-3} — $10^{-4}\%$ (1,9).

Do wszystkich badań analizy ilościowej i jakościowej stosowaliśmy klisze produkcji polskiej typu G 22 (normalne), dla których współczynnik kontrastu wynosił $0,67 \pm 0,02$. Klisze wywoływane były w wywoływaczu typu „Repro“ w temperaturze 20° , w czasie 3 min.

Tak sfotografowane widmo badanej rudy na tle widma żelaza, jako widma wzorcowego przy zastosowaniu przesłony Hartmanna (bez podnoszenia kasety), identyfikowano za pomocą spektroprojektoru typu PS-18, posługując się

atlasem S. K. (Kalinina). Tylko w niektórych przypadkach korzystano z wzoru interpolacyjnego Carnu-Hartmanna. Zestawienie wyników analizy jakościowej ujęte jest w tabeli I.

Złoto stwierdzono tylko w okazach blendy cynkowej z kopalni Waryński.

Bar występuje na ogół często. Stwierdza się go w blendzie cynkowej czystej, w paragenzie

Tabela I

	Kopalnia Orzeł Biały				Kopalnia Waryński				Kopalnia Marchlewski				Kopalnia Nowy Dwór			Kopalnia Bolesław	Kop. Balin	Kop. Trzebionka	Kopalnia Jaworzno						
	Blendy cynkowa	Blendy cynk. + galena	markasyt	Galena	Galman	Blendy cynkowa	Blendy cynk. + galena	markasyt	Galena	Galman	Blendy cynkowa	Blendy cynk. + galena	markasyt	Galena	Mielona ruda surowa (ZnS, PbS, FeS)	Koncentrat flotacyjny ZnS	Koncentrat flotacyjny ZnS	Koncentrat flotacyjny ZnS	Galman płukany	Mielona ruda ZnS, PbS, FeS	Mielona ruda ZnS, PbS, FeS	Mielona ruda (galman+PbS)	Mielona galena płukana	Koncentrat flotacyjny galeny	
Ag	ślady	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Al	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
As	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Au	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ba	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Be	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Bi	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Bz	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ca	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Cd	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Co	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Cr	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Cu	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ga	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ge	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Hf	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Hg	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
In	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Mg	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Mn	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Mo	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Na	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ni	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Os	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Pb	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Pt	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Re	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Rh	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ru	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Sb	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Se	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Si	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Sn	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Sr	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ta	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Th	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ti	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Tl	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Tl	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
V	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Y	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Zn	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Zr	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Z tabeli tej wynika, że pierwiastkiem, który stale występuje w mniejszych lub większych ilościach we wszystkich przebadanych próbkach, jest srebro. Drugim pierwiastkiem, który powtarza się również w każdej próbce przynajmniej śladowo, jest arsen. Wyjątek stanowić może koncentrat z Balina, w którym pierwiastka tego nie stwierdzono. Koncentracja tego pierwiastka jest większa w rudach utlenionych, jak to wykazemy niżej w oznaczeniu ilościowym. Również Sr stwierdza się prawie w każdej badanej próbce. Z powodów technicznych nie oznaczono go ilościowo.

Występowanie innych pierwiastków zamieszczonych w tabeli I jest niestałe i ulega ciągłym wahaniom po rozciągłości złoża. Niżej podajemy występowanie tych pierwiastków w poszczególnych kopalniach na podstawie materiału zebranego w sposób mniej więcej fragmentaryczny. Nie rozporządzamy jednak tak dużym materiałem, aby wykazać, czy nawet w obrębie nadania jednej kopalni nie zachodzą wspomniane wahania w występowaniu pierwiastków.

z galeną i markasytem z kop. Marchlewski i Waryński i w okazach markasytu. Występuje on też w samej galenie z kop. Marchlewski. Stwierdzono go także w mielonych galmanach i galenie z Jaworzna i mielonej blendzie z Nowego Dworu. Nie zauważono go natomiast w rudach Bolesławia, Balina i Trzebionki.

Beryl stwierdzony został w blendzie cynkowej z Orza Białego, w galmanach z Bolesławia i w rudzie mielonej (ZnS, PbS, FeS₂) z Balina.

Bismut należy do pierwiastków spotykanych rzadziej. Stwierdzono go w próbkach galmanu z kopalni Waryński, mielonej rudzie (ZnS, PbS, FeS₂) z Nowego Dworu, w koncentratkach flotacyjnych blendy cynkowej i w płukanych galmanach z kop. Bolesław.

Kobalt został zauważony w rudzie mielonej z Nowego Dworu, Bolesławia, Balina, w galmanach z Jaworzna oraz w okazach czystej blendy cynkowej i w jej zróżniach z galeną z kopalni Orzeł Biały i Marchlewski.

Chrom należy do pierwiastków występujących tylko sporadycznie. Można twierdzić, że na ogół występuje on w tych próbkach, w któ-

rych zostały stwierdzone także Bi i Pt. Znaleziono go w mielonej rudzie (ZnS , PbS , FeS_2) oraz w koncentracie flotacyjnym ZnS z Nowego Dworu, w galmanach z Bolesławia, galmanach z Orła Białego oraz śladowo z Jaworzna.

Miedź. Pierwiastek ten jest charakterystyczny zarówno dla blendy cynkowej, jak i galeny z kopalni Marchlewski, Waryński, Nowy Dwór, Bolesław i Balin. Brak go zupełnie w Trzebionce i Jaworznie.

Gal występuje rzadko. Stwierdzono go w jednym okazie blendy cynkowej z kopalni Waryński.

German występuje w sposób zmienny i nie można stwierdzić zależności jego występowania od As (4).

Arsen stwierdzono w znacznie większych ilościach w koncentratkach flotacyjnych z kop. Nowy Dwór, w próbkach czystej blendy oraz w paragenecie z galeną i markasytem z kop. Orzeł Biały, w galenie z kop. Waryński, Marchlewski. W bardzo małych ilościach stwierdzono go w rudach mielonych z kop. Bolesław, Balin, Trzebionka, Jaworzno.

Hafn i cyrkon. Pierwiastki te stwierdzono w okazach z kopalni Waryński, Marchlewski, Nowy Dwór.

Rtęć stwierdzono tylko w jednej próbce galmanu z kopalni Waryński.

Ind jest pierwiastkiem dość częstym i występuje zarówno w blendzie cynkowej, jak też w galenie. Stwierdzono go w rudach mielonych kop. Nowy Dwór, Bolesław, Jaworzno, Orzeł Biały, Waryński. Nie stwierdzono go zupełnie w rudach z kopalni Marchlewski, Balin i Trzebionka.

Molibden występuje na ogół rzadko. Stwierdzono go w galmanach kop. Bolesław, w rudzie mielonej z Balina oraz w blendach i galenie z kopalni Waryński.

Nikiel występuje rzadziej niż kobalt. Stwierdzono go w koncentratkach flotacyjnych z Nowego Dworu, galmanach z Jaworzna, blendzie skorupowej z Orła Białego, w galmanach z kop. Waryński, blendzie cynkowej czystej i skorupowej z kop. Marchlewski.

Osm stwierdzono tylko w blendzie cynkowej z kop. Marchlewski.

Ren i rod występują rzadko i w bardzo znikomych ilościach. Z ich obecności nie można wyciągać żadnych wniosków genetycznych.

Antymon stwierdzono w koncentratkach galeny z Nowego Dworu, w blendzie czystej z kop. Waryński, w blendzie skorupowej z kop. Orzeł Biały i Waryński. Nie stwierdzono go w galmanach kop. Waryński, w galenie z kop. Marchlewski oraz w rudach mielonych z kop. Jaworzno, Trzebionka, Balin.

Cyna należy do pierwiastków rzadko występujących. Stwierdzono ją w rudach mielonych z Balina, Trzebionki oraz w próbkach poje-

dynczych blendy skorupowej i galeny z kop. Waryński.

Tor i uran występują w rudach rzadko. Tor stwierdzono w blendzie skorupowej z kop. Waryński i w galmanach z Orła Białego. Uran natomiast w rudzie mielonej z Balina, w okazach blendy skorupowej, galeny i galmanu z kop. Waryński, a także w galenie z kop. Marchlewski.

Wanad występuje rzadziej i został stwierdzony w blendzie i galenie kop. Bolesław, w blendzie skorupowej i galenie z kop. Waryński, w galmanach kop. Jaworzno oraz w blendzie skorupowej kop. Marchlewski.

Tantal, skand i prazeodym stwierdzono tylko w poszczególnych próbkach blendy i galmanu z kopalni Waryński. W materiałach z innych kopalni pierwiastków tych nie stwierdzono wcale.

Tal. Jak wynika z tabeli I, pierwiastek ten stwierdzono tylko w czystej blendzie cynkowej z kopalni Orzeł Biały i Marchlewski, w koncentracji możliwej do ilościowego oznaczenia oraz jego ślady w próbkach blendy skorupowej także z kop. Marchlewski. Zarówno w próbkach pojedynczych, jak i koncentratkach blendy i galeny pochodzących z innych kopalni pierwiastka tego nie stwierdzono. Nie możemy więc potwierdzić tezy Harańczyka o współzależności, jaka ma występować między tym pierwiastkiem a arsenem. Ponieważ swoją tezę Harańczyk przedstawił nawet w postaci wykresów (4), dlatego badania występowania tego pierwiastka przeprowadzono szczególnie skrupulatnie. Wyniki tych badań okazały się negatywne. Ryc. 9 i ryc. 9a przedstawiają obraz blendy cynkowej zawierającej tal oraz ryc. 10 i ryc. 10a nie zawierającej talu. Niestwierdzenie przez nas stałego występowania talu w blendzie cynkowej złóż śląsko-krakowskich nie jest rzeczą wyjątkową. Z pracy Fryklunda i Fletchera (2, str. 247) wynika, że także w złożach blendy cynkowej (sfalerytu) z kop. Star w okręgu Coeur d'Alene stan Idaho brak jest zarówno tego pierwiastka jak i cyny. Autorzy tej pracy zaznaczają, że przy bardzo małej zawartości danego pierwiastka w rudzie łatwo jest popełnić pomyłkę przy jego oznaczaniu metodami spektrograficznymi.

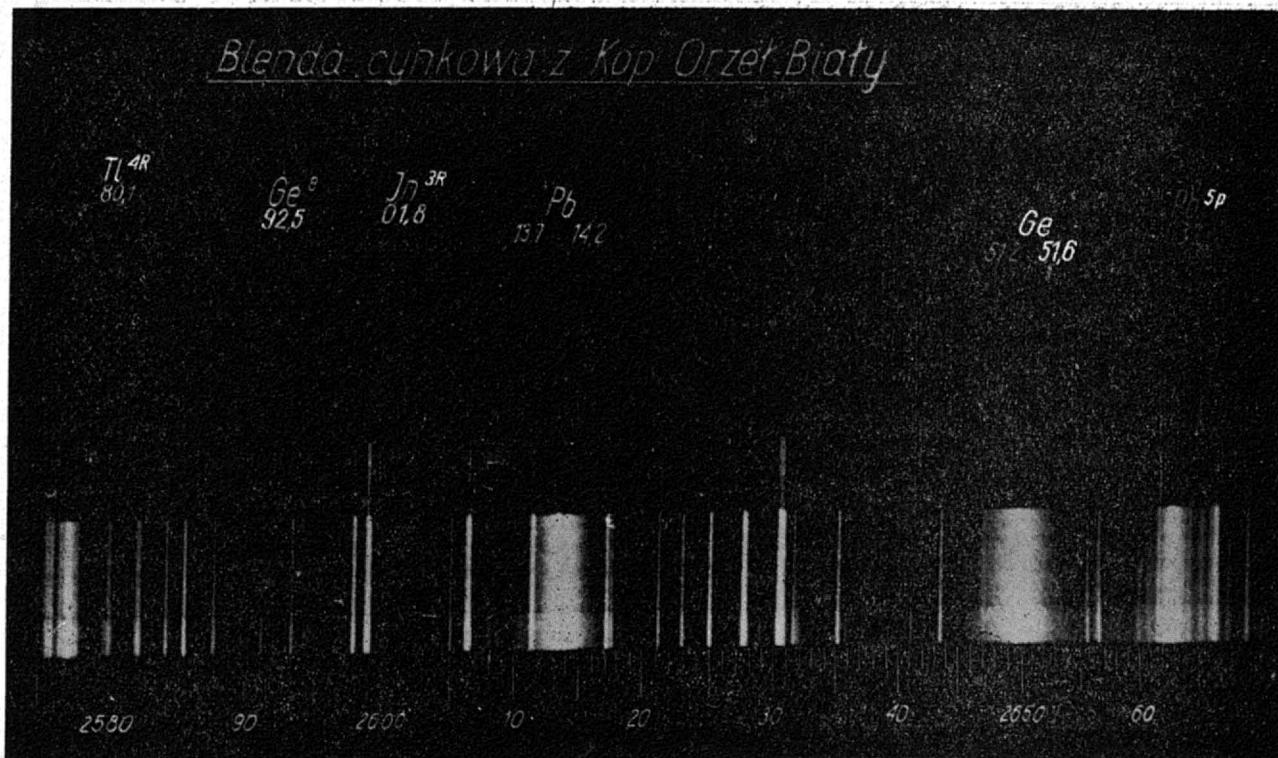
ANALIZA ILOŚCIOWA

Podstawą analizy ilościowej jest założenie, że w danym przedziale koncentracji pierwiastka istnieje jednoznaczna zależność natężenia linii tego pierwiastka od jego koncentracji (10)

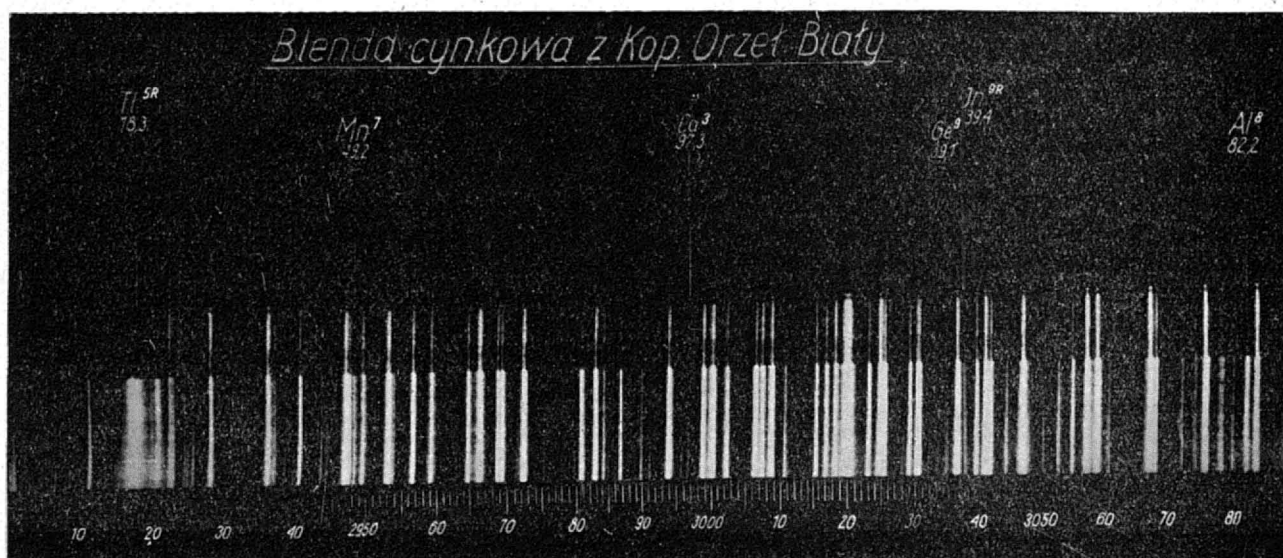
$$I = f(c) \dots\dots (1)$$

gdzie c — oznacza koncentrację w procentach,

I — natężenie (bezwzględne lub względne w stosunku do natężenia linii wewnętrznego wzorca, które jest stałe w całym przedziale koncentracji badanego pierwiastka.



Ryc. 9. Widmo blendy cynkowej z kopalni Orzeł Biały na tle żelaza, w zakresie 2580 do 2670 Å



Ryc. 9a. Widmo blendy cynkowej z kopalni Orzeł Biały na tle żelaza, w zakresie 2900 do 3100 Å

Zależność tę znajduje się zwykle empirycznie, stosując wzór:

$$\log I = b \log c + \log a \quad (2)$$

albo:

$$I = ac^b$$

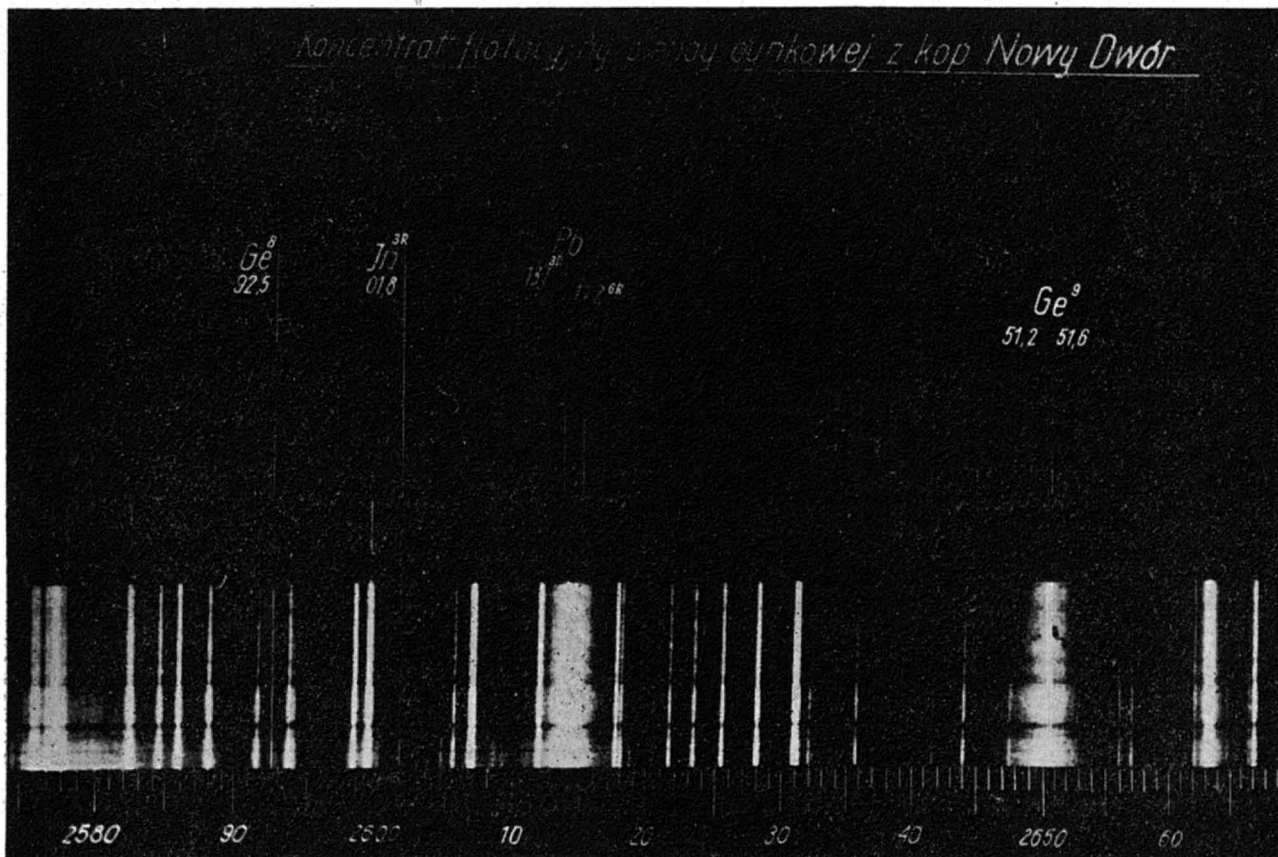
Mandelsztam (8) wykazał, że „b” zależy od pochłaniania danej linii w obłoku gazowym źródła wzburzenia (samopochłanianie). Tylko dla bardzo słabych linii nie podlegających pochłanianiu $b = 1$. Główny przebieg zależności natężenia linii od koncentracji przedstawiony jest na ryc. 11. Przeważnie $b \geq 1$. Przy dużych

koncentracjach, zwłaszcza dla linii skłonnych do samoodwrócenia (R), $b < 1$ natomiast a zależy od przejścia materiału badanej próbki w obłok gazowy. Stosunek natężenia linii analitycznej do linii wzorca wewnętrznego wyraża się wzorem:

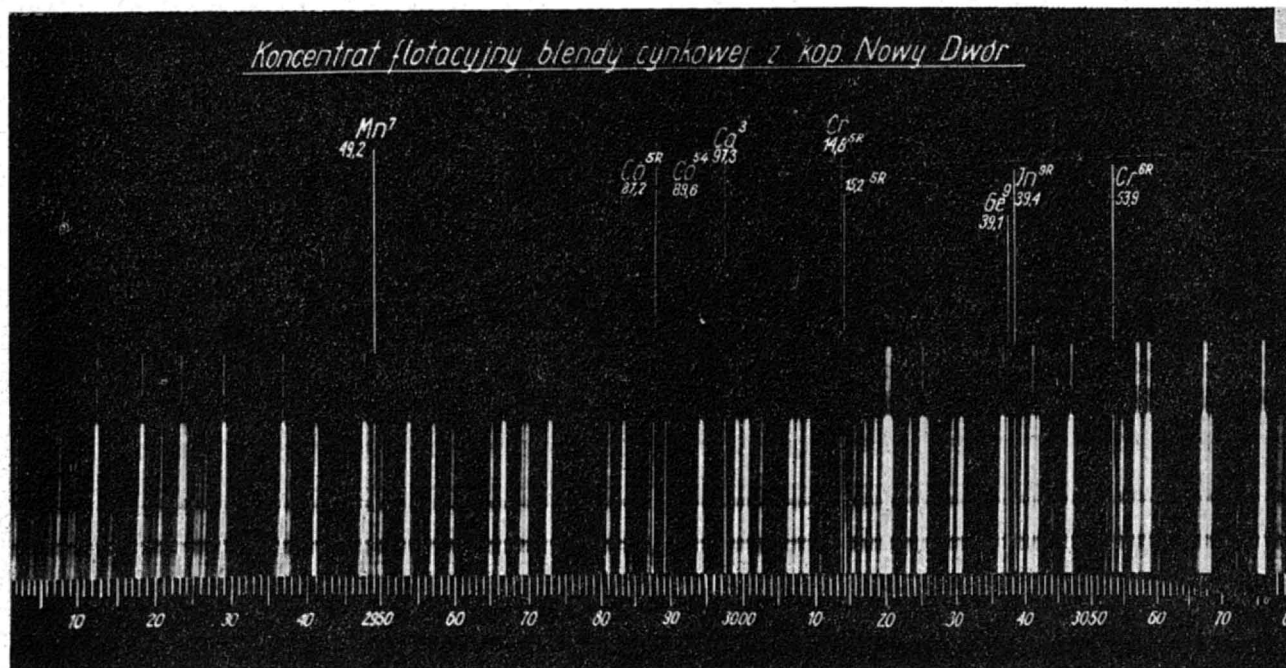
$$R = \frac{I_1}{I_2} \quad (3)$$

Aby tę wielkość związać z koncentracją, należy się posłużyć wzorem:

$$I = ac^b$$



Ryc. 10. Widmo blendy cynkowej kopalni Nowy Dwór (koncentrat flotacyjny) na tle żelaza, w zakresie 2580 do 2670 Å



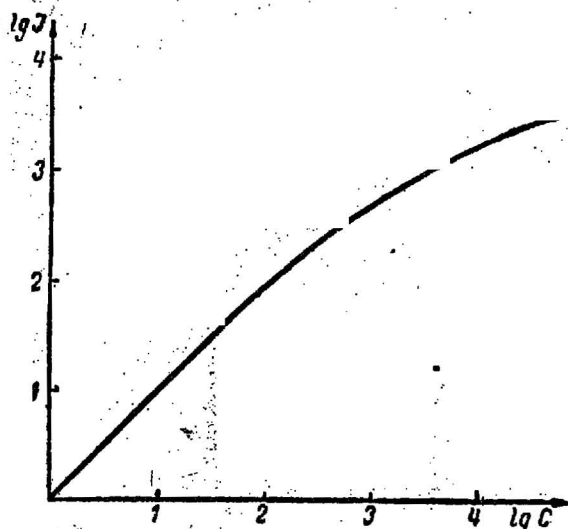
Ryc. 10a. Widmo blendy cynkowej (koncentrat flotacyjny) kop. Nowy Dwór na tle żelaza, w zakresie 2900 do 3100 Å

Po wstawieniu stosunku natężeń i zlogarytmowaniu otrzymamy:

$$\log R = \log \frac{I_1}{I_2} = b \log c + \log a \quad (4)$$

Ten ogólny wzór jest wzorem podstawowym do analizy ilościowej. Wszystkie metody spektralnej analizy ilościowej są oparte na fotometrycznych pomiarach względnej intensywności analitycznych par linii. Jeżeli znamy sto-

sunek natężeń oraz wielkość „a” i „b”, to z wzoru (4) można obliczyć koncentrację „c” danego pierwiastka. Ponieważ tych wielkości nie można wyliczyć teoretycznie, trzeba je oznaczyć eksperymentalnie. Z wzoru (4) widzimy, że mamy dwie niewiadome „a” i „b”. Aby je wyliczyć, musimy mieć 2 równania. W tym celu należy wziąć dwa wzorce o znanej koncentracji danego pierwiastka i określić stosunek natężeń dla danej przed tym pary linii analitycznych. Wówczas mamy wartość $\log R$ i $\log c$, za których pomocą znajdujemy „a” i „b”



Ryc. 11. Teoretyczna krzywa zależności natężenia linii od koncentracji danego pierwiastka

Określenie koncentracji próbek nie znanych obliczamy przez podstawienie zmierzonego $\log R$ próbek i wyliczenie c z wyrażenia:

$$\log c = \frac{1}{b} (\log R - \log a)$$

Wtedy znajdziemy 2 punkty, przez które przeprowadzamy prostą, gdyż $\log R$ zależy liniowo od $\log c$.

Na podstawie wykresu cechującego wyznaczamy koncentrację w nieznanymi próbkach. Aby ten wykres był dokładny, należy sfotografować więcej wzorców, gdyż ilość naniesionych punktów daje pewność, czy zależność $\log R$ od $\log c$ może być wyrażona przez prostą.

Z powyższych względów $\log R$ i $\log c$ nazywamy normalnymi parametrami.

W praktyce jednak nie zawsze posługujemy się tymi parametrami, często bowiem zaczernienie linii mierzy się bezpośrednio fotometrem.

Na podstawie wyników tych pomiarów konstruuje się wykres przedstawiający zależność zaczernienia od koncentracji. Przeważnie zależność ta wyraża się linią krzywą.

Metody spektralnej analizy ilościowej można podzielić na trzy grupy:

1) metoda trzech wzorców,

2) metoda stałego wykresu opierająca się na uwzględnieniu własności kliszy,

3) metoda kontrolnego wzorca.

Analizę ilościową na zawartość procentową Cd, As i Ag w naszych rudach wykonano, posługując się nieco zmodyfikowaną metodą trzech wzorców. Tok tej analizy opisujemy niżej.

Najpierw fotografowano po 10 razy każdy wzorec przez schodkowy osłabiacz kwarcowy, o różnych stopniach osłabienia przy szerokości szczeliny spektrografu 0,005 mm, w czasie 1 min. 40 sek., stosując płyty fotograficzne typ G 22. W taki sam sposób fotografowano badane próbki. Dla każdego widma robiono wykres zależności $\log I$ od $\log S$ i obliczano \log względnej intensywności — ($\log R$). Dla każdego wzorca i badanej próbki obliczano R śred. Następnie sporządzono wykres cechujący, nanosząc na oś odciętych \log koncentracji ($\log c$), dla każdego wzorca w zależności od $\log R$ śred. Naniesione odcinki na wykresach cechujących są wielkościami średniego błędu średniej (11).

Ponieważ wyznaczono stosunki natężeń a nie zaczernień, jak to ma miejsce w metodzie trzech wzorców, można było fotografować wzorce i analizowane próbki na różnych płytach fotograficznych, a otrzymane wyniki były nie zależne od własności płyt fotograficznych. Mając krzywą cechującą dla wzorców oraz $\log R$ śred. dla analizowanej próbki, odczytywano z wykresu koncentrację w procentach.

PRZYGOTOWANIE WZORCÓW

Według Rusanowa (12) najlepsze wyniki analizy ilościowej osiąga się przez stosowanie proszków wzorcowych, które swym składem chemicznym są zbliżone do próbek przeznaczonych do badania. Najlepsze wyniki otrzymuje się używając jako proszków wzorcowych rud pochodzących z tego samego złoża co analizowana próbka.

Jako wzorce do ilościowego oznaczenia zawartości srebra w galenie oraz kadmu i arsenu w koncentratkach flotacyjnych w niniejszej pracy zastosowano galenę nie zawierającą spektrolnie uchwytnej zawartości srebra z okazów muzealnych oraz mieloną rudę z kopalni Balin, wolną od arsenu. Tej samej rudy użyto także jako wzorca na kadm, odliczając jednak zawartą w niej ilość tego pierwiastka od znalezionej w badanych próbkach.

Próbki wzorcowe przygotowano w następujący sposób. Najpierw rudy ucierano na proszek w agatowym móżdżierzu, następnie przesiewano przez sito 10 000/cm², po czym do tak rozartych rud wprowadzono w obliczonej ilości poszukiwane pierwiastki w postaci siarczków i całość ucierano przez 5 godzin. Ponieważ niebezpieczeństwo sporządzenia wzorców o niejednorodnym składzie wzrasta wraz ze zmniejsz-

szaniem się w nim stężenia badanego pierwiastka, dlatego każdy wzorzec sporządzano przez rozcieńczenie go daną rudą. Po każdym rozcieńczeniu ucierano i mieszano próbkę przez dwie godziny.

Przez opisane rozcieńczanie otrzymano następujące wzorce:

dla Ag: 0,1%, 0,07%, 0,05%, 0,01%, 0,007%, 0,004%

dla As: 0,1, 0,07, 0,03, 0,007, 0,003.

Cd wprowadzono jako wzorzec wewnętrzny dla As, dlatego jego zawartość w badanych rudach należy uważać tylko za przybliżoną.

DOBÓR LINII ANALITYCZNYCH

Szczególnie ważny w analizie ilościowej jest dobór linii do fotometrowania, czyli tzw. linii analitycznej i linii porównywanej. Linie te powinny tworzyć parę homologiczną. Natężenie tych linii w zależności od temperatury wyraża się wzorem:

$$I_1 = a_1 e^{-\frac{E_1}{kT}} c^b$$

a_1 — zależy tylko od warunków przejścia substancji w odstęp wyładowania,

c — koncentracja,

E_1 — potencjał wzbudzenia wybranej linii analitycznej.

Analogicznie dla linii wewnętrznego wzorca:

$$I_2 = a_2 e^{-\frac{E_2}{kT}} c^b$$

względne natężenie dla tej pary analitycznej jest:

$$\frac{I_1}{I_2} = A e^{-\frac{E_1 - E_2}{kT}} c^b$$

Z podanych wzorów wynika, że natężenie linii zależy od temperatury wzbudzenia T . Zależność ta znika, gdy $E_1 = E_2$. Taka para linii niezależna od zmiany warunków wyładowania nazywa się parą homologiczną.

Dopuszczalne są także różnice ΔE , dla których zmiana natężenia wynosi 1%, przy zmianie temperatury o 500°. Wówczas dopuszczalne ΔE dla łuku = 0,06 eV. Stałość natężenia względnego zmienia się także, jeśli obie lub jedna linia jest linią jonów danego pierwiastka, wówczas natężenie takiej linii zależy jeszcze od ilości jonów tego pierwiastka w gazie. Jeśli obie linie są iskrowe (jonów), to:

$$\frac{I_1}{I_2} = A e^{-\frac{V_1 - V_2}{kT}} e^{-\frac{E_1 - E_2}{kT}} c^b$$

V_1 i V_2 — potencjały jonizacji obu linii.

E_1 i E_2 — potencjały wzbudzenia.

Tak więc warunkiem niezależności od temperatury jest oprócz $E_1 = E_2$ także jeszcze $V_1 = V_2$.

Jeśli jedna z linii np. analityczna jest iskrowa a wewnętrznego wzorca łukowa, to:

$$\frac{I_1}{I_2} = A e^{-\frac{V_1}{kT}} e^{-\frac{E_1 - E_2}{kT}} c^b (kT)^{1/2}$$

Czynnik $e^{-\frac{V_1}{kT}} (kT)^{1/2}$ zależy w dużej mierze od temperatury, mimo że $E_1 = E_2$. W takich przypadkach musi być absolutnie stałość wyładowania (8).

W niniejszej pracy fotometrowano następujące linie:

dla Ag 3280,68 Å

„ As 2349,84 Å

„ Cd 3261,057 Å

Wyniki analizy zestawiono w tabeli II.

STRESZCZENIE WYNIKÓW

1. Badania mikroskopowe próbek blendy cynkowej z kopalni Orzeł Biały, Waryński, Marohlewski wykazały istnienie w nich struktury pręcikowatej, wstęgowo-włóknistej (zbitej lub skrytokrystalicznej) i gruboziarnistej. W blendach o budowie pręcikowatej występuje w dużych ilościach wurcyt (ryc. 3). Blendy gruboziarniste wykazują wielokrotną budowę bliźniaczą (ryc. 5). Badania mikroskopowe galeny, wykazały jej pasową budowę (ryc. 6, 7). Obrazy mikroskopowe wymienionych minerałów świadczą, że powstały one z roztworów koloidalnych i można je uważać za Saukowem (14) za metakoloidy.

2. Badania spektrograficzne zarówno pojedynczych okazów blendy cynkowej i galeny, jak i produktów półprzemysłowego zmielenia tych rud oraz ich flotacyjnych koncentratów wykazały, że głównymi chalkofilnymi pierwiastkami śladowymi w nich są: Ag, Cd, As. Do pierwiastków występujących często w tych rudach należą Cu, In, Sb. Natomiast pierwiastki takie, jak: Ni, Co, Au, Bi, Cr, Sn, Ge, Ga, Tl, Ba, Hg, Mo występują w nich rzadko lub bardzo rzadko i trudno się dopatrzeć w nich zespołów, między którymi istniałaby jakaś współzależność w występowaniu. Ze względu na sposób występowania wymienione pierwiastki należy uważać raczej za przypadkowe.

3. Pierwiastki Ag, Cd, As, Cu i Sb występują w blendach cynkowych i galenach w postaci oddzielnych z nimi zrośniętych minerałów o bardzo małych wymiarach. W jaki sposób związane są inne wymienione pierwiastki, trudno jest powiedzieć. Można z dużym prawdopodobieństwem twierdzić, że pierwiastki: In, Ge, Ga, Tl, Hg mogą być związane izomorficznie z Zn albo z Pb.

4. Obok wymienionych pierwiastków chalkofilnych zostały stwierdzone w badanych rudach także pierwiastki litofilne: Si, Ti, Al, Ca, Mg, Mn, Na.

5. Pierwiastkiem charakterystycznym dla śląsko-krakowskich rud cynkowo-olowiowych

Zawartość As, Cd, Ag w ‰ wag.

Tabela II

Rodzaj rudy	Kopalnia	Nr pomiaru	Znalezione stężenie Cd w ‰	Średnie arytmetyczne X	Średni błąd średniej	Rodzaj rudy	Kopalnia	Nr pomiaru	Znalezione stężenie As w ‰	Średnia arytmetyczna X	Średni błąd średniej	Rodzaj rudy	Kopalnia	Nr pomiaru	Znalezione stężenie Ag w ‰	Średnia arytmetyczna X	Średni błąd średniej
ZnS	Marchlewski	1	0,01	0,1045	0,0053	ZnS	Marchlewski	1	0,06	0,635	0,0035	FbS	Waryński	1	0,050	0,482	0,0035
		2	0,01					2	0,06					2	0,050		
		3	0,009					3	0,06					3	0,049		
		4	0,0915					4	0,07					4	0,048		
		5	0,0095					5	0,06					5	0,047		
		6	0,0097					6	0,065					6	0,047		
		7	0,0098					7	0,06					7	0,048		
		8	0,012					8	0,07					8	0,048		
		9	0,012					9	0,06					9	0,048		
		10	0,011					10	0,07					10	0,047		
			0,01045						0,635						0,482		
ZnS + PbS	Marchlewski	1	0,0078	0,0818	0,0050	ZnS + PbS	Marchlewski	1	0,05	0,54	0,0030						
		2	0,0380					2	0,05			2					
		3	0,0083					3	0,06			3					
		4	0,0083					4	0,05			4					
		5	0,0080					5	0,05			5					
		6	0,0082					6	0,05			6					
		7	0,0083					7	0,06			7					
		8	0,0084					8	0,05			8					
		9	0,0082					9	0,06			9					
		10	0,0083					10	0,06			10					
			0,0818						0,54								
koncentrat flotacyjny ZnS	Nowy Dwór	1	0,0030	0,0375	0,0048	koncentrat flotacyjny ZnS	Nowy Dwór	1	0,04	0,327	0,0025						
		2	0,0040					2	0,04			2					
		3	0,0040					3	0,04			3					
		4	0,0035					4	0,03			4					
		5	0,0035					5	0,035			5					
		6	0,0038					6	0,036			6					
		7	0,0039					7	0,036			7					
		8	0,0040					8	0,03			8					
		9	0,0038					9	0,02			9					
		10	0,0040					10	0,92			10					
			0,0375						0,327								
koncentrat flotacyjny ZnS	Bolesław	1	0,0030	0,0255	0,0049	koncentrat flotacyjny ZnS	Bolesław	1	0,005	0,059	0,003						
		2	0,0030					2	0,006			2					
		3	0,0020					3	0,007			3					
		4	0,0020					4	0,006			4					
		5	0,0030					5	0,006			5					
		6	0,0020					6	0,006			6					
		7	0,0025					7	0,006			7					
		8	0,0025					8	0,006			8					
		9	0,0030					9	0,005			9					
		10	0,0035					10	0,006			10					
			0,0255						0,059								
ruda mielona	Trzebińska	1	0,0090	0,1133	0,0045	ruda mielona	Trzebińska	1	0,004	0,035	0,0018						
		2	0,0095					2	0,004			2					
		3	0,0095					3	0,003			3					
		4	0,0100					4	0,003			4					
		5	0,0150					5	0,003			5					
		6	0,0150					6	0,003			6					
		7	0,0150					7	0,004			7					
		8	0,0110					8	0,004			8					
		9	0,0098					9	0,004			9					
		10	0,0095					10	0,003			10					
			0,1133						0,035								
			0,1133						0,035								

jest stront. Pierwiastek ten może być uważany dla tych rud za pierwiastek przewodni.

6. Tal należy w badanych rudach do pierwiastków przypadkowych. Tylko w pewnych okazach blendy cynkowej i to z niektórych tylko kopalń (tabela I) występuje on razem z arsenem.

7. German, który jak wiadomo znany jest w znacznych ilościach w blendach cynkowych ze złóż amerykańskich, występuje w złożach śląsko-krakowskich bardzo nieregularnie. Tylko w koncentratkach flotacyjnych blendy cynkowej z kopalni Nowy Dwór stwierdzono go w większych ilościach.

8. Śląsko-krakowskie złoża cynkowo-ołowiowe są przeważnie siarczkowe. Złoża te uległy miejscami przeobrażeniu na złoża utlenione (galmany).

WNIOSKI

Z opisanej struktury blendy cynkowej, obok której spotyka się znaczne ilości warcytu i galeny, oraz na podstawie występowania w tych rudach Cd, Ag, As jako głównych pierwiastków śladowych, jak również innych pierwiastków chalkofilnych wymienionych w punkcie 2 streszczenia wyników jako pierwiastków przypadkowych, można wnioskować, że rudy te są produktami krystalizacji roztworów koloidalnych o niskiej temperaturze, czyli są to rudy epitermalne. Lokalne wahania temperatury

roztworów nie są wykluczone. Obecność strontu i innych pierwiastków litofilnych w tych rudach świadczy o pewnym wpływie przy ich powstawaniu także czynników utleniających np. wód gruntowych, przy czym nie wykluczona jest nawet możliwość mieszania się roztworów rudnych z tymi wodami.

Koncentracja rud gruntowych wzmogła się w okresach późniejszych już po osadzeniu się rud siarczkowych, co spowodowało przeobrażenie się tych złóż w złoża utlenione węglanowe zwane galmanami.

Uwagi poczynione w niniejszej pracy rzucają pewne światło na genezę omawianych złóż. Celem jednak dokładnego poznania tych złóż, wydaje się konieczne gruntowne ich opracowanie petrograficzne, na podstawie zarówno wyników ostatnio przeprowadzonych badań geologicznych, jak i współczesnych metod badań laboratoryjnych. Tylko zespołowa praca wykonana przez specjalistów różnych dyscyplin dać może tak bardzo wyczekiwane przez naukę polską osiągnięcie, jakim będzie niedwuznaczne poznanie genezy omawianych złóż. Nadmienić należy, że zagadnienie genezy śląsko-krakowskich rud cynkowo-ołowiowych stanowi przedmiot zainteresowania nie tylko polskiej nauki. Świadczy o tym choćby niedawno opublikowana praca Keila (6), w której autor stara się udowodnić syngenetyczne powstanie tych złóż.

LITERATURA

1. Borowik-Komanowa T. F. — Spektrolno-analityczeskoje opredelenie szchelocznyh i szchelocznoziemielnih elementow. AN SSSR. Moskwa 1956.
2. Fryklund V. C., Fletcher J. J. — Geochemistry of sphalerite from the Star mine Coeur d'Alene, district Idaho. „Economic geology“ 1956, nr 3.
3. Galkiewicz T. — Geneza śląsko-krakowskich złóż cynkowo-ołowiowych. „Rudy i metale nieżelazne“ 1956, nr 1.
4. Harańczyk Cz. — O niektórych prawidłowościach w występowaniu pierwiastków śladowych w minerałach triasu śląsko-krakowskiego. „Przegląd Geologiczny“ 1956, nr 8.
5. Harańczyk Cz. — Wstępne wyniki poszukiwań pierwiastków śladowych w minerałach kruszcowych niektórych złóż Polski metodą spektrograficzną. Materiały do geologii obszaru śląsko-krakowskiego. IG Biuletyn 107, Warszawa 1956.
6. Keil K. — Die Genesis der Blei-Zinkerzlagstätten von Oberschlesien. Geolog. Beihefte 15, (1956).
7. Kuźniar Cz. — Złoża rud ołowiu w okolicy Siewierza. Sprawozdanie PIG, tom VII, zesz. 1, Warszawa 1932.
8. Mandelsztam S. L. — Wwliedienie w spektralnyj analiz. Moskwa 1946.
9. Prokofiew W. K. — Spektralnyj analiz trudno wozbudimych elementow. AN SSSR. Moskwa 1945, str. 691.
10. Prokofiew W. K. — Fotograficzeskije metody koliczestwiennogo spektralnogo analiza metalłow i spławow, tom I i II, Moskwa 1951.
11. Romanowski W. I. — Podstawowe zagadnienie teorii błędów. Warszawa 1950.
12. Rusanow A. K. — Spektralnyj analiz trudno wozbudimych elementow. Moskwa 1954.
13. Sainfeld P. — The lead-bearing deposits of Tunisia. „Economic Geology“ 1956, nr 2, Vol. 51.
14. Saukow A. — Geochemia. Warszawa 1953. Wyd. Geolog.