

STRZESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Studium geochemiczno-mineralogiczne oraz geneza występowania pierwiastków rzadkich i towarzyszących w złożowej mineralizacji cynonośnej w paśmie Starej Kamienicy w Sudetach

Pasma łupkowe Starej Kamienicy w Sudetach Zachodnich, stanowi część metamorfiku karkonosko-izerskiego (północnej okrywy granitoidu karkonoskiego) i zbudowane jest głównie z łupków kwarcowo-chlorytowo-łyszczkowych, w obrębie których rozpoznana została mineralizacja cynowa (kasyterytowa) wraz z towarzyszącą jej mineralizacją siarczkową. W drugiej połowie XX wieku udokumentowano w jego obrębie dwa złoża cyny (Krobica i Gierczyn) oraz wyznaczono szereg perspektywicznych obszarów złożowych (m.in. Krobica Zachód – Czerniawa i Przeczница). Obszar cynonośny pasma Starej Kamienicy stanowił problematykę licznych badań geochemiczno-mineralogicznych, jednak brak jest kompleksowych opracowań dotyczących jakościowych i ilościowych oznaczeń pierwiastków rzadkich i towarzyszących mineralizacji cynowej występujących akcesorycznie w rudzie, często w ilościach śladowych. Poprzez termin „pierwiastki towarzyszące” autor rozumie akcesorycznie występujące w rudach cynowych pierwiastki, które reprezentowane są głównie przez siarczki metali takich jak cynk, ołów czy miedź, występujące lokalnie w podwyższonych koncentracjach. Z kolei termin „pierwiastki rzadkie” odnosi się do pierwiastków współwystępujących w rudach kasyterytowo-siarczkowych, które z reguły nie tworzą własnych faz mineralnych, lecz występują w postaci domieszek w składach chemicznych minerałów rudnych.

Celem rozprawy jest określenie jakościowe i ilościowe pierwiastków towarzyszących mineralizacji cynowej pasma Starej Kamienicy oraz pierwiastków rzadkich zawartych w minerałach rudnych w ilościach śladowych. Ponadto, obserwacje mineralogiczne autora i badania w mikroobszarze dostarczają dowodów potwierdzających złożoną, hydrotermalną genezę mineralizacji kasyterytowo-siarczkowej pasma Starej Kamienicy. Dla osiągnięcia założonego celu przebadano wybrane interwały 22 archiwalnych rdzeni wiertniczych pochodzących z rejonów

złożowych Krobica, Gierczyn, Przecznica oraz Krobica Zachód - Czerniawa, próbki pochodzące z historycznych sztolni Św. Jan i Św. Leopold w Krobicy oraz próbki z dawnych hałd poeksploatacyjnych.

Przyjęto następujący schemat badawczy:

- w pierwszej kolejności przeprowadzono kwerendę archiwalnych opracowań i dokumentacji geologicznych złóż cynowych pasma Starej Kamienicy w celu wyznaczenia otworów wiertniczych i konkretnych interwałów zawierających mineralizację kasyterytową i siarczkową;

- wykonano opróbowanie oraz analizy przenośnym spektrometrem XRF Olympus Delta Premium wyznaczonych interwałów rdzeni wiertniczych, historycznych wyrobisk sztolni Św. Jan i Św. Leopold w Krobicy oraz okolicznych hałd poeksploatacyjnych;

- wyznaczono 64 próbki zawierające mineralizację kasyterytową i siarczkową do badań geochemicznych metodami WD-XRF, ICP-MS oraz GF-AAS;

- przygotowano 61 preparatów mikroskopowych (polerowanych płytek cienkich), które przebadano w mikroskopie polaryzacyjnym oraz część z nich również w skaningowym mikroskopie elektronowym (SEM) LEO-1430 i mikrosondzie rentgenowskiej (EMP) typu CAMECA SX-100;

- wykonano łącznie 1672 punktowe analizy składu chemicznego zarówno minerałów skałotwórczych, jak i kruszczowych przy użyciu spektrometru WDS stowarzyszonego z mikrosondą rentgenowską w wybranych płytkach cienkich;

- przeprowadzono łącznie 36 datowań metodą CHIME zarówno uraninitów, monacytów, jak i ksenotymów pochodzenia hydrotermalnego, zlokalizowanych w preparatach z łupków pasma Starej Kamienicy;

- opracowano statystycznie otrzymane wyniki stosując statystykę opisową, analizę korelacji liniowej oraz analizę czynnikową wraz z przedstawieniem graficznym (wykresy, histogramy);

- dokonano interpretacji geologicznej otrzymanych wyników.

Spośród pierwiastków głównych analizowanych (w postaci tlenkowej) metodą WD-XRF najwyższe zawartości otrzymano dla SiO_2 (średnia arytmetyczna wyniosła 61,80 % wag., $n=57$) oraz Al_2O_3 i Fe_2O_3 ze średnimi arytmetycznymi odpowiednio 13,34 i 14,45 % wag. Spośród pozostałych analizowanych pierwiastków najwyższą średnią arytmetyczną wykazano dla Sn (1571,9 ppm, $n=64$), co potwierdziło

obecność mineralizacji cynowej w badanych łupkach pasma Starej Kamienicy. Otrzymane wyniki analiz geochemicznych zawartości poszczególnych pierwiastków oraz porównanie do ich średnich zawartości w skorupie ziemskiej, doprowadziły do wskazania As (śr. arytm. 381,3 ppm), Cu (śr. arytm. 338,8 ppm), Pb (śr. arytm. 180,5 ppm) oraz Zn (śr. arytm. 382,5, n=64) jako pierwiastki towarzyszące cynie. Dodatkowym kryterium założonym przez autora była ich średnia arytmetyczna zawartości w badanych próbkach powyżej 100 ppm. Z kolei za pierwiastki rzadkie w próbkach z obszaru pasma Starej Kamienicy autor uznał takie, które w badaniach geochemicznych wykazały średnie zawartości kilkukrotnie wyższe od ich średniej zawartości w skorupie ziemskiej, ale nie przekraczające 100 ppm, czyli - Bi, Co, Br, Cd, Ag, In, Sb i Pt. Wykonany model analizy czynnikowej pogrupował badane pierwiastki wykazujące wzajemne powiązania geochemiczne. Na tej podstawie można przypuszczać, że pierwiastki w obrębie danej grupy współwystępują ze sobą, a ich minerały – nośniki tworzą asocjacje i/lub paragenezy.

Wyniki obserwacji minerałów skałotwórczych i kruszczowych w znacznym stopniu pokrywają się z pracami poprzednich badaczy łupków pasma Starej Kamienicy i zawartej w nich mineralizacji. Badania mikroskopowe oraz przede wszystkim w mikroobszarze pozwoliły na zidentyfikowanie szeregu minerałów kruszczowych oraz ich generacji, w tym takich, które nie były wcześniej opisywane w łupkach kamienieckich. Zidentyfikowano szereg minerałów odpowiedzialnych za występowanie pierwiastków rzadkich i towarzyszących – pirotyt (nośnik śladowych domieszek Co), chalkopiryty (nośnik Cu oraz śladowych domieszek Zn, Co, In i As), arsenopiryty (nośnik As oraz śladowych domieszek Co i Sb), piryty (nośnik śladowych domieszek Co), sfaleryty (nośnik Zn oraz śladowych domieszek Cd, Co, In i Ag), galena (nośnik Pb oraz śladowych domieszek Bi, Ag i Bi), bizmut rodzim i bizmutynit (nośniki Bi oraz śladowych domieszek Sb, Pb, Co i Ag), elektrum Au-Ag (nośnik Ag oraz śladowych domieszek Co), kobaltyn (nośnik Co, As oraz śladowych domieszek Sb), kostibit (nośnik Co i Sb oraz śladowych domieszek Zn, As i Cd), kosalit (nośnik Pb i Bi oraz śladowych domieszek Sb, Ag, Cd i Co), gersdorfit (nośnik As oraz śladowych domieszek Co i Sb), saffloryt (nośnik Co i As oraz śladowych domieszek Sb), ullmannit (nośnik Sb oraz śladowych domieszek Bi, Zn, Ag, Co i Cd), nienazwany siarczek Zn-In-Cu-Fe (nośnik Zn, Cu i In oraz śladowych domieszek Cd i Co), hedleyit (nośnik Bi oraz śladowych domieszek Sb, Cd i Ag), hessyt (nośnik Ag

oraz śladowych zawartości Sb, Cu i Bi), ikunolit (nośnik Bi oraz śladowych zawartości Pb, Ag i Co), mimetyt (nośnik Pb i As oraz śladowych zawartości Cu, Zn i Co). Zidentyfikowano również szereg minerałów-nośników REE, takich jak allanit, monacyt, fluorowęglań REE, ksenotym, plumbogummit czy uraninit.

Wyniki badań autora dobrze korespondują z analizami innych badaczy oraz dodatkowo dostarczają szeregu nowych danych, mogących stanowić argumenty w dyskusji nad genezą mineralizacji kasyterytowej i siarczkowej pasma Starej Kamienicy. Spośród datowanych metodą CHIME minerałów, najdokładniejsze wyniki wykazały wieki uraninitów i ksenotymów. Najwięcej analiz wskazało na wieki w przedziale około 345-360 mln lat oraz nieco mniej w przedziałach około 360-375 mln lat i 299-310 mln lat. Otrzymane przedziały wiekowe wskazują na intruzję granitoidu karkonoskiego jako genetyczne źródło fluidów odpowiedzialnych za precypitację mineralizacji kasyterytowej i siarczkowej.

Autor rozprawy na podstawie swoich obserwacji i badań mineralogicznych przychylił się do teorii o wieloetapowym rozwoju procesów intruzyjno-metamorficznych związanych z przed- i waryscyjską aktywnością plutoniczną granitoidu karkonoskiego oraz towarzyszącymi jej wielokrotnymi wydarzeniami hydrotermalnymi. Ponadto, na podstawie obserwacji paragenez mineralnych, wyników oznaczeń wcześniejszych badaczy oraz porównań z innymi światowymi złożami cyny autor uważa, że temperatury wcześniejszych roztworów hydrotermalnych odpowiedzialnych za krystalizację kasyterytu i siarczków pierwszych generacji oscylowały w granicach 500-300°C (+/- 50°C), natomiast roztwory późniejsze odpowiedzialne za precypitację młodszego kasyterytu i minerałów rudnych kolejnych generacji cechowała temperatura w granicach 300-100°C.