

Datowanie cyrkonów z anortozytów – misja niemożliwa?

Anna Grabarczyk-Gurba¹, Ewa Krzemińska², Janina Wiszniewska³, Dominik Gurba²



A. Grabarczyk-Gurba



E. Krzemińska



J. Wiszniewska



D. Gurba

Dating zircons from anorthosites – mission impossible?

Prz. Geol., 72: 723–729; doi: 10.7306/2024.55

Abstract. Despite the low content of Zr element (<100 ppm) in the anorthosites from the Suwałki Massif and Sejny Intrusion, it was necessary to undertake U-Pb age investigation on zircons. It was a technical challenge, which required a modification of typical separation procedures. In anorthosites associated with Fe-Ti ores, zircon is rich in Fe-Ti oxide inclusions and it often ends up in the magnetic fraction. The drillcore samples were selected from four different drillings located in the Suwałki Massif and nearby Sejny Intrusion, where a

dominant rock type is anorthosites. In these rocks, zircon crystallizes as a late phase, which is reflected by its interstitial morphology. The samples were collected from depth intervals spanning multiple sections of the core, therefore a large number of U-Pb SHRIMP measurements ($n = 50-97$) has been performed for each sample. Age results, presented as a weighted average (Mean age), range from ~1510 Ma (Jeziro Szlinokienskie IG 1) to ~1505 Ma (Sejny IG 2). The SHRIMP data provided evidence of a distinct magma composition reflected by diversity of zircon chemical composition. The later evolution of Fe-Ti oxides is recorded as zircon lamellae being an effect of the subsolidus Zr precipitation from the ilmenite network at 1482 Ma.

Keywords: Anorthosite, Suwałki Massif, Sejny Intrusion, U-Pb dating, Zircon, Baddeleyite

Metodyka związana z oznaczaniem wieku U-Pb na cyrkonach wskazuje, że minimalna zawartość pierwiastka cyrkonu (Zr) w próbce skały, która umożliwia skuteczną separację odpowiedniej do datowania liczby ziaren cyrkonów ($ZrSiO_4$), powinna wynosić ok. 100 ppm. Niska, tj. znacznie poniżej wartości 100 ppm, koncentracja Zr w anortozytach stanowi zasadniczą przeszkodę w uzyskaniu bezwzględnych dat krystalizacji tych interesujących geologicznie i złożowo skał składających się w większości z plagioklazów (>90% obj.).

Przy określaniu wieku anortozytów były stosowane m.in. techniki bezpośrednie, takie jak metoda K-Ar na skałeniach (np. De Carvalho, Alves, 1990) czy metoda izochronowa Rb-Sr na całej próbce skalnej (np. Borg i in., 2011). Dużo częściej wykorzystuje się jednak metody pośrednie opierające się na datowaniu ziaren cyrkonów w towarzyszących anortozytom granitoidach, łącznie tworzących formację AMCG (anortozyt-mangeryt-charnockit-granit), przy założeniu że obie skały mają niemal równowąską relację. Właśnie na takiej zasadzie wiek suwalskiego masywu anortozytowego (SAM) z podłoża krystalicznego północno-wschodniej Polski, na podstawie datowań cyrkonów z granitoidów kompleksu mazurskiego (otwory Bartoszyce IG 1 oraz Gołdap IG 1; Dörr i in., 2002), został oszacowany na co najmniej 1525 mln lat.

Niemal równocześnie do określenia wieku SAM wykorzystano metodę izotopową Re-Os w oparciu o siarczki

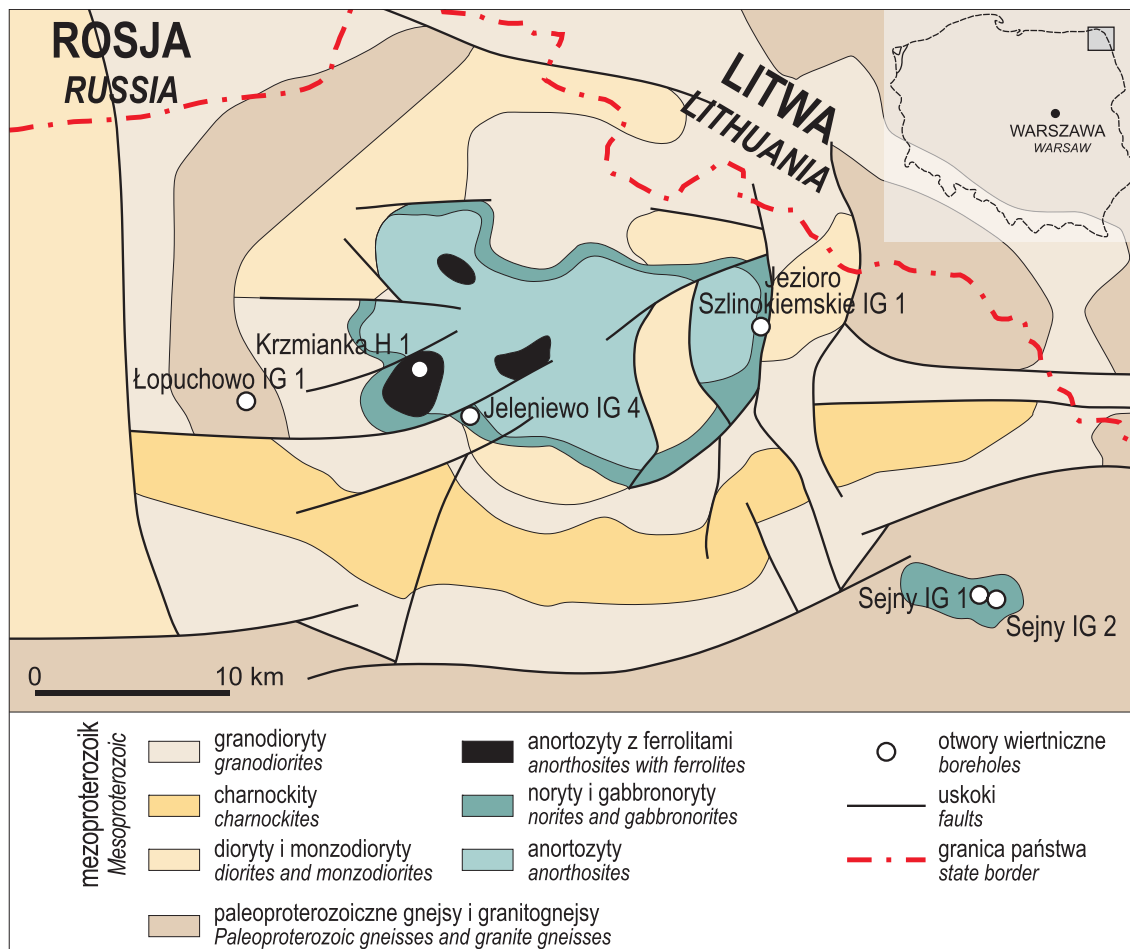
występujące w paragenezie mineralnej z magnetytem i ilmenitem w ferrolitach, tj. skałach SAM bogatych w tlenki żelaza i tytanu (Morgan i in., 2000). Uzyskany wiek izochronowy dla próbek z pól rudnych Jezioro Okrągłe i Krzemianka to 1559 ± 37 mln lat, a dla złoża Udryń 1556 ± 94 mln lat. Oba wieki okazały się być obarczone dużym błędem, dlatego niemożliwe były na ich podstawie dalsze rozważania na temat kolejności formowania się poszczególnych części SAM oraz całego kompleksu mazurskiego.

Rudonośny suwalski masyw anortozytowy wytycza obszar o powierzchni ok. 80 km² (ryc. 1). W toku zrealizowanych do tej pory badań (np. Charlier i in., 2009) wysnuto wstępną hipotezę, że SAM jest w rzeczywistości intruzją złożoną z szeregu mniejszych diapiarów, być może o nieco odmiennym składzie magmy. Osobnym ciałem magmowym wydaje się być również intruzja Sejn (SI). Weryfikacja tych koncepcji wymagała sprawdzenia geochronologicznego, dlatego mimo niskich zawartości pierwiastka Zr (<29 ppm) w anortozytach SAM (Wiszniewska i in., 2002) oraz <59 ppm w anortozytach intruzji Sejn podjęcie próby określenia wieku/wieków krystalizacji masywów stało się pilną potrzebą naukową. Było to jednocześnie duże wyzwanie techniczne, jak się później okazało niekonicznie skazane na niepowodzenie. Badania geochronologiczne na obszarze SAM i SI zrealizowano w ramach grantów NCN (2015/17/B/ST10/ 03540 oraz 2019/33/N/ST10/ 00944).

¹ Uniwersytet Warszawski, Wydział Geologii, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; anna.grabarczyk@uw.edu.pl; ORCID ID: 0000-0002-6885-2723.

² Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; ekrz@pgi.gov.pl, dgur@pgi.gov.pl; ORCID ID: E. Krzemińska: 0000-0002-6832-8104, D. Gurba: 0000-0002-7375-9283.

³ Emerytowany pracownik Państwowego Instytutu Geologicznego – Państwowego Instytutu Badawczego; janinawiszniewska49@gmail.com; ORCID ID: 0000-0002-4709-9613.



Ryc. 1. Mapa geologiczna podłoża krystalicznego obszaru północno-wschodniej Polski (za Peteckim, Wiszniewską, 2021) wraz z lokalizacją otworów Łopuchowo IG 1, Krzemiańka H 1, Jezioro Szlinokiemijskie IG 1 i Jeleniewo IG 4, Sejny IG 1 oraz Sejny IG 2

Fig. 1. Geological map of the crystalline basement of northeastern Poland (after Petecki, Wiszniewska, 2021). Locations of Łopuchowo IG 1, Krzemiańka H 1, Jezioro Szlinokiemijskie IG 1 and Jeleniewo IG 4, Sejny IG 1 and Sejny IG 2

OKOLICZNOŚCI SPRZYJAJĄCE

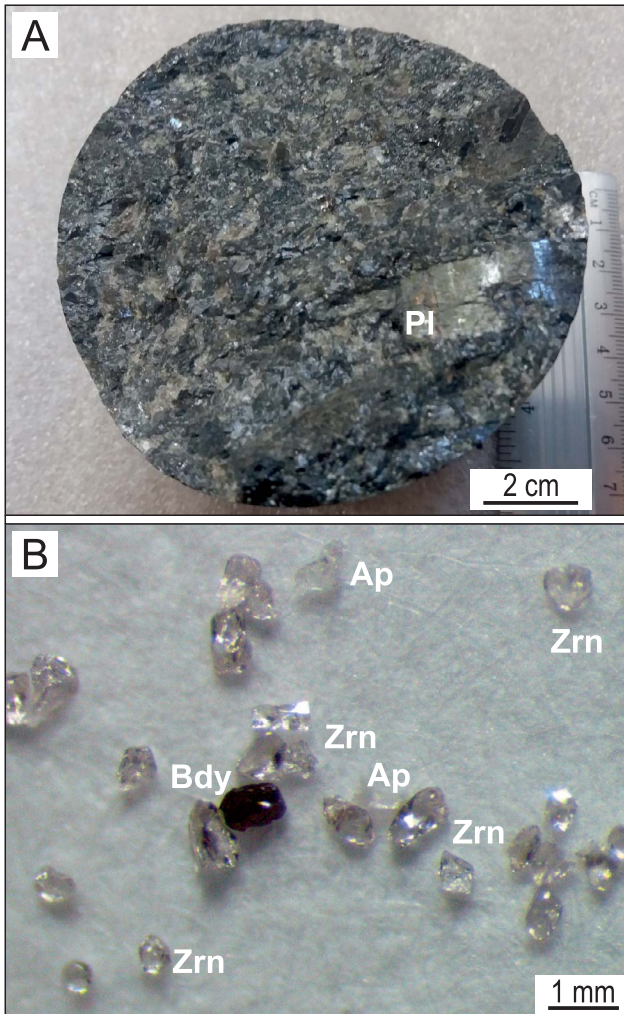
Choć wszystkie anortozyty są z definicji zdominowane przez plagioklasy, wykazują pewien zakres zmienności składu fazowego, w tym udziału minerałów akcesorycznych, i składu chemicznego poszczególnych faz mineralnych. Stąd istnieje podział na dwie podstawowe grupy, tj. anortozyty andezynowe i labradorytowe (bardziej maficzne). Anortozyty andezynowe, takie jak w masywie Labrieville (Owens, Dymek, 2001), są zwykle dosyć cenne kwarcem (w składzie normatywnym CIPW; od nazwisk autorów: Cross, Iddings, Pirsson, Washington; metoda obliczania normatywnego składu mineralnego skał magmowych na podstawie ich składu chemicznego; polega na przekształceniu zawartości tlenków chemicznych na teoretyczny zestaw minerałów, które mogłyby powstać w wyniku procesów krystalizacji magmy w warunkach równowagi termodynamicznej; metoda ta pozwala na klasyfikację skał magmowych i określenie warunków ich powstawania), zawierają rozpuszczony hemoilmenit (rozpuszczone lamelle hematytu w głównej masie ilmenitu) i zazwyczaj nie zawierają magnetytu. Z kolei anortozyty labradorytowe nie zawierają kwarcu, w którego miejsce pojawia się oliwin, a także współistniejące ilmenit i magnetyt. W zależności od ogólnej geochemii skały oraz obecności poszczególnych

faz mineralnych praktyczne szanse na krystalizację baddeleytu lub/i cyrkonu mogą w sprzyjających okolicznościach być odpowiednio większe.

SEPARACJA CYRKONU JAKO NAJWIĘKSZE WYZWANIE

W literaturze światowej można znaleźć wiele wzmianek na temat udanych prób wyseparowania cyrkonu (często pojedynczych ziaren) ze skał anortozytowych oraz uzyskania na ich podstawie wiarygodnych dat U-Pb. Dotychczas publikowane opisy metodyki separacji zgodnie dokumentują użycie dużej objętości próbki do uzyskania zadowalającej statystycznie liczby ziaren cyrkonu lub/i baddeleytu. W pracy Walla i in. (2016) czytamy, że wyseparowanie kilkuset ziaren cyrkonu wymagało przetworzenia aż 50 kg próby, natomiast Scoates i Chamberlain (1995) wspominają o ponad 100 kg (!) skały dla każdej próby. W masywie Rogaland (Schärer i in., 1996) masa uzyskanych ziaren wynosiła od mniej niż miligram do kilku miligramów na ok. 3–8 kg megakryształów ortopirosenu, w których cyrkon znajdował się jako faza towarzysząca.

W przypadku anortozytów (w większości andezynowych) oraz norytów z masywów SAM i SI dochodzi dodatkowo trudność związana z dostępem do próbki skalnej, który jest ograniczony wyłącznie do rdzeni wiertniczych,



Ryc. 2. A – fragment typowego anortozytu odwierconego ze złoża, krzemianka z widoczną iryzacją w niebieskim kolorze (labradoryzacja) na świeżej powierzchni dużego zbliźniaczonego plagioklastu bogatego w Ca; **B** – koncentrat uzyskany w efekcie procesu separacji, dominujące ziarna cyrkonu (Zrn), oraz pojedyncze apatyty (Ap) i baddyleyitu (Bdy) z próbki Krzemianka H 1

Fig. 2. A – sample of typical anorthosite drilled from the Krzemianka ore deposit with visible blue colour iridescence (labradorization) on the fresh surface of a large twinned Ca-rich plagioclase crystal; **B** – concentrate obtained as a result of separation procedure. Dominant grains of zircon (Zrn), with single apatite (Ap) and baddeleyite (Bdy) from the Krzemianka H 1 sample

których średnica wynosi zaledwie 8 cm (ryc. 2A). Ponadto w profilach wiertniczych można często obserwować zmienność litologiczną (np. drobno- do grubokrystalicznych), co uniemożliwia pobranie wystarczającej objętości jednorodnej litologicznie skały z jednej tylko głębokości. W przypadku SAM problem ten rozwiązano, używając do badań próbek łączonych, czyli próbek o identycznej litologii, ale pochodzących z różnych głębokości. W otworze Łopuchowo IG 1 interwał wynosił 10 m (2285–2295 m p.p.t.), w otworze Jezioro Szlinokiemijskie 100 m (1750–1850 m p.p.t.), natomiast dla otworu Krzemianka H 1 był największy i wyniósł ponad 215 m (1285–1500,5 m p.p.t.), przy czym było to zamierzone działanie.

Cyrkon jest minerałem niemagnetycznym o dużej gęstości – ok. 4,6–4,7 g/cm³ (dla porównania gęstość kwarcu i plagioklastów mieszczą się w zakresie odpowiednio 2,60–2,65 g/cm³, www.mindat.org), stąd jego separacja z rozdrobnionej skały (frakcja <350 μm) klasycznie odbywa się

z użyciem separatora izodynamicznego Frantz oraz cieczy ciężkich, tj. poliwolframanu litu (LST – *lithium heteropolytungstene solution*). Z uwagi na obecność w skałach anortozytowych rejonu Suwalszczyzny dużej ilości magnetytu i ilmenitu, we wszystkich próbkach niezbędne okazało się wcześniejsze użycie magnesu neodymowego do oddzielenia tych dwóch minerałów. W skrajnych przypadkach oddzielone w ten sposób magnetyt i ilmenit stanowiły aż 45% masy całej próbki.

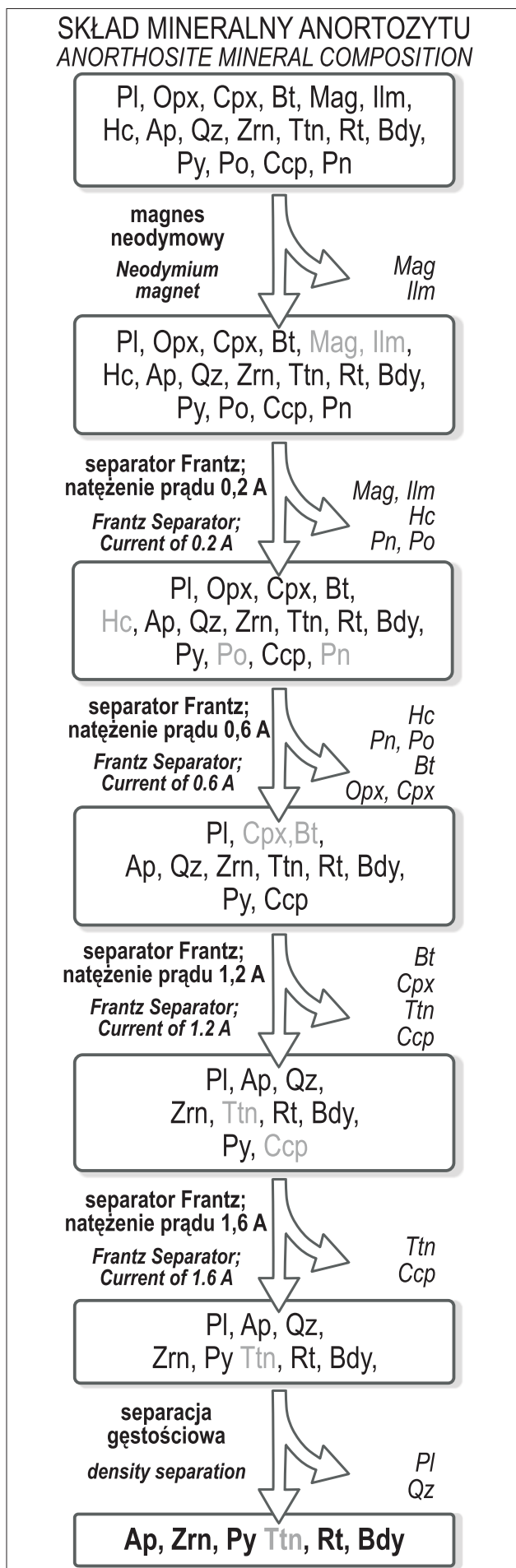
Mała zawartość ziaren cyrkonu wymusza niestandardowe podejście do próbek w trakcie separacji. Użycie separatora Frantz polega na cyklicznym oddzielaniu frakcji magnetycznej od niemagnetycznej przy stopniowym zwiększaniu siły pola magnetycznego spowodowanym zmianą natężenia prądu (ryc. 3). W takim przypadku cyrkon powinien pozostać we frakcji niemagnetycznej nawet przy maksymalnym natężeniu prądu wynoszącym zwykle 1,9–2,2 A. Według danych literaturowych (np. Compston i in., 1984; Sato i in., 2015) w skałach anortozytowych cyrkon może być fazą niosącą inkluzje minerałów magnetycznych, np. ilmenitu. W ten sposób przy użyciu maksymalnej wartości natężenia prądu separatora cyrkon mógłby łatwo trafić do frakcji magnetycznej. Aby tego uniknąć ostatni etap separacji magnetycznej przeprowadzono przy niższej wartości prądu – 1,6 A. Choć zabieg ten powoduje znaczący wzrost „zanieczyszczenia” próbki frakcją magnetyczną, to jednak chroni przed potencjalną utratą dużej liczby ziaren cyrkonów z wrostkami.

Efektom separacji w cieczach ciężkich jest oddzielenie minerałów ciężkich (ryc. 3), tj. o gęstości większej niż gęstość poliwolframanu litu (2,85 g/cm³), od minerałów lekkich. W przypadku anortozytów z SAM i Sejn, oprócz oczekiwanego cyrkonu, w sposób nieunikniony do frakcji ciężkiej przechodzą również duże ilości apatyty i siarczki (głównie piryty), które utrudniają ręczną separację ziaren cyrkonów. Rozwiązaniem jest użycie stężonego 65-procentowego HNO₃ (kwas azotowy (V)), który skutecznie rozpuszcza siarczki oraz część apatyty.

Finalny koncentrat (ryc. 2B) zawiera więc jasne ziarna apatyty (układ heksagonalny; gęstość zmienna >3,22 g/cm³; brak połysku diamentowego) i cyrkonu (układ tetragonalny) oraz niekiedy ciemny baddeleyit (ZrO₂; układ jednoskośny, gęstość 5,4–6,0 g/cm³), które gdyby krystalizowały w sposób automorficzny, byłyby łatwe do odróżnienia. Jak jednak wspomniano wcześniej, niska saturacja magm anortozytowych w pierwiastek Zr powoduje, że cyrkon jest fazą krystalizującą dużo później niż dominujące plagioklasty. Z tego powodu jest on interstycjalny (nie automorficzny), co utrudnia identyfikację na podstawie cech krystalograficznych. Cechą charakterystyczną umożliwiającą rozpoznanie ziaren cyrkonów pozostaje ich połysk diamentowy. Ostateczny wybór ziaren cyrkonów wymaga doświadczonego oka lub/i użycia mikroskopu skaningowego (SEM – *scanning electron microscope*) ze spektrometrem EDS (*Energy-dispersive X-ray spectrometer*).

TECHNIKI ANALIZ U-Pb

W najwcześniejszych datowaniach cyrkonów z innych kompleksów anortozytowych, np. Laramie, Wyoming, USA (Frost i in., 1990) czy Rogaland, Norwegia (Schärer i in., 1996), wykorzystywano specyficzną technikę spektrometrii mas z jonizacją termiczną (*isotope dilution thermal ionization mass spectrometry* – ID-TIMS), która wymaga wcześ-



←

Ryc. 3. Schemat procesu separacji ziaren cyrkonów dopasowany do składu mineralnego anortozytów masywu suwalskiego oraz intruzji Sejn. Kolejność oddzielania minerałów w trakcie separacji magnetycznej na podstawie Resenbluma i Brownfield (2000). Ap – apatyt, Bdy – baddeleyit, Bt – biotyt, Ccp – chalkopiryt, Cpx – klinopirokseny, Hc – hercynit, Ilm – ilmenit, Mag – magnetyt, Opx – ortopirokseny, Pl – plagioklasy, Pn – pentlandyt, Po – pirotyt, Py – piryt, Qz – kwarc, Rt – rutyl, Ttn – tytanit, Zrn – cyrkon

Fig. 3. Scheme of the zircon separation procedure matched to the mineral assemblage of the anorthosites of the Suwałki and Sejny Massifs. The order of the mineral magnetic separation based on Resenblum and Brownfield (2000). Ap – apatite, Bdy – baddeleyite, Bt – biotite, Ccp – chalcopyrite, Cpx – clinopyroxene, Hc – hercynite, Ilm – ilmenite, Mag – magnetite, Opx – orthopyroxene, Pl – plagioclase, Pn – pentlandite, Po – pyrrhotite, Py – pyrite, Qz – quartz, Rt – rutile, Ttn – titanite, Zrn – zircon

niejszego mechanicznego oszlifowania ziaren cyrkonów, w celu wyeliminowania potencjalnie zmienionych powierzchni kryształów, a następnie rozpuszczenia tych ziaren w kapsułkach ciśnieniowych. Technika ID-TIMS, choć niezwykle precyzyjna, jest metodą destrukcyjną, co stanowi znaczny problem, w sytuacji kiedy oprócz informacji wiekowej, chcemy w przyszłości uzyskać informację na temat stosunków izotopowych tlenu i hafnu.

Metoda spektrometrii mas jonów wtórnych (*secondary ion mass spectrometry* – SIMS) zapewnia zdecydowanie inne podejście analityczne. Umożliwia bezpośrednie datowanie wybranych fragmentów ziaren cyrkonów zarówno tych *ex situ* (wyseparowanych), jak i *in situ*, co w tym drugim przypadku pozwala na zachowanie kontekstu teksturalnego analizowanego ziarna. Analiza SIMS przy użyciu pierwotnej wiązki O^- skupionej w eliptycznym punkcie o wymiarach ok. $25 \times 35 \mu\text{m}$ pozwala sprawdzić skład izotopowy w kilku punktach (spotach) w obrębie jednego ziarna. To z kolei umożliwia wychwycenie naturalnych niejednorodności wiekowych małych populacji cyrkonów oraz udokumentowanie ewentualnych przypadków ziaren odziedziczonych. Co więcej, wzbudzenie stosunkowo małej objętości badanych cyrkonów umożliwia ponowne ich wykorzystanie przy badaniu innych stosunków izotopowych.

Czuła, wysokorozdzielcza mikrosonda jonowa SHRIMP (*sensitive high resolution ion mass spectrometry*) oparta na metodzie SIMS (zainstalowana w 2014 r. w Państwowym Instytucie Geologicznym – Państwowym Instytucie Badawczym) została użyta do określenia precyzyjnego wieku anortozytach i innych skałach maficznych SAM oraz intruzji Sejn.

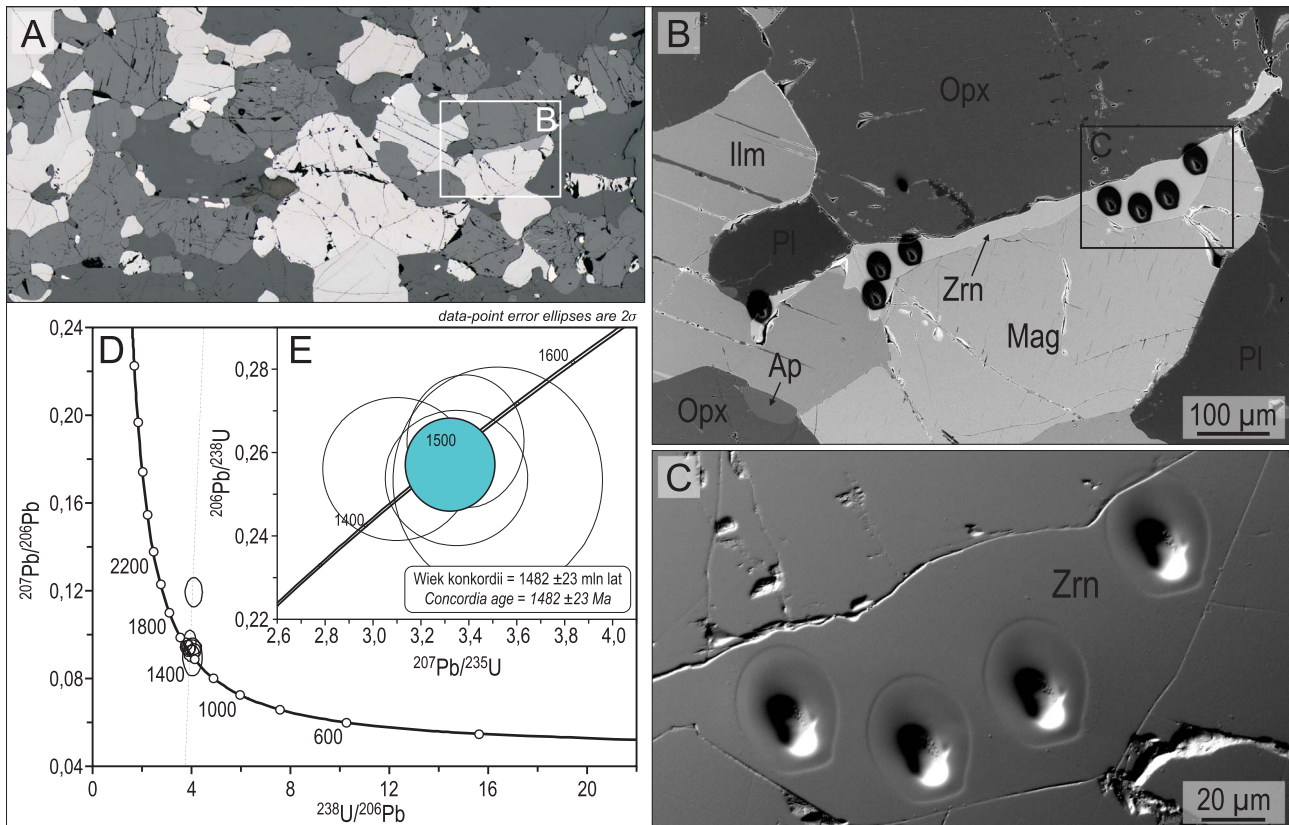
DATOWANIA I NIE TYLKO

Próbki rdzeni pochodzące z trzech oddalonych od siebie części SAM, tj. z otworów Łopuchowo IG 1, Jezioro Szlinokiemskie IG 1, Krzemianka H 1, oraz z otworu Sejny IG 2 zlokalizowanego w obrębie intruzji Sejn, dostarczyły wystarczających ilości cyrkonu i w jednym przypadku (Krzemianka H 1) także baddeleyitu, aby bezpośrednio na tym materiale podjąć próbę ustalenia wieku U-Pb magmowej krystalizacji wystąpienia anortozytu w regionie (ryc. 1). Ponieważ ziarna pochodzący z rdzeni pobranych z dłuższych interwałów głębokościowych, przyjęto zasadę wykonania

Tab. 1. Zestawienie wyników datowania U-Pb na cyrkonach i baddeleyitach pochodzących z próbek skał anortozytowych masywu suwalskiego i intruzji Sejn**Table 1.** Zircon and baddeleyite U-Pb age results for the anorthosite rock samples from the Suwałki Massif and Sejny Intrusion

Otwór wiertniczy (analizowany minerał) <i>Borehole (analysed mineral)</i>	Masyw <i>Massif</i>	Liczba analiz <i>Number of analyses</i>	Wiek średni [mln lat] <i>Mean age [Ma]</i>	Grupa I wiek średni [mln lat] <i>Group I Mean age [Ma]</i>	Grupa II wiek średni [mln lat] <i>Group II Mean age [Ma]</i>
Łopuchowo IG 1 (Zrn)	SAM	n = 97	1508,4 ± 1,9	1507,1 ± 1,8 (89%)	1521,9 ± 1,9 (11%)
Krzemianka H 1 (Zrn)	SAM	n = 46	1493,4 ± 7	1508,8 ± 9 (54%)	1476,1 ± 11 (46%)
Krzemianka H 1 (Bdy)	SAM	n = 10	1500 ± 20	1513,4 ± 10 (70%)	1468 ± 21 (30%)
Jezioro Szlinokiemskie IG 1 (Zrn)	SAM	n = 91	1507,3 ± 2,3	1509,7 ± 2,2 (87%)	1487,9 ± 8,5 (13%)
Sejny IG 2 (Zrn)	SI	n = 50	1507,8 ± 3,8	1505,4 ± 2,8 (89%)	1537,5 ± 11 (11%)

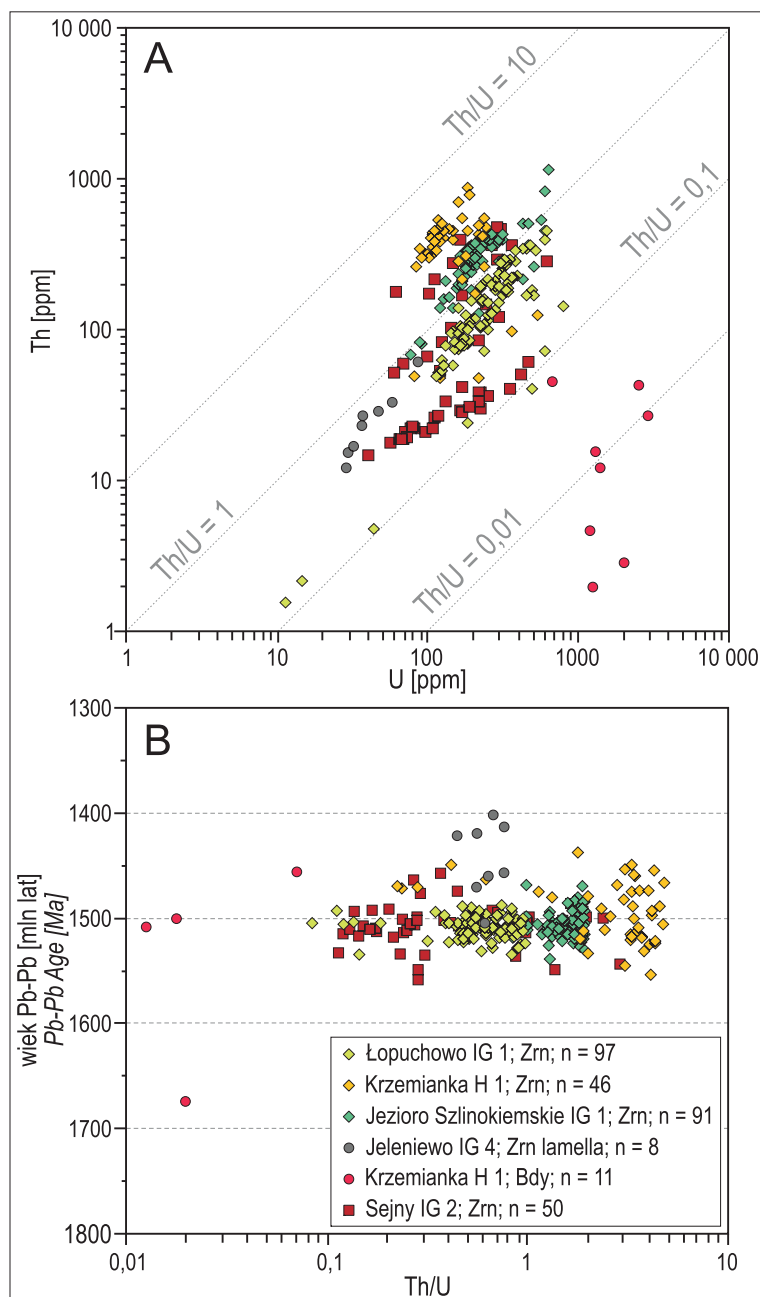
Zrn – cyrkon / zircon, Bdy – baddeleyit / baddeleyite.

**Ryc. 4.** A – obraz BSE fragmentu skały leukogabronorytowej (Jeleniewo IG 4) z rozpoznanymi lamelkami cyrkonowymi; B – obraz BSE lamelki cyrkonowej na styku ziarna ilmenitu (Ilm), magnetytu (Mgt) i ortopiroksenu (Opx) po wykonaniu analiz izotopowych U-Pb SHRIMP; C – obraz TOPO pokazujący głębokość kraterów po analizach U-Pb; D – diagram konkordii dla wszystkich analiz wykonanych na lamelkach cyrkonowych; E – diagram konkordii wybranych (najszerszy fragment z obrazu C) definiujący przybliżony wiek powstawania lamelki**Fig. 4.** A – BSE image of a rock fragment (leucogabbronorite, Jeleniewo IG 4) with identified zircon lamellae; B – BSE image of a zircon lamella at the contact with ilmenite (Ilm), magnetite (Mgt) and orthopyroxene (Opx) grains after U-Pb SHRIMP isotope measurements; C – TOPO image showing the depth of craters after U-Pb analyses; D – concordia diagram for all analyses performed on zircon lamellae; E – concordia diagram of selected spots (the widest fragment from image C) defining the approximate forming age of the zircon lamella

maksymalnie dużej liczby pomiarów U-Pb SHRIMP, o ile pozwalała na to liczebność dostępnych kryształów. Ostateczne rezultaty zostały obliczone jako wieki konkordii (Wiszniewska, Krzemińska, 2021), która wydaje się najbardziej obiektywną formą opracowania wyników, ponieważ uwzględnia dwie pary stosunków izotopowych i ich zgodność. Często jednak autorzy prac geochronologicznych posługują się wynikiem średniej ważonej (*mean age*), głównie z wieków Pb-Pb (np. Scoates, Chamberlain, 1995; Lee i in., 2014). Nawiązując do takiego podejścia, dla

celów niniejszej publikacji, przeliczono i zestawiono wyniki z poszczególnych próbek (tab. 1) w wersji dla wszystkich ziaren oraz z wykorzystaniem funkcji Unimix plot (Isoplot; Ludwig, 2003), umożliwiającej wyodrębnienie co najmniej dwóch grup wiekowych. Taki zabieg statystyczny jest logicznie uzasadniony w sytuacji łączenia próbek o identycznej litologii z dłuższych interwałów głębokościowych.

Osobne zagadnienie stanowią znalezione w leukogabbronorycie profilu Jeleniewo IG 4 (głębokość 1480 m p.p.t.)



←

Ryc. 5. Porównanie składu chemicznego cyrkonów: **A** – Th od U oraz **B** – wieku Pb-Pb od stosunku Th/U dla odmiennych stopów anortozytowych. Zrn – cyrkon, Bdy – baddeleyit

Fig. 5. Comparison of the zircon chemical composition: **A** – Th vs U concentration and **B** – Pb-Pb age vs Th/U ratio as proxies for different anorthositic melts. Zrn – zircon, Bdy – baddeleyite

minerałów tlenkowych Fe-Ti, tj. subsolidusowego wydzielania Zr z sieci krystalicznej ilmenitu.

W cyrkonie ($ZrSiO_4$), jako uniwersalnym geochronometrze (U-Pb), w trakcie analiz wieku są wykorzystywane dwa kluczowe pierwiastki: uran (U) i tor (Th), które tworząc kationy czterowartościowe, łatwo podstawiają jon Zr^{4+} w sieci krystalicznej cyrkonu (Cherniak i in., 1997; Meis, Gale, 1998). Ich typowe zawartości w tym mineralu mieszczą się zwykle w zakresie odpowiednio 5–4000 ppm i 2–2000 ppm (Hoskin, Schaltegger, 2003). Korzystając z faktu, że w trakcie każdej analizy punktowej SHRIMP, w ramach określania wieku U-Pb są rejestrowane zawartości U i Th w cyrkonie, dane te można wykorzystać do dalszej dyskryminacji analizowanych próbek, np. oceny stosunków Th/U. Parametr Th/U cyrkonu z reguły charakteryzuje środowisko krystalizacji kryształu i może służyć do ogólnej oceny nie tylko procesów magmowych. Przyjęło się, że wartość $Th/U > 0,2$ jest związana z krystalizacją ze stopu, $Th/U > 1$ może oznaczać krystalizację ze stopu alkalicznego, podczas gdy cyrkon metamorficzny wykazuje częściej $Th/U < 0,07$ (Hoskin, Schaltegger, 2003; Rubatto, 2002; Belousova i in.,

2002). Analizy chemiczne cyrkonów z anortozytów masów SAM i SI w poszczególnych próbkach wykazują dodatnią korelację między zawartością pierwiastków U, Th oraz stosunkiem Th/U (ryc. 5). W zestawieniu zostały ujęte także analizy baddeleyitu z Krzemiánki H i lamelki cyrkonowe z Jeleniewa IG 4. Stosunki cyrkonu Th/U są w znacznym stopniu kontrolowane przez zawartość krzemionki w stopie macierzystym oraz temperaturę krystalizacji (Kirkland i in., 2015; McKay i in., 2018). Można przypuszczać, że przedstawione na rycinie 5 zmienne stosunki Th/U cyrkonów czterech anortozytów z ich wiekiem Pb-Pb z prawie 300 analiz ($n = 292$) zlokalizowanych wzdłuż pasa na odcinku ponad 40 km, nie widać również pokrewieństwa geochemicznego między anortozytami z Sejn, a wschodnią częścią SAM (Jezioro Szlinokiemskie).

cienkie lamelki (ryc. 4) cyrkonowe wokół ilmenitu opisywane wcześniej na łamach *Przeglądu Geologicznego* (Ruszkowski, Wiszniewska, 2018). Podobne tekstury cyrkonu, z obecnością baddeleyitu (ZrO_2) i srilankitu (Ti_2ZrO_6), powiązanego z ilmenitem opisali Bingen i in. (2001), a także Morriset i Scoates (2008). Specjalnie przygotowany preparat (Jeleniewo IG 4) z minimalnej objętości fragmentu skały (zgład), ze zlokalizowaną tak rzadką formą cyrkonu, został bezpośrednio wykorzystany do badań na mikrosondzie jonowej SHRIMP. Uzyskany wiek lamelek, ok. 1482 ± 23 mln lat (Wiszniewska, Krzemińska, 2021), jest wyraźnie młodszy od ziaren cyrkonów wydobytych z anortozytów. Z uwagi na niewielką szerokość obiektu (ryc. 4) oraz wymiary wiązki jonizującej ($20 \times 23 \mu m$) analizy izotopowe wykonano w zaledwie kilku możliwych miejscach, co przekłada się na większy błąd oznaczeń. Obecność takich form na granicy z ilmenitem jest cechą powszechną złóż Fe-Ti (Morriset, Scoates, 2008). W wypadku SAM (ryc. 4) nie mają one genezy hydrotermalnej, lecz są efektem ewolucji

2002).

Analizy chemiczne cyrkonów z anortozytów masów SAM i SI w poszczególnych próbkach wykazują dodatnią korelację między zawartością pierwiastków U, Th oraz stosunkiem Th/U (ryc. 5). W zestawieniu zostały ujęte także analizy baddeleyitu z Krzemiánki H i lamelki cyrkonowe z Jeleniewa IG 4. Stosunki cyrkonu Th/U są w znacznym stopniu kontrolowane przez zawartość krzemionki w stopie macierzystym oraz temperaturę krystalizacji (Kirkland i in., 2015; McKay i in., 2018). Można przypuszczać, że przedstawione na rycinie 5 zmienne stosunki Th/U cyrkonów czterech anortozytów z ich wiekiem Pb-Pb z prawie 300 analiz ($n = 292$) zlokalizowanych wzdłuż pasa na odcinku ponad 40 km, nie widać również pokrewieństwa geochemicznego między anortozytami z Sejn, a wschodnią częścią SAM (Jezioro Szlinokiemskie).

Podobne wnioski sformułowano porównując zawartość Sr i Ba w plagioklazach (Charlier i in., 2009), które również odróżniają partie SAM np. złoża Udryń od złóż Krzemianki.

PODSUMOWANIE

Naturalna zmienność chemiczna anortozytów oraz ruconośny charakter tych skał sprawia, że cyrkon zawierający wrostki minerałów magnetycznych (ilmenit/magnetyt) może w trakcie separacji przechodzić do frakcji magnetycznej. Ponadto w skałach anortozytowych cyrkon jest fazą krystalizującą względnie późno, co ma swoje odzwierciedlenie w jego nietypowych, interstycjalnych formach morfologicznych. Obie cechy cyrkonu mają istotne znaczenie przy doborze odpowiedniej strategii separacji.

Pomimo zbliżonego (w granicach błędu) wieku krystalizacji cyrkonów z SAM i SI (najczęściej ok. 1509–1505 mln lat), skład chemiczny cyrkonów wskazuje na odmienną skład chemiczny magm obu masywów, a także na tworzenie SAM przez szereg mniejszych diapirów anortozytowych. Dodatkowo w anortozytach i skałach najbardziej pokrewnych (leukogabronoryty) w późniejszym okresie (1482 mln lat), w efekcie ewolucji minerałów tlenkowych Fe-Ti, dochodziło do subsolidusowego wydzielania Zr z sieci ilmenitu i powstania lamelek cyrkonowych.

Pragniemy złożyć serdeczne podziękowania Panu Profesorowi Andrzejowi Muszyńskiemu za cenne uwagi i sugestie merytoryczne. Wyrazy wdzięczności kierujemy również w stronę Redakcji *Przeglądu Geologicznego* za wskazówki dotyczące struktury i prezentacji wyników.

LITERATURA

- BELOUSOVA E.A., GRIFFIN W.L., O'REILLY S.Y., FISHER N.I. 2002 – Igneous zircon: Trace element composition as an indicator of source rock type. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 143: 602–622.
- BORG L.E., CONNELLY J.N., BOYET M., CARLSON R.W. 2011 – The Age of Lunar Ferroan Anorthosite 60025 with Implications for the Interpretation of Lunar Chronology and the Magma Ocean Model. 42nd unar and Planetary Science; <https://www.lpi.usra.edu/meetings/lpsc2011/pdf/1171.pdf>
- CHARLIER B., NAMUR O., DUCHESNE J.C., WISZNIEWSKA J., PARECKI A., VANDER AUWERA J. 2009 – Cumulate Origin and Polybaric Crystallization of Fe-Ti Oxide Ores in the Suwałki Anorthosite, Northeastern Poland. *Econ. Geol.*, 104: 205–221.
- CHERNIAK D.J., HANCHAR J.M., WATSON E.B. 1997 – Diffusion of tetravalent cations in zircon. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 127: 383–390.
- COMPSTON W., WILLIAMS I.S., MEYER C. 1984 – U-Pb geochronology of zircons from lunar breccia 73217 using a sensitive high mass-resolution ion microprobe. *J. Geophys. Res. Solid Earth*, 89: B525–B534.
- DE CARVALHO H., ALVES P.H. 1990 – Gabbro-Anorthosite Complex of SW Angola/NW Namibia. *Comunicações Instituto Investigação Científica Tropical*, 2: 5–64.
- DÖRR W., BELKA Z., MARHEINE D., SCHASTOK J., VALVERDE-VAQUERO P., WISZNIEWSKA J. 2002 – U-Pb and Ar-Ar geochronology of anorogenic granite magmatism of the Mazury Complex, NE Poland. *Precam. Res.*, 119: 101–120.
- FROST C.D.M., MEIER F., OBERLI F. 1990 – Single-crystal U-Pb zircon age determination of the Red Mountain pluton, Laramie Anorthosite Complex, Wyoming. *Am. Min.*, 75: 21–26.
- HOSKIN P.W.O., SCHALTEGGER U. 2003 – The composition of zircon and igneous and metamorphic petrogenesis. *Rev. Mineral. Geochem.*, 53: 27–62.
- KIRKLAND C.L., SMITHIES R.H., TAYLOR R.J.M., EVANS N., MCDONALD B. 2015 – Zircon Th/U ratios in magmatic environs. *Lithos*, 212: 397–414.
- LEE Y., CHO M., CHEONG W., YI K. 2014. A massif-type (~1.86 Ga) anorthosite complex in the Yeongnam Massif, Korea: late-orogenic emplacement associated with the mantle delamination in the North China Craton. *Terra Nova*, 26: 408–416.
- LUDWIK H.R. 2003 – User's manual Isoplot/Ex version 3.00, a geochronological toolkit for Microsoft Excel. Berkeley Geochronology Center Special Publications, 4: 72.
- McKAY M.P., JACKSON W.T., HESSLER A.M. 2018 – Tectonic stress regime recorded by zircon Th/U. *Gondwana Res.*, 57: 1–9.
- MEIS C., GALE J.D. 1998 – Computational study of tetravalent uranium and plutonium lattice diffusion in zircon. *Mater. Sci. Eng., B*, 57: 52–61.
- MORGAN J., STEIN H., HANNAH J., MARKEY R.J., WISZNIEWSKA J. 2000 – Re-Os study of Fe-Ti-V oxide and Fe-Cu-Ni sulfide deposits, Suwałki Anorthosite Massif, northeast Poland. *Mineral. Depos.*, 35: 391–401.
- MORISSET C.E., SCOATES J.S. 2008 – Origin of zircon rims around ilmenite in mafic plutonic rocks of Proterozoic anorthosite suites. *Canad. Mineral.*, 46: 289–304.
- OWENS B.E., DYMEK R.F. 2001 – Petrogenesis of the Labrieville alkaline anorthosite massif, Grenville Province, Quebec. *J. Petrol.*, 42: 1519–1546.
- PETECKI Z., WISZNIEWSKA J. 2021 – Internal structure of the buried Suwałki Anorthosite Massif (East European Craton, NE Poland) based on borehole, magnetic and gravity data combined with new petrological results. *Geol. Quart.*, 65: 1–17.
- ROSENBLUM S., BROWNFIELD I.K. 2000 – Magnetic susceptibilities of minerals. *U.S. Geol. Surv.*, 99–529: 1–37.
- RUBATTO D. 2002 – Zircon trace element geochemistry: partitioning with garnet and the link between U-Pb ages and metamorphism. *Chem. Geol.*, 184: 123–138.
- RUSZKOWSKI M., WISZNIEWSKA J. 2018 – Wstępne rozpoznanie obwódek cyrkonowo-hafnowych wokół minerałów kruszcowych w złożach Fe-Ti-V w suwalskim masywie anortozytowym (północno-wschodnia Polska). *Prz. Geol.*, 66: 107–110.
- SATO M., YAMAMOTO S., YAMAMOTO Y., OKADA Y., OHNO M., TSUNAKAWA H., MARUYAMA S. 2015 – Rock-magnetic properties of single zircon crystals sampled from the Tanzawa tonalitic pluton, central Japan. *EPS*, 67: 1–14.
- SCHÄRER U., WILMART E., DUCHESNE J.C. 1996 – The short duration and anorogenic character of anorthosite magmatism: U-Pb dating of the Rogaland complex, Norway. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 139: 335–350.
- SCOATES J.S., CHAMBERLAIN K.R. 1995 – Baddeleyite (ZrO₂) and zircon (ZrSiO₄) from anorthositic rocks of the Laramie anorthosite complex, Wyoming: Petrologic consequences and U-Pb ages. *Am. Mineral.*, 80: 1317–1327.
- WALL C.J., SCOATES J.S., WEIS D. 2016 – Zircon from the Anorthosite zone II of the Stillwater Complex as a U-Pb geochronological reference material for Archean rocks. *Chem. Geol.*, 436: 54–71.
- WISZNIEWSKA J., CLAESON S., STEIN H., AUWERA J.V., DUCHESNE J.C. 2002 – The north-eastern Polish anorthosite massifs: petrological, geochemical and isotopic evidence for a crustal derivation. *Terra Nova*, 14: 451–460.
- WISZNIEWSKA J., KRZEMIŃSKA E. 2021 – Advances in geochronology in the Suwałki anorthosite massif and subsequent granite veins, northeastern Poland. *Precam. Res.*, 361: 106265.

Praca wpłynęła do redakcji 29.10.2024 r.
Akceptowano do druku 19.11.2024 r.