

Wstępne rozpoznanie obwódek cyrkonowo-hafnowych wokół minerałów kruszczowych w złożach Fe-Ti-V w suwalskim masywie anortozytowym (północno-wschodnia Polska)

Michał Ruszkowski¹, Janina Wiszniewska²



M. Ruszkowski



J. Wiszniewska

Initial recognition of zirconium-hafnium rims around ore minerals in the Fe-Ti-V deposits, Suwałki Anorthosite Massif (NE Poland). *Prz. Geol.*, 66: 107–110.

Abstract. Zirconium-hafnium rims were discovered and described for the first time within the Suwałki Anorthosite Massif (SAM). They are observed at boundaries of Fe-Ti oxides ilmenite, hematite and titanomagnetite with plagioclases. The most frequent forms reach 80–250 μm in length and 4–30 μm in width. These are narrow rims covering even up to 70% ore mineral grains. The most spectacular forms were “blown candle flame” structures. Their average width ranges from 20 to 45 μm and the length exceeds 350 μm. Chemical composition analysis was carried out on the largest clusters of zircon crystals/rims which show high local enrichment in Hf (0.5–0.8% by weight). The boundaries of these crystals are cracked and blurry. This may suggest their participation in later fluids inflow processes within the rocks. The

enrichment in hafnium content in zircon grains, is related to significant reduction in the amount of Th, U and Pb and increased amount of Ti and Fe in zircon rims. A large variety of forms and variability of their chemical composition point to a complex physical chemical origin process.

Keywords: zirconium-hafnium rims, SAM, Fe-Ti-V deposits, NE Poland

Bardzo rzadko spotykanym zjawiskiem występującym w maficznych skałach magmowych jest tworzenie się wydłużonych, obwódkowych skupień minerałów cyrkonu, wokół dużych wydzieleni minerałów tytonośnych. Takie formy zostały stwierdzone i opisane z kilku masywów anortozytowych, gabrowych i bazaltowych na świecie (Charlier i in., 2007; Morisset, Scoates, 2008)

W anortozytowym masywie suwalskim nie napotkano dotychczas tego typu struktur. Dzięki zastosowaniu nowoczesnych metod badawczych w mikroobszarze, przy użyciu mikroskopów polaryzacyjnych SEM-EDS i EPMA (Wydział Geologii Uniwersytetu Warszawskiego) rozpoznano wąskie, nieregularne obwódki nieznanego, niejednorodnego minerału wokół tlenkowej mineralizacji rudnej (ryc. 1). Największe koncentracje takich obwódek spotkano w próbkach z wierceń na terenach perspektywicznych Jeleniewo i Jezioro Okrągłe oraz z obszarów rudnych Krzemianka i Udryn. Oznaczenia w mikroobszarze wykazały cyrkonowo-hafnowy skład obwódek. Badania zostały przeprowadzone na próbkach pochodzących z kilku rdzeni wiertniczych z rejonów złożowych Krzemianka i Udryn oraz obszarów perspektywicznych Jezioro Okrągłe i Jeleniewo. Rozpoczęcie badań pokryło się z 55. rocznicą odwiercenia pierwszego otworu poszukiwawczego na złożu Krzemianka. Wykonano analizy mineralogiczne, petrograficzne i geochemiczne próbek skał.

MINERALIZACJA KRUSZCOWA W MASYWIE SUWALSKIM

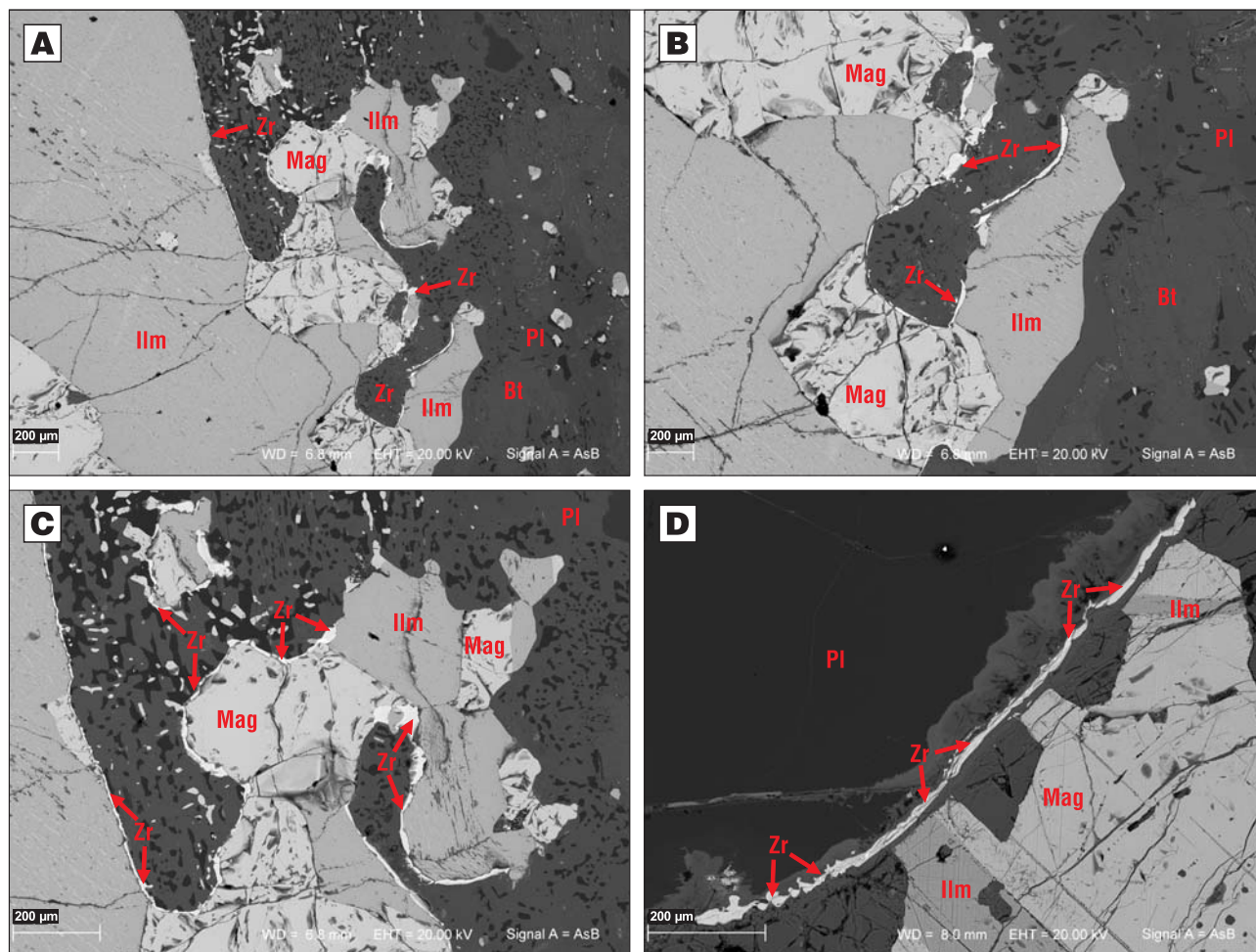
Mineralizacja kruszczowa jest zlokalizowana w skałach należących do facji skał magmowych typu AMCG (anortozyt-mangeryt-czarnockit-granit). Są one związane ze

strukturami tektonicznymi głębokich rozłamów w skorupie ziemskiej. Masyw suwalski zajmuje obszar 250 km² (Wiszniewska, 2002), a jego centralną część stanowią anortozyty masywowe otoczone pierścieniem norytów i gabronorytów. W norytach i anortozytach występują skały ilmenitowo-magnetytowe (ferrolity), z towarzyszącą im siarczkową mineralizacją polimetaliczną (Fe-Cu-Ni-Co). Skały te były obiektem badań technicznych podczas planowania Suwalskiego Okręgu Rud Żelaza w latach 60. i 70. XX w. Wynikiem tych prac było wyznaczenie dwóch pól rudnych – Krzemianki i Udryna – oraz dwóch obszarów perspektywicznych – Jeleniewo i Jezioro Okrągłe. Złoża te mają budowę soczewową i są poprzecinane siecią żył granitoidowych. Główne poziomy rudne są zlokalizowane na głębokości 800–1200 m p.p.t. Mineraliami rudnymi są tytanomagnetyt, ilmenit oraz siarczki: pirotyt, piryty, chalkopiryty i pentlandyt. Po przeróbce z rudy można otrzymać hutniczy koncentrat magnetytowy, ilmenitowy i wanadowy. W złożach udokumentowano ok. 1,5 mld t rudy Fe-Ti-V.

Mineralizacja kruszczowa charakteryzuje się dużą zmiennością składu i form wykształcenia. Dominującym minerałem kruszczowym w bogatych strefach rudnych jest tytanomagnetyt. Rozmiary ziaren magnetytu wynoszą 1–8 mm. W ziarnach tytanomagnetytu spotyka się odmieszania lametek ilmenitu, przebiegające w trzech płaszczyznach, ulvöspinelu oraz spinelu o składzie hercynit – pleonast w formie wkropień, skupień ziaren, soczewek i igielkowych wydzieleni. Spinel właściwy jest pierwszym z produktów odmieszania w tytanomagnetycie (Nickel, 1958). Zmieniające się warunki fizykochemiczne podczas ewolucji pierwotnego stopu minerałów rudnych wpłynęły na sposób rozmieszczenia pierwiastków śladowych w magnetycie

¹ Instytut Geochemii, Mineralogii i Petrologii, Uniwersytet Warszawski, ul. Żwirki i Wigury 93, 02-089 Warszawa; ruszkowskimichal@wp.pl.

² Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; janina.wiszniewska@pgi.gov.pl.



Ryc. 1. A–C – obwódki zatokowe cyrkonu-hafnu wokół mineralizacji rudnej, **D** – obwódka cyrkonowo-hafnowa typu „zdmuchiwanego płomienia świecy”

Fig. 1. A–C – zirconium-hafnium sinus rims around ore mineralization, **D** – zirconium-hafnium rim of the “blown candle flame” type

i ilmenicie. W warunkach dużej prężności tlenu (fO_2) nie trwały ulvöspinel (ulvit) zawierający wanad ulegał przeobrażeniu w metastabilny protoilmenit i ilmenit, aż w końcowym etapie wanad przechodził do struktury magnetytu (Speczik i in., 1988; Wiszniewska, 1993). Drugim, najliczniej występującym suwalskim minerałem rudnym jest ilmenit. Stanowi on średnio ok. 10–15% objętości skał ilmenitowo-magnetytowych. Większa część pierwotnego ilmenitu krystalizowała jednocześnie z tytanomagnetytem lub powstawała podczas rozpadu roztworu stałego tytanomagnetytu (Taylor, 1964; Speczik i in., 1988). Ziarna ilmenitu osiągają znaczne rozmiary, nawet 0,5–1,0 cm, ale przeciętnie mają 1–3 mm i charakteryzują się większym stopniem automorfizmu (Wiszniewska, 1993). Często towarzyszą mu spinele pleonast i hercynit. Wbudowanie wanadu w strukturę ilmenitu było związane ze spadkiem temperatury systemu i tworzeniem systemu soczewkowatych odmieszkań hematytu w ziarnach ilmenitu.

Poza strefami rudnymi tlenki kruszcowe w skałach macierzystych (anortozytach, gabronorytach, norytach i diorytoidach) występują w formie rozproszonej. Wśród nich dominuje czysty magnetyt i ilmenit, z miejscowymi wyraźnymi odmieszkaniami hematytu. Na kontaktach ziaren magnetytu z hematyto-ilmenitem są widoczne drobne wydzielenia spineli glinowych. Stanowią one strefy reakcyjne. Ziarna magnetytu tworzą ostre kontakty z plagioklazami. Taka forma granic świadczy o jednoczesnej krystalizacji kruszców i minerałów płonnych.

W strefach, gdzie nie występują masywne rudy tlenkowe, siarczki pojawiają się w bardzo niewielkich ilościach, najczęściej tworzą pojedyncze ziarna lub wieloziarniste skupienia chalkopiryty, pirotyny i piryty. Sporadycznie w pirotynie są widoczne pływokowe wydzielenia pentlandytu (Wiszniewska, 1993).

Skały krystaliczne masywu suwalskiego i jego osłony są pocięte licznymi uskokami i spękaniem tektonicznymi. W strefach tych często występują granitoidy, żyły kwarcowe, hydrotermalne, zwykle węglanowe (o grubości od kilku milimetrów do kilku centymetrów) i kruszcowe. Te ostatnie, podobnie jak żyły węglanowe, mają grubość od kilku milimetrów do kilku centymetrów. W skład hydrotermalnych żył kruszczowych wchodzi najczęściej piryty i chalkopiryty. Żyłki mogą być monomineralne lub złożone z wieloetapowych przerostów kilku siarczków. Mineralizacja kruszczowa w polach rudnych masywu suwalskiego charakteryzuje się dużą zmiennością składu i form występowania. Tlenki Fe-Ti z wanadem i siarczkami Fe-Cu-Co-Ni są współgenetyczne z otaczającymi je anortozytami i norytami. W znacznych ilościach występują również tytanit, rutyl i hematyt oraz wtórne siarczki żelaza, miedzi, niklu i kobaltu. Siarczki współwystępują z tlenkami pod postacią przerostów lub kropelkowych wtrąceń w większych skupieniach tlenkowych. Chalkopiryty, pirotyny, piryty i pentlandyt stanowią 1–4% objętości skały i są naj-

częściej spotykane pod postacią wypełnień interstycjalnych w rudach suwalskich. Oprócz wcześniej wymienionych siarczków głównych występują także ich modyfikacje wtórne, takie jak bravoit, sfaleryt, bornit, kubanit, chalkozyn, linneit i milleryt. Ponadto, w rozproszeniu spotyka się minerały akcesoryczne, takie jak cyrkon, apatyt, grafit i inne.

OBWÓDKI CYRKONOWO-HAFNOWE WOKÓŁ MINERAŁÓW Fe-Ti

Cyrkon jest pospolitym pierwiastkiem chemicznym w skorupie ziemskiej i stanowi on ok. 0,0028% jej masy (Eichstaedt, 1973), znajduje się 19 miejscu pod względem rozprzestrzenienia w skorupie. Jest go zatem więcej niż miedzi, niklu, ołowiu, a nawet cynku. Jednak cyrkon jest bardzo rozproszony, a jego najważniejszymi minerałami rudnymi są baddeleyite ZrO_2 i cyrkon $ZrSiO_4$. Jest również obecny w minerałach zawierających tytan, niob, tantal i pierwiastki ziem rzadkich. Jednak największe koncentracje występują głównie w minerałach tytanu. Procesy oczyszczania chemicznego i hutniczego minerałów tytanu takich jak rutyl i ilmenit są źródłem pozyskiwania tego pierwiastka.

Hafn jest zawsze stowarzyszony z cyrkonem w jego rudach i minerałach. Zwykle jego zawartość wynosi 1–3% ilości cyrkonu w minerale, a w wyjątkowych przypadkach może przekraczać nawet 5%. Sprawia to, że wcale nie jest on pierwiastkiem rzadko występującym. Przeciętna zawartość hafnu w skorupie ziemskiej jest oceniana na 0,0025% (Eichstaedt, 1973). Stawia go to na 31 miejscu pod względem rozpowszechnienia w skorupie. Hafnu jest dużo więcej niż jodu, cyny, rtęci i srebra razem wziętych. Nie tworzy on jednak samodzielnych minerałów.

Wymienione wyżej metale posiadają zbliżone do siebie cechy i właściwości chemiczne, w związku z czym niezwykle trudno jest je od siebie oddzielić. Podczas analiz wielu naukowców brało za czysty cyrkon mieszaninę cyrkonu i hafnu. Zbieżność właściwości cyrkonu i hafnu jest tak duża, że w całym układzie okresowym nie spotyka się innych pierwiastków bardziej podobnych do siebie, jak te dwa (poza grupą lantanowców). Przyczyną ich podobieństwa jest prawie jednakowy promień atomowy – dla cyrkonu 1,6 Å, a dla hafnu 1,58 Å, a także jonów 0,87 Å i 0,84 Å. W wielu przykładach zastosowań pierwiastki te nie przeszkadzają sobie, z tego względu nie rozdziela się ich. Różnice pomiędzy tymi metalami ujawniają się dopiero podczas reakcji jądrowych (Eichstaedt, 1973).

W maficznych skałach magmowych minerały cyrkonu występują niezwykle rzadko i są bardzo drobne. Duże ziarna cyrkonu są cennym źródłem informacji o ewolucji i wieku skał, w których występują. Dobrze znanymi i szeroko opisywanymi krysztalami są postacie słupkowe i igiełkowe, często z zachowanymi strefami przyrostowymi. Habitus krysztalów cyrkonu ma znaczenie genetyczne i po ich wykształceniu można rozpoznać z jakiej skały pochodziły i w jakim środowisku zostały utworzone.

Rozpoznano obwódki cyrkonowo-hafnowe, odwzorowujące granice ziaren tlenków Fe-Ti: ilmenitu, hematytu i tytanomagnetytu. W niektórych przypadkach obwódki otaczały również siarczki Cu i Fe stowarzyszone z mineralizacją tlenkową. Pierwszą najczęściej obserwowaną grupą są formy osiągające 80–250 µm długości i 4–30 µm szerokości. Są to wąskie obwódki otaczające

ziarna kruszców nawet w 70%. Drugą grupę stanowią o wiele masywniejsze, wyraźnie niejednorodne obwódki typu zatokowego. Osiągają one długość ok. 150 µm i 50 µm szerokości w strefach zatok. Trzecią grupę stanowią najbardziej widokowe formy przybierające strukturę zwaną „zdmuchiwanym płomieniem świecy” (ryc. 1). Charakteryzują się one dużą masywnością i wielkością. Średnia szerokość tych struktur waha się od 20 do 45 µm. Ich długość przekracza 350 µm. Czwartą grupę, najbardziej powszechną, stanowią drobne odizolowane ziarna automorficznego cyrkonu zlokalizowane w strefach łążeń kilku krysztalów kruszców, nie przekraczającą 25 µm średnicy, lub rozproszone pośród minerałów płonnych. Są one pochodzenia magmowego.

W największych skupieniach obwódek i krysztalów cyrkonu, należących do powyższych grup, wykonano analizy składu chemicznego EDS i EPMA, które wykazały duże, miejscowe wzbogacenie struktur cyrkonowych w hafn (od 0,5 do 0,8 % wag). Maksymalne jego zawartości osiągają cyrkon trzeciej grupy. Zwraca również uwagę niejednorodność tych wydzieleni i liczne podłużne spękania. Granice sąsiadujących ze sobą krysztalów są pokruszone i rozmyte. Sugeruje to ich zaangażowanie w późniejszych procesach dopływu fluidów. Równoległe do badań zawartości hafnu zanotowano duże zubożenie obwódek cyrkonowych w Th, U i Pb oraz znacznie podwyższone zawartości Ti i Fe. Urozmaicenie form obwódek i zmienności ich składu chemicznego wpisuje się w skomplikowaną historię przemian autometasomatycznych masywu suwalskiego.

WYSTĄPIENIA OBWÓDEK CYRKONOWYCH W MAFICZNYCH MASYWACH NA ŚWIECIE

Obwódki cyrkonowe były opisywane z kilku masywów anortozytowych, gabroidowych i bazaltowych na świecie. Charlier i in. (2007) opisują je z rud Fe-Ti i skał je otaczających w masywach AMCG prowincji Rogaland w Norwegii. Te specyficzne formy zaobserwowano w znanym złożu ilmenitu Tellnes w południowo-zachodniej części tego kraju. Cyrkon tworzy obwódki wokół ilmenitu i hematytu ilmenitu w układzie $FeTiO_3-Fe_2O_3$. Minerały takie jak ilmenit, hematytu ilmenit i tytanomagnetyt łączy współwystępowanie z baddeleyitem (ZrO_2). Występuje on głównie pod postacią lamel, wprysnięć i kropli w ilmenitach. Pojawia się także w formie długich obwódek lub pierścieni wokół ilmenitu. Podobne formy są znane także z sillu Basistoppen na Grenlandii, z kompleksu Stillwater w Montanie i intruzji warstwowanej Rum w Szkocji (Morisset, Scoates, 2008). Obwódkowe formy przyjmuje także rzadki minerał Zr o nazwie srylankit $(Ti,Zr)O_2$ opisany z gabr oceanicznych i norweskich granulitów (Morisset, Scoates, 2008). Największe struktury obwódkowe zostały opisane ze złóż Fe-Ti w anortozytach Morin z prowincji Grenville w Kanadzie (Morisset, Scoates, 2008), gdzie występują w formie znacznej szerokości obwódek wokół ilmenitów. Obwódki cyrkonowe zazwyczaj przedzielają kontakt kruszców z plagioklazami lub łyszczykami, głównie biotytem. Typowa obwódka waha się od kilku do 100 µm grubości i rozciąga się wzdłuż granic ziaren. W niektórych przypadkach pogrubia się, gdy znajduje się na przecięciu granic międzyziarnowych. Bazując na obserwacjach obwódek ze złóż Saint-Urbain w Kanadzie, stworzono podział obwódek cyrkonowych na dwie grupy morfologiczne.

Pierwszą generacją są otoczki składające się z pojedynczych ziaren o wymiarach ok. 10–50 μm (Morisset, Scoates, 2008). Podobne struktury dominują w złożu Big Island i kompleksie Laramie. Drugą – stanowią formy składające się z dwóch różnych rodzajów ziaren: dużych (>250 μm), które wypełniają przestrzeń filamentu pomiędzy tlenkami lub tlenkami i plagioklazami, przechodząc następnie w cienką (<50 μm do kilku μm) obręcz wokół ziaren tlenku. Obwódki cyrkonowe wpisujące się idealnie w ten podział zaobserwowano wokół ilmenitu w próbkach z pięciu różnych maficznych intruzji, głównie związanych z proterozoicznymi masywami anortozytowymi w prowincjach Grenville i Quebec w Kanadzie (Morisset, Scoates, 2008).

UWAGI GENETYCZNE

Morisset i Scoates (2008) zaproponowali cztery możliwe mechanizmy wyjaśniające genezę obwódkowych struktur cyrkonowych:

- wytrącanie cyrkonu z późnych fluidów hydrotermalnych penetrujących masywy,
- krystalizacja cyrkonu z ewoluującej ciekłej zawiesiny magmowej o wysokiej temperaturze,
- tworzenie obręczy cyrkonowych poprzez utlenianie/roztwarzanie ilmenitu, z postępującym tworzeniem baddeleyitu i reszkowych krzemianów,
- powstawanie obwódek w wyniku dyfuzji cyrkonu z ilmenitu (lub rutylu) w strefach schładzania, w wolno stygnących plutonach anortozytowych.

Podkreślono duże różnice w składzie chemicznym badanych próbek oraz znaczące różnice w chemizmie masywów, z których pochodziły próbki. Omawiane struktury występują niezwykle rzadko i są bardzo subtelne. Z tych względów są one bardzo trudne do znalezienia (Morisset, Scoates, 2008).

Na bazie badań laboratoryjnych stwierdzono, że niska zawartość Hf, P, Th i U w cyrkonie wyklucza ich powstawanie przez strącanie z płynów hydrotermalnych i przez krystalizację w procesie precypitacji z wysokotemperaturowych, nasyconych cyrkonem fluidów. Większość obwódek cyrkonowych jest ograniczona do granic tlenkowych minerałów tytanowych (ilmenit, hematyt/ilmenit i rutyl), co może wskazywać, że Zr został dostarczony przez sąsiadujący tlenek tytanu (Morisset, Scoates, 2008). Wniosek ten wynika z korelacji pomiędzy całkowitą ilością TiO_2 i Zr

w skale. W wyniku badań rud tlenkowych w Saint-Urbain i Big Island stwierdzono zawartości Zr dochodzące do 500 ppm w masywnych rudach ilmenitu. Pozwoliło to na sformułowanie wniosku, że cyrkon jest kompatybilny z ilmenitem (Morisset, Scoates, 2008). Uważa się, że obecność baddeleyitu (ZrO_2) w ilmenicie i tworzenie obwódek cyrkonowych wymagają silnych procesów utleniających (Naslund, 1987).

Wyniki dotychczasowych pionierskich prac nad zjawiskiem występowania obwódek cyrkonowo-hafnowych wokół skupień minerałów Fe-Ti w masywie suwalskim, wskazują na ich wieloetapową genezę i późniejszą ewolucję. Na podstawie różnych form krystalizacji cyrkonu z hafnem można wyciągać wnioski o zmieniających się warunkach temperatury i ciśnienia podczas procesów ich krystalizacji. Dotychczas udało się je sklasyfikować w podgrupach i dopasować do podziału zaproponowanego przez wcześniejszych badaczy (Morisset, Scoates, 2008).

Szczegółowe wyniki badań geochemicznych i petrograficznych, prowadzonych po raz pierwszy nad oznaczonymi obwódkami cyrkonowymi wokół minerałów kruszcowych w masywie suwalskim, zostaną przedstawione w przygotowywanej do druku pracy zbiorczej.

LITERATURA

- CHARLIER B., SKRÅ Ø., KORNELIUSSEN A., DUCHESNE J.C., AUWERA J.V. 2007 – Ilmenite composition in the Tellnes Fe-Ti deposit, SW Norway: fractional crystallization, postcumulus evolution and ilmenite – zircon relation. *Contrib Mineral. Petrol.*, 154: 119–134.
- EICHSTAEDT I. 1973 – Księga Pierwiastków., Wyd. Wiedza Powszechna.
- MORISSET C.E., SCOATES J.S. 2008 – Origin of zircon rims around ilmenite in mafic plutonic rocks of Proterozoic anorthosite suites. *The Canadian Mineralogist*, 46: 289–304.
- NASLUND H.R. 1987 – Lamellae of baddeleyite and Fe-Cr spinel in ilmenite from the Bassistoppen Sill, East Greenland. *Can. Mineral.*, 25: 91–96.
- NICKEL E.H. 1958 – The composition and microtextures of an ulvöspinel-magnetite intergrowth. *Can. Miner.*, 6: 702–705.
- SPECZIK S., WISZNIEWSKA J., DIEDEL R. 1988 – Minerals, exsolution features and geochemistry of Fe-Ti ores of the Suwałki district (North-East Poland). *Mineralium Deposita*, 23: 200–210.
- TAYLOR R.V. 1964 – Phase equilibrium in the system $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ at 1300°C. *Am. Mineral.*, 49: 1016–1030.
- WISZNIEWSKA J. 1993 – Mineralizacja kruszcowa w skałach masywu suwalskiego. Przewodnik LXIV Zjazdu Polskiego Towarzystwa Geologicznego, 29–36.
- WISZNIEWSKA J. 2002 – Wiek i geneza rud Fe-Ti-V i skał towarzyszących w suwalskim masywie anortozytowym (północno-wschodnia Polska). *Biul. Państ. Inst. Geol.*, 401.

Praca wpłynęła do redakcji 23.01.2018 r.

Akceptowano do druku 24.01.2018 r.