

PIERWIASTKI ZIEM RZADKICH W WYBRANYCH SKAŁACH OBSZARU STRZELIN–GŁUCHOŁAZY

RARE EARTH ELEMENTS IN SELECTED ROCKS OF THE STRZELIN–GŁUCHOŁAZY AREA (EASTERN SUDETES)

KRZYSZTOF LASON¹, MAREK MARKOWIAK¹

Abstrakt. W trakcie poszukiwań mineralizacji kruszcowej w morawsko-śląskiej strefie tektonicznej przebadano 312 próbek z 28 odkrywek. Wydzielono cztery odkrywki (Gierałcice, Górka Sobocka, Gęsiniec i Doboszwowice), w których stwierdzono najwyższe zawartości REE. Szczegółowe badania wykazały, że granitoidy, aplity i żyły kwarcowe z Gierałcic oraz granitoidy z Górki Sobockiej charakteryzują się przeciętną zawartością pierwiastków ziem rzadkich, a podwyższone zawartości tych pierwiastków wykazują pojedyncze próbki pegmatytów, skał zmetasomatyzowanych i granitoidów pozostających na różnych etapach przeobrażeń hipergenicnych. Stosunkowo wysokie zawartości sumy REE stwierdzono w granitoidach z Gęsińca – maksymalnie 681 ppm, średnio 169 ppm. Występuje tam allanit, na którego kryształach utworzyły się skupienia wtórnych minerałów ziem rzadkich z grupy bastnäsytu: parisytu i prawdopodobnie thorbastnäsytu. Najwyższe zawartości REE oznaczono w 7 próbkach iłów wypełniających szczeliny tektoniczne w kamieniołomie gnejsu w Doboszwowicach. Suma REE waha się w nich w granicach 591–1868 ppm, a średnia arytmetyczna zawartość przekracza 0,1%. Wskazuje to na możliwość wykrycia stosunkowo wysokich zawartości REE w skałach ilastych na terenie Sudetów.

Słowa kluczowe: REE, iły, granitoidy, strefa morawsko-śląska, Strzelin.

Abstract. In the course of prospecting for ore mineralization in the Moravian-Silesian tectonic zone 312 samples were collected from 28 open pits. Selected four quarries (Gierałcice, Górka Sobocka, Gęsiniec and Doboszwowice) have been found to have the highest content of REE. Detailed studies have shown that granitoids, aplites and quartz veins from Gierałcice and granitoids from Górka Sobocka are characterized by typical contents of rare earth elements, single elevated contents of these elements occur in pegmatites, metasomatites and weathered granitoids being at different stages of hypergenic alterations. Higher contents of total REE were found in granitoids from the Gęsiniec quarry – up to 681 ppm, an average of 169 ppm. In this quarry occur granitoids with crystals of allanite coated by aggregates of secondary REE minerals of the bastnaesite group: parisite and probably thorbastnaesite. The highest contents of REE were found in seven samples of clays filling the tectonic fissures in gneisses of the Doboszwowice quarry. The contents of total REE in clays range within the limits of 591–1868 ppm and the mean content exceeds 0.1%. This indicates the possibility of the occurrence of higher contents of REE in clay rocks in the Sudetes Mountains.

Key words: REE, clays, granitoids, Moravian-Silesian tectonic zone, Strzelin.

WSTĘP

Pierwiastki ziem rzadkich (REE) występują w skorupie ziemskiej w dość znacznych zawartościach. Średnia zawartość ich sumy w skorupie ziemskiej waha się w granicach 150–200 ppm (Long i in., 2010), a więc ich częstość jest wyższa niż cynku, miedzi i innych dość rozpowszechnionych metali.

Najbogatsze w te pierwiastki karbonatyty zawierają 250–8000 ppm sumy REE (Chakhmouradian, Zaitsev, 2012), skały alkaliczne i fosforyty 500–1500 ppm (Charewicz, 1990), granitoidy ok. 300 ppm a skały ilaste ok. 230 ppm (Polański, 1988). Z powodu bliskiego powinowactwa geochemicznego pierwiastki te występują wspólnie, najczęściej w postaci podstawień izomorficznych, w mine-

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, Oddział Gómośląski, ul. Królowej Jadwigi 1, 41-200 Sosnowiec; e-mail: krzysztof.lason@pgi.gov.pl, marek.markowiak@pgi.gov.pl.

rałach skałotwórczych (piroksenach, amfibolach, biotycie i skaleniach) oraz akcesorycznych (apatycie, monacycie, alancie, ksenotymie, tlenkach Fe i Mn i innych). W skałach litych przyjmuje się zwykle zawartość brzeżną 1% REO lub wyższą w celu konturowania ciał rudnych. W łożach bogatych w ciężkie REE (HREE) za złożowe przyjmuje się zawartości niższe, tj. 0,03–0,35% REO (Paulo, Krzak, 2015).

W trakcie badań mających na celu określenie perspektyw wystąpienia rud metali Cu, Mo, W, Au i innych w waryscyjskiej strefie kolizyjnej Brunovistulicum z Masywem Czeskim (Lasoń i in., 2018) wykonano analizy 312 próbek skał z obszaru Strzelin–Głuchołazy na zawartości 57 pierwiastków, w tym 15 pierwiastków ziem rzadkich.

Celem publikacji jest przedstawienie anomalii geochemicznych REE stwierdzonych przy okazji poszukiwań kruszców na badanym obszarze oraz określenie na tej podstawie ewentualnych kierunków dalszych poszukiwań złóż tych pierwiastków w Sudetach Wschodnich.

METODY I ZAKRES BADAŃ

Badania prowadzono w dwóch etapach. W trakcie rekonesansu (I etapu badań) pobrano 157 próbek skał z 28 odkrywek, w których stwierdzono wychodnie skał magmowych, strefy kontaktowe ze skałami magmowymi lub przejawy działalności hydrotermalnej (fig 1; 2). Analiza danych uzyskanych w trakcie rekonesansu pozwoliła na wytypowanie do dalszych badań poszukiwawczych kamieniołomów w Gierałcicach, Górcie Sobockiej, Gęsińcu i Doboszowicach, w których stwierdzono występowanie najwyższych zawartości pierwiastków ziem rzadkich.

Zakres wykonanych badań w próbkach skał z wyżej wymienionych odkrywek przedstawiono w tabeli 1.

W trakcie II etapu badań próbki do badań laboratoryjnych z kamieniołomów w Gęsińcu, Doboszowicach oraz Górcie Sobockiej z powodu dużych rozmiarów tych odkrywek pobrane były po wstępnej selekcji przeprowadzonej w terenie przy pomocy przenośnego spektrometru XRF. Próbki skalne były badane spektrometrem na zawartości Ce, La, Nd, Pr i Y. Wszystkie 22 próbki pobrane w Gierałcicach oraz wyselekcjonowane z pozostałych kamieniołomów były badane metodami labora-

toryjnymi. Próbki o masie 1–1,5 kg były analizowane na zawartości Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Yb, Y metodą spektrometrii mas ICP-MS po trawieniu wodą królewską w Laboratorium Chemicznym PIG-PIB.

Badania petrograficzne w świetle odbitym przeprowadzono przy pomocy mikroskopu polaryzacyjnego JENA-POL w Oddziale Górnośląskim PIG-PIB, badania w mikroobszarze wykonano na mikroskopie skaningowym LEO wyposażonym w spektrometr dyspersji energii (EDS) firmy Oxford Instruments, oraz przy pomocy mikroskopy elektronicznej CAMECA SX 100. Skład mineralny próbek łoż z Doboszowic określono metodą proszkowej dyfrakcji rentgenowskiej przy użyciu dyfraktometru X'Pert Philips w zespole Laboratorium Analiz w Mikroobszarze PIG-PIB w Warszawie.

WYNIKI BADAŃ

GIERAŁCICE

W kamieniołomie w okolicach Gierałcic odsłaniają się waryscyjskie granitoidy z licznymi pegmatytami, aplitami i żyłami kwarcowymi. W tabeli 2 przedstawiono zakresy i średnie zawartości pierwiastków ziem rzadkich stwierdzone w 22 próbkach pobranych w tym kamieniołomie.

Najwyższe stężenia pierwiastków ziem rzadkich stwierdzono w próbce pegmatytu, w której suma zawartości REE wynosiła 512,2 ppm (w tym Y – 141,1 ppm, Nd – 97,0 ppm i La – 79,9 ppm). Maksymalne stwierdzone w próbkach granitoidów sumy zawartości REE wynosiły od 289 do 348 ppm, w aplitach zawartości te wahały się w granicach 281,5–296,7 ppm. Pozostałe skały z kamieniołomu charakteryzowały się niższymi zawartościami – żyły kwarcowe zawierały od 7,2 do 49,5 ppm sumy REE.

Ogólnie można stwierdzić, że skały Gierałcic zawierają przeciętne zawartości pierwiastków ziem rzadkich, pojedyncze podwyższone zawartości tych pierwiastków obserwuje się w pegmatytach i zwietrzałych granitoidach.

W skałach wyrobiska natrafiono jedynie na utlenione siarczki przeobrażone w getyt, siarczków niezmiennych nie stwierdzono.

Tabela 1

Liczba i rodzaj próbek pobranych na badania REE w wytypowanych kamieniołomach

The number and type of samples collected for REE research in selected quarries

Obszar Area	Kamieniołom Quarry	Liczba próbek na badania Number of samples for analyses				
		geochemiczne geochemical	kruszcowe ore	petrograficzne petrographic	mikrosonda microprobe	dyfrakcją XRD XRD diffraction
Głuchołazy	Gierałcice	22	3 (1 szlif)	3	—	—
Strzelin	Górka Sobocka	22	11 (6 szlifów)	6	1	—
	Gęsiniec	30	12 (11 szlifów)	9	5	—
Paczków	Doboszowice	21	4 (1 szlif)	—	—	9

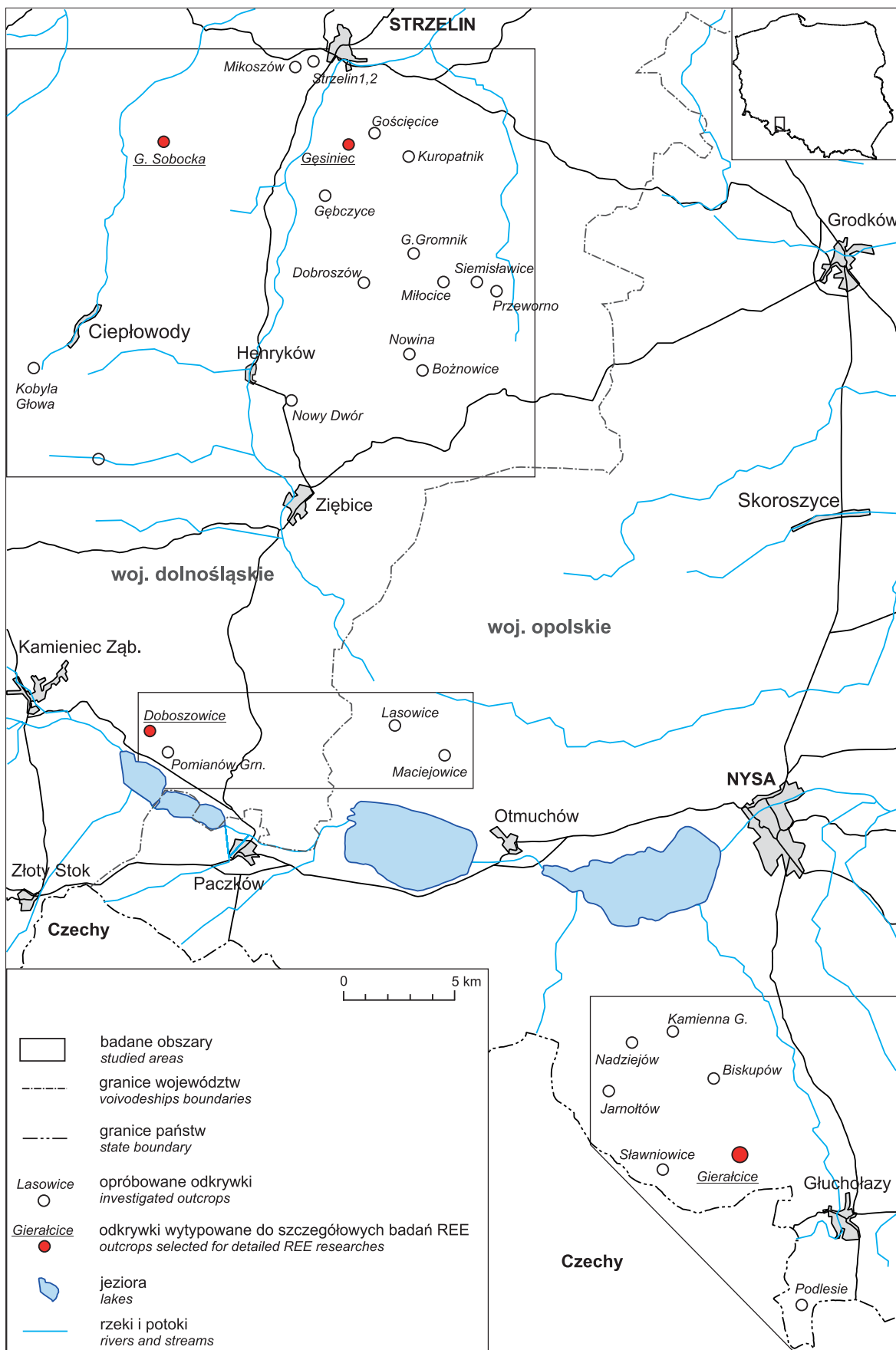


Fig. 1. Lokalizacja badanych odsłonięć (opracowanie graficzne R. Habryn)

Location of studied outcrops (graphic by R. Habryn)

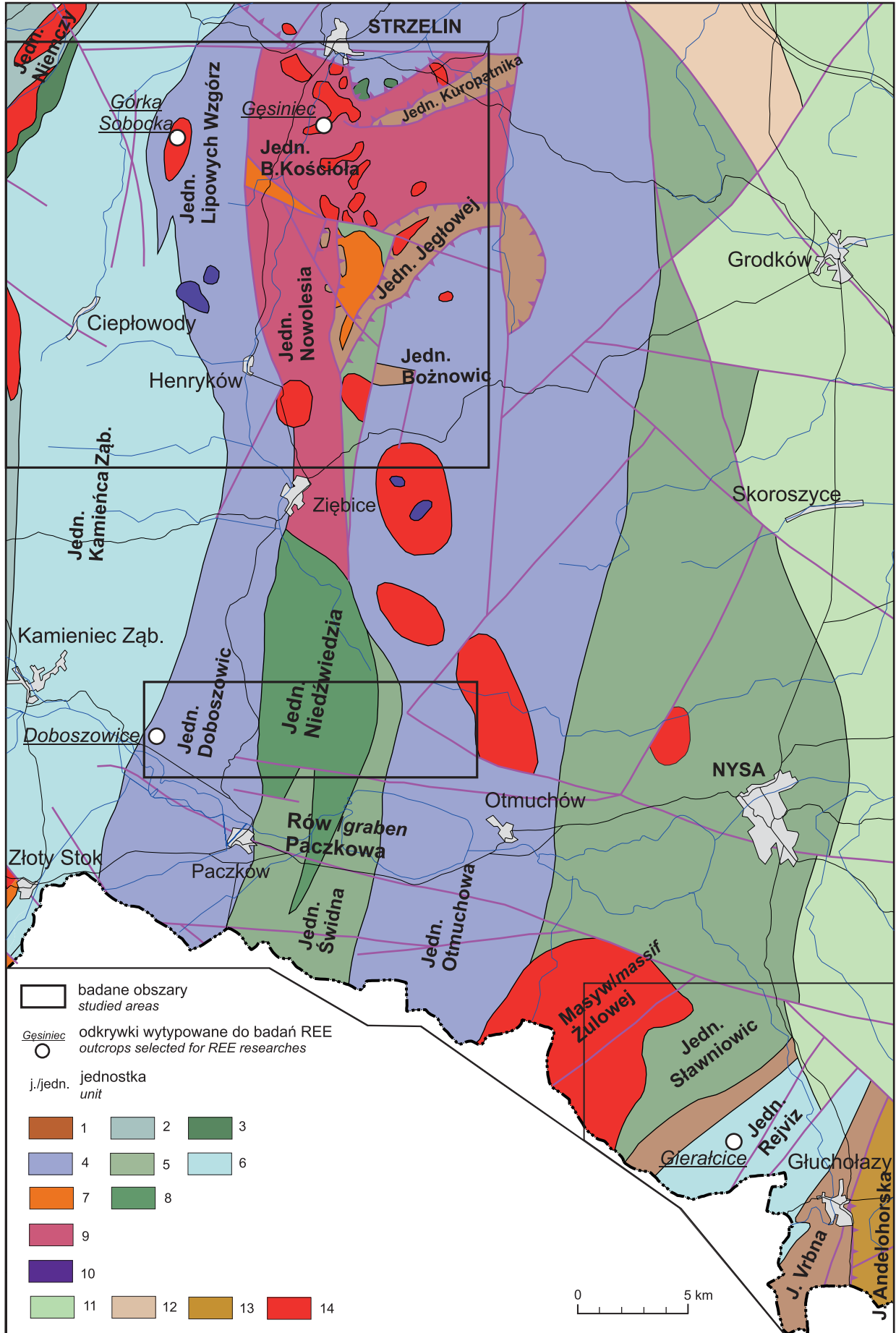


Fig. 2. Mapa tektoniczna rejonu Strzelin–Głuchołazy (wg Cymermana, 2010)

Skały zmetamorfizowane: 1 – skały metaosadowe i metawulkaniczne (dewon); 2 – skały metaosadowe (ordowik–karbon dln.); 3 – skały metawulkaniczne (wczesny paleozoik–dewon) bazalty grzbietów śródoceanicznych; 4 – skały infrakrustalne (późny kambr–wczesny ordowik); 5 – skały suprakrustalne (późny proterozoik? – dewon?); 6 – skały suprakrustalne (późny proterozoik?–kambr?)

Nierozdzielone kompleksy kaledońskie i waryscyjskie: 7 – skały infrakrustalne (ordowik) i suprakrustalne (późny proterozoik–ordowik); 8 – ofiolity (kaledońskie i waryscyjskie);

Kompleksy kadomskie: 9 – skały plutoniczne (późny proterozoik–wczesny kambr);

Skały neowulkaniczne: 10 – bazaltoidy neogeńskie;

Permsko-mezozoiczna pokrywa platformowa: 11 – kreda (cenoman–santon); 12 – perm (gwadelup)–trias;

Eksternidy waryscyjskie: 13 – piętro osadowo-wulkaniczne (strefa ryftowa) późny dewon–karbon dolny;

Internidy waryscyjskie, skały niezmetamorfizowane: 14 – skały plutoniczne (karbon)

Tectonic map of the Strzelin–Głuchołazy region (after Cymerman, 2010)

Metamorphosed rocks: 1 – metasedimentary and metavolcanic rocks (Devonian); 2 – metasedimentary rocks (Ordovician–lower Carboniferous); 3 – metavolcanic rocks (early Paleozoic–Devonian) oceanic ridge basalts; 4 – infracrustal rocks (late Carboniferous–early Ordovician); 5 – supracrustal rocks (late Proterozoic?–Devonian?); 6 – supracrustal rocks (late Proterozoic?–Cambrian?);

Undivided Caledonian and Variscan complexes: 7 – infracrustal rocks (Ordovician) and supracrustal rocks (late Proterozoic–Ordovician); 8 – ophiolites (Caledonian and Variscan);

Cadomian complexes: 9 – plutonic rocks (late Proterozoic–early Cambrian);

Neovolcanic rocks: 10 – Neogene basaltoids;

Permian-Mesozoic platform cover: 11 – Cretaceous (Cenomanian–Santonian); 12 – Permian (Guadalupian)–Triassic;

Variscan externides: 13 – sedimentary-volcanic stage (rift zone) upper Devonian–lower Carboniferous;

Variscan internides, unmetamorphosed rocks: 14 – plutonic rocks (Carboniferous)

←

GÓRKA SOBOCKA

Okolo 7 km na południowy zachód od kamieniołomów granitu w Strzelinie znajduje się czynny kamieniołom w Górze Sobockiej, w którym są eksploatowane jasne, drobnokrystaliczne granity biotytoowo-muskowitowe rozcięte nielicznymi żyłami pegmatytów. W porównaniu do innych granitoidów tego regionu w skałach tych zachodziły intensywne przeobrażenia hydrotermalne. Lokalnie rozcięte są licznymi żyłami kwarcowymi o grubości od kilku do kilkunastu centymetrów.

W tabeli 3 przedstawiono zakresy i średnie zawartości pierwiastków ziem rzadkich stwierdzone w 22 próbkach pobranych w tym kamieniołomie.

Badane próbki wykazały niewielkie zawartości REE, maksymalną sumę ich zawartości stwierdzono w próbce zmetasomatyzowanego granitu – 277 ppm (w tym 118 ppm Ce).

W świeżych granitach brak jest w zasadzie siarczków. Natomiast w zmetasomatyzowanych granitach i w rozcinających je żyłach kwarcowych występują kilkumilimetrowe skupienia kryształów pirytu z bardzo drobnymi wrostkami chalkopirytu i galeny, rzadziej thorytu $\text{Th}[\text{SiO}_4]$. Thoryt częściej pojawia się w formie wrostków w monacycie, który jest minerałem dość rozpowszechnionym w metasomatytach (fig. 3). Sporadycznie towarzyszy mu ksenotym, cyrkon i rutyl.

Tabela 2

Zawartości REE w skałach z kamieniołomu Gierallice
Contents of REE in rocks from the Gierallice quarry

Pierwiastek Element	Minimum	Maksimum	Śr. arytm. Arithmet. mean
Y ppm	1,20	141	19,5
La ppm	1,60	79,9	20,4
Ce ppm	1,40	214	38,1
Pr ppm	<0,500	24,4	6,17
Nd ppm	1,80	97,0	23,5
Eu ppm	0,080	5,50	1,07
Sm ppm	0,350	21,0	4,93
Gd ppm	0,270	21,6	4,28
Tb ppm	<0,050	3,52	0,663
Dy ppm	0,250	23,0	4,04
Ho ppm	<0,050	5,06	0,785
Er ppm	0,130	14,6	2,17
Tm ppm	<0,050	2,08	0,309
Yb ppm	0,110	12,6	1,91
Lu ppm	<0,050	1,91	0,276
ΣREEE ppm	7,19	512	128

Tabela 3

GĘSINIEC

Zawartości REE w skałach z kamieniołomu Górka Sobocka

Contents of REE in rocks from the Górka Sobocka quarry

Pierwiastek Element	Minimum	Maksimum	Śr. arytm. Arithmet. mean
Y ppm	1,60	33,6	8,90
La ppm	2,00	59,2	18,4
Ce ppm	5,00	118,0	37,3
Pr ppm	0,600	13,7	4,25
Nd ppm	2,20	47,1	14,8
Eu ppm	<0,050	0,700	0,201
Sm ppm	0,850	9,60	3,05
Gd ppm	0,710	7,13	2,51
Tb ppm	0,080	0,930	0,346
Dy ppm	0,370	4,51	1,88
Ho ppm	0,060	1,02	0,336
Er ppm	0,160	3,03	0,899
Tm ppm	<0,050	0,430	0,123
Yb ppm	0,130	2,62	0,759
Lu ppm	<0,050	0,420	0,111
ΣREE ppm	16,1	277	93,9

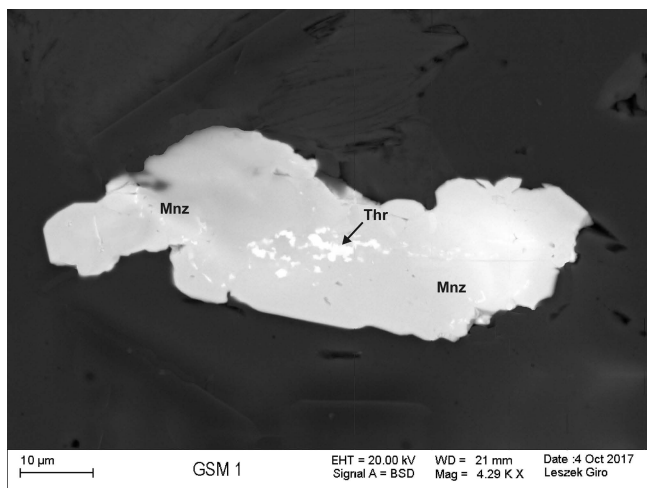


Fig. 3. Kryształ monacytu (Mnz) z licznymi wrostkami torytu (Thr). Obraz BSE. Próbkę GSM1 – zserycytzowany granitoid. Kamieniołom Górka Sobocka

Monazite (Mnz) crystal with numerous inclusions of thorite (Thr). BSE image. Sample GSM1 – sericitized granitoid. Górka Sobocka quarry

W okolicach Gęsińca odsłania się intruzja o szerokości ok. 200 m, bardzo niejednorodna pod względem składu mineralnego i struktury. Oberc i in. (1986) wyróżniają w tej odkrywcze 5 odmian skał, które w całości określane są jako seria tonalitytowo-diorytowa. Intruzja pocięta jest żyłami granodiorytów i granitów biotyto-muskowitowych oraz małymi ciałami pegmatytów i aplitów.

W tabeli 4 przedstawiono zakresy i średnie zawartości pierwiastków ziem rzadkich stwierdzone w 30 próbkach pobranych w nieczynnym kamieniołomie Gęsiniec.

Najwyższe zawartości REE występują w próbkach granitoidów pozostających na różnych etapach przeobrażeń hipergenicnych. Maksymalną sumę zawartości REE – 681 ppm (297 ppm Ce, 153 ppm La) stwierdzono w próbce silnie zwiertzałego granitoidu. Próbka ta zawierała także stosunkowo wysokie zawartości Cu – 375 ppm, Zn – 274 ppm oraz podwyższone koncentracje Sn – 11 ppm, Sc – 12 ppm, W – 7,4 ppm, Th – 49 ppm i Ta – 10 ppm. Zawartości sumy REE wyższe od 300 ppm oznaczono ponadto w trzech próbkach granitoidów (389, 348 i 342 ppm) oraz w jednej próbce gnejsu (364 ppm).

Badania mikroskopowe i w mikroobszarze wykazały obecność licznych minerałów kruszcowych: pirytu, pirotynu, mielnikowitu-pirytu, markasytu, chalkopirytu, digenitu, kowelinu, galeny, molibdenitu, scheelitu, sfalerytu, hematytu, uraninitu, getytu, ilmenitu, rutyli i tytanitu.

Wśród minerałów płonnych występujących w otoczeniu kruszców wymienić należy głównie kwarc, plagioklaz, biotyt, chloryt, skałen potasowy, oraz albit, syderyt, cyrkon, baryt i apatyt. Dość rozpowszechniony jest także allanit (fig. 4). Tworzy on idiomorficzne kryształy o budowie zonalnej, wielkości 100–500 μm, często z oznakami korozji magmowej. Na kryształach allanitu utworzyły się skupienia wtórnych minerałów ziem rzadkich z grupy bastnäsytu – prawdopodobnie parisytu – $\text{Ca}(\text{Nd,Ce,La})_2[\text{F}_2](\text{CO}_3)_3$ (fig. 5; 6). Ze względu na znaczną i zmienną zawartość toru można przypuszczać, że z parisitem przerosty tworzy thorbastnäsytu $\text{Th}(\text{Ca,Ce})[\text{F}_2](\text{CO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (fig. 5; 7). Figura 8 przedstawia inny kryształ allanitu ze skupieniami wtórnych minerałów ziem rzadkich. Na mapach WDS rozkładu Ce i Th w tym kryształce (fig. 9; 10) jest widoczne dość równomierne rozmieszczenie ceru we wtórnych fluorowęglanach, natomiast rozmieszczenie toru w parisycie może sugerować, że występuje w nim niewielka stała domieszka tego pierwiastka rzędu kilku procent wagowych (fig. 6; 10). Jedynie lokalnie widoczne są jego koncentracje i prawdopodobnie tam występuje on w postaci własnego minerału – thorbastnäsytu (fig. 7; 10).

Zawartości Th, jak i F w allanicie są niskie (0,97–1,14 ppm Th i 0,09–0,13% F; n=2), podczas gdy w parisycie zawartość F wynosi 6,72–7,59 % (n=2) a zawartości toru w parisycie i thorbastnäsyte są również wielokrotnie wyższe niż w allanicie. Jest więc mało prawdopodobne, aby obserwowane fluorowęglany ziem rzadkich mogły pochodzić z rozkładu allanitu, a wiązać je można raczej z procesami metasomatozy.

Ogólnie można stwierdzić, że w skałach kamieniołomu Gęsiniec występują lokalnie podwyższone zawartości REE.

PRAWIDŁOWOŚĆ ROZMIESZCZENIA REE
W BADANYCH GRANITOIDACH

Waryscyjski plutonizm granitoidowy w krystaliniku strzeleńskim trwał co najmniej 30 milionów lat i miał trzy etapy: I – tonalitowy (starszy) o wieku ~324 mln lat, II – granodiorytowo/granitowy o wieku 303–306 mln lat i III – tonalitowo (młodszy) – diorytowo / granitowy o wieku 283–295 mln lat (Oberc-Dziedzic i in., 2010, 2015). Do etapu pierwszego należą tonality z Bożnowic (Oberc-Dziedzic i in., 2010). Do etapu drugiego należą granodioryty z Bożnowic (306 ± 3 mln lat, Oberc-Dziedzic i in., 2010) i granity średnioziarniste eksploatowane w Strzelinie (303 ± 2 mln lat, Oberc-Dziedzic i in., 2013).

Najobfitszy był III etap magmatyzmu, w obrębie którego można wyróżnić trzy grupy granitoidów. Do grupy pierwszej należą tonality i dioryty, m.in. tonality w Gęsińcu. Ich wiek określono na ok. 295 mln lat (Oberc-Dziedzic i in., 2010; Oberc-Dziedzic, Kryza, 2012). Tekstury i skład mineralny tonalitów i diorytów kwarcowych wykazują znaczne zmiany w obrębie jednego ciała magmowego (Oberc-Dziedzic, 2007).

Do grupy drugiej należą biotytowe granity drobnziarniste, o wieku 283 ± 8 mln lat (Oberc-Dziedzic i in., 2013), eksploatowane w Strzelinie.

Do grupy trzeciej należą jasne granity biotytowo-muskowitowe, tworzące żyły przecinające granity biotytowe i tonality. Wiek tych granitów mieści się w przedziale 283–295 mln lat. Granity biotytowo-muskowitowe tworzą także samodzielne, większe ciała magmowe: intruzje Gromnika,

Tabela 4

Zawartości REE w skałach z kamieniołomu Gęsiniec

Contents of REE in rocks from the Gęsiniec quarry

Pierwiastek Element	Minimum	Maksimum	Śr. arytm. Arithmet. mean
Y ppm	0,60	36,7	11,1
La ppm	2,20	153	37,6
Ce ppm	4,90	297	71,7
Pr ppm	0,600	33,6	8,03
Nd ppm	2,30	110	27,1
Eu ppm	<0,050	1,47	0,462
Sm ppm	0,400	17,0	2,35
Gd ppm	0,270	13,0	3,46
Tb ppm	<0,050	1,65	0,446
Dy ppm	0,160	8,84	2,45
Ho ppm	<0,050	1,55	0,441
Er ppm	<0,050	3,99	1,16
Tm ppm	<0,050	0,480	0,080
Yb ppm	<0,050	2,78	0,829
Lu ppm	<0,050	0,390	0,121
ΣREE ppm	13,2	681	169

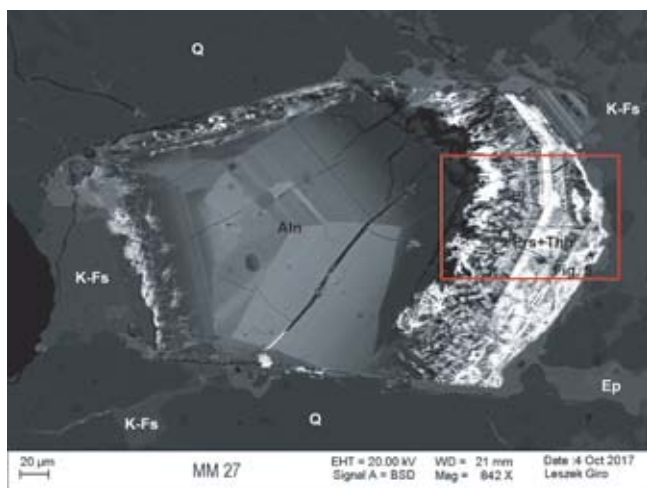


Fig. 4. Idiomorficzny kryształ allanitu (Aln) o budowie zonalnej, częściowo zastępowany przez parisyt (Prs) i thorbastnaesyt (Thb). W otoczeniu występuje kwarc (Q), skałen potasowy (K-Fs) i epidot (Ep). Obraz BSE. Próbka MM27 – granodioryt szary, drobnokrystaliczny. Kamieniołom Gęsiniec

Allanite (Aln) idiomorphic zoned crystal partially replaced by parisite (Prs) and thorbastnaesite, surrounded by quartz (Q), K feldspar (K-Fs) and epidote (Ep). BSE image. Sample MM27 – grey, fine-grained granodiorite. Gęsiniec quarry

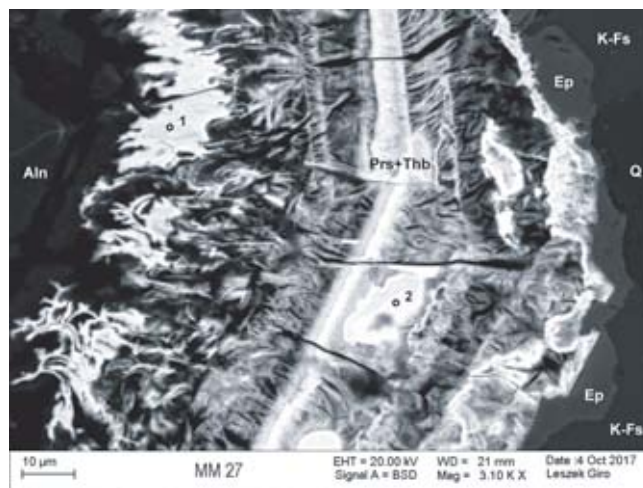


Fig. 5. Fragment kryształu allanitu (Aln) zastępowanego przez fluorowęglany REE, w tym głównie parisyt (Prs), prawdopodobnie również thorbastnaesyt. W otoczeniu występuje kwarc (Q), skałen potasowy (K-Fs) i epidot (Ep). Obraz BSE. Próbka MM27, powiększenie wycinka na fig. 4

Fragment of an allanite (Aln) crystal replaced by fluorocarbonates of REE, mainly parisite (Prs) and probably thorbastnaesite. Surrounded by quartz (Q), K feldspar (K-Fs) and epidote (Ep). BSE image. Sample MM27, enlarged sector of Fig. 4

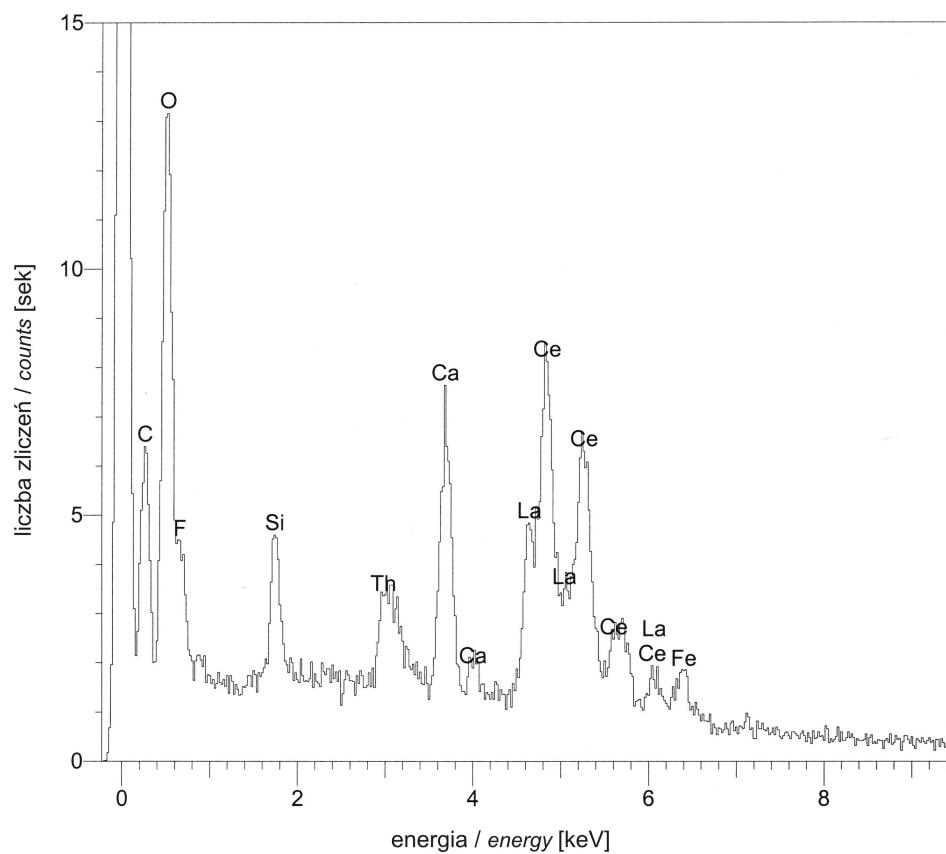


Fig. 6. Skład parasytu na podstawie badań w mikroobszarze – widmo EDS (fig. 5, pkt. 1)

The composition of parasite based on EDS spectrum (Fig. 5, point 1)

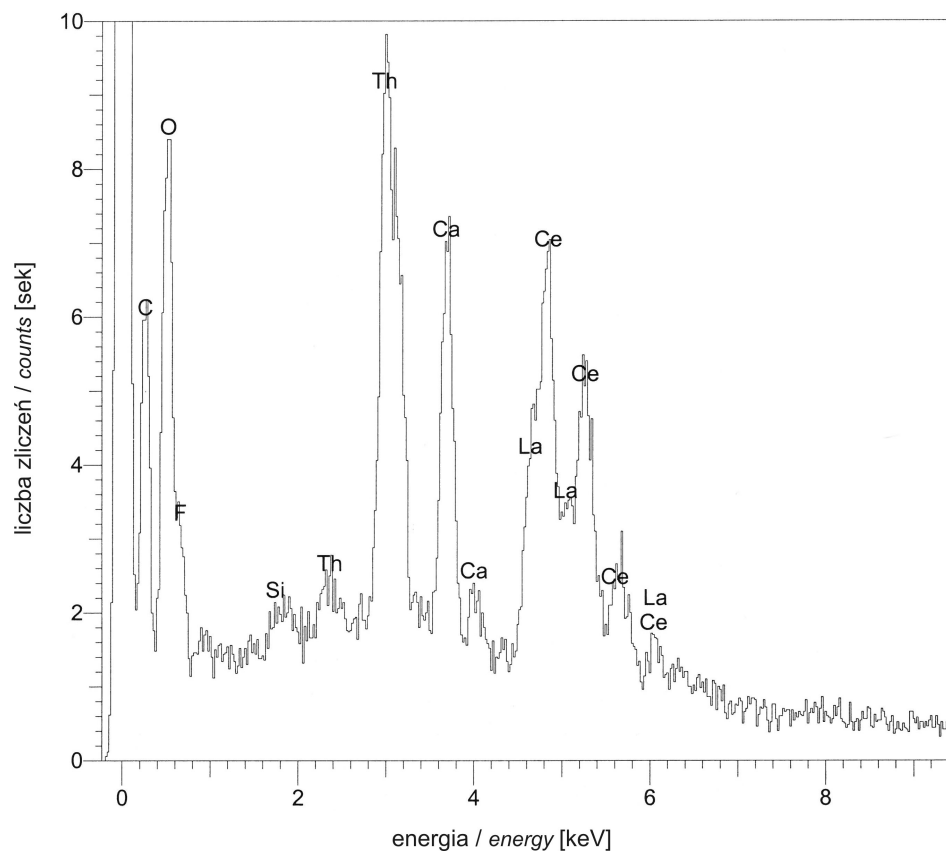


Fig. 7. Skład thorbastnaesyty, na podstawie badań w mikroobszarze – widmo EDS (fig. 5, pkt. 2)

The composition of thorbastnaesite based on EDS spectrum (Fig. 5, point 2)

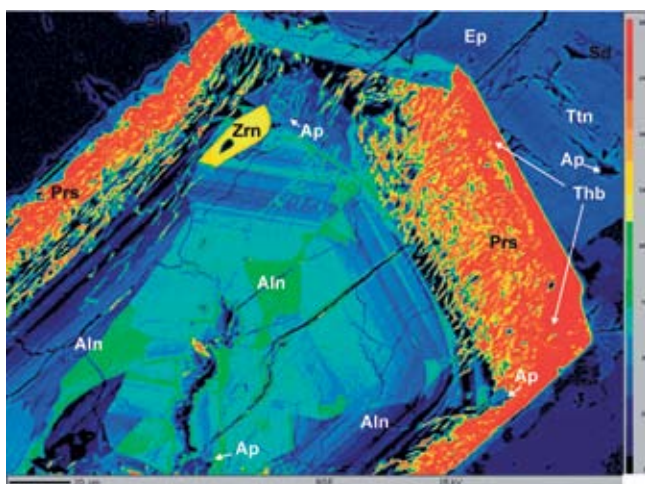


Fig. 8. Fragment kryształu allanitu (Aln) o budowie zonalnej, zastępowanego przez fluorowęglany REE, w tym głównie parisyty (Prs), częściowo prawdopodobnie również thorbastnaesyt (Thb). W otoczeniu występują: epidot (Ep), tytanit (Ttn), apatyt (Ap) i cyrkon (Zrn). Obraz BSE w barwach sztucznych. Próbka MM27

Fragment of a zoned allanite (Aln) crystal replaced by fluorocarbonates of REE, mainly parasite (Prs) and partially probably thorbastnaesite (Thb). Surrounded by epidote (Ep), titanite (Ttn), apatite (Ap), and zircon (Zrn). BSE image in artificial colours. Sample MM27

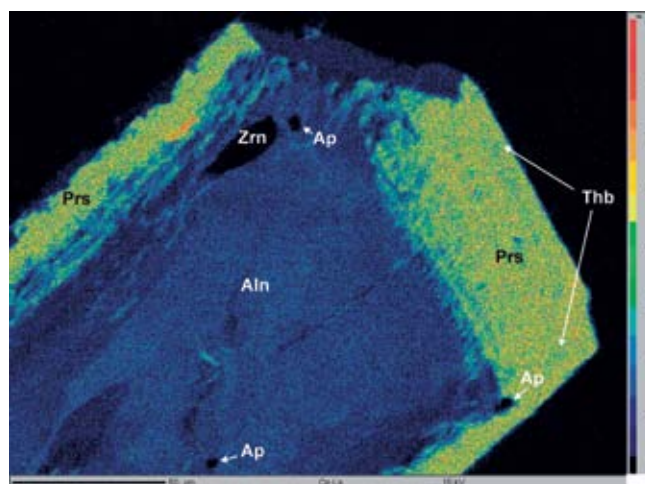


Fig. 9. Mapa WDS (obraz w barwach sztucznych) rozmieszczenia Ce ($L\alpha$). Ce występuje w fluorowęglanach, głównie w parisyty i nierównomiernie rozproszony w allanicie (zielony). W allanicie w formie wrostków występują apatyt (Ap) i cyrkon (Zrn). Próbka MM27

WDS map (image in artificial colours) of Ce distribution ($L\alpha$). Ce occurs mainly in parisite and unevenly in allanite (green). Note apatite (Ap) and zircon (Zrn) inclusions in allanite. Sample MM27

Gębczyc i Górki Sobockiej, o prawdopodobnym wieku 295 mln lat (Oberc-Dziedzic i in., 2010).

Wszystkie opisywane powyżej granitoidy należą do III etapu magmatyzmu, przy czym do grupy pierwszej należą tonality z Gęsińca a do drugiej – granity biotytyowo-muskowitowe z Górki Sobockiej.

Granitoidy Gierałcic tworzą część masywu Żulovej, położonego w przeważającej części na terenie Czech, zbudowanego z dwumikowych granitów, biotytyowych granitów, granodiorytów i podrzędnie tonality. Ich wiek określany jest na 340–305 mln lat (Aleksandrowski i in., 2000; Puziewicz, Žáček, 2003), a więc prawdopodobnie są starsze od granitoidów z Gęsińca i Górki Sobockiej.

Średnie zawartości REE w badanych granitoidach z trzech opisanych powyżej obszarów przedstawiono na figurze 11, a parametry frakcjonowania LREE do HREE oraz wartości anomalii europowej w tabeli 5. Widoczne jest zróżnicowanie badanych skał pod względem zawartości i frakcjonowania REE oraz pod względem wielkości anomalii europowej.

Zwierztałe granitoidy z Gierałcic charakteryzują się dość wysoką średnią zawartością REE (tab. 2; fig. 11). Spowodowane jest to prawdopodobnie zjawiskiem wzbogacenia w REE zwierztelin skał granitoidowych w stosunku do skał świeżych (Polański, 1988).

Granitoidy Górki Sobockiej w porównaniu z innymi granitami rejonu Strzelina zawierają przeciętne zawartości pierwiastków ziem rzadkich (suma REE od 70 do 277 ppm). Przy stosunkowo niewielkiej zmienności pod względem zawarto-

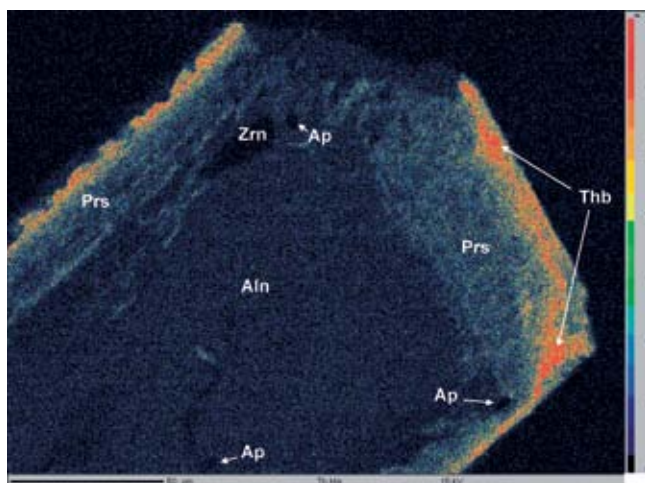


Fig. 10. Mapa WDS (obraz w barwach sztucznych) rozmieszczenia Th ($M\alpha$). Th (pomarańczowy) jest rozmieszczony nierównomiernie, w parisyty i prawdopodobnie w thorbastnaesyty (Thb). W allanicie w formie wrostków występują apatyt (Ap) i cyrkon (Zrn). Próbka MM27

WDS map (image in artificial colours) of distribution of Th ($M\alpha$ line). Th (orange) is distributed unevenly in parisite and probably in thorbastnaesite (Thb). Note apatite (Ap) and zircon (Zrn) inclusions in allanite. Sample MM27

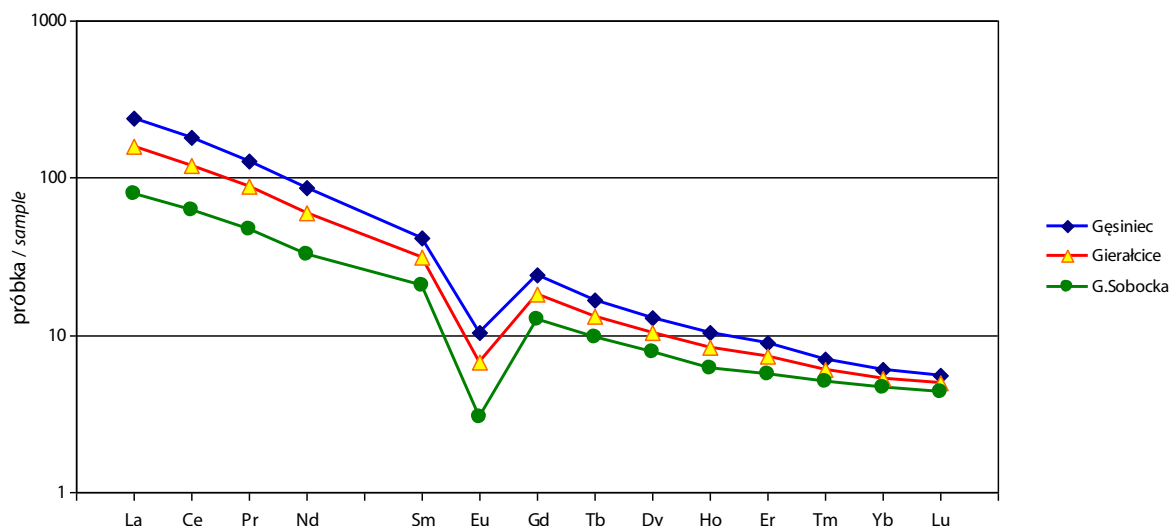


Fig. 11. Zawartości średnie REE w granitoidach z Gęsinia, Górki Sobockiej i Gieralcice, znormalizowane względem chondrytu (wg McDonough, Sun, 1995)

REE contents in granitoids (arithmetic means) from the Gęsiniec, Górka Sobocka and Gieralcice quarries, values normalized to chondrite (after McDonough, Sun, 1995)

ści REE i frakcjonowania (La_N / Yb_N) widoczne jest wyraźne zróżnicowanie pod względem anomalii europowej (fig. 11). Jedna z próbek jest granitem zmetasomatyzyzowanym (metasomatyt kwarcowo-serycycytowy) i wykazuje wyższe zawartości pierwiastków ziem rzadkich, a próbka granitu zwietrzałego charakteryzuje się najniższą anomalią europową.

Od innych granitoidów wyraźnie odbiegają skały serii tonalitowo-diorytowej występujące w Gęsiniecu (fig. 11). Znaczne zróżnicowanie litologii skał jest przyczyną dużego zróżnicowania zawartości REE – od 94 do 681 ppm w granitoidzie zwietrzałym, ze średnią wynoszącą 169 ppm. Najsilniejsze jest tu również frakcjonowanie LREE nad HREE z La_N / Yb_N od 21,78 do 63,82, natomiast średnia anomalia Eu/Eu^* jest stosunkowo niewielka (0,32) (tab. 5).

Na wykresie (fig. 11) widoczne jest wzbogacenie w LREE skał z Gęsinia w porównaniu do granitoidów z Górki Sobockiej. Najwyższe zawartości HREE obserwuje się w zwietrzałych granitoidach z Gieralcice, brak jest natomiast danych na temat zawartości tych pierwiastków w skałach niezwietałych.

Tabela 5

Parametry frakcjonowania LREE do HREE oraz wartości anomalii europowej w badanych granitoidach

The parameters of fractionation of LREE to HREE and Eu anomaly values in studied granitoids

Odkrywka Open pit	N	La_N / Yb_N			Eu/Eu^*		
		min.	max.	śr.	min.	max.	śr.
Gieralcice	3	4,92	10,28	8,29	0,13	0,59	0,37
Gęsiniec	11	21,78	63,82	41,69	0,17	0,61	0,32
Górka Sobocka	13	8,96	38,72	18,96	0,08	0,57	0,18

REE W IŁACH WYPEŁNIAJĄCYCH SZCZELINY W GNEJSACH Z DOBOSZOWIC

W rejonie Paczkowa w okolicach Doboszowic zlokalizowany jest kamieniołom, w którym eksploatowane są leukokratyczne gnejsy dwuwyszczykowe. Skały te są często laminowane i pocięte żyłami apłitów i żyłkami kwarcowo-skaleniovymi. W obrębie gnejsów stwierdzono dwie prawie pionowe szczeliny o miąższości ok. 20 centymetrów wypełnione zielonym i niekiedy brunatnym iłem. Iły oraz skały otaczające szczeliny zostały przebadane na zawartości Ce, La, Nd, Pr i Y terenowym spektrometrem XRF. Ponieważ obecność REE stwierdzono jedynie w próbkach iłów, do badań laboratoryjnych pobrano 7 próbek iłów, 3 próbki apłitów, 1 próbka z żyły kwarcowej i 1 próbka gnejsu.

W tabeli 6 przedstawiono zakresy i średnie zawartości pierwiastków ziem rzadkich oznaczone metodami laboratoryjnymi w 7 próbkach iłów z Doboszowic.

Zawartości sumy REE wahają się w granicach 591–1868 ppm, średnia arytmetyczna zawartość wynosi 1079 ppm, średnia geometryczna – 1004 ppm. Wśród REE dominują: Ce o zawartościach od 226 do 622 ppm (średnia 409 ppm), Nd – od 84 do 316 ppm (średnia 160 ppm), Y – od 87 do 297 ppm (średnia 153 ppm) i La od 86 do 238 ppm (średnia 142 ppm).

Poza tym w badanych próbkach iłów stwierdzono występowanie podwyższonych zawartości Th od 28 do 75 ppm (średnia 55 ppm) oraz pojedynczych podwyższonych zawartości Be – 5,2 ppm, As – 13 ppm i Sc – 22 ppm.

Na figurze 12 przedstawiono wykresy zawartości REE w iłach i gnejsie z Doboszowic, a w tabeli 7 parametry frakcjonowania LREE do HREE oraz wartości anomalii europowej.

Wykreślone krzywe mają zbliżony przebieg (fig. 12), poszczególne próbki różnią się przede wszystkim zawartością REE (tab. 6). Analizowane iły wykazują stosunkowo słabe

frakcjonowanie ($La_N / Yb_N = 7,59$) (tab. 7) i brak wzbogacenia w pierwiastki grupy cerowej. Krzywa dla świeżego gnejsu z kamieniołomu w Doboszowicach jest niemal równoległa do krzywych dla ilów, przy nieznacznie mniejszym frakcjonowaniu LREE nad HREE, z La_N / Yb_N wynoszącym 4,79 i nieco silniejszej anomalii Eu/Eu^* (0,12) (fig. 12).

Geneza REE w badanych ilach jest dyskusyjna i jej wyjaśnienie wymaga dalszych badań. Wyniki badań gnejsów terenowym spektrometrem XRF ($n=8$), w których nie stwierdzono zawartości REE wyższych od granic oznaczalności oraz niska zawartości sumy tych pierwiastków (39 ppm) w próbce K155 badanej metodami laboratoryjnymi sugeruje inne niż gnejsy źródło tych pierwiastków.

W dwóch próbkach ilu i w 4 frakcjach ziarnowych wydzielonych z próbki ilu zielonego wykonano badania składu mineralnego metodą dyfraktometrii rentgenowskiej (XRD). Stwierdzono: kaolinit, illit, smektyt, muskowit, kwarc, skalenie K i Na-Ca, ślady biotyту i kalcytu. Metodą XRD nie udało się określić mineralnej formy występowania pierwiastków ziem rzadkich, prawdopodobnie nie tworzą one własnych faz mineralnych, lecz występują w formie sorbowanej w minerałach ilastych.

W klasyfikacji złóż pierwiastków ziem rzadkich wyróżniano jest typ rezydualny, tzw. rud sorpcyjno-ilastych (*ion absorption clay REE deposits; weathered crust elution-deposited REE ore*) występujących w zwietrzelinach granitoidów, które w strefie pierwotnej zawierają Y-synchysyt (Y,La)Ca[(CO₃)₂F], euksenit (Y,Ce,Ca,U,Th)(Nb,Ta,Ti)₂O₆, bastnäsyт (Ce,La)(CO₃)F, fluoryt i inne nośniki REE (Paulo, 1999). Udział HREE w rudach ilastych jest zwykle duży – waha się najczęściej w granicach 25–30%. Dzięki słabemu, sorpcyjnemu związaniu jonów REE⁺³ ily są kopalinami, z których pozyskanie koncentratu REE jest znacznie łatwiejsze niż ze skał zwięzłych i własnych minerałów. Złóża tego typu wystę-

Tabela 6

Zawartości REE w ilach z kamieniołomu Doboszowice

Contents of REE in clays from the Doboszowice quarry

Pierwiastek Element	Minimum	Maksimum	Śr. arytm. Arithmet. mean
Y ppm	87,3	297	153
La ppm	86,0	238	142
Ce ppm	226	622	409
Pr ppm	23,4	76,1	42,5
Nd ppm	84,2	316	160
Eu ppm	1,46	5,13	2,56
Sm ppm	19,1	79,0	38,0
Gd ppm	18,4	83,2	38,9
Tb ppm	3,10	12,8	6,10
Dy ppm	18,6	76,1	37,1
Ho ppm	3,56	13,8	6,82
Er ppm	9,41	36,7	17,9
Tm ppm	1,24	4,64	2,34
Yb ppm	7,07	26,3	13,4
Lu ppm	0,92	3,49	1,81
ΣREE ppm	591	1868	1072

pują w południowych Chinach, w prowincjach Jiangxi (złóża Longan, Xunwu), Fujian, Guangdong i Guanxi. Ze złóż tych pochodzi ok. 35% chińskiej produkcji REE i eksploatowane są one już przy zawartościach 0,04–0,25% REO (Bradley i in., 2014). Pierwiastki ziem rzadkich występują w nich w postaci anionów absorbowanych na powierzchniach minerałów ilastych – kaolinitu, haloizytu i illitu (Li, Yang, 2014).

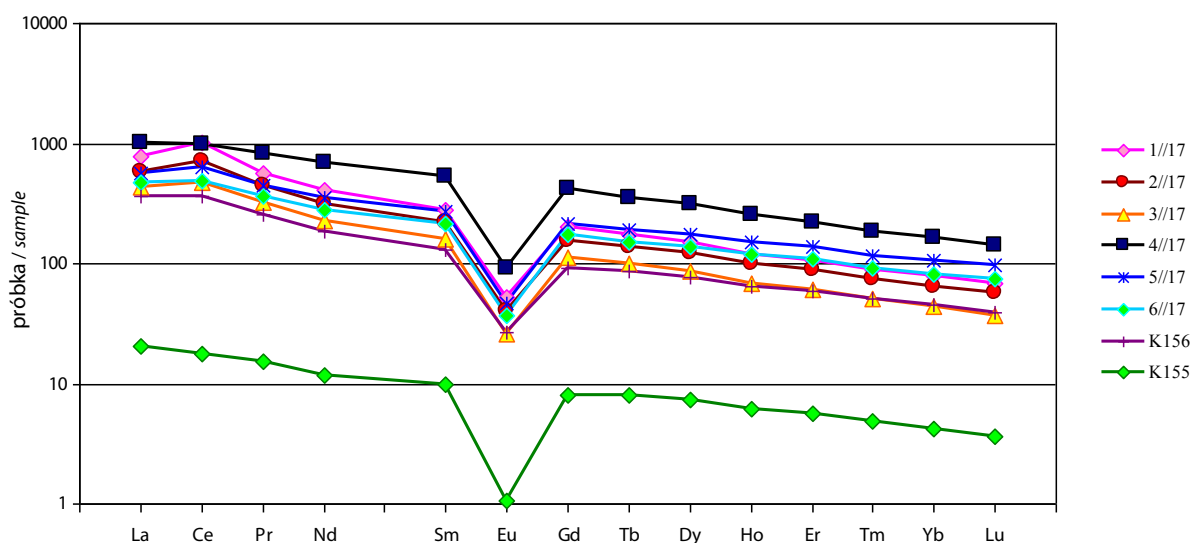


Fig. 12. Zawartości REE w ilach z Doboszowic, znormalizowane względem chondrytu wg McDonough, Sun, 1995. Próbkę K155 – gnejs

REE contents in clays from the Doboszowice quarry, values normalized to chondrite (after McDonough, Sun, 1995). Sample K 155 – gneiss

Tabela 7

Parametry frakcjonowania LREE do HREE oraz wartości anomalii Eu w iłach i gnejsie z kamieniołomu Doboszowice

The parameters of fractionation of LREE to HREE and Eu anomaly values in clays and gneiss from the Doboszowice quarry

	La/Yb			Eu/Eu*		
	min.	max.	śr.	min.	max.	śr.
ił (Doboszowice)	5,43	9,98	7,72	0,19	0,24	0,21
gnejs (Doboszowice)			4,87			0,12

Stwierdzenie wysokiej zawartości ziem rzadkich w iłach z gnejsów w Doboszowicach wskazuje na perspektywy wystąpienia mineralizacji REE w Sudetach także w tego typu utworach.

PODSUMOWANIE

Badane granitoidy charakteryzują się przeciętną zawartością pierwiastków ziem rzadkich. Pojedyncze wystąpienia podwyższonych zawartości tych pierwiastków rejestrowane są w pegmatytach, skałach zmetasomatyзовanych i granitoidach pozostających na różnych etapach przeobrażeń hipergenicnych (zwietrzienia). Najwyższe sumy zawartości REE stwierdzono w granitoidach z Gęsińca – maksymalnie 681 ppm, średnio 169 ppm. W drobnokrystalicznych, jasnoszarych granitoidach z tego kamieniołomu dość powszechny jest allanit, na którego kryształach utworzyły się skupienia wtórnych minerałów ziem rzadkich z grupy bastnäsytu: parisytu i prawdopodobnie thorbastnäsytu. Wyjaśnienie genezy skał z licznym allanitem i wtórnie wzbogaconych w minerały ziem rzadkich wymaga szczegółowych analiz petrograficzno-mineralogicznych.

Dalszych badań wymagają również przejawy mineralizacji stwierdzone w iłach wypełniających szczeliny tektoniczne w kamieniołomie w Doboszowicach, w których oznaczone zawartości sumy REE wahają się w granicach 591–1868 ppm a średnia arytmetyczna zawartość przekracza 0,1%. Stwierdzone wysokie zawartości REE w iłach z kamieniołomu Doboszowice wskazuje na nową perspektywę. Niskie zawartości REE w gnejsach, w których występują szczeliny z badanymi iłami sugerują inne źródło koncentracji tych pierwiastków w iłach. Opisany obszar podlegał długotrwałej erozji, trwającej od permu po jurę oraz w kenozoiku, która mogła usunąć ewentualne bogate w minerały REE strefy apikalne intruzji skał magmowych. Usunięte przez erozję REE mogły utworzyć wtórne koncentracje w młodszych osadach klastycznych, np. w permie lub triasie dolnym. Tego typu osady występują na wschód od strefy Strzelin–Žulová i we wszystkich wierceniach powinny być badane geochemicznie.

Podziękowania. Autorzy dziękują Recenzentom: prof. A. Paulo i prof. PIG-PIB S.Z. Mikulskiemu za wnikliwą recenzję pracy.

Badania wykonano w ramach tematu nr 22.6305.1601.00.1 „Perspektywy wystąpień rud metali Mo, Cu, W, Au i in. w waryscyjskiej strefie kolizyjnej Brunovistulicum z Masywem Czeskim na tle mineralizacji przesuwczej strefy uskokowej Kraków–Lubliniec” sfinansowanego przez NFOŚiGW.

LITERATURA

- ALEKSANDROWSKI P., KRYZA R., MAZUR S., PIN C., ZALASIEWICZ J., 2000 – The Polish Sudetes: Caledonian or Variscan? *Trans. R. Soc. Ed., Earth Sci.*, **90**: 127–146.
- BRADLEY S., VAN GOSEN B.S., LONG K.R., VERPLANK P.L., GAMBOGI J.R., SEAL II R.R., 2014 – The rare earth elements – vital to modern technologist and lifestyles. *W: USGS Mineral Resources Program Fact Sheet 3078*: 1–4.
- CHAKHMOURADIAN A.R., ZAITSEV A.N., 2012 – Rare earth mineralization in igneous rocks – sources and processes. *Elements*, **8**, 5: 347–353.
- CHAREWICZ W. (red.), 1990 – Pierwiastki ziem rzadkich: surowce, technologie, zastosowania. WNT, Warszawa.
- CYMERMAN Z., 2010 – Mapa tektoniczna Sudetów i bloku przedsudeckiego 1: 200 000. PIG-PIB, Warszawa.
- LASOŃ K., MARKOWIAK M., HABRYN R., BAZARNIK J., 2018 – Perspektywy wystąpień rud metali Mo, Cu, W, Au i in. w waryscyjskiej strefie kolizyjnej Brunovistulicum z Masywem Czeskim na tle mineralizacji przesuwczej strefy uskokowej Kraków–Lubliniec. *Narod. Arch. Geol. PIG-PIB, Warszawa*.
- Li L.Z., YANG X., 2014 – China's rare earth ore deposits and beneficiation techniques. *W: 1 st. European Rare Earth Resources Conference*. Milos, Greece. 2014.
- LONG K.R., VAN GOSEN B.S., FOLEY N., CORDIER D., 2010 – The principal rare earth elements of the United States – a summary of domestic deposits and a global perspective. *Mineral Resources Program. W: USGS Investigations Report 2010–520*: 1–96.
- MCDONOUGH W.F., SUN S.S., 1995 – The composition of the *Earth. Chem. Geol.*, **120**: 223–253.
- OBERC-DZIEDZIC T., KRYZA R., 2012 – Late stage Variscan magmatism in the Strzelin Massif (SW Poland): SHRIMP zircon ages of tonalite and Bt-Ms granite of the Gęsiniec intrusion. *Geol. Quart.*, **56**, 2: 225–236.
- OBERC J., OBERC-DZIEDZIC T., KLIMAS-AUGUST K., 1986 – Charakterystyka petrograficzna i tektonika granitów i gnejsów Strzeleńskiego Okręgu Eksploatacji Surowców Skalnych. *W: Kompleksowa dokumentacja geologiczna złóż granitoidów w Strzeleńskim Okręgu Eksploatacji Surowców Skalnych*. *Narod. Arch. Geol. PIG-PIB, Wrocław*.
- OBERC-DZIEDZIC T., 2007 – Internal structure of the granite and tonalite intrusions in the Strzelin massif. *W: Granitoids in Poland* (red. A. Kozłowski, J. Wiszniewska). *AM Monograph*, **1**: 217–229. Warszawa.
- OBERC-DZIEDZIC T., KRYZA R., BIAŁEK J., 2010 – Variscan multistage granitoid magmatism in Brunovistulicum: petrological and SHRIMP U/Pb zircon geochronological evidence from the southern part of the Strzelin Massif, SW Poland. *Geol. Quart.*, **54**, 3: 301–324.

- OBERC-DZIEDZIC T., KRYZA R., PIN CH., MADEJ S., 2013 – Variscan granitoid plutonism in the Strzelin Massif (SW Poland): petrology and age of the composite Strzelin granite intrusion. *Geol. Quart.*, **57**, 4: 269–288.
- OBERC-DZIEDZIC T., KRYZA R., PIN CH., 2015 – Last stage of Variscan granitoid magmatism in the Strzelin Massif (SW Poland): petrology and age of the biotite-muscovite granites. *Geol. Quart.*, **59**, 4: 718–737.
- PAULO A., 1999 – Pierwiastki ziem rzadkich pod koniec XX wieku. *Prz. Geol.*, **47**, 1: 34–41.
- PAULO A., KRZAK M., 2015 – Metale rzadkie. Wyd. AGH. Kraków.
- POLAŃSKIA., 1988 – Podstawy geochemii. Wydaw. Geol., Warszawa.
- PUZIEWICZ J., ŽÁČEK V., 2003 – The eastern part of the Žulová pluton (NE Bohemian massif): a review. *Miner. Soc. Pol., Spec. Pap.*, **23**, 23: 192–194.

SUMMARY

In the course of prospecting for ore mineralization in the Moravian-Silesian tectonic zone, 312 samples were collected from 28 open pits of the Strzelin–Głucholązy region (Fig. 1). These samples were analyzed for 57 elements, including 15 REE, at the Chemical Laboratory of the PGI-NRI in Warsaw. Based on these analyses, four areas (Gierałcice, Górka Sobocka, Gęsiniec and Doboszowice), which have been found to have the highest content of REE, are distinguished. Table 1 depicts the number of samples and types of tests carried out on samples from these areas.

Detailed studies have shown that granitoids from Gierałcice and Górka Sobocka are characterized by average contents of rare earth elements; single elevated contents of these elements exist in pegmatites, metasomatites and granitoids at different stages of hypergenic alterations. The higher contents of REE were found in granitoids from Gęsiniec – up to 681 ppm, an average of 169 ppm (Tab. 4). In this quarry

occur granitoids with allanite crystals coated by aggregates of secondary REE minerals of the bastnaesite group: parisite and probably thorbastnaesite (Figs 4–10).

The highest contents of REE were found in seven samples of clays filling the tectonic fissures in gneisses of the Doboszowice quarry. The contents of total REE in these clays range within the limits of 591–1868 ppm and the mean content exceeds 0.1% (Tab. 6). The REE probably do not form own minerals, but occur as adsorbed ions on the surfaces of clay minerals. There is characteristic for an ion absorption clay REE's type of deposits (weathered crust elution-deposited REE ore) which arouse economic interest with contents above 0.03–0.035% REO, if rich in HREO.

The high enrichment in REE registered in clay rocks of the Doboszowice quarry suggests good prospects for high contents of REE in clay rocks in other parts of the Sudetes.

