

Geochemiczno-mineralogiczne badania zawartości pierwiastków rzadkich i towarzyszących w obrębie mineralizacji kasyterytowo-siarczkowej w łupkowym paśmie Starej Kamienicy w Sudetach Zachodnich – wyniki wstępne

Rafał Małek¹, Stanisław Z. Mikulski¹

Geochemical-mineralogical research of the rare and associated element concentrations within cassiterite-sulphide mineralization in the Stara Kamienica schist belt in the Western Sudetes – preliminary results. *Prz. Geol.*, 67: 179–182; doi: 10.7306/2019.14

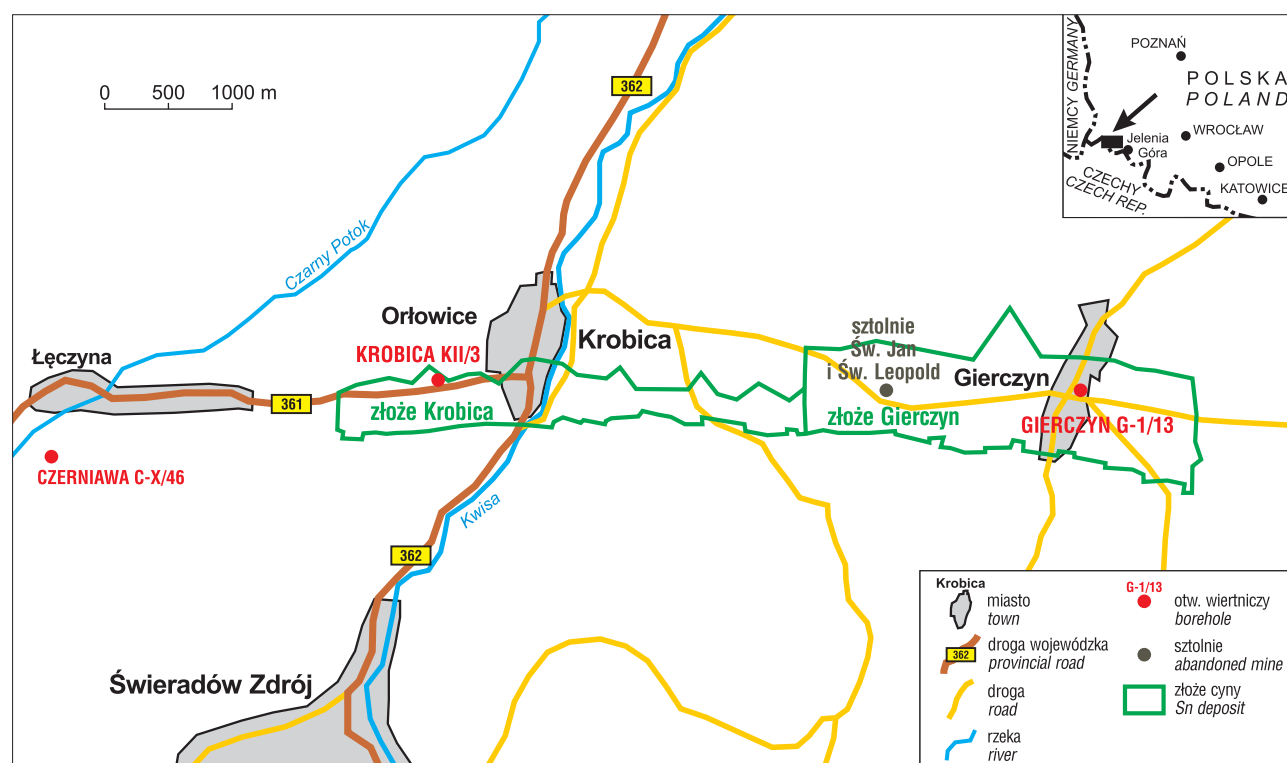
Abstract. The main task of research was to quantitatively and qualitatively identify rare and associated elements that occur within a cassiterite-sulphide mineralization zone hosted Precambrian – Lower Paleozoic metamorphic rocks in the Stara Kamienica schist belt making up the part of the Iżera-Karkonosze Massif. Over 70 samples from archive boreholes and abandoned Sn-ore mines were examined using modern methods like portable pXRF, geochemical analysis (ICP-MS, WD-XRF, GF-AAS), polarizing microscopy, electron microprobe analysis (EMPA) and scanning electron microscopy with EDS system (SEM-EDS). Preliminary results show interesting concentrations of associated elements such as Zn (max 0.56%), Pb (max 0.7%), Cu (max 0.33%), As (max 0.55%), and some rare elements like In, Re, Nb, Co, Bi, Pt, V, La and Ce.

Keywords: rare elements, cassiterite, sulfides, ore mineralization, ore deposit, Sudetes

Przedmiotem badań były próbki pobrane z rdzeni wiertniczych z rejonu udokumentowanych złóż cyny w Krobicy i Gierczynie, z udostępnionych turystycznie sztolni św. Jana i św. Leopolda w Krobicy oraz z kamieniołomu łupków łyszczykowych w Gierczynie w Sudetach. Prace badawczo-analityczne zostały wykonane w Państwowym Instytucie Geologicznym – Państwowym Instytucie Ba-

dawczym (PIG-PIB), a sfinansowane ze środków Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej (NFOŚiGW) (Mikulski i in., 2018a).

Rudy kasyterytowe cyny występują w dolnopaleozoicznym paśmie łupkowym Starej Kamienicy, stanowiącym część masywu karkonosko-iżerskiego (północnej okrywy warwscyjskiego granitoidu karkonoskiego) w Sudetach



Ryc. 1. Lokalizacja miejsc opróbowania w strefie złóż cyny w Krobicy i Gierczynie w paśmie łupkowym Starej Kamienicy w Sudetach Zachodnich

Fig. 1. Location of the sampling sites within the Krobica and Gierczyn tin deposits in the Stara Kamienica schist belt in the Western Sudetes

¹ Państwowy Instytut Geologiczny – Państwowy Instytut Badawczy, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa; rmal@pgi.gov.pl, stanislaw.mikulski@pgi.gov.pl

Zachodnich (ryc. 1) (Szałamacha, Szałamacha, 1974). Łupki łyszczykowe, zawierające mineralizację kasyterytowo-siarczkową, są skałami drobnoziarnistymi, o jasnoszarą barwę (często z zielonkawym odcieniem), z wyraźnie widoczną foliacją i laminacją (Michniewicz i in., 2006). Zawarta w nich mineralizacja powstała w skutek działalności roztworów hydrotermalnych, które przestrzennie, czasowo i genetycznie były bezpośrednio łączone z intruzją granitoidu karkonoskiego (Wiszniewska, 1984) lub z wcześniejszym rozwojem procesów magmowo-metamorficznym (Michniewicz i in., 2006).

Celem badań była identyfikacja oraz charakterystyka pierwiastków rzadkich i towarzyszących mineralizacji kasyterytowo-siarczkowej. Pierwiastki towarzyszące w rudach kasyterytowych są reprezentowane przez siarczki metali takich jak cynk, ołów czy miedź. Występują one lokalnie w podwyższonych koncentracjach, które mogą stanowić dodatkową wartość ekonomiczną złóż (Mikulski i in., 2018a, b). Do pierwiastków rzadkich współwystępujących w rudach siarczkowo-kasyterytowych autorzy zaliczają takie, które z reguły nie tworzą własnych faz mineralnych, lecz występują głównie w postaci różnych domieszek w minerałach kruszcowych i/lub akcesorycznych.

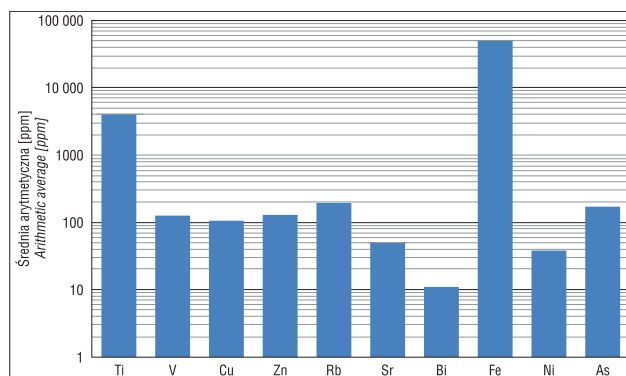
ZAKRES I METODYKA BADAŃ

Dotychczas pobrano ok. 70 próbek, z czego większość pochodziła z otworów wiertniczych G-1/13, KII/3 oraz C-X/46. Braki w zachowanych rdzeniach otworów wiertniczych wykonanych w latach 70. XX w. umożliwiły jedynie opróbowanie stref okołobilansowych, a tylko kilka próbek pochodziło z interwałów bilansowych tych 3 otworów.

W celu wyznaczenia miejsc poboru próbek w profilach rdzeni oraz prześledzenia koncentracji pierwiastków w wyznaczonych interwałach posłużono się przenośnym spektrometrem pXRF Delta Premium firmy Olympus. Przedmiotem badań geochemicznych (metodami ICP-MS, WD-XRF oraz GF-ASS) były 42 próbki, w których oznaczono ponad 50 pierwiastków. Dodatkowo wykonano ok. 50 preparatów mikroskopowych, na których przeprowadzono szczegółowe badania petrograficzno-kruszcowe na mikroskopie polaryzacyjnym Nikon Eclipse LV100 POL z oprogramowaniem Nis-Elements oraz na części preparatów również badania jakościowo-ilościowe w mikroobszarze na mikroskopi elektronowej Cameca SX-100 ze spektrometrem WDS, poprzedzone obserwacjami na skaningowym mikroskopie elektronowym Leo-1430 (ZEISS) z detektorem WDS.

WYNIKI BADAŃ GEOCHEMICZNO-MINERALOGICZNYCH

Wykonano ok. 160 pomiarów koncentracji pierwiastków spektrometrem pXRF Delta Premium na archiwalnych rdzeniach wiertniczych w interwałach średnio co ok. 0,5 m oraz ok. 100 pomiarów w historycznych sztolniach św. Jana i św. Leopolda w Krobicy. Punktowe pomiary wykazały interesujące zawartości niektórych pierwiastków, m.in.: Sn w przedziale 8 (\pm 2)–148 (\pm 4) ppm; V: 4 (\pm 4)–820 (\pm 12) ppm; Cu: 9 (\pm 3) ppm–0,53% (\pm 33 ppm); Ti: 51 (\pm 5) ppm–2,54% (\pm 316 ppm); Cr: 9 (\pm 2)–828 (\pm 16) ppm; As: 3 (\pm 0,8) ppm–2,28% (\pm 146 ppm); Au: 9 (\pm 3)–992 (\pm 27) ppm; Rb: 2 (\pm 0,6)–359 (\pm 4) ppm. Porównanie średnich wartości niektórych



Ryc. 2. Porównanie średnich arytmetycznych zawartości niektórych pierwiastków (w ppm) pomierzone w otworach wiertniczych Krobica G-1/13 i Krobica KII/3 przy użyciu pXRF

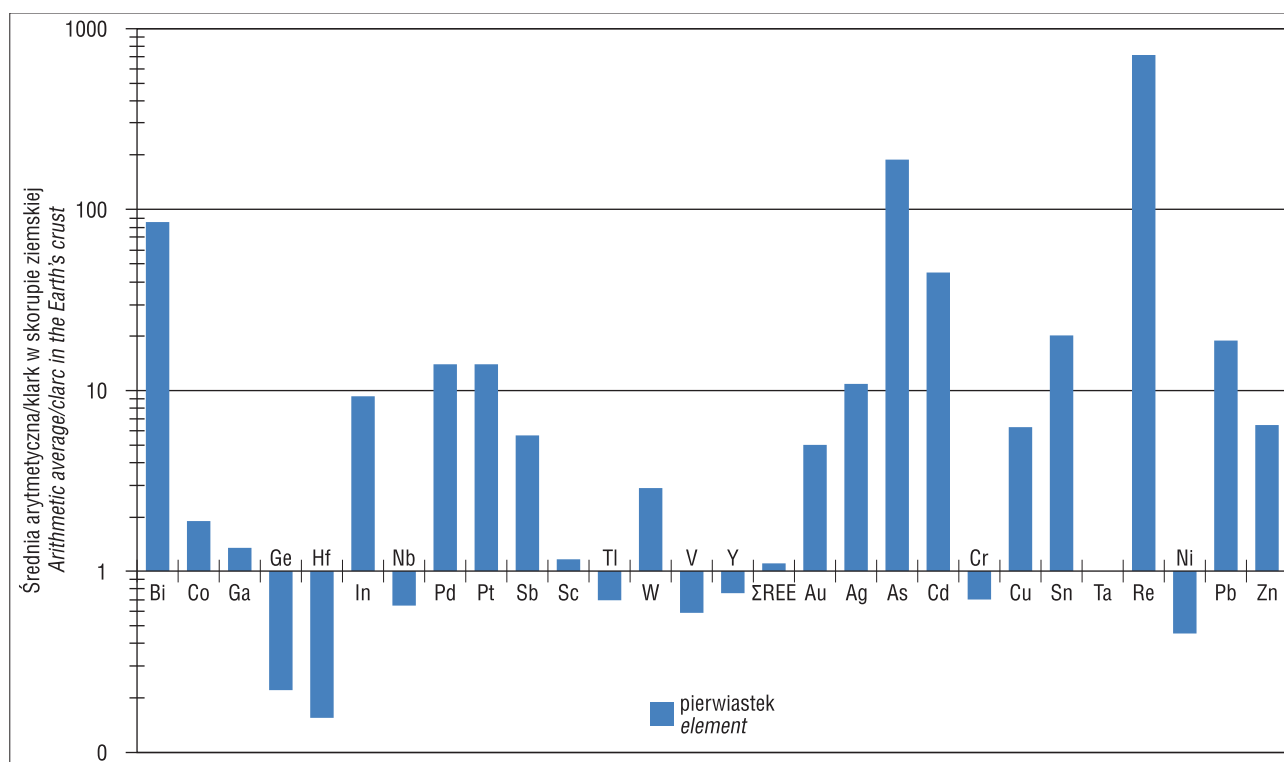
Fig. 2. Comparison of arithmetic averages of some elements content (in ppm) measured by pXRF in the Krobica G-1/13 and Krobica KII/3 boreholes

pierwiastków pomierzonych spektrometrem pXRF przedstawia rycina 2.

W przeprowadzonych badaniach geochemicznych (XRF, ICP-MS, GFASS) zidentyfikowano ponad 50 pierwiastków, wśród których znaczną ilość stanowią pierwiastki rzadkie oraz takie, które zostały uznane za krytyczne (deficytowe) dla funkcjonowania gospodarki Unii Europejskiej (COM, 2017). Są to m.in.: Sb, Bi, Co, Ga, Ge, Hf, In, Mg (MgO), Nb, P (P₂O₅), Sc, W, V, Pd, Pt oraz REE i Y. Analizy geochemiczne wykazały, że w próbkach są zawarte podwyższone koncentracje pierwiastków towarzyszących mineralizacji kasyterytowej, takie jak: Zn (max. 0,56%), Pb (max. 0,7%), Cu (max. 0,33%) i As (max. 0,55%), oraz niektórych pierwiastków rzadkich, tj. In, Re, Nb, Co, Bi, Pt, V oraz La i Ce. Interesujące średnie geometryczne koncentracje (dla $n = 42$) wykazują m.in.: In – 0,41 ppm, Nb – 10,6 ppm, Re – 0,46 ppm, Pt – 46 ppm. Wzbogacenie w niektóre pierwiastki rzadkie w stosunku do ich średnich zawartości w skorupie ziemskiej zaprezentowano na rycinie 3.

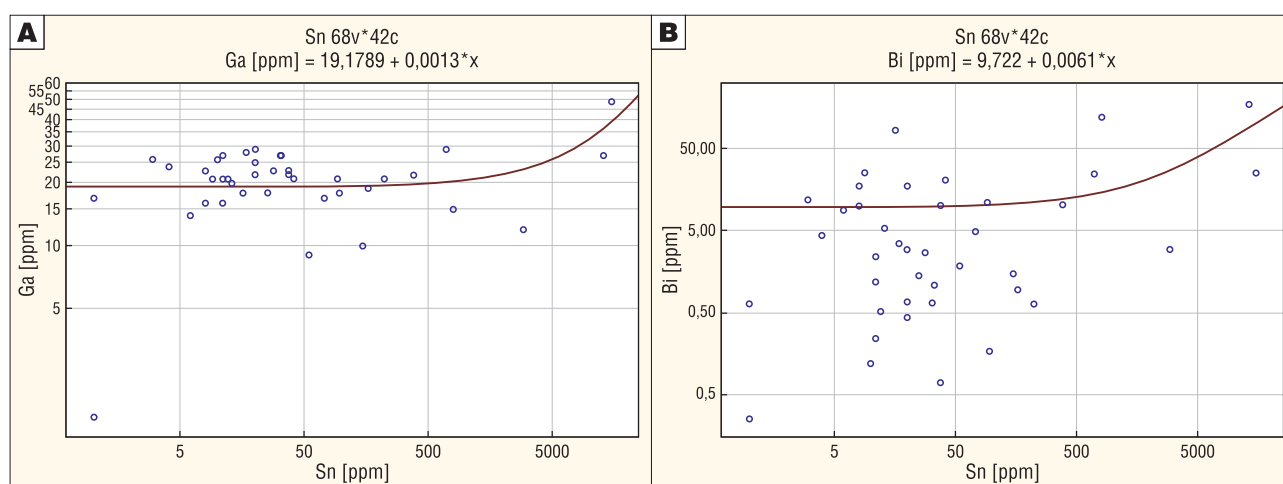
Zawartość Sn w większości próbek kształtuje się na poziomie poniżej 0,1%. Koncentracje cyny wykazują dodatnią korelację z niektórymi pierwiastkami rzadkimi, np. z galem (współczynnik korelacji $r = 0,48$; ryc. 4A) i bizmitem ($r = 0,51$; ryc. 4B).

Obserwacje na mikroskopie polaryzacyjnym pozwoliły na określenie minerałów skałotwórczych i kruszcowych oraz określenie wzajemnych relacji między nimi. Głównymi rozpoznanymi minerałami skałotwórczymi są kwarc, muskowitz, biotyt, chloryt oraz podrzędnie chlorytoid, albit, staurolit i granaty. Minerale generalnie zgrupowane są w laminy łyszczykowe i laminy kwarcowe (kwarcowo-skaleniove). Dostyć powszechnie występujące porfiroblasty granatów średnicy do 5 mm wskazują na strukturę granolepidoblastyczną. W obrębie lamin łyszczykowych (głównie takich z przewagą chlorytu) występują charakterystyczne groniaste nagromadzenia kasyterytu (ryc. 5A). Minerale kruszcowe obserwowane w świetle odbitym tworzą agregaty różnej wielkości, wzajemnie się przerastające i występujące w postaci wrostków w innych minerałach. Najczęściej wykazują postać ksenomorficzną lub hipautomorficzną. Głównymi minerałami kruszcowymi obok kasyterytu są: pirotyn, piryty, chalkopiryty, sfaleryt, bizmutynit oraz ilmenit i rutyl (ryc. 5B, C).



Ryc. 3. Porównanie średniej arytmetycznej zawartości pierwiastków w próbkach ($n = 42$) w stosunku do ich średnich zawartości (klark) w skorupie ziemskiej (klarki skompilowane wg Taylora (1964) oraz Paulo i Krzaka (2015))

Fig. 3. Comparison of the arithmetic average of content in samples ($n = 42$) relative to average contents (Clarc) in the Earth's crust (Taylor, 1964; Paulo, Krzak, 2015)

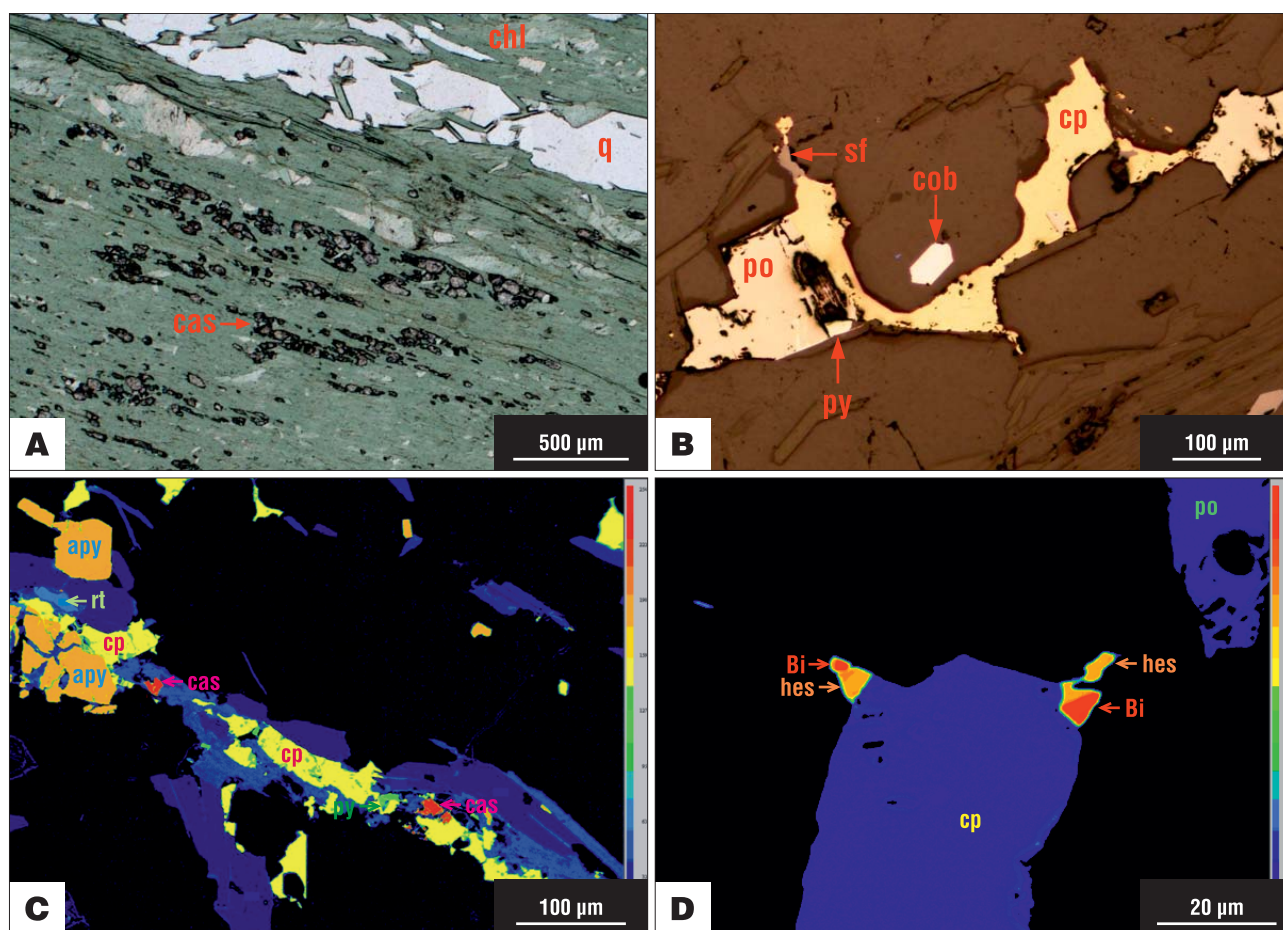


Ryc. 4. Wykresy rozrzutu z zaznaczonymi liniami trendu w próbkach z mineralizacją kasyterytowo-siarczkową. **A** – cyny (Sn) względem galu (Ga), **B** – cyny (Sn) względem bizmutu (Bi)

Fig. 4. Scatter plots with marked trend lines in cassiterite-sulphide samples. **A** – Sn vs. Ga, **B** – Sn vs. Bi

Analizy ilościowe próbek wykonane na mikrosondzie elektronowej umożliwiły identyfikację minerałów akcesorycznych (ryc. 5B, D) oraz określenie składu chemicznego poszczególnych minerałów (za pomocą spektrometru WDS i detektora EDS). Rozpoznano następujące nośniki pierwiastków rzadkich i towarzyszących – kasyteryt: W na poziomie max. 0,8% wag. oraz Ce max. 0,2% wag.; pirotyt: Ni (max. 0,56% wag.), Co (max. 0,29% wag.), Au (max. 0,14% wag.); chalkopiryty: Bi (max. 2,2% wag.), As (max. 4,35% wag.), Ni (max. 0,59% wag.), Co (max. 0,4% wag.), Au (max. 0,15% wag.); piryty: Ni (max. 0,66% wag.), Co (max. 0,35% wag.), Au (max. 0,13% wag.); arsenopiryty: Sb (max. 0,86% wag.), Bi (max. 9,13% wag.), Se (max.

1,26% wag.), Ni (max. 1,64% wag.), Co max. 9,08% wag.), Au (max. 0,2% wag.); sfaleryty: Cd (max. 0,67% wag.); bizmut rodzimy i bizmutynit: Te (max. 0,39% wag.), Sb (max. 2,73% wag.), Se (max. 0,71% wag.), As (max. 2,74% wag.), Ni (max. 0,83% wag.), Co (max. 0,63% wag.), Au (max. 8,23% wag.). Ponadto zidentyfikowano akcesoryczne minerały kruszcowe zawierające interesujące pierwiastki metaliczne, takie jak: kobaltyn (Co max. 34,7% wag.), costibit (Co max. 24,5% wag.), gersdorfiit (Ni max. 26,63% wag., Co max. 11,22% wag.), hessyt (Te max. 41,3% wag., Ag max. 61,3% wag.), sakuraiit (In max. 19,1% wag.) oraz ullmannit (Sb max. 53,0% wag., Bi max. 23,38% wag.).



Ryc. 5. **A** – charakterystyczne wystąpienie kasyterytu (cas) w obrębie laminy chlorytowej (chl) w łupku łyszczykowo-kwarcowym (q), światło przechodzące, NII; **B** – agregat siarczkowy z kobaltynem (cob) w laminie kwarcowej, światło odbite, NII; **C** – agregat siarczkowy z kasyterytem w laminie chlorytowej, obraz BSE; **D** – agregat siarczkowy z minerałem akcesorycznym – hesytem (hes), obraz BSE. Objaśnienie symboli: py – piryt, po – pirotyn, cp – chalkopiryt, sf – sfaleryt, apy – arsenopiryt, Bi – bizmut rodzimy

Fig. 5. **A** – characteristic cassiterite (cas) occurrence within a chlorite (chl) lamina in quartz (q) mica schist, transmitted light, NII; **B** – sulphide aggregate with cobaltite (cob) within a quartz lamina, reflected light, NII; **C** – sulphide aggregate with cassiterite within a chlorite lamina, BSE image; **D** – sulphide aggregate with an accessory mineral – hessite (hes). Symbol explanations: py – pyrite, po – pyrrhotite, cp – chalcopyrite, sf – sphalerite, apy – arsenopyrite, Bi – native bismuth

WNIOSKI

W zbadanych próbkach z mineralizacją kasyterytowo-siarczkową pochodzących z obszaru dawnego kopalnictwa i udokumentowanych złóż rud cyny w Krobicy i Gierczyniu w Sudetach Zachodnich zidentyfikowano występowanie ponad 50 pierwiastków głównych i śladowych.

Głównym nośnikiem cyny jest kasyteryt, któremu w próbkach powszechnie towarzyszy mineralizacja siarczkowa. W próbkach stwierdzono podwyższone koncentracje pierwiastków towarzyszących – Zn, Pb, Cu i As oraz pierwiastków rzadkich (In, Re, Ni, Co, Bi, PGE, V, La oraz Ce). Cyna wykazuje pozytywną korelację z niektórymi pierwiastkami rzadkimi, np. z bizmutem i galem.

Najważniejszymi nośnikami pierwiastków rzadkich są siarczki, tj. piryt, chalkopiryt, pirotyn, sfaleryt, arsenopiryt czy bizmutynit.

Prace badawczo-analityczne zostały wykonane w Państwowym Instytucie Geologicznym – Państwowym Instytucie Badawczym, a sfinansowane ze środków Narodowego Funduszu Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej zgodnie z umową nr 506/2015 (poz. pl. 22.6705.1501.01.1).

LITERATURA

- COM 2017 – Komunikat komisji do Parlamentu Europejskiego, Rady, Europejskiego Komitetu Ekonomiczno-Społecznego i Komitetu Regionów w sprawie wykazu surowców krytycznych dla UE 2017. Komisja Europejska, Bruksela, 13.09.2017 r.
- MICHNIEWICZ M., BOBIŃSKI W., SIEMIĄTKOWSKI J. 2006 – Mineralizacja cynowa w środkowej części pasma łupkowego Starej Kamienicy (Sudety Zachodnie). Pr. Państw. Inst. Geol., 185: 1–136.
- MIKULSKI S.Z., SADŁOWSKA K., OSZCZEPALSKI S., CHMIELEWSKI A., MAŁEK R., 2018a – Weryfikacja formacji metalogenicznych w Polsce w aspekcie występowania surowców rzadkich i krytycznych. Nar. Arch. Geol. PIG-PIB, Warszawa: nr 5685/2018.
- MIKULSKI S.Z., OSZCZEPALSKI S., SADŁOWSKA K., CHMIELEWSKI A., MAŁEK R. 2018b – Występowanie pierwiastków towarzyszących i krytycznych w wybranych udokumentowanych złóżach rud Zn-Pb, Cu-Ag, Fe-Ti-V, Mo-Cu-W, Sn, Au-As i Ni w Polsce. Biul. Państw. Inst. Geol., 472: 21–52
- PAULO A., KRZAK M. 2015 – Metale rzadkie. Wydaw. AGH, Kraków.
- SZAŁAMACHA M., SZAŁAMACHA J. 1974 – Geologiczna i petrograficzna charakterystyka łupków mineralizowanych kasyterytem na przykładzie kamieniołomu w Krobicy. Biul. Państw. Inst. Geol., 279: 59–89.
- TAYLOR S.R. 1964 – Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. Geochim. Cosmochim. Acta, 28: 1273–1285.
- WISZNIEWSKA J. 1984 – Geneza okruszczenia łupków izerskich pasma kamienickiego. Arch. Miner., 40 (1): 115–188.