

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL DIVERSITY WITHIN  
THE STAN TERG DEPOSIT, KOSOVO

Tytuł w języku polskim: Mineralogiczna i geochemiczna zmienność  
w złożu Stan Terg w Kosowie

Autor: Joanna Kołodziejczyk

*STRESZCZENIE*

Szczegółowe mineralogiczne i geochemiczne badania zostały przeprowadzone na próbkach z różnych stylów mineralizacji zebranych w kopalni Stan Terg, w Kosowie.

Zastosowanie metod mikrosondy elektronowej (EPMA) i spektroskopii masowej z plazmą wzbudzoną indukcyjnie (LA-ICPMS) pozwoliło na określenie głównych, pobocznych i śladowych pierwiastków w wybranych minerałach, w tym w submikroskopowych inkluzjach, i w bardzo niewielkich koncentracjach (do około 1 ppm), co można połączyć ze składem chemicznym głównych siarczków. Galena jest głównym minerałem zawierającym Bi, Ag, Au, Sb, Sn i Tl, sfaleryt Sn, In, Ga, Cd i Hg, piryt Co i Ni, arsenopiryt Ge, Au i Co, chalkopiryt Ag, Ge, Cd, Sn i Ni, a tetradryt Ag i Hg. Pirotyn nie ma zdolności do akumulacji pobocznych lub śladowych pierwiastków w swojej strukturze.

Szereg Bi-siarczkosoli, wcześniej nieznanymi w Kosowie, zostało zidentyfikowanych w złożu Stan Terg, za pomocą analiz EPMA, wykonanych na próbkach z paragenety skarnowej. Minerale grupy tetradymitu, ikonolit i babkinit, wykazują niski poziom substytucji S i Se, i wyższe koncentracje dla Pb i Bi. Joséite-A jest pierwszym minerałem Te opisanym z tej lokalizacji. Homologi lillianite reprezentowane są przez lillianit (N=4) i heyrovskyt (N=7), z niskim stopniem substytucji  $Ag + Bi = 2Pb^{2+}$ , odpowiednio średnim  $x = 0.21$  i  $0.17$ . Izoklakeit, czwarty członek opisywanej kobellitowej serii homologicznej, ze średnią wartością  $Sb/(Sb+Bi)$  wynoszącą około 0.43 jest również scharakteryzowany. Inne zidentyfikowane minerały bizmutu to cannizzaryt, cosalit, bizmut rodzimy i bizmutynit. Wszystkie opisywane minerały bizmutu są związane z galeną o podwyższonych zawartościach Bi i Ag (0.02 Bi+Ag *apfu*). Obecne jest złoto rodzime powiązane przestrzennie z mineralizacją Bi. Warunki powstawania dla mineralizacji Bi są szacowane na 350-400°C.

Badania siarczkotellurków wskazują na obecności joséite-A, joséite-B i dwóch niezidentyfikowanych faz: faza-A, z formułą bliską  $(Bi,Pb)_2(TeS)_2$ , i faza-B, z formułą bliską  $(Bi,Pb)_{2.5}Te_{1.5}S_{1.5}$ . Siarczkotellurki występują w asocjacji z cosalitem, bogatym w Sb lillianitem, członkami homologicznej serii kobellitu, i bizmutowym jamesonitem. Analizy in situ tych minerałów nie wykazują znaczących koncentracji Ag ani Au, i żadne tellurki Ag nie zostały znalezione do tej pory w złożu Stan Terg. Roztwory hydrotermalne były prawdopodobnie zubożone w metale szlachetne, co ograniczyło ich precypitowanie w systemie hydrotermalnym.

Praca obejmuje wyniki badań nad mineralizacją Ag ze złoża Stan Terg, zlokalizowanego w strefie Vardar, w północnym Kosowie. Opisywana mineralizacja zawiera:

pyrargyrit, freieslebenit, srebrowy tetraedryt, freibergit i fazy rodzime (elektrum, Ag rodzime i Sb rodzime). Minerale Ag występują w pustkach i pęknięciach w masywnej galenie, co sugeruje, że precypitowały w końcowym etapie powstawania mineralizacji rudnej. Skład chemiczny tych minerałów został potwierdzony za pomocą EPMA. Freibergit ze Stan Tergu jest chemicznie zonalny i zawiera od 13.91 do 20.28 at. % Ag. Obecność Ag w roztworze hydrotermalnym potwierdza też wysoka zawartość Ag w elektrum, która wynosi pomiędzy 47.02 a 73.19 at. % Ag. Mineralizacja Ag może być epitermalnym odpowiednikiem mineralizacji z metalami szlachetnymi, występującej w zewnętrznej części systemu hydrotermalnego Stan Terg. Minerale w tej asocjacji powstały w niskich temperaturach, poniżej 200°C. Mineralizacja Ag może być częścią epitermalnego systemu żyłowego z zewnętrznych części złoża Stan Terg. Podobnie do innych znanych złóż Pb-Zn-Ag hydrotermalnych, asocjacja minerałów srebra jest związana z formowaniem się warstwowanej rudy rodochrozytowej, z dominującą mineralizacją Ag-Au-Sb±Hg.

Cyna jest powszechnie towarzyszącym pierwiastkiem w hydrotermalnych złożach metali podstawowych w Kosowie. Stannin występuje w Stan Tergu najczęściej w małych ilościach w asocjacji ze sfalerytem, chalkopirytem, galeną, pirytem i pirotynem. Sfaleryt z tej asocjacji, który jest obrośnięty stanninem zawiera niskie koncentracje Sn (kilka ppm) i mógł powstać przed wzbogaceniem roztworów hydrotermalnych w Sn. Najwyższa zawartość Sn w sfalerycie (520 ppm) ze Stan Tergu została oznaczona blisko obwódki stannionowej, i wskazuje na szybki wzrost zawartości Sn w późniejszych roztworach hydrotermalnych. Geotermometr stannin-sfaleryt wskazuje na temperatury od 240° do 390 °C dla powstawania tych dwóch minerałów w Stan Tergu. Sfaleryt, chalkopiryt i stannin krystalizowały równocześnie podczas ochładzania roztworów hydrotermalnych i w warunkach typu nisko sulfidacyjnych. Wahania warunków fizyczno-chemicznych roztworów zobrazowane są obecnością minerałów grupy stannitu na liniach wzrostu kryształów sfalerytu, co może być związane z krótkimi interwałami pulsów magmowych podczas powstawania rudy.

Rezultaty otrzymane z badań in situ głównych siarczoków występujących w złożu i ich korelacja z innymi minerałami jest podstawą do ustalenia nowego modelu sekwencji paragenetycznej w złożu Stan Terg. Można wyróżnić przynajmniej 4 generacje galeny i sfalerytu, trzy generacje pirotynu, arsenopirytu i chalkopirytu i przynajmniej 5 grup minerałów z grupy tetraedrytu.

Pierwsza generacja mineralna może być związana z precypitacją w matriksie brekcji węglanowej, niedaleko głównego komina wulkanicznego i zawiera galenę, minerale bizmutu, arsenopiryt, piryt, złoto rodzime i chalkopiryt. Mineralizacja związana ze skarnami, występuje razem z minerałami płonnymi (jak hedenbergit, ilvait, granaty), zawiera galenę, przynajmniej dwie bizmutowe asocjacje (w tym jedną z siarczokotellurkami), piryt, dwie generacje pirotynu, sfaleryt i towarzyszący tennantyt i As-tetraedryt. Podczas głównego etapu hydrotermalnego powstała większość mineralizacji w złożu, która obejmuje główne fazy zawierające Pb i Zn: galenę, arsenopiryt, piryt, chalkopiryt, pirotyn i przynajmniej dwie generacje sfalerytu i tetraedrytu. Okres powstawania mineralizacji wzbogaconej w Cu jest późniejszy w stosunku do głównego etapu powstawania mineralizacji Pb i Zn, i zawiera galenę obrośniętą burnonitem, młodsze generacje arsenopirytu, pirytu, chalkopirytu, sfalerytu, stannin i tetraedryt. Mineralizacja Ag zawiera złoto rodzime/elektrum (z wysoką zawartością Ag), minerale Ag, srebrowy tetraedryt, freibergit i chalkopiryt. Najmłodszym minerałem jest boulangeryt, który występuje przede wszystkim w strefach oligonitowych, ale pokrywa też większość minerałów występujących jako wypełnienia w pustkach. Procesy wietrzeniowe są słabo rozwinięte w złożu, i minerale wtórne nie są powszechne. Minerale występujące w żyłowych i brekcjowych stylach mineralizacji mają podobny charakter geochemiczny jak minerale w mineralizacjach skarnowej i hydrotermalnej, co sugeruje, że te style powstawały na różnych etapach precypitacji mineralizacji rudnej.