

Mgr inż. Krzysztof Foltyn

Streszczenie rozprawy doktorskiej

Wybrane pierwiastki podrzędne i śladowe w siarczkach ze złożeń Cu-Ag łupka miedzionośnego w Polsce – wnioski dla wzbogacenia w srebro, ren oraz german

Selected trace and minor elements in sulfides from the Cu-Ag Kupferschiefer deposit in Poland - implications for silver, rhenium and germanium enrichment

Pierwiastki śladowe w siarczkach stanowią odzwierciedlenie roztworów hydrotermalnych z których krystalizowały i reprezentują zarówno źródło metali jak i procesy złożotwórcze. Technika ablacji laserowej ze spektrometrią mas z jonizacją w plazmie sprzężonej indukcyjnie (LA-ICP-MS) ugruntowała w ostatnich latach swoją pozycję jako rozwiązanie problemu pomiaru niskich koncentracji pierwiastków in situ w minerałach w skali mikrometrów i jej zastosowanie w geologii złóż wzrosło wykładniczo w ostatnich latach. Wykorzystanie metody LA-ICP-MS, w połączeniu z mikrosondą elektronową i mikro fluorescencją rentgenowską, do siarczków ze złóż łupka miedzionośnego w Polsce, pozwoliło na zbadanie systemu hydrotermalnego gdzie procesy redoks odgrywają główną rolę i dominują nad czynnikami takimi jak temperatura, zasolenie i pH w kontrolowaniu rozmieszczenia pierwiastków śladowych.

Zaobserwowano wyraźny wzór w rozmieszczeniu srebra i prawie liniowy spadek jego zawartości (na skali logarytmicznej) w szeregu chalkozyn/djurleit > bornit > chalkopiryt > sfaleryt. Sugeruje to, że w skali całego obszaru złożowego, rozmieszczenie srebra w rudach miedzi na Monoklinie Przedsudeckiej może być kontrolowane przez warunki redoks i być połączone z ogólną strefowością Fe^{3+} -Cu-Pb-Zn- Fe^{2+} jak i zonalną sekwencją minerałów hematyt-chalkozyn-bornit-chalkopiryt-galena-sfaleryt-piryt. Podobną strefowość zaobserwowano dla ołowiu ale nie dla innych analizowanych pierwiastków śladowych.

Zdecydowana większość analizowanych siarczków nie zawiera renu w ilościach przekraczających limit detekcji (0.1 ppm Re), ale na mierzalne zawartości natrafiono w dwóch typach djurleitu. Pierwszy (do 0.9 ppm Re) przylega do strefy „czerwonych plam” podczas gdy drugi zlokalizowany jest w węglanach (do 3.9 ppm Re). Sugeruje to, że djurleit może być nośnikiem renu w złożu.

Sygnatura pierwiastków śladowych jest związana ze danym typem mineralizacji, przykładowo siarczki przylegające do lub obecne wewnątrz strefy hematytowych „czerwonych plam” są szczególnie wzbogacone w niektóre z pierwiastków wrażliwych na warunki redoks: djurleit w V, Se, Re, Au, Hg, Tl, chalkopiryt w V, Se, Hg, Tl podczas gdy piryt w Tl.

Siarczkowo-węglanowe żyły epitermalne przecinające wydzielenia litologiczne i związane z lokalnymi uskokami i strefami tektonicznymi zawierają chalkopiryt nadzwyczaj bogaty w german (do 5016 ppm Ge). Wyniki sugerują, że żyły te powstały w procesach związanych ze szczelinowaniem hydraulicznym i spękaniem spowodowanymi przez roztwory pod wysokim ciśnieniem. Mapy mikro-XRF pokazały, że rozmieszczenie germanu w chalkopirytach jest nierównomierne i wizualnie przypomina dendryty/sferulityczne agregaty wskazując, że rozmieszczenie tego pierwiastka może stanowić zapis historii wzrostu kryształu i sugeruje szybką krystalizację. Zaobserwowane prawidłowości w rozmieszczeniu germanu mogą być wyjaśnione przez przełączanie między różnymi mechanizmami wzrostu kryształu (adhezyjny, nukleacja 2D, spiralny) odpowiadającymi zmianom pomiędzy różnymi poziomami supersaturacji roztworu podczas krystalizacji chalkopiryty. Wysłano sugestię, że poza wysokim zasoleniem oraz niską temperaturą (80-150°C), nadciśnienie roztworów może być jednym z kluczowych czynników odpowiedzialnych za wzbogacenie w german, nie tylko w złożach łupka miedzionośnego ale także w szerokiej gamie pozornie niezwiązanych ze sobą grup złóż metali.

Porównanie pomiędzy próbkami ze złóż z Monokliny Przedsudeckiej oraz złoża Nchanga (Środkowoafrykański Pas Miedzionośny) wskazują, że zawartości niektórych pierwiastków śladowych mogą być swoiste dla danego basenu sedimentacyjnego i stanowić ważne dodatkowe źródło danych o pochodzeniu metali. Chalkopiryty z Zambijskiego Pasa Miedzionośnego mają znacząco niższe zawartości Mo, Ag, Sb, Tl, Pb oraz wyższe zawartości In oraz Sn.