

Wstępne wyniki badań izotopowych $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{34}\text{S}$ nad genezą mineralizacji siarczkowej, węglanowej i grafitowej w skałach zasadowych w masywie suwalskim (NE Polska)

Janina Wiszniewska*, Mariusz O. Jędrysek**

Preliminary $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{34}\text{S}$ isotope study on the genesis of sulphide, carbonates and graphite mineralization in the mafic ore-bearing rocks of Suwałki Massif (NE Poland)

S u m m a r y. Proterozoic Suwałki Anorthosite Massif is mineralized by Fe-Ti-V oxide-ores, that locally, in the vicinity of Krzemianka and Udryń, have economic significance (Fig.1). Metal oxides are accompanied by Fe, Cu, Co and Ni sulphides. The origin of the sulphide mineralization either related to magmatic or hydrothermal processes has been considered in this paper. The origin of accessory graphite accompanying sulphides and carbonates has also been discussed.

The paper presents $\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}}$ and $\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}}$ values of the samples mineralized with sulphides, carbonates and graphites. The results of isotope examinations are presented in Tables 1, 2 and diagrams (Fig. 2 and 3). Microscopic observations indicate that pyrrhotite and chalcopyrite from Krzemianka IG-20 borehole, originated as primary, magmatic minerals together with ore-oxides (Fig. 4, 5). This is also confirmed by $\delta^{34}\text{S}$ values (close to zero), characteristic for magmatic sulphide minerals (Tab.1). On the other hand, pyrite is a typical, secondary mineral formed in the process of pyritization of pyrrhotite or hydrothermal processes as a filling of fissures and cracks in the rocks (Fig. 6). Its $\delta^{34}\text{S}$ value is higher than primary sulphides (Tab.1).

Nelsonite from Łopuchowo borehole is a veiny ore-apatite rock enriched in ilmenite, magnetite and sulphides: pyrrhotite, chalcopyrite and pentlandite (Fig. 7). The $\delta^{34}\text{S}$ value (-1,85‰) of chalcopyrite from nelsonite is the lowest one of all the examined sulphides. The presence of graphite indicates a low activity of oxygen. It builds ribbon-like forms together with carbonates around sulphides (Fig. 8 and 9). The results of isotope study of carbonates and graphites support the hypothesis on the origin of graphite from the reduction of siderite.

Suwalskie złoża rud tytanowo-magnetytowych występują w proterozoicznym masywie anortozytowo-norytowym, w obrębie małych, dodatnich anomalii magnetycznych w rejonie Krzemianki, Udrynia, Jeleniewa i Jeziora Okrągłego. Skały krystaliczne leżą pod nakładem 850 m. skał osadowych wieku paleozoicznego, mezozoicznego i kenozoicznego. Geologia i petrologia skał masywu suwalskiego została dokładnie opisana przez Juskowiaka, (1971, 1993), Kubickiego i Siemiątkowskiego, (1979), Rykę, (1979), Speczika i in., (1980, 1988), Wiszniewską (1993a, b).

Wiek skał anortozytowo-norytowych, oznaczony metodą K/Ar wynosi 1480 mln lat (Depciuch i in., 1975), oraz dla granitów żyłowych ok. 1400 mln. lat (Jarmołowicz-Szulc, 1990) i jest związany z etapem ruchów gotyjskich. Rudy Fe-Ti tworzą różnorodne formy skupień, takie jak

soczewki, żyły, gniazda, szliry i nieregularne ciała. Są też składnikiem mineralnym występującym w rozproszeniu. Oprócz minerałów tlenkowych w rudach występują minerały siarczkowe. Stanowią one od 1 do 3% objętościowych rud. Głównymi siarczkami są pirotyn, pentlandyt i chalcopiryt. Minerale te wspólnie z tlenkami, tworzą agregaty hipautomorficznych i ksenomorficznych ziaren. Siarczki wypełniają też przestrzenie interstycjalne między tlenkami kruszcowymi, jak i minerałami nierudnymi. Wypełniają również szczeliny i przestrzenie w pobliżu żył kwarcowych i granitoidowych.

Geneza różnych form mineralizacji siarczkowej jest dyskusyjna. Niektórzy autorzy uważają, iż ma ona pochodzenie magmowe, inni zaś wiążą ją z późniejszymi procesami hydrotermalnymi. (Kucha i in., 1977; Kubicki & Siemiątkowski, 1979; Speczik i in., 1980, 1988; Wiszniewska, 1993a).

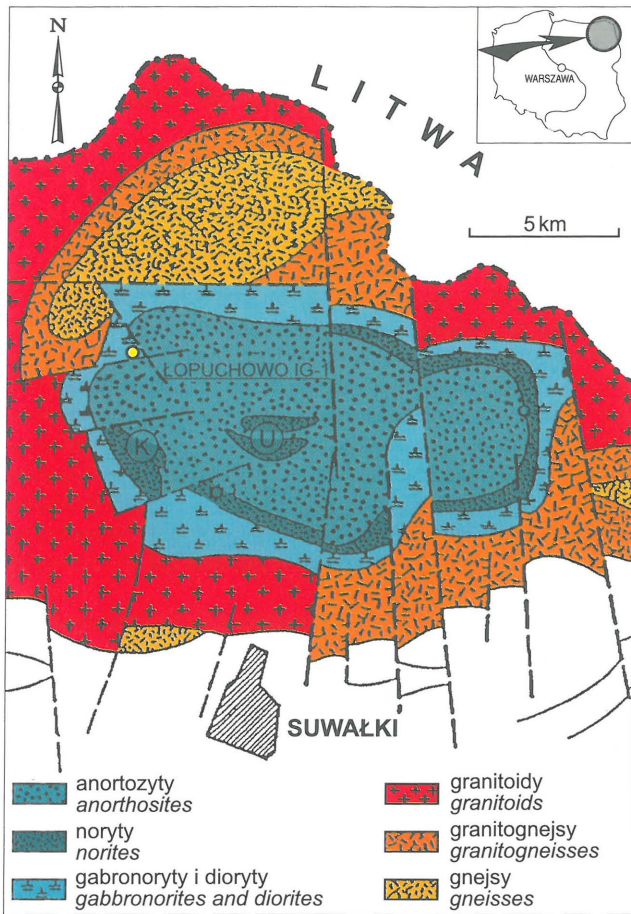
Przeprowadzono analizy składu izotopowego siarki ($\delta^{34}\text{S}$) w pirotynie, chalcopirycie i pirycie z rud wiercenia Krzemianka IG 20 oraz wiercenia Łopuchowo IG 1 (ryc. 1)

Drugim dyskusyjnym problemem związanym ściśle z mineralizacją siarczkową jest geneza grafitu — minerału akcesorycznego, występującego w otoczeniu żyłek siarczkowo-węglanowych. Przeprowadzono analizy izotopowe węgla węglanowego i grafitowego z kilku próbek z wiercenia Krzemianka IG 20.

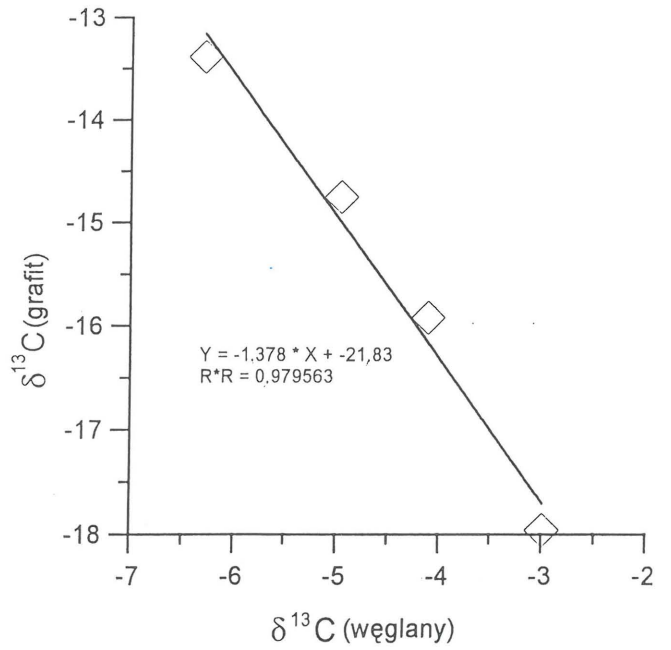
Interpretacja wyników analiz izotopowych opiera się zwykle na obserwacji przestrzennej lub czasowej zmienności składu izotopowego poszczególnych faz. Dlatego podstawą takiej interpretacji powinno być zwykle kilkanaście do nawet kilkaset wartości stosunków izotopowych. Badania stosunków izotopów trwałych pozwalają na charakterystykę genetyczną i dynamiczną substancji, środowiska itd. Wykorzystywane jest zjawisko efektu izotopowego polegające m.in. na tym, że różne izotopy tego samego pierwiastka mają różną skłonność do reakcji chemicznych (w tym, ich prędkość reakcji chemicznej, migracji, przejść fazowych są inne). Prowadzi to do zróżnicowania stosunków izotopowych w środowisku. Wielkość i kierunek tego zróżnicowania zależy od intensywności i charakteru procesów zachodzących w tym środowisku. Taka sama substancja, o tym samym składzie chemicznym, może być identyfikowana, bowiem będzie mogła mieć różny skład izotopowy w zależności od tego w jaki sposób i w jakich warunkach powstała, jakiego pochodzenia były substraty, jakie procesy i jakie zjawiska modyfikowały jej skład izotopowy. Ostatecznie, każde źródło substancji (naturalne czy sztuczne) ma swoją charakterystykę izotopową zależną od szeregu najdrobniejszych nawet czynników. Badania izotopowe pozwalają więc odpowiedzieć bardzo precyzyjnie na pytania o np. pochodzenie substancji, temperaturę (i inne parametry fizykochemiczne) jej powstania, warunki środowiskowe towarzyszące powstawaniu substancji, kierunki migracji, przyczyny wzrostu lub spadku stężenia substancji w środowisku, bilans mas (ile substancji pozostało a ile uciekło z układu). Jednocześnie,

*Państwowy Instytut Geologiczny, ul. Rakowiecka 4, 00-975 Warszawa

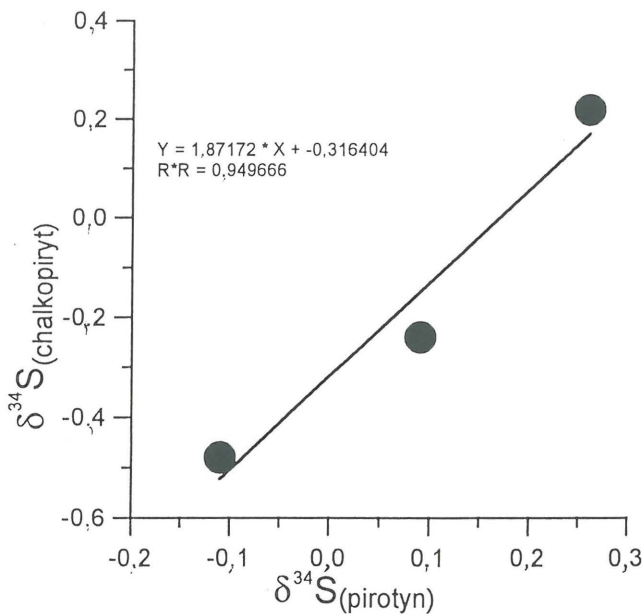
**Uniwersytet Wrocławski, Instytut Nauk Geologicznych, ul. Cybulskiego 30, 50-205 Wrocław



Ryc. 1. Mapa geologiczna intruzji suwalskiej (wg Kubickiego & Ryki, 1982, zmodyfikowna). Lokalizacja otworu Krzemianka IG 20 i Łopuchowo IG 1, (U — pole rudne Udryn)
Fig. 1. Geological map of the Suwałki intrusion (after Kubicki & Ryka, 1982, modified). Localization of Krzemianka IG 20 and Łopuchowo IG 1 boreholes, (U — Udryn ore-field)



Ryc. 3. Zależność $\delta^{13}\text{C}$ dla węglanów i $\delta^{13}\text{C}$ grafitu z wiercenia Krzemianka IG 20
Fig. 3. Diagram of the relation of $\delta^{13}\text{C}$ for carbonates and $\delta^{13}\text{C}$ graphite from Krzemianka IG 20 borehole



Ryc. 2. Wykres wartości $\delta^{34}\text{S}$ par minerałów siarczkowych pirotynu i chalkopiryty z rud wiercenia Krzemianka IG 20
Fig. 2. Diagram of the relation of $\delta^{34}\text{S}$ for pairs of sulphides:pyrrhotite and chalcopyrite from Krzemianka IG 20 borehole



Ryc. 4. Wspólne przerosty magnetytu (z szeroką, ciemną lamelą ilmenitu oraz trzema systemami drobnych lamelek) z pirotynem (po) i chalkopirytem (cp). Otwór Krzemianka IG 20, głęb. 1520,7 m, światło odbite, nikole skrzyż.

Fig. 4. Common intergrowths of magnetite (with wide, dark ilmenite lamella and three systems of fine lamellae) pyrrhotite (po) and chalcopyrite (cp). Krzemianka IG 20 borehole, depth 1520,7 m, RL, crossed nicols

Ryc. 5. Przerosty spękanego pirotynu (po) z chalkopirytem (cp) oraz odmieszaniem wtórnego bravoitu (bv) i piryty (py). Krzemianka IG 20, głęb. 1855,5 m, światło odbite, jeden nikol

Fig. 5. Intergrowths of pyrrhotite (po) with chalcopyrite (cp) and exsolutions of secondary bravoite (bv) and pyrite (py). Krzemianka IG 20 borehole, depth 1855,5 m, RL, one polar

Ryc. 6. Ziarno chalkopiryty (cp) otoczone wtórnym pirytem (py), widoczny milleryt (ml) Krzemianka IG 20, głęb. 1618,5 m, światło odbite, jeden nikol

Fig. 6. Chalcopyrite (cp) grain with secondary pyrite (py) and millerite (ml). Krzemianka IG 20 borehole, depth 1618,5 m, RL, one polar

Ryc. 7. Nelsonit siarczkowo-magnetytowy z otworu Łopuchowo IG 1. Apatyt (ap), chalkopiryt (cp), piryty (py), magnetyt (mt). Głęb. 2179,1 m, światło odbite, jeden nikol

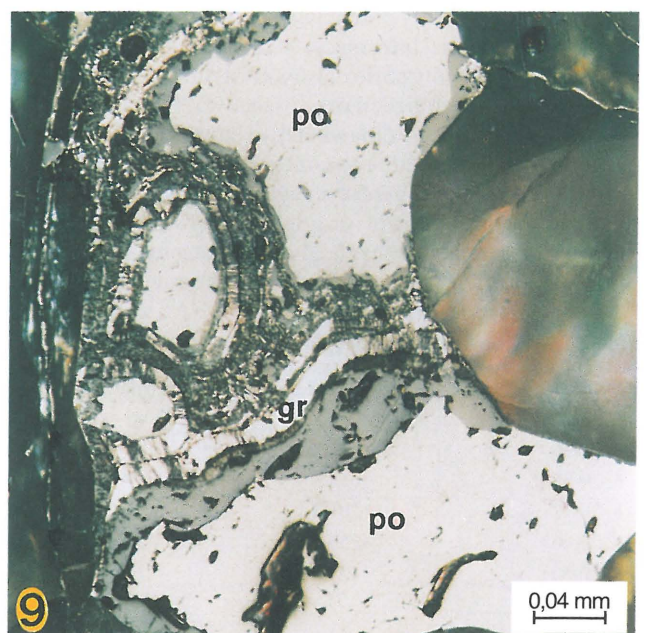
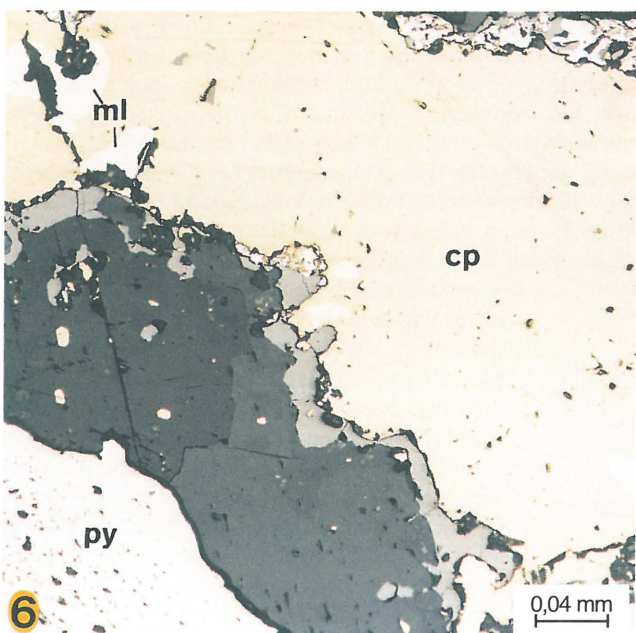
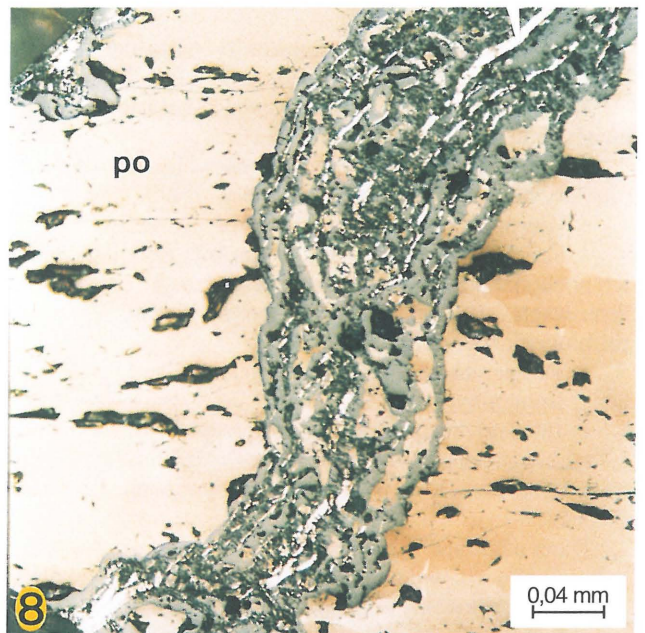
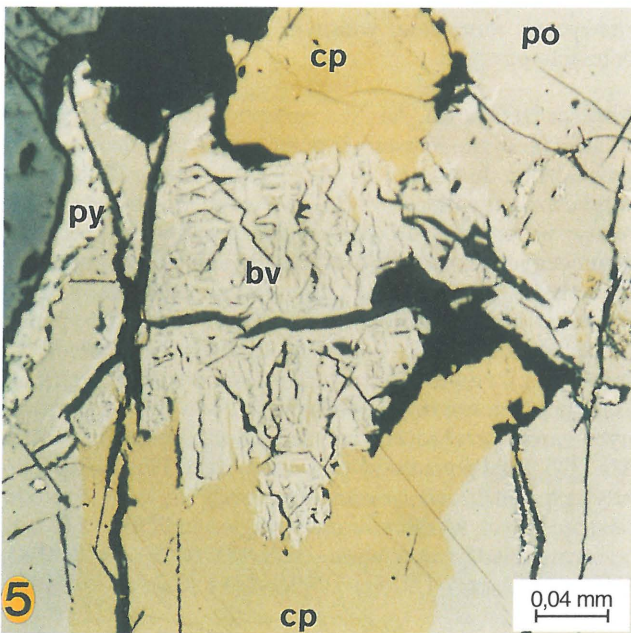
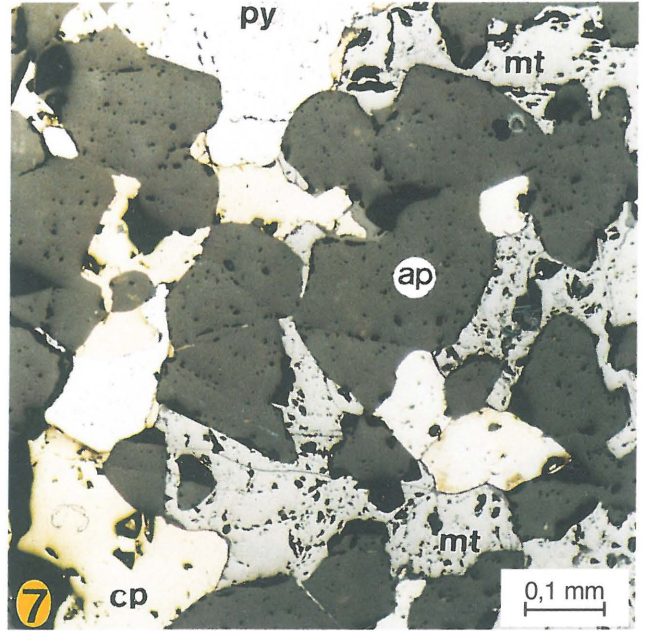
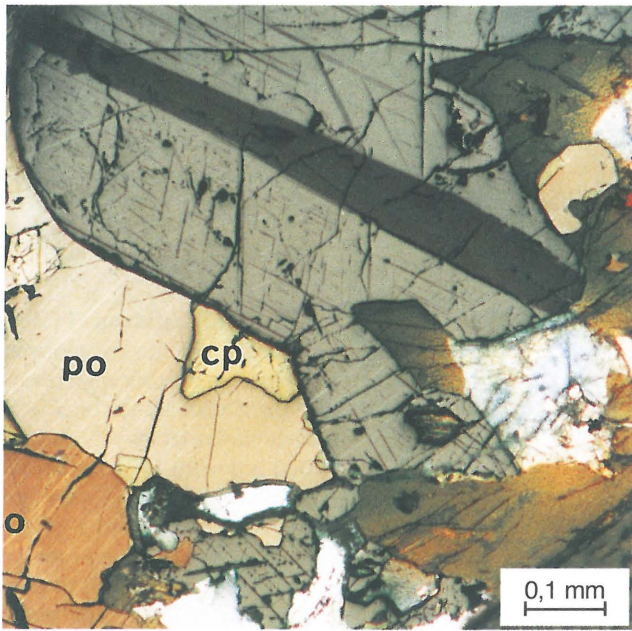
Fig. 7. Sulfide-magnetite nelsonite from Łopuchowo IG 1 borehole. Apatite (ap), chalcopyrite (cp), pyrite (py), magnetite (mt). Depth 2179,1m, RL, one polar

Ryc. 8. Pirotyn (po) z żyłką węglanowo-grafitową (gr). Widoczne zbliżniaczenia inwersyjne w pirotynie. Krzemianka IG 20, głęb. 1874,6 m, światło odbite, nikole skrzyż.

Fig. 8. Pyrrhotite (po) with calcite-graphite (gr) veinlet. Inversion twinning lamellae in pyrrhotite visible. Krzemianka IG 20, depth. 1874,6 m, RL, crossed nicols

Ryc. 9. Ziarno pirotynu (po) otoczone wstęgą węglanów i grafitem (gr). Krzemianka IG 20, głęb. 1701,3 m, światło odbite, nikole skrzyż.

Fig. 9. Pyrrhotite (po) grain surrounded by ribbon-like calcite and graphite (gr). Krzemianka IG 20 borehole, depth 1701,3 m, RL., crossed nicols



Tab. 1. Analizy izotopowe siarki z siarczków

Numer próbki	Głębokość	Minerał	$\delta^{34}\text{S}$
K-20-10	1210,1	pirotyn	0.39
K-20-19	1249,2	pirotyn	-0.11
K-20-19	1249,2	chalkopiryt	-0.48
K-20-25	1520,7	pirotyn	0.26
K-20-25	1520,7	chalkopiryt	0.22
K-20-35	1618,5	piryt	2.24
K-20-35	1618,5	pirotyn	0.07
K-20-43	1701,3	pirotyn	-0.31
K-20-46	1753,0	pirotyn	-0.33
K-20-50	1855,5	pirotyn	0.09
K-20-50	1855,5	chalkopiryt	-0.24
Nelsonit Łopuchowo IG-1	2202,7	chalkopiryt	-1.85

różne substancje powstałe równocześnie w warunkach równowagi izotopowej będą zwykle miały różny skład izotopowy. Dlatego też, obróbka i analiza statystyczna danych izotopowych jest często niewykonalna lub prowadzi do błędnych wniosków.

Szczegółowa analiza diagramów δ - δ dla układów izotopowych powinna pozwolić na określenie:

1. Pierwotnego składu izotopowego skał i współwystępujących w nich mineralizacji.

2. Rodzajów układów charakteryzowanych izotopowo (otwarty lub zamknięty) dla $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{34}\text{S}$.

3. Kierunku zmian znaczących izotopowo.

4. Składu izotopowego fluidów, a co za tym idzie źródeł ich pochodzenia i charakterystyki zewnętrznych rezerwuarów tlenu, węgla i siarki (np. magmowe, metamorficzne, meteoryczne, biogeniczne, etc.).

5. Temperatur równowagi izotopowej dla różnych paragenes mineralnych.

6. Intensywności efektywnego przepływu fluidów złożotwórczych poprzez wyznaczenie stosunku fluidy/skała oparte na badaniach wielkości wymiany izotopowej pomiędzy skałą a fluidami.

Dane uzyskane w ten sposób mogą umożliwić wydzielenie etapów rozwoju zespołu skalnego (historia ewolucji magmowej, sekwencja i charakter przeobrażeń endogeniczno-egzogogenicznych), a na tym tle wyszczególnienie, które z tych etapów stanowiły potencjalne fazy mineralizacji złożowej. Zgromadzone informacje powinny zezwolić na wyciągnięcie wniosków co do dalszych kierunków poszukiwań użytecznych mineralizacji oraz oszacowanie potencjalnego znaczenia złożowego omawianej jednostki. W ten sposób osiągnięty cel pozwoliłby ograniczyć zakres przyszłych rozpoznawczych badań geofizycznych, wiertniczych i złożowych, niewspółmiernie drogich w stosunku do badań izotopowo-geochemicznych. Z drugiej strony, należy zdawać sobie sprawę z tego, że badania izotopowe nie mają na

Tab. 2. Analizy izotopowe węgla z węglanów i grafitu

Numer próbki	Głębokość	$\delta^{13}\text{C}$ węglanów	$\delta^{13}\text{C}$ grafitu
K-20-19	1249,2	-4,96	-14,75
K-20-25	1520,7	-6,29	-13,38
K-20-35	1618,5	-5,07	p.d.
K-20-43	1701,3	-2,99	-17,96
K-20-46	1753,0	-4,52	p.d.
K-20-50	1855,5	-4,11	-15,92

p.d. – poniżej detekcji

celu dokumentacji złóż, a jedynie określenie mechanizmów prowadzących do powstania złóż na konkretnym obszarze i opracowanie tła dla ewentualnych przyszłych badań złożowych.

Metodyka

Prace petrograficzne. Próbkę siarczków pobierano z rudnych partii rdzenia wiertniczego otworu Krzemianka IG 20 oraz skał apatytowo-kruszcowych (nelsonitów) z otworu Łopuchowo IG 1. Z pobranych próbek wykonano preparaty polerowane i płytki

cienkie w celu oznaczenia składu petrograficznego i mineralnego. Minerale siarczkowe: pirotyn i chalkopiryt tworzą przerosty o typowo pierwotnym charakterze, zaś pirit, oprócz pewnych wydzieleni pochodzenia pierwotnego, jest zazwyczaj minerałem wtórnym, powstającym w wyniku przemian pirotynu.

Analiza izotopowa. Analiza izotopowa charakteryzuje się wysoką precyzją. Substancja podlegająca analizie jest przeprowadzana do postaci czystego gazu (wodór, dwutlenek węgla, azot, dwutlenek siarki) w wyniku, pracochłonnych i relatywnie drogich pod względem materiałowym, procesów chemicznych, z których ostatnim etapem są preparatyki w warunkach próżniowych. Czynności te stanowią najtrudniejszy etap badań izotopowych i mogą trwać, w przypadku jednej próbki, od kilku godzin do kilkunastu dni. Metodyka preparatyki izotopowych została opisana w oddzielnych punktach poniżej. Analizę stosunków izotopowych spreparowanych gazów przeprowadzano za pomocą spektrometru mas MI 1305. Błąd pomiarowy nie przekraczał 0,1‰. Przy preparatykach i analizach spektrometrycznych używano wzorców laboratoryjnych wykalibrowanych względem PDB i CDT oraz wzorców międzynarodowych NBS-121 ($\delta^{34}\text{S}_{\text{CDT}} = 0,00\text{‰}$); KH-2 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = +1,97\text{‰}$) i NBS-22 ($\delta^{13}\text{C}_{\text{PDB}} = -29,81\text{‰}$).

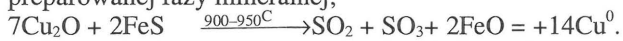
Preparatyka siarczków do celów analizy izotopowej siarki.

W celu separacji czystych faz mineralnych próbki skalne poddano kruszeniu. Za pomocą magnezu wyseparowano pirotyn, natomiast pod lupą binokularną — pozostałe siarczki, głównie pirit i chalkopiryt. Czystość wyseparowanych minerałów sprawdzano w przypadku każdej próbki, wykonując proszkowe dyfraktogramy rentgenowskie. Praktycznie w każdej próbce było obecne kilka procent zanieczyszczeń, które stanowiły przede wszystkim tlenki (magnetyt) oraz krzemiany. Związki te nie zawierają siarki i w tak małej ilości nie wpływają negatywnie na przebieg dalszej preparatyki, która, ze względu na wymaganą wysoką czystość dwutlenku siarki, jest przeprowadzana w warunkach próżniowych (ciśnienie ok. 10^{-3} mbar) oraz przy zastosowaniu metod kriogenicznego oczyszczania i separacji gazów.

W wyniku preparatyki izotopowej przeprowadzono całość siarki zawartej w minerale siarczkowym do postaci czystego dwutlenku siarki — gazu nadającego się do spektrometrycznej analizy izotopowej.

W celu uzyskania dwutlenku siarki, po

uprzedniej degazacji, siarczki poddawano reakcji z Cu_2O w próżni w temperaturze 900–950°C (temperatura zależy od preparowanej fazy mineralnej);



Powstający w wyniku tej reakcji trójtlenek siarki redukowano w temperaturze 700–720°C przy użyciu miedzi, do czystego dwutlenku siarki; $\text{SO}_3 + \text{Cu}^0 \xrightarrow{700-750^\circ\text{C}} \text{SO}_2 + \text{CuO}$. Uzyskany SO_2 kondensowano i dwukrotnie oczyszczano kriogenicznie przy użyciu ciekłego azotu oraz mieszaniny suchego lodu i etanolu. Każdej serii preparatyk towarzyszyły preparatyki przynajmniej dwóch wzorców składu izotopowego. Każda próżniowa preparatyka izotopowa próbek i wzorców była wykonywana dwukrotnie lub trzykrotnie w celu uniknięcia błędów preparacyjnych i kontroli powtarzalności preparatyk.

Preparatyka węgla z syderytu. Kilka próbek z otworu Krzemianka IG 20 zawierało w pobliżu wydzielenia siarczków wstęgowate wydzielenia grafitu, bardzo małych rozmiarów. Preparatyka węgla grafitowego do analizy spektrometrycznej była trudna ze względu na niewielkie ilości i małe rozmiary ziarn tego minerału. Analizie poddano również węglany występujące w pobliżu siarczków i grafitu.

Celem preparatyki izotopowej węgla w węglanach jest przeprowadzenie całego węgla z tych węglanów do postaci CO_2 . Po oddzieleniu minerałów siarczkowych oraz tlenkowych, separat wzbogacony w syderyt poddawano degazacji w próżni i reakcji ze specjalnie uprzednio spreparowanym 103% kwasem ortofosforowym. Uzyskany CO_2 kondensowano i oczyszczano z domieszkowych gazów. Oczyszczanie to polegało na kolejnym pozbywaniu się śladowych ilości kontaminujących gazów, poprzez ich rozkład w odpowiednich temperaturach i/lub ich kondensację. Każdej serii preparatyk towarzyszyły preparatyki przynajmniej dwóch wzorców składu izotopowego. Każda próżniowa preparatyka izotopowa prób i wzorców była wykonywana dwukrotnie lub trzykrotnie w celu uniknięcia błędów preparacyjnych i kontroli powtarzalności preparatyk.

Preparatyka węgla z grafitu. Pierwszym etapem preparatyki izotopowej była chemiczna i mechaniczna separacja grafitu. W czterech przypadkach, z całej otrzymanej próbki o masie kilkudziesięciu gramów uzyskano kilka miligramów grafitu. Jest to ilość wystarczająca do wykonania analizy izotopowej. Szacunkowo, w próbkach tych było zawarte od 10 do 100 ppm węgla w formie grafitu. W próbkach tych grafit był widoczny pod mikroskopem. W pozostałych próbkach grafitu albo nie było, albo było go tak mało, że analiza izotopowa tego minerału była niemożliwa ze względu na zbyt małe ilości próbki. Przed dalszą preparatyką izotopową wykonano kontrolę mineralogiczną za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego. Grafit utleniało się w próżni przy użyciu CuO w temperaturze 900°C. Otrzymany w wyniku spalania dwutlenek węgla został oczyszczony z substancji lotnych powstałych w wyniku reakcji domieszek zawartych w graficie (np. w inkluzjach) i tych zaadsorbowanych na powierzchni. Do kriogenicznego oczyszczania zastosowano ciekły azot oraz mieszaninę suchego lodu z alkoholem etylowym. Każdej serii preparatyk towarzyszyły preparatyki przynajmniej dwóch wzorców składu izotopowego. Każda próżniowa preparatyka izotopowa próbek i wzorców była wykonywana dwukrotnie lub trzykrotnie w celu uniknięcia błędów preparacyjnych i kontroli powtarzalności preparatyk.

Rezultaty badań i dyskusja

W obrębie zespołów skalnych jest możliwych do przyjęcia zwykle wiele scenariuszy ewolucji procesów endogeniczno-egzogenicznych i związanych z nimi metalogenez. Wartości stosunków lekkich izotopów trwałych dostarczają informacji o genetyczno-dynamicznych parametrach układu oraz o temperaturach równowagi pomiędzy poszczególnymi paragenezami mineralnymi występującymi w danej próbce. W każdej skale składającej się z n-minerałów teoretycznie jest możliwe do zastosowania n-1 termometrów izotopowych, oczywiście o ile znane są współczynniki frakcjonowania izotopowego pomiędzy poszczególnymi minerałami i spełnione są kryteria równowagi i braku reekwilibracji izotopowej. Celem niniejszej pracy jest wstępne rozpoznanie i próba oceny przydatności zastosowania analizy izotopowej do badań genetycznych złóż suwalskich.

Miejsca odwiertów, z których pobrano próbki zostały zaznaczone na szkiecowej mapie (ryc. 1). Wyniki badań izotopowych przedstawiono w tab. 1 i 2 oraz na wykresach (ryc. 2, 3).

Z obserwacji petrograficznych można wysunąć przypuszczenie, że pirotyn i chalkopiryty z otworu Krzemianka IG 20 powstały najprawdopodobniej wspólnie z tlenkami kruszcowymi, z którymi tworzą przesterzy (ryc. 4, 5). Granice między ziarnami siarczków i tlenków są ostre, bez obwódek reakcyjnych. Są to więc typowe minerały pierwotne powstałe najwcześniej. Wartości $\delta^{34}\text{S}$ oscylują w okolicach wartości 0 — typowej dla magmowych minerałów siarczkowych (tab. 1). Opierając się na równaniu Kajiwara i Krouse (1971), gdzie $10^3 \ln \alpha = 1,5 (10^5 T^{-2})$ możemy z różnicy składu izotopowego siarki w układzie pirotyn-chalkopiryty ($\Delta^{34}\text{S}_{\text{pirotyn-chalkopiryty}} = 0,37$ i $0,33\%$) dla próbek K-20-19, i K-20-50, wnioskować, że minerały te mogły powstać w warunkach równowagi izotopowej w temperaturze ok. 350°C. Uwzględniając jednak skrajne przypadki błędów analizy ok. 0,1% można stwierdzić, że minerały siarczkowe próbek K-20-19 i K-20-50 mogły się formować w warunkach równowagi izotopowej w temperaturze nie wyższej niż 660°C. Dla próbki K-20-25 wartość $\Delta^{34}\text{S}_{\text{pirotyn-chalkopiryty}} = 0,04\%$ jest ekstremalnie niska. Uwzględniając jednak skrajne przypadki, oraz błąd analizy ok. 0,1% można stwierdzić, że wymienione minerały siarczkowe mogły się formować w warunkach równowagi izotopowej nawet bezpośrednio w magmie, w temperaturze powyżej 1000°C, lecz nie niższej niż ok. 480°C. Z obserwacji mikroskopowych wynika, że badany piryty jest typowym minerałem wtórnym powstałym bądź w wyniku pirytyzacji pirotynu lub też jest pochodzenia hydrotermalnego (ryc. 6). Jego wartość jest wyraźnie wyższa niż w pozostałych badanych siarczkach (tab. 1). Opierając się na równaniu Kajiwara i Krouse (1971), gdzie $10^3 \ln \alpha = 3,0 (10^5 T^{-2})$ możemy, z różnicy składu izotopowego siarki w układzie piryty-pirotyn ($\Delta^{34}\text{S}_{\text{piryty-pirotyn}} = 2,17\%$) dla próbki K-20-35 wnioskować, że piryty mógł powstać w temperaturze ok. 100°C w warunkach równowagi izotopowej z pirotynem. Potwierdza to jego wtórny charakter.

Nelsonit z Łopuchowa jest żyłową skałą apatytowo-kruszcową, bogatą w tlenki: ilmenit i magnetyt oraz siarczki: pirotyn, chalkopiryty, piryty i pentlandyt (ryc. 7) (Wiszniewska, 1997). Z obserwacji petrograficznych można wysunąć przypuszczenie, że siarczki z nelsonitów powstały później niż siarczki z rud ilmenitowo-magnetytowych. Wartość $\delta^{34}\text{S}$ chalkopiryty pochodzącego z wymienionego nelsonitu jest wyraźnie niższa niż $\delta^{34}\text{S}$ wszystkich pozostałych

siarczków i wynosi — 1,85%. Chalkopiryt, jest w tej skale minerałem dominującym jeśli chodzi o budżet siarki. Taka niska wartość $\delta^{34}\text{S}$ jest najprawdopodobniej wynikiem zubożenia stopu w ciężki izotop siarki. Efekt ten może być wynikiem odgazowania z magmy przy niskiej aktywności tlenu. W takich bowiem warunkach odgazowanie siarki może doprowadzić do silnego zubożenia pozostałego stopu w izotop ^{34}S . Aktywność tlenu determinuje stosunek siarczan/siarczek w stopie. Gdy stosunek siarczan/siarczek w stopie obniża się, jest on silnie wzbogacony w izotop ^{34}S . Stąd postępująca strata powoduje względne zubożenie stopu w izotop ^{34}S . Niniejsze wstępne badania potwierdzają, że odtworzenie wielkości i warunków odgazowania, oraz wskazanie kierunków migracji fluidów może być wykonane jedynie w oparciu o dużą ilość analiz. Przepuszczalnie, przestrzenny rozkład zmienności pozwoliłby także na ustalenie kierunków migracji fluidów złożotwórczych.

O niskiej aktywności tlenu świadczy także obecność grafitu. Grafit z rud suwalskich tworzy wstążkowe wydzielienia, wspólnie z węglanami, wokół minerałów siarczkowych (ryc. 8, 9). Jego charakterystyczna, świetlista anizotropia pozwala na szybką i bezbłędną identyfikację, pomimo wydzieleni niewielkich rozmiarów (ok. 0,001 do 0,01mm). Istnieją dwie koncepcje dotyczące pochodzenia tego, rzadko występującego w skałach magmowych, minerału. Pierwsza z nich wiąże powstanie grafitu z procesami redukcji CO_2 w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury w etapie magmowym. Tworzy on wówczas mikroskopijne wrostki i przerosty w plagioklazach, głównie w labradorach. Inny rodzaj grafitu, wstążkowego, łączy się z przemianami pirotynu Co-nośnego, który jest podstawiany syderytym, wtórnym magnetytem, pentlandytem i grafitem (Siemiątkowski, 1976). Obserwacje mikroskopowe wskazują, że grafit powstawał w wyniku procesów elektrochemicznych związanych z oksydacją pirotynu, tworzeniem syderytu i postępującą redukcją $\text{CO}_2\text{--CO--C}$ (Kucha i in., 1981).

Opierając się na krzywej frakcjonowania izotopowego w układzie kalcyt–grafit, obliczonej przez Bottinga (1969) i zakładając warunki równowagi izotopowej możemy wnioskować, że grafit mógł powstać w temperaturze ok. 180°C do 530°C. Uwzględniając fakt, że badanym węglanem jest syderyt a nie kalcyt, można przyjąć, że wyznaczone skrajne temperatury są zawyżone, być może o kilkanaście stopni. Z drugiej strony, poniżej 500°C może dochodzić do kinetycznego efektu izotopowego w układzie węglan–grafit (Jędrysek, 1990). Wartości $\delta^{13}\text{C}$ węglanów i grafitu wykazują bardzo dobrą ujemną korelację ($R^2=0,98$). Może to być wynikiem równowagi izotopowej lub efektu Raleigh'a towarzyszącemu równoczesnemu formowaniu się grafitu i syderytu z fluidów zawierających CO_2 bez znaczących domieszek CH_4 . Jednakże, wyższym wartościom $\delta^{13}\text{C}$ syderytu towarzyszą niższe wartości $\delta^{13}\text{C}$ grafitu. Efekt ten sięga ok. 5‰. Zważywszy, że grafit ma zanedbywalny udział w budźcie węgla w badanej skale, możemy w obliczeniach destylacji Rayleigh'a uwzględnić jedynie układ $\text{CO}_2\text{--syderyt}$. Zakładając, że temperatura podczas wytrącania się syderytu była stała i wynosiła 530°C (tylko w tych warunkach mogła być utrzymana równowaga izotopowa w układzie syderyt–grafit) i że próbka o najwyższej wartości $\delta^{13}\text{C}=-2,99\text{‰}$, powstała na początku reakcji, to próbka o najniższej wartości

$\delta^{13}\text{C}=-6,29\text{‰}$ powstała, gdy 70% zostało skonsumowane do wytrącenia syderytu. Jest to scenariusz, który ze względu na zachowanie równowagi izotopowej i wysoką wartość współczynnika korelacji, wydaje się najbardziej prawdopodobny i możliwy do przyjęcia. W tym wypadku, grafit tworzyłby się w wyniku redukcji syderytu (po skonsumowaniu całości) albo powstawałby równocześnie z procesem wytrącania syderytu. Fakt, że efekt izotopowy przy redukcji fazy stałej jest zaniedbywalny oraz wyniki obserwacji petrograficznych, pozwalają przychylić się do pierwszego modelu i potwierdzić wtórny charakter grafitu. Węglany powstałe w wyniku utlenienia metanu, który jest silnie zubożony w izotop ^{13}C (np. Jędrysek, 1995), charakteryzują się wyjątkowo niskimi wartościami $\delta^{13}\text{C}$ (Jędrysek & Sachanbiński, 1994).

Literatura

- BOTTINGA Y. 1968 — Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen exchange in the system calcite-carbon dioxide-water. *J. Phys. Chem.*, 72, 800–808.
- DEPCIUCH T., LIS J. & SYLWESTRZAK H. 1975 — Wiek izotopowy K-Ar skał podłoża krystalicznego północno-wschodniej Polski. *Kwart. Geol.*, 19: 759–779.
- JARMOŁOWICZ-SZULC K. 1990 — Dane geochronologiczne Suwalskiego Masywu Anortozytowego. *Arch. Miner.*, 44: 59–67.
- JĘDRYSEK M.O. 1990 — Isotope effects in geological systems. [In:] Course-book of Isotope Geology — M.O. Jędrysek (ed.). Third School on Physics of Minerals, Part I — Isotopes — M.O. Jędrysek (ed.). Wrocl. Univ. & Commit. Miner. Sci.: 19–41.
- JĘDRYSEK M.O. 1995 — Carbon isotope evidence for diurnal variations in methanogenesis in freshwater lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 557–561.
- JĘDRYSEK M.O. & SACHANBIŃSKI M. 1994 — Stable isotope and trace elements studies of vein ophicarbonates at Gogółów–Jordanów Serpentinite Massif (Poland): a contribution to the origin of ophiaragonite and ophi magnesite. *Geochem. J.*, 24: 341–350.
- JUSKOWIAK O. 1971 — Skały plutoniczne północno-wschodniej Polski. *Biul. Inst. Geol.*, 245: 7–152.
- JUSKOWIAK O. 1993 — Podłoża Krystaliczne Suwalszczyzny. *Przew. 64 Zjazdu Pol. Tow. Geol.*: 16–29.
- KAJIWARA Y. & KROUSE H.R. 1971 — Sulphur isotopic partitioning in metallic sulfide systems. *Can. J. Earth Sci.*, 8: 1397–1408.
- KUBICKI S. & SIEMIĄTKOWSKI J. 1979 — Mineralizacja kruszcowa suwalskiego masywu zasadowego. *Biul. Inst. Geol.*, 316: 5–137.
- KUCHA H., KWIECIŃSKA B., PIESTRZYŃSKI A. & WIECZOREK A. 1981 — On the genesis of graphite from magnetite rocks of Krzemianka (NE Poland). *Miner. Pol.*, 10: 81–89.
- KUCHA H., PIESTRZYŃSKI A. & SALAMON W. 1977 — Geochemical and mineralogical study of sulphide minerals occurring in magnetite rocks of NE Poland. *Miner. Pol.*, 8: 23–38.
- RYKA W. 1979 — On the origin of anorthosites and associated iron ores of the Suwalki Massif (north-eastern Poland). *Biul. Inst. Geol.*, 318: 11–23.
- RYKA W. 1993 — Fundament krystaliczny Suwalszczyzny. *Prz. Geol.*, 41: 546–552.
- SIEMIĄTKOWSKI J. 1976 — Grafit w skałach suwalskiej intruzji norytowo-anortozytowej. *Prz. Geol.*, 24: 212–213.
- SPECZIK S., WISZNIEWSKA J. & ŚNIEŻEK E. 1980 — O mineralizacji kruszcowej intruzji suwalskiej w rejonie Udrynia. *Arch. Miner.*, 36: 85–97.
- SPECZIK S., WISZNIEWSKA J. & DIEDEL R. 1988 — Minerals, exsolution features and geochemistry of Fe-Ti ores of the Suwalki District (north-east Poland). *Miner. Deposita*, 23: 200–210.
- WISZNIEWSKA J. 1993a — Mineralizacja kruszcowa w skałach Masywu Suwalskiego. *Przew. 64 Zjazdu Pol. Tow. Geol.*: 29–36.
- WISZNIEWSKA J. 1993b — Złoże rudy ilmenitowo-magnetytowej Udryń (Suwalski Masyw Anortozytowy). *Prz. Geol.*, 41: 565–567.
- WISZNIEWSKA J. 1997 — Nelsonity suwalskie — nowe dane mineralogiczne i geochemiczne. *Prz. Geol.*, 45: 883–892.