

AUGUSTYN JĘCZALIK

Instytut Geologiczny

## GEOCHEMIA URANU, TORU I CYNY W PROCESACH POMAGMOWYCH

UKD 550.42:[546.79 + 546.841 + 546.811]: 553.2

Współczesne poglądy na prawidłowości rozkładu w skałach granitowych uranu i toru są dobrze znane i zgodne. Ogólnie wiadomo, że granity kwaśne charakteryzują się zwiększoną koncentracją uranu, toru i cyny. Mechanizm gromadzenia tych pierwiastków i tworzenia się złóż jest ciągle przedmiotem badań. W procesie hydrotermalnym uran jest bardziej ruchliwy niż tor i w tym procesie następuje rozdział uranu od toru. Tor może być w roztworach tylko w ilościach śladowych, wskutek częściowego, mechanicznego porwania przez składniki destylatu. Z tego powodu,

w przypadku rud hydrotermalnych, możliwe jest pewne wzbogacenie produktów procesu w uran w stosunku do toru, co zaznacza się obniżeniem wskaźnika Th/U, w porównaniu do otaczających skał niezmienionych. Tę prawidłowość widać kontrastowo w przypadku hydrotermalnych rud polimetali, gdzie zawartość w nich uranu rośnie ze wzrostem minerałów siarczkowych (8).

Zwiększenie koncentracji uranu i cyny w kontaktowych aureolach intruzji granitowych wiązane jest genetycznie z późnym etapem metamorfizmu kontaktowego,

który prowadzi do wtórnego rozkładu uranu i cyny oraz w określonych warunkach toru. Dlatego te prawidłowości w zachowaniu się uranu, toru i cyny w różnych procesach, należy wykorzystywać z uwzględnieniem konkretnej sytuacji geologicznej.

W procesach hydrotermalnych uran oddziela się od Th, Zr, TR, Ta i Ti. Dla złóż pochodzenia hydrotermalnego minerały tych pierwiastków są niecharakterystyczne. Ponieważ uran występuje w skorupie ziemskiej w ilości 4 razy mniejszej od Th, Zr, TR, Ca, często bywa rozproszony w strukturach tych pierwiastków. W procesach magmowych i pegmatytowych historia uranu jest wspólna z torem i TR, a w pegmatytowych również z Nb i Ta. Istnieją różne punkty widzenia co do postaci przenoszenia i odkładania uranu w tych procesach. Uważa się, że uran przenosi się w postaci kompleksu węglanowego, czasem hydrokrzemianowego. Osadzanie się z roztworów hydrotermalnych może następować wskutek spadku alkaliczności i ubytku CO<sub>2</sub>. Wpływ na to ma też działanie skał otaczających. Prawdopodobnie tor jako bardziej zasadowy w porównaniu do U(IV), w procesie alkalizowania się roztworów, odłoży się w głębszym poziomie.

Ustalenie właściwości geochemicznych zachowania się uranu i toru w skałach sugeruje istnienie określonej strefowości w rozkładzie. Uran i tor mogą tworzyć izomorficzne zastąpienia, roztwory stałe i mogą trafiać do rud wskutek porywania w charakterze domieszek. Ze stosunku Th/U można wykazywać wyraźne preferencje procesów prowadzących do wykrycia poszukiwanego pierwiastka. Stosowanie pomiarów rozkładu U i Th pozwala na głębsze wniknięcie w mechanizm procesów pomagmowych i bardziej kontrastową selekcję produktów dyferencjacji.

#### GEOCHEMIA INTRUZJI CYNONOŚNYCH

Ważniejszym i prawie jedynym minerałem cyny jest kasyteryt. Może występować w kwaśnych granitach, łupkowej skale kontaktowej, grejzenach, pegmatytach, gdzie dostaje się zazwyczaj w procesie pneumatolizy. Kasyteryt może być również w grupie minerałów ciężkich (szlichach) niemagnetycznych, nawet gdy zwykłe badania jakościowe nie wykryją cyny. Brak u cyny diadochii powoduje, że tylko część cyny rozprasza się w skałach magmowych, natomiast znaczna część przechodzi do geofaz dyferencjacji kwaśnych (7).

Parametry fizykochemiczne środowiska fazy hydrotermalnej i pneumatolizy decydują praktycznie o pierwotnym charakterze złóż cyny. Czasem warunki tego środowiska sprzyjają tworzeniu się siarczków cyny typu siarkosoli i utworzeniu się staninu, minerału Cu<sub>2</sub>FeSnS<sub>4</sub>. W stanie rozproszenia cyna występuje w postaci kasyterytu w granitoidach i pegmatytach, w minerałach cyrkonu, niobu i tantalum, także w łupkach łyszczkowych.

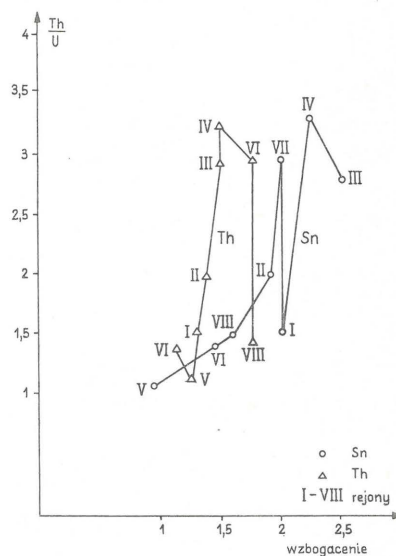
W czystym mineralu kasyterytu zawartość SnO<sub>2</sub> dochodzi do 99%. Zazwyczaj domieszkami są: Si, Ti, Zr, W, Nb, Ta, Al, Mn, Sc; związki metali nieżelaznych. W przemyśle, w szlacie z przeróbki kasyterytu, otrzymuje się skand. Zależnie od genetycznego typu złoża, kasyterytu czy staninu, towarzyszą im zróżnicowane minerały. Ustalenie typu złóż można przeprowadzić analizą szlichtową i chemiczną analizą fazową (5). Analiza fazowa polega na oddzielnym oznaczeniu zawartości kasyterytu, staninu i koloidalnej postaci cyny, nie dającej się oznaczyć pod mikroskopem. Zachowanie się cyny na etapie pomagmowym jest przedmiotem pracy M. Wichrowskiej, B. Mońko (9).

Na podstawie badań geochemicznych dystrybucji cyny w biotytach granitów masywu Strzegom – Sobótka autorki

stwierdziły, że średnia koncentracja cyny, obliczona dla biotytów całego masywu nie przekracza 100 g/t Sn. Na podstawie tego oceniają, że biotyty bardziej alkaliczne, pochodzące z południowo-wschodniej części masywu, charakteryzują się mniejszą zawartością cyny w porównaniu z biotytami obszaru północno-zachodniego. Dowodzą tego również pegmatyty tego rejonu, w minimalnym stopniu okruszcowane. Porównując informacje mineralogiczno-petrograficzne i geochemiczne oceniają, że magma granitowa, tworząca masyw, nie była wyraźnie wzbogacona w cynę. Stwierdzenie to należy uważać za ważny wynik przeprowadzonych badań geochemicznych, ponieważ zawartość cyny w biotycie z granitów, może być wskaźnikiem cynonośności granitów badanego masywu.

Bardzo interesujące zestawienie średnich zawartości pierwiastków śladowych w granitach Karkonoszy podaje w swojej pracy J. Lis (4; tab. 25 i 27). Podane zawartości oparte na dokładnych oznaczeniach U, Th i Sn mogą służyć do szerokiej interpretacji geochemicznej. Oznaczenia Sn J. Lis przeprowadził metodą chemiczno-spektrograficzną, o zwiększonej czułości wynoszącej 1,5 g/t Sn. Na podstawie zawartych w tych tablicach koncentracji U, Th i Sn autor obliczył wskaźniki Th/U i wskaźniki wzbogacenia Sn. Zależność stopnia wzbogacenia Sn od Th/U, przedstawiona na wykresie, pozwala na ocenę cynonośności badanych rejonów.

Średnie zawartości g/t (wg J. Lisa)					Wzbogacenie		
Rejon	U	Th	Th/U	Sn	U/4	Th/18	Sn/3,6
I	16,2	24	1,48	7,5	4,05	1,33	2,02
II	12,2	25	2,05	6,4	3,05	1,41	1,78
III	9,9	28	2,82	8,9	2,45	1,55	2,47
IV	8,5	28	3,29	8,3	2,12	1,55	2,30
V	18,6	21	1,13	3,4	4,65	1,16	0,94
VI	15,2	20	1,32	5,1	3,60	1,11	1,42
VII	10,5	31	2,94	7,2	2,60	1,72	2,00
VIII	22,7	31	1,36	6,0	5,67	1,72	1,66
Klarki	4	18	4,5	3,6	1	1	1



Przy pomiarach rozkładu U, Th i Sn w warstwach powierzchniowych znaleziony rozkład pierwiastków nie zawsze jest reprezentowany dla niższych poziomów. Zróżnicowanie koncentracji zależy również od stopnia korozji, podlegających wietrzeniu skał i ruchliwości pierwiastków w podobnych warunkach fizykochemicznych. Z tabeli widać dużą zmienność rozkładu uranu, co świadczy o

dużej ruchliwości (8,5–22,7 g/t), małą fluktuację toru (20–31 g/t) i większą cyny (3,4–8,9 g/t). Bardziej kontrastowo autor klasyfikuje fazy rozkładu, wzbogacenia i dynamikę procesu, sterującego rozkładem geochemicznym, wskaźnik Th/U (1,13–3,29). Ten wskaźnik, zastosowany do oceny cynonośności, przedstawia wyraźnie rejony bardziej cynonośne i uboższe.

Zmienność wskaźnika Th/U powodowana jest głównie dużą zmiennością U, przy nieznacznej zmianie Th, co wskazuje na małą aktywność toru przy mineralizacji uranowej i cynowej. Rozkład toru charakteryzuje raczej ściśle określone środowisko geochemiczne i mechanizm tworzenia się złoża. Stąd wskaźnik Th/U można uznać, że spełnia rolę wskaźnika inżynierii geochemicznej.

Roztwory hydrotermalne prawie nie zawierają toru, tylko uran i cynę, co prowadzi do obniżenia Th/U w porównaniu do skał otaczających, tj. granitów kwaśnych, dla których ten wskaźnik wynosi 4,5. Nieznaczny wzrost toru może świadczyć o zróżnicowanym metamorfizmie kontaktowym, w którym tor pobierany był z otaczających skał. Aktywność toru w takim procesie jest zjawiskiem rzadko spotykanym i oznacza, że zachowanie się tego pierwiastka w różnych procesach należy rozpatrywać z uwzględnieniem konkretnej sytuacji geologicznej.

Skały, podlegające metamorfizmowi kontaktowemu, mogą zmieniać koncentrację U i Th, wskutek migracji tych pierwiastków, zależnie od składu minerałów skałotwórczych. W tym procesie cyna może być zatrzymywana przez biotyty i cyrkonie. Hydrotermalny metamorfizm skał krzemianowych sprzyja doprowadzeniu uranu w postaci kompleksu hydrokrzemianowego. Rekrystalizacja minerałów może prowadzić do wtórnego rozkładu uranu. Zróżnicowany wskaźnik Th/U (1,13–3,29) świadczy o rozmieszczeniu fazowym, wywołanym zróżnicowaniem intruzji pod względem zawartości cyny, w procesie pneumatolizy z otaczającymi zmetamorfizowanymi skałami, tj. granitami zmienionymi działaniem pneumatolizy.

Ogólny wniosek, jaki można z wykresu wyciągnąć jest następujący: zwiększoną cynonośność wykazują rejony I–IV i rejon VII. Jednocześnie wyniki wskazują, że intruzje są słabo cynonośne. Przedstawiony rozkład cyny i powiązanie z uranem i torem oraz wskaźnikiem Th/U wskazują na potrzebę dalszych badań i poszukiwań bogatszych impregnacji hydrotermalnych, odpowiadających podstawowym zasadom inżynierii geochemicznej.

Badania geochemiczne pomagają poznać typy etapów powstawania rud cyny. Cynie przypisuje się optymalne warunki wydzielania się w etapie pneumatolitycznym, lecz ma ona również możliwość wydzielania się w niskich temperaturach etapu hydrotermalnego, prawdopodobnie w stanie geochemicznego rozproszenia, wchodząc w postaci domieszki tlenków. W wyższych temperaturach cyna wykazuje własności sulfofilne, występując w paragenezie z kasyterytem jako minerał stanin  $Cu_2FeSnS_4$ , i minerałami pierwiastków Zr, Fe, Cu, Ag, In, Sc w formie domieszek. W tych warunkach U i Th zachowują się podobnie jak w procesie formowania się złoża piryto-polimetalicznego. Wskaźnik Th/U przy badaniu złoża cyny może odegrać ważną rolę jako wskaźnik rozdzielczy, charakteryzujący produkty poszczególnych etapów i kierunek wzrostu koncentracji cyny.

Dla wydzielania się kasyterytu potrzebne jest wybitnie kwaśne środowisko, toteż jako złoże nagromadza się bądź w pneumatolitycznych zsylikowanych partiach intruzji, zwanych grejzenami, bądź w zewnętrznej osłonie skał krzemionkowych (kwarcytów, łupków krzemionkowych), zaznaczając w ten sposób związek złóż z masywami granitowymi.

Stanin jest odporny na wtórne czynniki. Produktem wietrzenia jest wtórny koloidalny  $SnO_2$ , który skupia się w różnych formach i określane jest jako cyna rozpuszczalna. Pierwotny czy wtórny wydzielony kasyteryt jest nierozkładalny. W wyniku wietrzenia skał cynonośnych i mechanicznego transportu kasyteryt koncentruje się w skałach okruskowych. Ostatecznie zawartość  $SnO_2$  w złożu zależy od jego zawartości w magmie granitowej. Późniejsze procesy wpływać mogą na zawartość cyny w intruzjach i na rozkład w skale, w drodze hydrotermalnego metamorfizmu, gdzie przeważają procesy akumulacyjne.

W poszukiwaniach geochemicznych cyny ważnym parametrem jest postać występowania cyny w skałach cynonośnych. Dotychczasowe badania nie określiły ostatecznie izomorficznej postaci występowania cyny. Nie ulega wątpliwości, że za jej koncentrację w granitach odpowiedzialne są głównie biotyty. Pogląd ten popierają w pracy o cynonośności granitów M. Wichrowska i B. Mońko (9). Dowodzą one, że na podstawie badań mineralogiczno-petrograficznych i geochemicznych masywów granitowych, z którymi związane są złoża cyny wnioskować można, że nagromadzenie się cyny w postaci niewielkich skupień kasyterytu poprzedzane jest pewnymi wtórnymi procesami, którym podlegał głównie biotytyt. Jest to przeważnie muskowityzacja biotytytów w powiązaniu z albityzacją plagioklazów. Zawartość cyny w biotytytach waha się w szerokich granicach i zawsze jest wyższa w porównaniu do innych minerałów skałotwórczych (7). Oznacza to, że o stopniu cynonośności granitów decyduje zawartość cyny w biotytytach (łuszczkach).

K. Smulikowski i A. Polański (7) podają, że biotyty zawierają przeważnie 30–40 g/t Sn, biotyty granitów cynonośnych 150–300 g/t. Jest to ważna właściwość, świadcząca że biotyty mogą koncentrować małe i duże ilości cyny, to znaczy z intruzji zarówno ubogich, jak i bogatych w cynę. Wiele faktów przemawia za obecnością cyny w biotytytach w postaci wrostków kasyterytu. Cyna w biotytytach nie podlega ługowaniu w procesie bauerytyzacji. Wodą królewską nie można oddzielić od kasyterytu pierwiastków obcych w postaci izomorficznych domieszek w jego siatce lub w postaci stałych roztworów, np. Nb, Ta, Fe, In, Sc i in.

## WIETRZENIE

Na ogół w procesie wietrzenia następuje rozdział uranu i toru od cyny w aluwiach. Skład aluwii zależy od składu litologicznego skał macierzystych. Rozmieszczenie pierwiastków promieniotwórczych (U + Th) w aluwiach było przedmiotem badań S. Przeniosły (6). Zawartość uranu w aluwiach może odbiegać od zawartości uranu w skałach badanego obszaru. W końcowych wnioskach podaje on ważną prawidłowość, że znaczna część pierwiastków promieniotwórczych związana jest z biotytyami i minerałami akcesorycznymi. Uran, zawarty w biotytytach może stosunkowo łatwo migrować w procesie wietrzenia i ta część ma decydujący wpływ na jego karkową zawartość w aluwiach. Najwyższa zawartość uranu koncentruje się we frakcji najdrobniejszej i ze wzrostem uziarnienia jego zawartość maleje. Biotyty w etapie transportu są nietrwałe, ulegają rozpadowi.

S. Przeniosły sugeruje, że prawdopodobnie uran został wprowadzony do skały macierzystej w procesie metasomatycznej granityzacji lub podczas mineralizacji hydrotermalnej. Potwierdzałoby to, że biotyty w granitach mają zdolność akumulacji niektórych pierwiastków w procesie hydrotermalnym.

Szerokie badania metodą szlichową, rozmieszczenia minerałów ciężkich w produktach wietrzenia, podjęła M. Jęczmyk w pracy pt.: „Minerały ciężkie w aluwjach ...” (3). Najwięcej uwagi poświęciła ona mineralizacji cynowej ustalając, że jedynym obecnym w szlichach minerałem cyny jest kasyteryt, chociaż w ilościach śladowych może występować w skaleniach. Minerały ciężkie w szlichach zawierały wszystkie generacje kasyterytu, reprezentując strefy mineralizacji cynowej badanego obszaru. Na podstawie badań własności typomorficznych kasyterytów, reprezentujących poszczególne anomalie szlichowe oraz zespół minerałów, współwystępujących z nimi w aluwjach, M. Jęczmyk podjęła próbę ustalenia formacji pierwotnych koncentracji cyny. Zgodnie z większością badaczy koncentracje związane z seriami łupków łuszczkowych zakwalifikowane zostały do grupy endogenicznych, pneumo-hydrotermalnych, subwulkanicznych formacji kasyterytowo-siarczkowej.

W tych badaniach nie uwzględnione zostały takie pierwiastki śladowe, jak U i Th, których rozkład pozwoliłby na ściślejsze określenie genetycznych uwarunkowań typów złóż i mineralizacji cynowej. Jest to prawdopodobnie jedna z przyczyn zróżnicowanych opinii badaczy. Wskaźnik Th/U pozwala dość kontrastowo określić typ mineralizacji zależnie od regionalnych czynników metalogenicznych. Udział U i Th w tych procesach, nawet w mikroilościach jest określony i ważny geochemicznie (8). Opracowane są specjalne metody fluorometryczne oznaczania submikroilości U, Th i Sn (1). Charakterystycznym wskaźnikiem kasyterytu jest zawartość koloidalnej cyny, jako produktu działania wietrzenia w połączeniu z hydrolizą. Ta postać pojawia się jako obwódka kasyterytu, trudna do stwierdzenia pod mikroskopem.

Ustalenie typu złoża można przeprowadzić analizą fazową, która polega na traktowaniu sproszkowanej próbki kwasem siarkowym (1:3), na gorąco. Po odsączeniu oznacza się w roztworze zawartość Sn, która jest miarą zawartości łatwo rozpuszczalnych związków koloidalnych cyny. nierozpuszczalną pozostałość ogrzewa się ze stężonym kwasem siarkowym. Do roztworu przechodzą siarczki i koloidalne związki utlenione cyny, wchodzące w skład staninu. Osad zawiera kasyteryt (5).

Współczesne metody geochemiczne wymagają bardzo dokładnych oznaczeń śladowych ilości takich pierwiastków, jak: U, Th i Sn. Do oznaczania U i Th stosuje się metody fluorometryczne, pozwalające oznaczać koncentracje od 0,1 g/t (1). Szczególnie zasługuje na uwagę metoda Filera (1), uzyskująca wykrywalność 0,03 g/t Th.

W 1978 r. w pracowni analitycznej Instytutu Geologicznego adoptowano nową metodę fluorometryczną oznaczania cyny według Pal-Ryana; zakres oznaczania w granicach 0,05–0,25 g/t Sn. Pomiar przeprowadzono na fluorometrze EEL 244 prod. ang.

#### LITERATURA

1. Jęczalik A. — Oznaczanie pierwiastków rzadkich i promieniotwórczych w skałach i minerałach. 1976 z. 32. cz. 2.

2. Jęczalik A. — Analiza chemiczna rud toru i ziem rzadkich, cz. 3. Instr. Met. Bad. Geol. Wyd. Geol. 1980.
3. Jęczmyk M. — Minerały ciężkie w aluwjach potoków na obszarze metamorfiku izerskiego. Biul. Inst. Geol. 1979 nr 319.
4. Lis J. — Geochemia niektórych pierwiastków w granitoidowym masywie Karkonoszy. Biul. Inst. Geol. 1970 nr 224.
5. Knipowicz J.N., Moraczewski J.W. red. — Analiz mineralnego syrja. Leningrad 1956.
6. Przeniosło S. — Geochemia uranu w aluwjach wschodniej części obszaru metamorfiku Łądku i Śnieżnika Kłodzkiego. Biul. Inst. Geol. 1970 nr 224.
7. Smulikowski K., Polański A. — Geochemia. Wyd. Geol. 1969.
8. Syromiatnikow N.G., Trofimowa L.A., Jarenska M.A. — Uran i torij kak indykatory processow obrazowanija kołczedanno-polimietalliczeskich rud miestorożdienija Majkajn (Centralnyj Kazachstan). Geochimija, wyp. 7, Moskwa 1971.
9. Wichrowska M., Mońko B. — Cyna w biotytach z granitów masywu Strzegom–Sobótka. Biul. Inst. Geol. 1970 nr 238.

#### SUMMARY

Measurements of distribution of uranium and thorium in rocks markedly contribute to the knowledge of mechanisms of postmagmatic processes as well as segregation of products of differentiation. The Th/U index appears highly useful in search for tin ores as an differentiation index, making possible identification of products of individual segregation stages and tracing directions of increase in concentration of this metal.

Biotites present in granites are able to accumulate tin from intrusions even poor in that metal. The presence of uranium and thorium, even in trace amounts, is found to be significant from the point of view of geochemistry as it well defines metallogenic environment.

#### РЕЗЮМЕ

Применение измерения размещения урана и теория позволяет на более тщательное ознакомление с механизмом постмагнетических процессов и на более контрастную селекцию продуктов дифференциации. Индикатор Th/U может сыграть важную роль при поисках олова как селективный индикатор, определяющий продукты отдельных стадий и закономерность концентрации олова. Биотиты присутствующие в гранитах характеризуются способностью аккумуляции олова из интрузий как тощих так и богатых в олово.

Участие даже микроколичеств U и Th имеет, с геохимической точки зрения, большое значение, так как оно характеризует металлогенную среду.