

SFALERYT JAKO TERMOMETR GEOLOGICZNY

UKD,549.021.13:553.21/.24:53.092+53.096:553.4

Możliwość określania temperatur tworzenia się złóż, zwłaszcza kruszcowych, ma obok aspektu naukowego duże znaczenie praktyczne. Gradienty temperatur w złożach wskazują kierunki wędrowki i szybkość ochładzania się roztworów mineralizujących, określają paragenezę, pozwalają stawiać prognozy poszukiwawcze.

Krótki przegląd metod geotermometrii i geobarometrii oraz perspektywy rozwoju badań tego typu w Polsce przedstawiła ostatnio J. Pawłowska (15). Celem niniejszego komunikatu jest naświetlenie aktualnych poglądów na szeroko dyskutowaną metodę termometryczną Kulleruda.

Jedną z metod geotermometrii i geobarometrii jest badanie izomorficznych roztworów stałych i produktów ich odmieszania. Jeśli podczas krystalizacji jest zachowana równowaga minerału z roztworem i z innymi minerałami, skryształizowanymi z tego samego roztworu, w tym samym miejscu, jeśli w dodatku nie nastąpią późniejsze zmiany składu chemicznego badanego minerału (np. wskutek ługowania), wówczas na podstawie składu minerału można określić warunki ciśnienia i temperatury, panujące w chwili jego krystalizacji.

G. Kullerud (12) wykazał, że skład żelazonośnego sfalerytu, krystalizującego w równowadze z pirytem i pirotynem, zależy od temperatury jego powstania. Eksperymenty G. Kulleruda polegały na ogrzewaniu mieszanin syntetycznych siarczków cynku i żelaza oraz szybkim chłodzeniu produktów. Uzyskane szeregi roztworów stałych (Zn, Fe/S) charakteryzują się zmienną zawartością Fe w sfalerycie zależnie od temperatury. W ten sposób wyznaczono diagram równowag fazowych, służący do określania temperatury krystalizacji sfalerytów oraz określono poprawki, uwzględniające wpływ ciśnienia nadkładu na tę temperaturę (12, 21). Diagramem tym można posługiwać się też przy oznaczaniu temperatur krystalizacji sfalerytów, będących w asocjacji tylko z pirytem (bez pirotynu). Są one wówczas temperaturami minimalnymi (13).

Badając naturalne i syntetyczne sfaleryty stwierdzono, że wielkość ich komórek elementarnych zależy od ilości domieszek: Fe, Cd i Mn, wchodzących izomorficznie w sieć krystaliczną (17, 18; ryc. 1).

$$a_0 = 5,4093 + 0,000456 X + 0,00424 Y + 0,00202 Z$$

lub wg [12]:

$$a_0 = 5,4090 + 0,0006 X + 0,0039 Y + 0,0025 Z$$

gdzie: a_0 = wielkość komórki elementarnej sfalerytu (Zn, Fe, Cd, Mn/S/Å),

5,4090 i 5,4093 = wielkość komórki elementarnej sfalerytu Zn S (Å),

X, Y, Z = zawartości FeS, CdS, MnS w sfalerycie (% molowe),

Wielkość komórki elementarnej sfalerytu można obliczyć teoretycznie z wyników analizy chemicznej lub pomierzyć ją metodą rentgenograficzną. Ponieważ jest ona m. in. funkcją ilości Fe tym samym zależy od temperatury krystalizacji sfalerytu. Ogólnie przyjmuje się, że ciemna barwa sfalerytu wynika z dużej ilości domieszek izomorficznych, zwłaszcza żelaza (6). Tolerancja sieci krystalicznej na przyjęcie takich domieszek jest bowiem większa w wyższych temperaturach. Dlatego ciemne, żelaziste odmiany sfalerytu (marmaty), o dużych komórkach elementarnych, uważane są za wysokotemperaturowe. Sfaleryty, o komórkach nieznacznie większej od komórki stechiometrycznego ZnS, zawierają małą

ilość domieszek izomorficznych; są to zazwyczaj niskotemperaturowe jasne sfaleryty (cleiofany).

Sfaleryt daje roztwory stałe w szerokim zakresie układu Fe-Zn-S. Skład żelazonośnego sfalerytu (Zn, Fe/S) nie jest jednak funkcją wyłącznie temperatury i ciśnienia nadkładu. Duży wpływ wywiera chemizm macierzystych roztworów (11), a zwłaszcza aktywność siarki. P. K. Sims i P. B. Barton (16) podali, że sfaleryt zawierający 1,7% mol. FeS mógł utworzyć się przy zmiennej aktywności siarki, w szerokim zakresie temperatur 145–585°C. Wynika to ze swoistej ekstrakcji żelaza ze sfalerytu w obecności gazowej siarki:

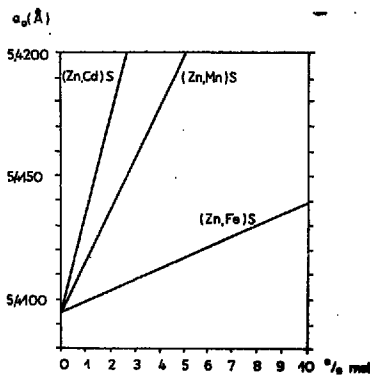


W swej pionierskiej pracy G. Kullerud (12) syntetyzował sfaleryty w warunkach bezwodnych i nie uwzględnił wpływu ciśnienia i aktywności par siarki. P. B. Barton i P. Toulmin (2) stosując technikę G. Kulleruda kontrolowali ciśnienie parcjale siarki w warunkach wysokiej próżni. W. N. Anfilogow et al. (1) i Ł. W. Czernyszew (4) otrzymywali żelaziste sfaleryty z wodnych roztworów chlorków przy ciśnieniach rzędu 1000 atm. R. S. Boorman (3) syntetyzował z kolei sfaleryty w stopionych chlorkach. Diagramy fazowe układu Fe-Zn-S, wykreślone w świetle nowych danych (ryc. 2), nie pokrywają się z wykresami G. Kulleruda (12). M. T. Einaudi (7) oraz Ł. W. Czernyszew i W. N. Anfilogow (5) sugerują nawet, że w miarę wzrostu temperatury od 200 do 742°C sfaleryt będący w równowadze z pirytem i pirotynem zawiera zmniejszającą się ilość Fe.

Niektóre z przytoczonych faktów są nie tylko różne od pierwotnych tez G. Kulleruda, lecz także sprzeczne z poglądami na istotę izomorficznych roztworów stałych i z obserwacjami naturalnych sfalerytów. Należałoby przecież oczekiwać, że właśnie w wyższych temperaturach sfaleryt może związać w sieci krystalicznej większe ilości domieszek. C. Varček (22) na podstawie pomiarów temperatur homogenizacji i dekrepitacji wrostków rzeczywiście stwierdził, że ciemne odmiany sfalerytu o większej zawartości Fe krystalizowały w temperaturach wyższych niż jasne. Należy więc przypuszczać, że warunki stosowane w niektórych syntezach nie odpowiadają warunkom panującym podczas krystalizacji naturalnych sfalerytów i powodują w roztworach stałych uboczne reakcje, nie uchwycone w eksperymentach laboratoryjnych.

Pomimo tych trudności, wielokrotnie podejmowano próby wykorzystania sfalerytu jako termometru geologicznego w oznaczeniach temperatur tworzenia się co najmniej kilkudziesięciu złóż, głównie w Stanach Zjednoczonych, Kanadzie, Związku Radzieckim, Czechosłowacji. Należałoby przytoczyć tu oznaczenia dokonane na polskich sfalerytach.

O próbie ustalenia temperatur krystalizacji siarczków cynku ze złóż śląsko-krakowskich wspomina C. Harańczyk (8). Największej w nich zawartości około 5% Fe odpowiada temperatura krystalizacji < 150°C. A. Manecki (14) opracował zagadnienie temperatur tworzenia się żył polimetalcicznych w Starej Górze. Według wykresu G. Kulleruda, sfaleryt o komórce $a_0 = 5,4215 \text{ \AA}$ (11,4% mol. FeS) tworzył się w temperaturze 370–430°C. Jest ona zgodna z temperaturą powstania, zaobserwowanych w sfalerycie ze Starej Góry, ekszolucji chalkopiryty (350–400°C). Sfaleryty z Łęczycy i Złotego Stoku, odznaczające się małą zawartością Fe (0,54 i 0,57% mol.



Ryc. 1. Zależność komórek elementarnych a_0 od składu Fe-, Cd- i Mn-nych sfalerytów (wg B. J. Skinnera, 17).

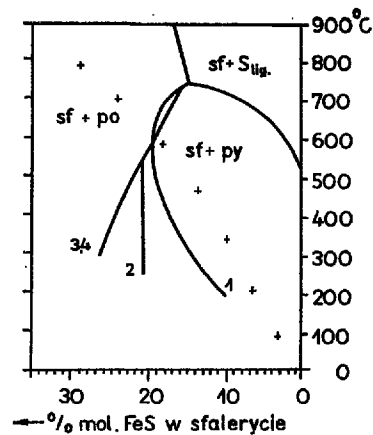
Fig. 1. Dependence of elementar cells a_0 upon Fe-, Cd-, and Mn-bearing sphalerites (according to B. J. Skinner, 17).

FeS) oraz niewielką komórką ($a_0 = 5,4090 \text{ \AA}$), krystalizowały według M. Hubickiej-Ptasińskiej i W. M. Kowalskiego (10) w warunkach hipergenicnych. W osadach kredy synklinorium szczecińsko-mogileńskiego znalazła sfaleryty M. Harapińska-Depciuch (9). Oznaczone na podstawie zawartości żelaza (3,60 i 4,71% wag. Fe; $a_0 = 5,409$ i $5,410 \text{ \AA}$) temperatury ich powstania wynoszą odpowiednio 130 i 180°C .

Brak zmienności parametrów sieciowych minerału w złożu wskazuje na stałość warunków fizykochemicznych podczas krystalizacji, parametry zmienne charakteryzują minerały powstałe w zmiennych warunkach. Pomiar komórek elementarnych próbek sfalerytów ze złóż śląsko-krakowskich wykonał L. Zawiaślak i L. Kubica (23), otrzymując stałe sieciowe w granicach od $5,4070$ do $5,4110 \text{ \AA}$. Autorzy ci sugerują, że ciemne odmiany blend skorupowych tworzyły się w temperaturach wyższych, nie przekraczających 150°C , niż jasne odmiany. Sfaleryty o komórkach mniejszych niż komórka czystego ZnS mogą powstać przy zastąpieniu części siarki przez tlen lub selen, przy czym podstawienie przez tlen jest charakterystyczne dla złóż niskotemperaturowych (19). Nie wydaje się słuszne przyjęcie w omawianej pracy komórki czystego sfalerytu $a_0 = 5,4060 \text{ \AA}$ gdyż przyjmowana powszechnie wartość $a_0 = 5,4093 \text{ \AA}$ została potwierdzona w szeregu pracach. Autor wykonał podobne badania (20), otrzymując dla sfalerytów z niecki bytomskiej, chrzanowskiej i rejonu olkuskiego komórki nieco większe, lecz niezbyt różniące się między sobą ($a_0 = 5,4100 \div 5,4116 \text{ \AA}$). Krystalizacja sfalerytów musiała zachodzić, zdaniem autora, na całym obszarze Zagłębia Kruszcowego w podobnych, nie ulegających większym wahaniom warunkach.

Obserwuje się szybki rozwój metod geotermometrycznych, opartych na pomiarze temperatur homogenizacji i dekrepitacji wrostków. Zestawienie tych pomiarów z wynikami wszechstronnych analiz badanych minerałów-geotermometrów pozwoli na dalsze poznanie zależności parametrów tych minerałów od temperatury.

Wobec niejednokrotnie sprzecznych ze sobą wyników badań eksperymentalnych układu Fe-Zn-S, trzeba krytycznie porównywać je z wynikami badań naturalnych sfalerytów. Wykresy fazowe, podawane przez różnych autorów, są zgodne powyżej 580°C . Z oceną przydatności sfalerytu jako geotermometru należy się wstrzymać do chwili ostatecznego zbadania stosunków fazowych układu Fe-Zn-S, zwłaszcza w zakresie niższych temperatur. Kontrola temperatur, określonych według zawartości Fe w sfalerycie, dokonana innymi metodami (termometria wrostkowa, termometr pirotynowy, paragenety itd.) pozwoli w kolei ocenić dokładność i granice zastosowania termometru G. Kulleruda.



Ryc. 2. Wykres równowag fazowych układu Fe-Zn-S; sf — sfaleryt, py — piryt, po — pirotyt, S_{liq} — ciekła siarka.

+ wg G. Kulleruda (12), 1 wg P. B. Bartona i P. Toulmina (2), 2 wg R. S. Boormana (3), 3, 4 wg L. W. Czernyszewa i W. N. Anfilogowa (5) oraz M. T. Einaudiego (7).

Fig. 2. Diagram of phase equilibrium of Fe-Zn-S system; sf — sphalerite, py — pyrite, po — pyrrotite, S_{liq} — liquid sulphur.

+ according to G. Kullerud (12), 1 according to P. B. Barton and P. Toulmin (2), 2 according to R. S. Boorman (3), 3, 4 according to L. V. Tshernyshev and V.N. Anfilogov (5) and M. T. Einaudi (7).

LITERATURA

- Anfilogow W. N., Udodow Ju. N., Czernyszew Ł. W. — Prowierka geotermometra G. Kulleruda metodą gidrotiermalnego synteza żelazistego sfalerita. *Geochemija*, 1966, nr 8.
- Barton P. B., Toulmin P. — Phase relation involving sphalerite in the Fe-Zn-S system. *Econ. Geol.* 1966, nr 5.
- Boorman R. S. — Subsolidus studies in the ZnS-FeS-FeS₂ system. *Ibidem*, 1967, nr 5.
- Czernyszew Ł. W., Anfilogow W. N., Pastuszkowa T. M., Sułurina T. A. — Issledowanie systemy Fe-Zn-S w gidrotiermalnych usłowijach. *Geol. Rudn. Miest.* 1968, nr 3.
- Czernyszew Ł. W., Anfilogow W. N. — Subsolidus phase relations in the ZnS-FeS-FeS₂ system. *Econ. Geol.* 1969, nr 7.
- Deer W. A., Howie R. A., Zussman J. — *Rock forming minerals*. Londyn 1964.
- Einaudi M. T. — Sphalerite — pyrrhotite — pyrite equilibria — a revaluation. *Econ. Geol.* 1969, nr 7.
- Harańczyk C. — *Geochemia kruszców śląsko-krakowskich złóż rud cynku i ołowiu*. Pr. geol. Kom. Nauk Geol. PAN Oddz. w Krakowie, nr 30, 1965.
- Harapińska-Depciuch M. — Sfaleryt w osadach kredy synklinorium szczecińsko-mogileńskiego. *Kwart. geol.* 1967, nr 2.
- Hubicka-Ptasińska M., Kowalski W. M. — Sfaleryt z Łęczycy i Złotego Stoku. Sprawozd. z Pos. Kom. Oddz. PAN w Krakowie, 1966.
- Kudenko A. A., Stecenko W. T. — O chemicznym składzie sfaleritów, roli izomorficznych przemieszanych i usłowijach obrazowania. W: *Issledowanie prirodno i technicznego mineralo-obrazowania*. Moskwa, 1966.
- Kullerud G. — The FeS-ZnS system, a geological thermometer. *Norsk. Geol. Tidsskr.* b. 32, 1953, nr 2-4.

13. Kullerud G. — Sulfide systems as geological thermometers. W: Researches in geochemistry. New York, 1959.
14. Manecki A. — Studium mineralogiczno-petrograficzne polimetalicznych żył okolic Wojcieszowa (Dolny Śląsk). Pr. miner. Kom. Nauk Miner. PAN Oddz. w Krakowie, 1965, nr 2.
15. Pawłowska J. — Znaczenie i metody geotermometrii i geobarometrii w badaniach złóż endogenicznych. Prz. geol. 1969, nr 11.
16. Sims P. K., Barton P. B. — Some aspects of the geochemistry of sphalerite, Central City district, Colorado. Econ. Geol. 1961, nr 7.
17. Skinner B. J. — Unit-cell edges of natural and synthetic sphalerites. Amer. Miner. 1961, nr 11—12.
18. Skinner B. J., Barton P. B., Kullerud G. — Effect of FeS on the unit-cell edge of sphalerite. A revision. Econ. Geol. 1959, nr 6.
19. Skinner B. J., Barton P. B. — The substitution of oxygen for sulfur in wurtzite and sphalerite. Amer. Miner. 1960, nr 5—6.
20. Skowroński A. — Wyniki rentgenograficznych badań sfalerytów ze śląsko-krakowskich złóż rud cynku i ołowiu. Sprawozd. z Pos. Kom. Oddz. PAN w Krakowie, 1968.
21. Smith F. G. — Physical geochemistry. Toronto, 1963.
22. Varčák C. — K problemie závislosti između chimizmom i temperaturaj obrazovanja sfaleritov. W: Mineral. term. i barom. t. II. Moskwa, 1968.
23. Zawiślak L., Kubica L. — Różnice geochemiczne i strukturalne w wykształceniu blend cynkowych okręgu śląsko-krakowskiego. Pr. Inst. Hutn. 1967, nr 5.

SUMMARY

The present author discusses the Kullerud's geothermometric method. The amount of isomorphic admixture of Fe in sphalerite, that crystallizes in an equilibrium with pyrite and pyrrothite or with pyrite, is the function of the temperature of the formation of solid fluid (Zn, Fe/S). This function, thought previously to be rectilinear, is in the light of the recent studies not defined univocally. In consequence of this the hitherto existing determinations made by means of Kullerud's method are to be accepted critically.

The analysis of the changes in the parameters of elementary cells of sphalerites in the deposit allows us to evaluate the variations of physico-chemical conditions during the formation of these minerals. Such an analysis has been made for the Silesian-Cracow Zn-Pb deposits. The analysis has demonstrated that no variations are found in the lattice constants a_0 of sphalerites on a regional scale, and this proves that these minerals crystallized under fairly stable conditions.

The paper presents the results of the determinations of the parameter a_0 , the iron content and the crystallization temperature, made for sphalerites found in the area of Poland.

РЕЗЮМЕ

Автор рассматривает геотермометрический метод Куллеруда. Количество изоморфной примеси железа в сфалерите, кристаллизующем в равновесии с пиритом и пирротинном или пиритом, является функцией температуры образования твердого раствора. Эта функция, считающаяся первоначально линейной, в свете новейших исследований оказывается неопределенной однозначно. Поэтому определения, проводимые методом Куллеруда, следует рассматривать критически.

Исследование изменчивости параметров элементарных ячеек сфалеритов в месторождение позволяет определять колебания физико-химических условий во время образования этих минералов. Такой анализ проводился по сфалеритам свинцово-цинковых месторождений Силезско-Краковского региона. Доказано, что константы кристаллических решеток a_0 сфалеритов не изменяются в региональном масштабе. Это показывает, что минералы образовались в условиях, не подвергавшихся существенным изменениям.

В работе приведены данные определений параметра a_0 , содержания железа и температуры кристаллизации по сфалеритам, распространенным на территории Польши.