

Разновидностите на хидротермалния смитсонит от находище Седмочисленици, Западна Стара планина

Йорданка Минчева-Стефанова, Хрисимир Нейков

Минчева-Стефанова, J., H. Neykov. 1991. Varieties of the hydrothermal smithsonite from the Sedmochislenici deposit, Western Stara Planina Mt. — *Geochem. Mineral. and Petrol.*, 27, 63-95.

Scanning electron microscopy and microprobe analysis have been used to study cobaltian smithsonite, a rare mineral found by the first author as early as 1955 when arguments were given in favour of its hydrothermal genesis. Later studies concentrated on the unique features of its paragenesis and especially on the presence of sphalerite and of almost entirely leached barite crystals among dolomite crystals unaffected by corrosion; smithsonite has been deposited immediately after the leaching of barite.

The paragenesis, which is essentially a carbonate one, consists of dolomite (the main mineral), smithsonite (subordinate to major), sphalerite, quartz and barite (subordinate), galena and calcite (rare), aragonite and mimetite (sporadic). It occurs as nests up to $5 \times 7 \times 8$ cm and veinlets up to 1 cm thick in a bravoite-containing lead-zinc mineralization (developed after Middle Triassic carbonate sediments) penetrated by a later lead-copper mineralization.

This study aims at clarifying the crystal chemistry of cobaltian smithsonite as related to the observed variations of the intensity of its raspberry-pink colour. In addition to Co, the compositional variations involve also Ni, Fe and Mn, the maximum observed MO contents being (in % wt.): CoO 5,30; NiO 2,51; FeO 1,14; and MnO 2,26. Certain characteristic changes in the ratios of these elements, among which Co shows invariably the highest contents, have justified the distinction of 4 cobaltian smithsonite subvarieties: manganocobaltian, Ni-bearing cobaltian, nickelian-cobaltian and manganocobaltian-nickelian-cobaltian. In addition, a colourless variety denoted as a ferromanganocobaltian smithsonite has been defined; it marks the beginning and partly the end of the deposition of this hydrothermal smithsonite crystallized largely as a cobaltian one. For the first time redeposited (cuprian-cobaltian) smithsonite has been found to occur as a product of the corrosion of cobaltian smithsonite crystals under the action of the hydrothermal fluids that deposited the lead-copper mineralization. This smithsonite is another cobaltian smithsonite subvariety in the deposit but represents a separate generation.

The most important morphological and crystallochemical (averaged compositions) features of the smithsonites are given below.

Ferromanganocobaltian — early: as stocks of long-prismatic crystals of composition $Zn_{0,89}Co_{0,017}Ni_{0,012}Fe_{0,044}Mn_{0,032}Ca_{0,005}$; and late: as separate rhombohedral crystals of lower Fe and Mn content.

Manganocobaltian — as epitaxial mosaic overgrowths or oriented crusts of numerous fine stocks overgrowing the stocks of the previous variety; composition $Zn_{0,87}Co_{0,046}Ni_{0,018}Fe_{0,011}Mn_{0,047}Ca_{0,008}$.

Ni-bearing cobaltian — as rhombohedral-scalenohedral mosaic crystals or rhombohedral stocks of composition $Zn_{0,93}Co_{0,026}Ni_{0,014}Fe_{0,008}Mn_{0,008}Ca_{0,014}$.

Nickelian-cobaltian — as three habit types: rhombohedral-scalenohedral mosaic crystals commonly overgrowing epitaxially the stocks of ferromanganooan smithsonite; prismatic-scalenohedral-rhombohedral crystals and stocks; broad prismatic crystals with a rhombohedron and $c\{0001\}$; composition $Zn_{0,895}Co_{0,050}Ni_{0,027}Fe_{0,007}Mn_{0,012}Ca_{0,009}$.

Manganooan-nickelian-cobaltian — as dense radial-concentric spherulites covered by subparallel rhombohedral microcrystallites with composition $Zn_{0,835}Co_{0,082}Ni_{0,024}Fe_{0,006}Mn_{0,029}Ca_{0,024}$.

Cuprian-cobaltian — as a fine regeneration overgrowth on the corroded cobaltian smithsonite crystals consisting of flat microcrystallites whose morphology is controlled by the face underneath or as drusy-like groups of complex microstocks consisting of rhombohedral microcrystallites of composition $Zn_{0,89}Co_{0,029}Ni_{0,015}Fe_{0,001}Mn_{0,019}Cu_{0,020}Ca_{0,026}$.

With the exception of the redeposited cuprian-cobaltian smithsonite and the manganooan-cobaltian one found only as epitaxial overgrowths on the early ferromanganooan smithsonite, the other three subvarieties are formed at one and the same time though in different nests and veinlets.

Generally, the smithsonite crystals are very small, from a few μm to about 1 mm, and reach the larger sizes (max. 1 mm) by a mosaic-stock mechanism of crystal growth. There is no relationship between the separate habit types which indicates isolated crystallization in the individual nests and veinlets. Generally, it took place at low temperatures (about $70^{\circ}C$) and low pressure (near-surface environment) from highly supersaturated solutions.

These conditions have also controlled the isomorphous relations in the mineral involving various proportions of the four elements — Co, Ni, Fe and Mn, to an extent of no expansion of the unit cell volume of smithsonite. Calculations have shown that the maximum expansion has a value of $1,20 \text{ \AA}^3$ and is found in the ferromanganooan smithsonite whereas in the cobaltian varieties it reaches up to $1,12 \text{ \AA}^3$. In these calculations the invariable presence of Ca in the mineral has been excluded because it is more logical to refer it to submicroscopic admixtures of calcite.

A general interpretation of the physico-chemical conditions of formation of the mineral and its paragenesis is given.

Key words: hydrothermal smithsonite, cobaltian smithsonite, ferromanganooan smithsonite, Sedmochislenitsi deposit.

Address: Bulgarian Academy of Sciences, Geological Institute, 1113 Sofia.

Увод

Още в първата публикация за установяването на хидротермален смитсонит в природата (Минчев-Астафанова, 1955) бе посочено, че минералът, който представлява по-точно кобалтова разновидност, се отличава с вариращ интензитет на малиноворозовия му цвят. По теоретични съображения тези вариации бяха свързани с промени в съдържанието на изоморфния кобалт като силно хромофорен елемент. Проверяването обаче на допуснатата зависимост в периода на изследването (1952—1953) бе невъзможно поради нерационалността за подготовка дори на две проби от кристалчета с крайните степени на интензитета на цвета за количествено определяне на съдържанието на кобалт по прилагания тогава „мокър“ химически анализ. Цялостната загуба при разтварянето на необходимите за анализите кристалчета от такъв рядък минерал не оправдаваше едно изследване, което и без това по малкия брой проби и без гаранция за изолиране на напълно еднакви по интензитет на цвета частици не би дало основа за изясняване на кристалохимията на минерала. Наред с това липсваше възможност за получаване на оптични спектри.

Диагностиката на минерала се основаваше само на резултатите от един количествен анализ (в тегл. %: ZnO 58,20; CoO 2,38; NiO 0,04; FeO 2,62; MnO 0,96; CaO 1,28; MgO 0,59; BaO 0,18; CO₂ 33,44) в съчетание с определените стойности на N_e (1,62) и относителното тегло (4,3) (Минчев-А-

Стефанова, 1955). По-късно бяха съобщени междуплоскостните разстояния и ДТА-крива (с ендотермичен ефект при 460°C) на минерала (Минчев-Стефанова, 1961). В първата работа бе дадена и оскъдна характеристика на морфологията му. Малките размери на кристалчетата — от части на милиметъра до около 1 μm, и обхваналата ги по-късно корозия позволиха разграничаването само на морфологични „типове“: псевдоизометричен, бъчвовидно-скаленоедричен и скаленоедричен („остропирамиден“).

С оглед на теоретичния интерес, който представлява хидротермалният кобалтов смитсонит от находище Седмочисленици, се налагаше актуализиране на изследванията при ползуване на възможностите на сканиращия електронен микроскоп (СЕМ) и електронния микросондов анализ (ЕМСА). С тези изследвания се целеше още да бъде доизучена и парагенезата на минерала, която се оказва също уникална поради наличие в нея на сфалерит и на излужен барит в сред незасегнати от излужването доломитови кристали. Протичането на разтварянето на барита по време на формирането на самата парагенеза и кристализацията на смитсонита непосредствено след това разтваряне с достигане на сфалерит-смитсонови отношения ведна и съща парагенеза (Минчев-Стефанова, 1955, 1961) бе разгледано по-късно във физико-химичен аспект (Мипчев-Стефанова, Репсхева, 1977; Мипчев-Стефанова, 1989a).

За прецизното изясняване на обусловеността на цвета на минерала са проведени оптико-спектрални изследвания, които разкриват подсилването на хромоформното въздействие на кобалта от това на никела, макар с второстепенно значение, но в правопрпорционална зависимост (данни за предстоящо публикуване на първия автор в колектив с А. Н. Платонов).

Настоящите изследвания обхващат всички онези особености на кобалтовия смитсонит и неговата парагенеза, които са оценени като представителни в резултат на оглеждане със стереомикроскоп на огромен брой образци, събирани главно в периода след първата публикация. Така бе постигната една широка характеристика на минерала, която наложи засебяването на няколко разновидности със специфични кристалохимични и отчасти цветови и морфологични различия. Изучени са и новоустановените прояви на преотлагане на кобалтовия смитсонит във връзка със споменатата корозия на неговите кристали. Установени са още нови минерали за парагенезата като миметезит (Мипчев-Стефанова, 1989b) и арагонит, както и допълнителни отлагания на доломит (доломит III), барит (барит II) и галенит (галенит II).

Условия на изследванията

Изследванията са проведени на сканиращ електронен микроскоп JEOL SUPERPROBE 733 с приставка за микроанализ с енергийна дисперсия EG&G ORTEC System 5000. Количествените анализи са извършени при ускоряващо напрежение 20 kV и ток на лъча 1 nA. Използувана е програма за количествен анализ без стандарти (Gedek et al., 1982). Съдържанието на CO₂ при карбонатите е извеждано стехиометрично. Времето за измерване е определяно винаги така, че грешката на концентрациите за главните компоненти да бъде под 1%.

Кратки сведения за находището

Находище Седмочисленици се разкрива в триаски карбонатни скали — варовици и доломити (раннодиагенетни и предимно метасоматични по варовици). Рудните тела са формирани от два вида нискотемпературни сулфидни минерализации — оловно-цинкова и наложена на нея оловно-медно-арсеново-сребърна (Мишчев-Стефанова, 1955, 1961).

Въпреки че в Западна Стара планина находищата от този тип (стратабаунд) са около 30, кобалтовият смитсонит е образуван само в стария участък на находище Седмочисленици, където оловно-цинковото орудяване не само е развито много интензивно, но е формирано и при относително най-близкоповърхностни условия. Характерно за това орудяване е значителното наличие на бравоит — $(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni})\text{S}_2$, и типохимичното съдържание на As, свързано с арсенопирит, Pb-As-сулфосоли в някои галенити и като елемент-следа със сфалерита, галенита, пирита и бравоита (в последните два минерала често в по-големи количества — около и над 4 тегл. %) (Мишчев-Стефанова, 1979).

Нови и обобщени данни за парагенезата на смитсонита

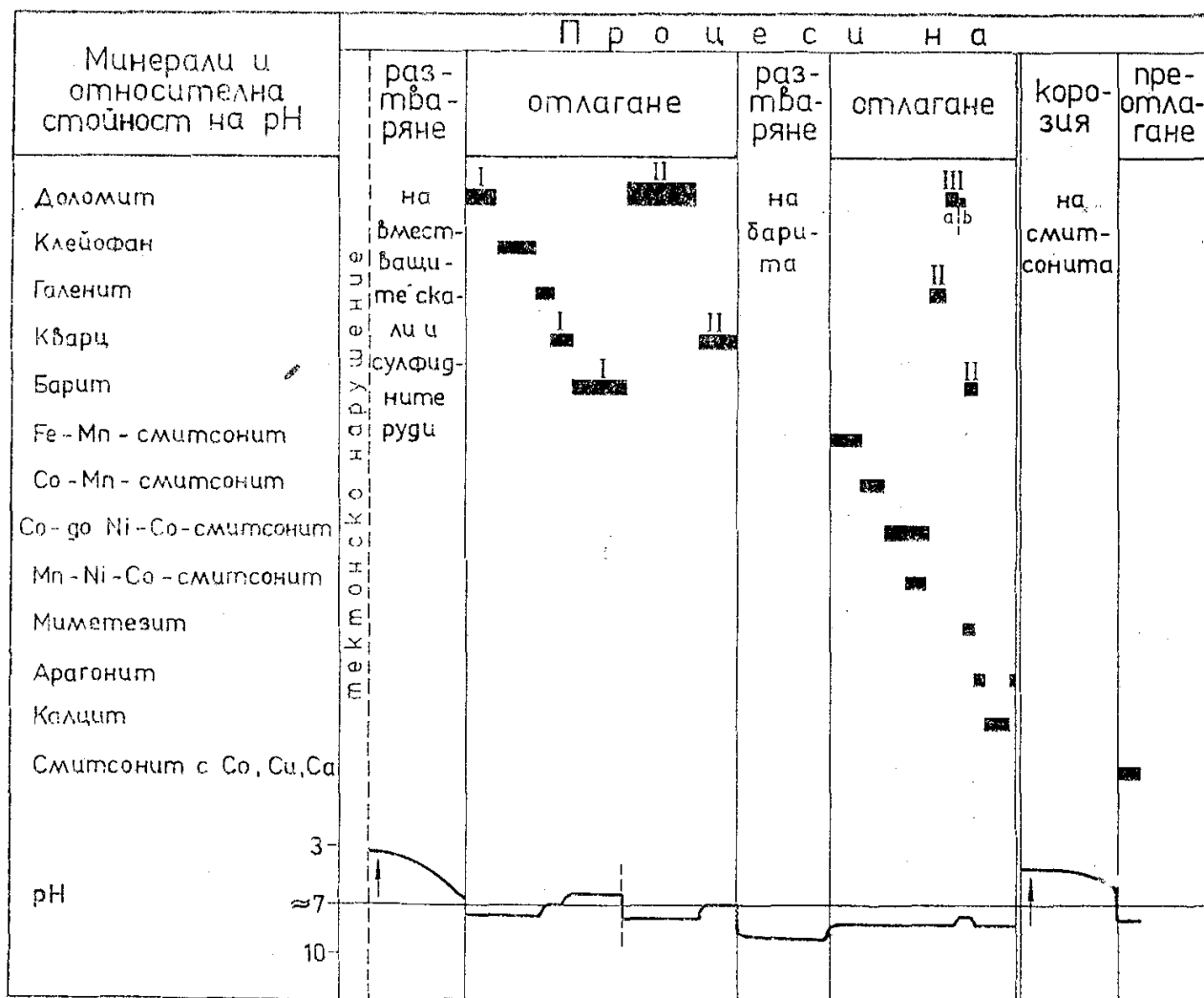
Новите данни за парагенетните минерали на кобалтовия смитсонит и общо за неговата парагенеза имат значение на откъслечна информация, поради което те са използвани заедно с досега известните данни за обобщена характеристика на всеки минерал и за уточняване на възрастовите отношения в парагенезата с цел изясняване на генетичните условия на смитсонита. Част от тези тълкувания са вече публикувани (Мишчев-Стефанова, 1989a, b).

Както е посочвано, тази парагенеза с още една карбонатна парагенеза бележи финала на оловно-цинковото орудяване, което е съпроводено отчасти от предрудна и главно от синхронна доломитизация (Мишчев-Стефанова, 1984). Според главния им минерал двете парагенези са доломитови. Тъкмо те имат широко разпространение със значение в геохимичен аспект на пострудна доломитизация.

Парагенезата на кобалтовия смитсонит изгражда многобройни гнезда с неправилни до елипсоидни или закръглени очертания и най-чести размери от $0,5 \times 0,7 \times 1$ cm до $5 \times 7 \times 8$ cm, както и прожилки с мощност от 1 до около 10 mm. Те са локализирани из рудните тела или из непосредствено съседните на тях вместиращи карбонатни скали във връзка с минералоотлагане от разтвори, проникнали по образувани след основното орудяване пукнатини и причинили първоначално появата на многобройни празнинки (размерите им съответствуват на размерите на гнездата).

Минералите, които съставят парагенезата, според количественото им участие са следните: главни — доломит и в отделни случаи кобалтов смитсонит; второстепенни — кобалтов смитсонит, кварц, барит и сфалерит; редки — галенит, миметезит, арагонит и калцит, като миметезитът и арагонитът са по-точно спорадични (фиг. 1, табл. I—IX).

Количествените взаимоотношения между доломита и кобалтовия смитсонит са променливи вследствие зависимост от степента на орудяване във вместиращите скали. Например в гнездата и прожилките из неорудените или слабо орудени доломитови скали доломитът е не само единствен главен ми-

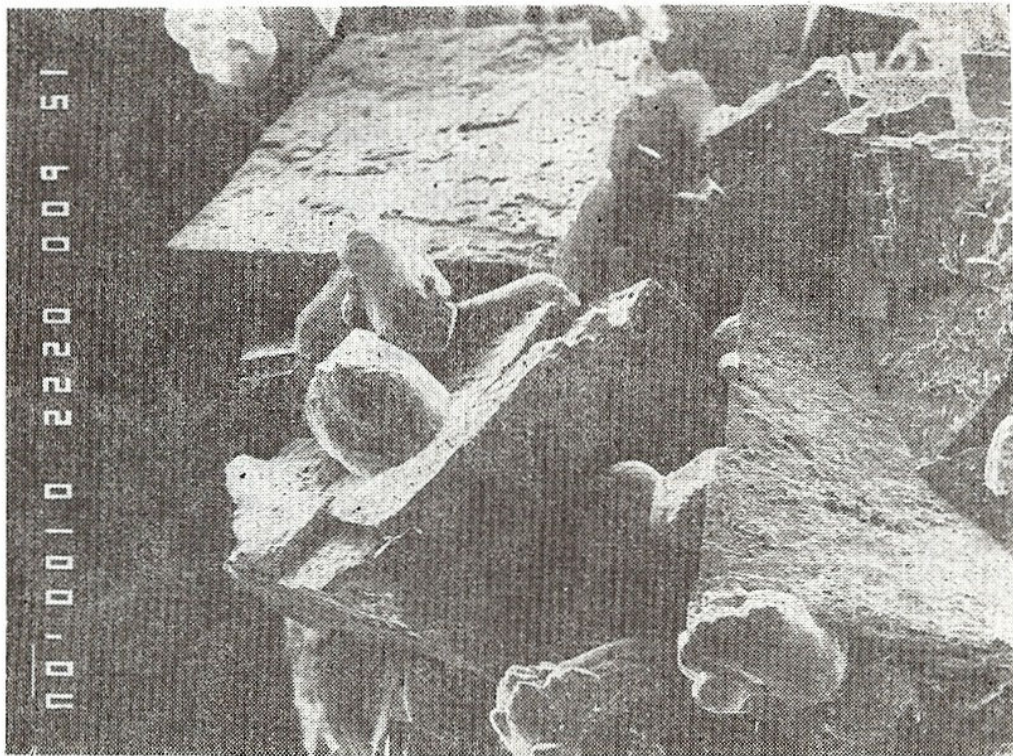


Фиг. 1. Диаграма за последователността в отлагането на минералите от парагенезата на хидротермалния смитсонит с данни за проявите на процеси на разтваряне и преотлагане и за рН на минералообразуващата среда

Fig. 1. Diagram of the sequence of mineral deposition in the hydrothermal smithsonite paragenesis with data on the dissolution and redeposition phenomena and on pH of the mineral-forming environment

нерал (фиг. 2), но е и обилно отложен, докато кобалтовият смитсонит е второстепенен до рядък. Контрастни са съотношенията в гнездата и прожилките из интензивно орудените скали, в които количественото участие на доломита е значително по-слабо, а това на кобалтовия смитсонит — относително най-интензивно (табл. I, 2). Така двата минерала имат значение на главни. Липсват обаче случаи на гнезда и прожилки с участие само на кобалтовия смитсонит като главен минерал, т. е. на достигане на количеството на доломита от първия тип прояви (сравни и приложенията у М и н ч е в а - С т е ф а н о в а, 1955).

Общата последователност във формирането на парагенезата се отличава с дву- или трикратни отлагания на някои от минералите, по-специално на доломита, галенита, кварца и барита (фиг. 1). Те са протекли в откъслечни епизоди при междувременна кристализация на други минерали. С оглед на традиционното използване на понятието генерация за означаване на участието на даден минерал в различните парагенези на едно находище наблюдаваните отлагания имат значение на подгенерация, но тъй като та-



Фиг. 2. Кристали от кобалтов смитсонит върху основно-ромбодричните кристали на доломит II, стените на които са покрити с разкъсана епитаксиална кора от доломит III. Израсналите в ребрените части на доломита кристали от кобалтов смитсонит са двукрайно развити и удължени, макар и често с тенденция към щоквидно разнищване, а кристалите, израснали перпендикулярно на подложката, са широки и скъсени. $\times 60$

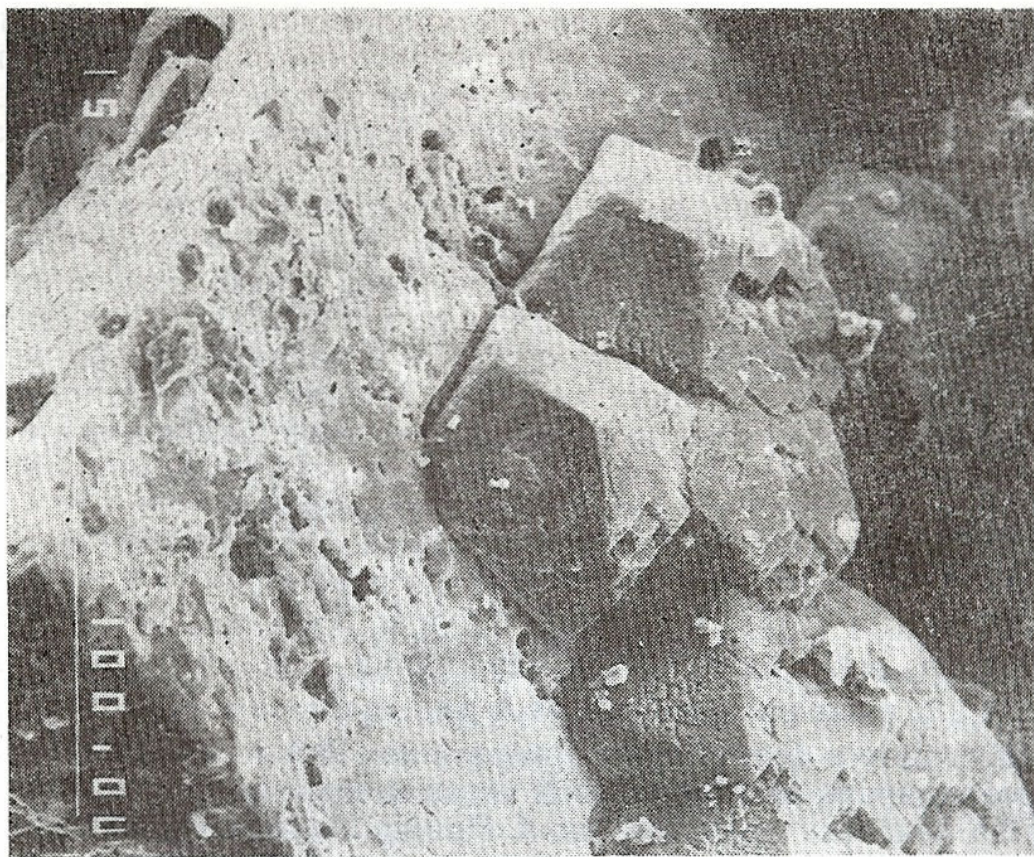
Fig. 2. Cobaltian smithsonite crystals over dolomite II basic-rhombohedral crystals whose faces are covered by a broken epitaxial crust of dolomite III. The cobaltian smithsonite crystals growing at the dolomite edges are of bilateral development and are elongated though showing a tendency to stock-like splitting, whereas those growing perpendicular to the substrate are thick and short. $\times 60$

кова понятие не е въведено официално, те ще бъдат означени като I, II или III „отлагане“. Само при доломит III е проявено допълнително зараждане в смисъла на Григорьев (1951) — в края на растежа на основните кристали и отчасти непосредствено след тях (табл. II, 1 и 2). Такъв тип зараждане е установено и при кварц II.

Отделните парагенетни минерали са представени по тип химизъм според класификацията на Костов (1973).

С ф а л е р и т ъ т е от клейофанов тип. Той се среща сравнително често из развитите сред добре орудените площи гнезда и прожилки като бледожълти единични кристалчета с размери от 100 до 200 μm и рядко до 400 μm или струпвания от 2—3 кристалчета. Те са привързани към призалбандната част в броеничоподобна подредба върху тясната ивица от доломит I и са обхванати винаги от кристалите на доломит II. Само в две гнезда са установени „непокрити“ кристалчета, по които стана възможно проследяването на морфологията им (M i n џ e v a-S t e f a n o v a, 1989a). Те представляват допирателни срастъци по (111) от два индивида в псевдооктаедрично-ромбододекаедричен хабитус с развитие при по-едрите кристали и на стени на $\{hhl\}$.

Най-важните междуплоскостни разстояния на минерала са със стойности (в Å): 3,12 (10) — 1,903 (9) — 1,626 (8) — 1,244 (4) — 1,106 (6), а химичният му състав според един количествен микросондов анализ е следният (в тегл. %): Zn 66,96; Fe 0,20; Co 0,02; Ni 0,04; S 32,78.



Фиг. 3. Галенит II в кубооктаедрични щокове, които вследствие плътна подредба оформят комплексни мозаични щокове. Проявени несъвършени епитаксиални отношения с ромбодричните кристали на доломит II, стените на които са покрити с разкъсана епитаксиална кора от доломит III. $\times 41$.

Fig. 3. Galena II cube-octahedral stocks densely packed in complex mosaic stocks. They show imperfect epitaxial relationships with the dolomite II rhombohedral crystals whose faces are covered by a broken epitaxial crust of dolomite III. $\times 41$.

Галенитът е отложен двукратно. По-ранният, галенит I, е изключително рядък. Наблюдаван е само в показаното на табл. I, 2 гнездо като кубични кристалчета с размери от 100 до 400 μm — единични или в малки струпвания. Образуван е след сфалерита и е обхванат също от кристалите на доломит II.

Галенит II е относително по-често срещан. Под форма на миниатюрни гнезда и неиздържани фини корички или прониквания той е отложен върху кристалите на доломит II и кобалтовия смитсонит (фиг. 1). В СЕМ-условия са установени върху стени на $\{10\bar{1}1\}$ на доломит II плоски комплексни щокове от минерала, съставени от малки „асиметрични“ кубооктаедрично-кубични щокове с размери $80 \times 80 \mu\text{m}$ (фиг. 3). Сравнителният морфологичен анализ на последните щокове позволява извода за епизодичното им формиране. Първоначално те са изградени от плътно подредени субпаралелни кристални микроиндивиди с кубична морфология, което проличава добре на фиг. 3 в дясната половина на всеки отделен щок, където са проявени техните стени (010) и $(\bar{1}00)$. Вследствие асиметричност в условията на кристализация в периферията на лявата половина на тези щокове се развиват и октаедрични стени при достигане на цялостно площно развитие само на стената $(\bar{1}\bar{1}1)$, докато стените (111) и $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$ са най-често частично развити (сравнение между стените (111) на предните два леви и предните два десни щока). От стените (111) на последните два щока се вижда ясно, че октаедричните

стени са мозаично развити в резултат на стъпаловиден отстъп на същия тип кубични микрокристали (с размери на реброто около $1 \mu\text{m}$). Свързването на отделните шокове с достигане на комплексни шокове се е осъществявало по зигзагообразните граници, формирани от кубичните стени на субпаралелните индивиди. В края на кристализационния процес е настъпило понижение на степента на пресищане на разтворите и е започнало доизграждане на стените чрез площното им покриване, но като незавършен процес. Разностепенното доизграждане е обхванало преди всичко стените на $\{111\}$, които са представлявали особено активни площи вследствие стъпалчестото им развитие. В резултат на това покритие се е получило слабо изразено изкривяване на стените и ребрата на $\{111\}$. Навярно с процесите на доизграждане на шоковете трябва да се свържат и добре забележимите вдлъбвания по стените на $\{100\}$ (растеж с по-голяма скорост около ребрата), както и различните нива по тях със зигзагообразни граници.

Ориентацията на шоковете и общо на комплексните шокове издава ясно епитаксиалното им положение върху основно ромбоедричната стена на доломита при доломит $(10\bar{1}1) //$ галенит (100) и „паралелност“ на ребрата. Структурите на двата минерала са аналогични — всестенноцентрирани с разлика от 4,2% в параметрите: a 5,93 Å при галенита и a_{rh} 6,19 Å при доломита. Различието в ъглите между ребрата на (100) и $(10\bar{1}1)$ е обусловило известно деформиране на галенитовите стени особено по посока на дългата диагонала на ромбната стена-подложка. При съответните условия на бърза кристализация епитаксиалните отношения между двата минерала са били възможни чрез развитието на галенита в микрокристали с достигане на сложни шокове.

К в а р ц ъ т, макар и второстепенен, е един от най-постоянните минерали в гнездата и прожилките. Той също е отложен на два пъти в парагенезата, като кварц II е относително по-често срещан от кварц I.

Кварц I е образуван след доломит I без ясни възрастови отношения със сулфидите, но навярно след тях. Кристалите му са безцветни и широкопризматични с размери от 2×4 до $5 \times 10 \text{ mm}$. По стените на $m \{10\bar{1}0\}$ е проявена тенденция към шоковидно покритие, а стените на двата ромбоедъра с по-добро развитие на $r\{10\bar{1}1\}$ са гладки.

Кварц II е изкристализирал след доломит II в дългопризматични кристали, които се отличават с напречна щриховка на призматичните стени и лежат върху кристалите на доломит II. Те също са безцветни. По-едрите от тях, с размери до $4 \times 20 \text{ mm}$, са остенени само от $m \{10\bar{1}0\}$, тъй като вследствие допир до облицованите с кристали срещуположни стени на гнездата те са без терминално развитие, докато по-дребните, с размери около $0,5 \times 3 \text{ mm}$, са с двукрайно изградени терминални стенички. Преди приключването на техния растеж е настъпило зараждане на многобройни дребни кристалчета върху призматичните им стени.

М и м е т е з и т ъ т е установен само в едно гнездо с размери $2,4 \times 1,3 \text{ cm}$, в което се разграничават две гнезда с частична преграда. Там той е в парагенеза с доломит II и кобалтов смитсонит (табл. VIII, 1 — представено само едното гнездо). Кристалите му, които са бели, са в семпла комбинация от $m \{10\bar{1}0\}$ и $x \{10\bar{1}1\}$. По хабитус те са дългопризматични, с най-силно удължение при най-дребните от тях — с размери $100 \times 7 \mu\text{m}$ (отношение 14:1), и относително по-слабо при най-едрите — с размери $250 \times 30 \mu\text{m}$ (отношение 8:1). Те изграждат три сночета (табл. VIII, 1) с размери $150 \times 250 \mu\text{m}$ при най-малкото и $200 \times 500 \mu\text{m}$ при най-голямото. Според ЕМСА ми-

нералът съдържа само следи от Са, т. е. той е химически чист $Pb_5[AsO_4]_3Cl$, указание за което е и пълното съответствие на междуплоскостните му разстояния с тези на химически чист синтетичен миметезит по *В а r k e r* (1966).

Получените данни за минерала са публикувани в отделна статия (*М и п њ е в а-S t e f a н о в а*, 1989b), в която са изложени и доказателствените съображения за принадлежността на този миметезит към парагенезата на кобалтовия смитсонит. Според съотношенията в посоченото гнездо той е изкристализирал ясно след доломит II и кобалтовия смитсонит (табл. VIII, I), а в общата последователност на парагенезата навярно след галенит II.

Б а р и т њ т е отложен на два пъти, но значение на второстепенен минерал в парагенезата има само барит I, докато барит II е изключително рядък.

Барит I е образуван след доломит I, сфалерита, галенит I и кварц I под форма на тънкоплочести кристалчета с размери от $0,15 \times 5$ до $1,5 \times 13$ mm и много рядко до 2×30 mm. Те са разпределени поединично с тенденция към лъчесто групиране (табл. I, 2) или в малки щокове с максимални размери 12×22 mm вследствие плътно субпаралелно подреждане. Всички те са обхванати плътно частично или цялостно от изкристализирания непосредствено след тях доломит II, благодарение на което са запазени като добре забележими негативни кристалчета сред този минерал (*М и н ч е в а-S t e f a н о в а*, 1961, *М и п њ е в а-S t e f a н о в а*, *Р е н с њ е в а*, 1977) при протеклото след кварц II разтваряне на барита (фиг. 1). Само в две гнезда са намерени запазени кристали от барит I (*М и н ч е в а-S t e f a н о в а*, 1955), по които се вижда белият им цвят.

Барит II е наблюдаван при СЕМ-условия само в едно гнездо върху доломит III под форма на концентрично-радиален сноп (табл. II, I). Той е съставен от късопризматични кристалчета с размери от около 6×40 до 40×100 μ m на видимата им призматична стена. Едва при по-силно увеличение е възможно да се установи, че те не са монокристали, а щокове от по няколко кристалчета с размери на най-малкото около 4×16 μ m. Много често непосредствено съседни „щокове“ са в субпаралелна подредба и формират комплексни щокове с различни, но обикновено малки размери при стъпалчесто разположение на отделните щокове (табл. II, I). В резултат на това е нарушена в известна степен концентричната подредба. Този барит е доказан с ЕМСА, според който минералът е чист $BaSO_4$. При допълнителни търсения със стереомикроскоп е установено, че той е безцветен и прозрачен.

К а л ц и т њ т се среща като едрозърнести агрегати и много рядко като щокове с ромбедрична морфология, съставени от многобройни също ромбедрични кристалчета с размери на стените им до 60×80 μ m (табл. II). Фактически той е най-късният минерал в парагенезата, въпреки че върху него са наблюдавани спорадични прояви на арагонит II. С оглед на карбонатната среда, в която е развита парагенезата, следва да се очаква, че калцитът е чест минерал в гнездата и прожилките, ето защо фактически слабото му разпространение трябва да се тълкува като резултат от процеси на разтваряне, обусловени от по-късно проникналите хидротермални разтвори (по време на формирането на оловно-медното орудяване). Като лесно разтворим минерал и непокрыт от химично устойчиви минерали той е бил разтворен в повечето случаи без остатък или силно кородиран. Запазен е в гнездата, които са останали незасегнати от споменатите разтвори. Химичният му състав се отличава със съдържание само на Mg — 0,02 атомно число (табл. I).

А р а г о н и т њ т е установен само в едно гнездо и по-точно в гнездото, в което е намерен и барит II (табл. II). Той е под формата на плътен радиално-лъчест сноп, изграден от силно удължени призматични индивиди с

Т а б л и ц а 1

Химичен състав (в тегл. % по резултати от ЕМСА) на калцит, арагонит, доломит II и доломит III (зараждания а и б) от парагенезата на хидротермалния смитсонит

Минерал	Тегл. %				Атомни числа (при CO ₂ 2, съответно 1)			
	CaO	MgO	FeO	MnO	Ca	Mg	Fe	Mn
Калцит	55,07	0,82	—	—	0,98	0,02	—	—
Арагонит	55,43	0,51	—	—	0,99	0,01	—	—
Доломит II	30,66	18,95	2,70	0,20	1,04	0,88	0,07	0,01
Доломит IIIa	29,41	18,20	4,08	1,71	0,99	0,85	0,11	0,05
Доломит IIIa	30,49	16,87	4,47	1,91	1,03	0,80	0,12	0,05
Доломит IIIб	30,35	17,24	4,28	1,78	1,03	0,81	0,11	0,05
Доломит IIIб	30,66	16,84	4,39	1,83	1,04	0,79	0,12	0,05

размери до 30 × 800 μm. Само при по-силно увеличение проличава, че се касае за допирателни срастъци по {110} със скелетно развитие на някои от призматичните стени, изразено в удължено вдлъбване. Тъкмо по тези активни места са нараснали ориентирано (епитаксиално) единични дребни ромбедрични кристалчета от калцита.

Арагонитът е отложен върху доломит III, навярно след барит II, т. е. непосредствено преди калцита (табл. II). Трудно е да се дефинират факторите, контролирали последователната кристализация на двете полиморфни модификации. Известното от литературата благоприятно наличие на Mg²⁺ в съответния разтвор за изкристализирането на CaCO₃ като арагонит в случая едва ли може да се използва при тълкуването, тъй като се оказва, че съдържанието на MgO е по-високо в калцита, отколкото в арагонита (0,82 срещу 0,51 тегл. %) (табл. I). Този арагонит е стабилен, за което се съди по рентгенограмата му, която е чисто арагонитова (табл. 2). Проявяването в нея на най-силната калцитова линия (*d* 3,00) с *I* = 1 (табл. 2) е обусловено навярно от наличие на отбелязаните епитаксиални калцитови кристали със субмикроскопични размери.

Само на едно място са наблюдавани единични иглести кристалчета, отложени върху калцита. Те би трябвало да се означат като арагонит II за разлика от основния арагонит.

С оглед на специфичните условия на образуването му се приема, че арагонитът първоначално е бил образуван като рядък минерал в парагенезата, въпреки че и за него е възможно допускането за разтваряне под въздействието на по-късните хидротермални разтвори.

Доломитът е отлаган на три пъти с допълнително зараждане при доломит III (а, б).

Доломит I е под формата на безцветни до сиви дребнозърнести агрегати или дребни ромбедрични кристалчета с размери под 1 mm. Като тясна ивица те облицоват стените на празнинките и пукнатинките (табл. I, 3). С тях започва формирането на парагенезата.

Доломит II е именно главният минерал в парагенезата и е образуван след сфалерита, галенит I, кварц I и барит I като дребно- и предимно среднозърнести агрегати или съответно ромбедрични кристали (фиг. 2) с размери от 0,6 до 3 mm и рядко до 10 mm. Те са бели на цвят, понякога зонални вследствие последователна смяна на безцветни и бели фини зони. Не са рядко шоковидно развитите кристали, както и тези със седловидно извити стени на *r* {1011}.

Таблица 2

Междуплоскостни разстояния на арагонит от парагенезата на кобалтовия смитсонит (по дебаеграма, заснета в камера с диаметър 57,3 mm при Fe-антикатод без филтър). Аналитици Н. Дурчева и М. Семцова

<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å	<i>I</i>	<i>d</i> , Å
9	3,39	4	2,11	1	1,412	2	1,125
7	3,29	10	1,979	2	1,365	1	1,115
1	3,00К*	8	1,880	2	1,264	1	1,058
1	2,87	7	1,827	4	1,241	3	1,037
8	2,70	6	1,759	1	1,224	1	1,022
7	2,47	2	1,737	2	1,206	3	1,009
3	2,38	1	1,559	1	1,191	2	1,005
4	2,36	1	1,506	3	1,176	1	0,991
5	2,17	1	1,470	1	1,164		—

*К — Калцитова линия (за калцит с $I=10$).

По резултати от класическия „мокър“ анализ са съобщени (Минчева-А-Стефанова, 1961) съдържания на FeO около 0,40 тегл. % и на MnO — 0,20 тегл. %. Според един контролен ЕМСА (табл. 1) се получиха аналогични съдържания на MnO и значително по-високи съдържания на FeO.

Доломит III се среща винаги в малки количества, но в два вида образувания: а) ориентирани скелетни кори — много тънки, върху кристалните стени на доломит II (фиг. 2 и 3, табл. VI, 1); б) дребни мозайчни щокове от ромбоедрични кристалчета (табл. II, 1 и 2) или единични, също ромбоедрични кристалчета (табл. VI, 1). Техните размери варират от 20 до 100 μm и много рядко до 500 μm , а на самите щокове достигат 0,7—1,6 mm. В края на растежа на щоковете е започнало ново зараждане, представено от дребни (до 40 μm) ромбоедрични кристалчета (табл. II, 1 и 2).

Химичният състав на кристалите от основното и допълнителното зараждане на този доломит е напълно еднакъв (табл. 1). Прави впечатление тяхното относително високо съдържание на FeO (от 4 до 4,5%) и MnO (от 1,7 до 1,9%), което е обусловено по всяка вероятност само от епизодично повишена активност на Mn^{2+} и особено на Fe^{2+} в разтвора по време на растежа им.

Цялостната последователност в отлагането на минералите от парагенезата (фиг. 1) разкрива три епизода в нейното формиране, а именно: I — с кристализация на доломит I, сфалерит, галенит I, кварц I и барит I; II — с кристализация на доломит II, кварц II, излужване на кристалите на барит I, кристализация на смитсонит в пет разновидности; III — с галенит II, доломит III, барит II, миметезит, арагонит и калцит.

Морфология и кристалохимия на разновидностите на смитсонита

При новите условия на изследване на хидротермалния смитсонит бе установено твърде голямо разнообразие в морфологията на неговите кристали, както и значително вариране на химичния му състав, отнасящо се не само до правилно допуснатите вариации в съдържанието на кобалта, но и до съдържанието на никела, желязото и мангана.

Тъй като липсват тенденции в хабитусното разнообразие, както и указателни връзки между морфологията и химизма, оказва се, че единствен общовалиден критерий за налагащото се засебяване на разновидности представлява съотношението между изброените елементи в определени граници. Наименованието на всяка разновидност е съобразено с преобладаващите елементи при количества, по-високи от 0,02 атомно число, или съответно 2,0 mol. % MCO_3 (CoCO_3 , NiCO_3 , FeCO_3 или MnCO_3), тъй като всеки елемент има относително ниски максимуми (в тегл. %: CoO — 5,30; NiO — 2,51; FeO — 3,41; MnO — 2,79).

Така в обсега на малиноворозовия минерал са разграничени четири разновидности смитсонит със специфични нюанси в цвета: манганово-кобалтов — малиноворозов с отенък в лилаво; Ni-съдържащ кобалтов — бледо малиноворозов, понякога с отенък в червено; никелово-кобалтов — интензивно малиноворозов; мангано-никелово-кобалтов — наситено малиноворозов с отенък в лилаво. Фактически те всички са кобалтови, което подчертава валидността на първоначално даденото наименование на минерала, и в този смисъл имат значение на подразновидности. Това позволява използването и занаят, включително и в този текст, наименованието кобалтов смитсонит, когато се разглеждат общи въпроси или се посочват прояви на кристали, за които липсват данни от ЕМСА. Общото наименование е рационално и с оглед на това, че се касае за характеристични вариации в химизма на една и съща генерация на минерала.

Към нея принадлежи и друга смитсонова разновидност, която се установява за първи път. Тя е безцветна и според приетия принцип се означава като фероманганов смитсонит при средно съдържание на Co 0,017 атомно число.

За първи път също се установява още една подразновидност на кобалтовия смитсонит — медно-кобалтова —единствена със съдържание на мед. Тя представя обаче самостоятелна генерация на минерала, образувана като продукт от преотлагането на кобалтовия смитсонит (с изброените подразновидности) след кородирането на кристалите му под влияние на по-късно проникналите хидротермални разтвори, обусловили наложеното оловно-медно орудяване.

Особеностите на феромангановия смитсонит и на кобалтовия смитсонит с неговите подразновидности ще бъдат представени поотделно.

Фероманганов смитсонит

Тази разновидност се разпознава най-лесно, защото, както бе отбелязано, е безцветна, но се установява трудно, тъй като, от една страна, се среща рядко, а, от друга страна, ранните ѝ агрегати са покрити често цялостно епитаксиално от кобалтов смитсонит. С нея започва и завършва отлагането на хидротермалния смитсонит в разглежданата парагенеза.

Ранният фероманганов смитсонит се среща характерно под форма на снопове (табл. III, 1, табл. IV, 1) с размери около от 100×50 до $500 \times 700 \mu\text{m}$ или сферолити (табл. III, 2) с размери до $500 \times 800 \mu\text{m}$. Всички те са изградени от плътно подредени дългопризматични кристали с дължина до $500 \mu\text{m}$ и широчина около 30 — $50 \mu\text{m}$. Още в началото на техния растеж е настъпило разнищване на всеки кристал, което в едни случаи е останало еднократно (табл. III, 1), а в други се е повтаряло един или няколко пъти (табл. IV, 1, табл. III, 2). Само при сноповете, при които това разнищване е било съпроводено в по-късните епизоди от ново зараждане на финопризматични индивиди, е настъпило сферолитно развитие. Така в периферната

Таблица 3

Междуплоскостни разстояния на разновидностите на хидротермалния смитсонит (а — феро-манганов, безцветен; б — никелово-кобалтов, интензивно малиноворозов; в — претложен медно-кобалтов, много бледорозов) и на еталонен смитсонит по JCPDS — No 8-449 (г) (а—в Fe-анткатод без филтър, дебеаграми, камера с диаметър 57,3 mm, анализици Н. Дурчева, Т. Бояджиева; г — дифрактограма)

а		б		в		г		hkl
I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	I	d, Å	
7	3,56	7	3,54	7	3,56	50	3,55	012
1	3,37	—	—	1	3,41	—	—	—
1	3,22	—	—	1	3,20	—	—	—
1	2,87 D*	—	—	2	2,89 D	—	—	—
10	2,74	10	2,73	10	2,75	100	2,750	104
7	2,33	7	2,32	8	2,33	25	2,327	110
1	2,13 D?	1	2,14	1	2,19 D	—	—	—
6	2,11	5	2,11	7	2,11	18	2,110	113
1	2,04	—	—	1	2,02	—	—	—
7	1,943	7	1,943	9	1,949	25	1,946	202
5	1,779	4	1,779	6	1,779	12	1,776	024
10	1,706	10	1,708	10	1,710	45	1,703	116, 018
1	1,520	1	1,518	1	1,520	14	1,515	211
6	1,498	6	1,498	6	1,498	14	1,493	122
7	1,412	6	1,416	7	1,415	10	1,411	214
—	—	—	—	—	—	2	1,408	1.0.10
3	1,380	2	1,382	3	1,382	4	1,374	208
1	1,363	1	1,362	2	1,363	2	1,357	119
5	1,347	5	1,351	5	1,351	10	1,343	300
1	1,285	—	—	1	1,331D	—	—	—
3	1,255	3	1,256	3	1,255	6	1,2524	0.0.12
1	1,248	—	—	1	1,245	2	1,2423	217
1	1,221	—	—	1	1,221	—	—	—
4	1,208	3	1,208	4	1,208	4	1,2048	0.2.10
6	1,185	6	1,186	7	1,187	8	1,1833	306, 128
4	1,167	3	1,168	4	1,167	2	1,1632	220
6	1,106	5	1,106	6	1,105	2	1,1057	312
—	—	—	—	—	—	2	1,1028	1.1.12
8	1,075	8	1,075	8	1,074	6	1,0710	134
6	1,058	6	1,060	6	1,058	4	1,0699	2.1.10
1	1,050	—	—	1	1,050	2	1,0552	226
2	1,040	1	1,041	2	1,040	1	1,0371	0.1.14
1	1,019	—	—	1	1,022	—	—	—
2	1,013	3	1,014	2	1,013	—	—	—
—	—	1	1,003	1	1,001	—	—	—
1	0,992	1	0,991	1	0,992	—	—	—
1	0,982	1	0,982	1	0,982	—	—	—
7	0,976	7	0,976	6	0,976	6	0,973	404

* Долomitова линия.

част отделните кристалчета са със широчина около 3 μm и завършват с фини терминални стенички (табл. III, 2). Още при първото разнищване всеки кристал се е превръщал в щок, който при по-нататъшното развитие се е понасял като част от комплексен щок, за което се съди по общите терминални стени на отделни „блокове“ в даден сноп (табл. IV, 1), или сферолит (табл. III, 2).

Сноповете са обраснати винаги ориентирано от една или две от разновидности на кобалтовия смитсонит и главно от манганово-кобалтовата

Таблица 4

Химичен състав (в тегл. % по резултати от рентгенови микроанализи) на разновидностите на хидротермалния смитсонит и изведените за тях кристалохимични формули

Анализ, №	Кристалохимична формула при CO_3 1													
	ZnO ZnCO_3	CoO CoCO_3	NiO NiCO_3	FeO FeCO_3	MnCO_3 MnCO_3	CuCO_3 CuCO_3	CaO CaCO_3	Zn	Co	Ni	Fe	Mn	Cu	Ca
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15

I. Фероманганов смитсонит — безцветен в призматично удължени плътни агрегати (анализи 1—4; вж. табл. III, IV, I и V, I) и в единични ромбосдръчни кристалчета (анализ 4а; табл. VI, I)

1	58,21	0,76	0,55	3,41	1,37	—	0,28	0,889	0,012	0,009	0,058	0,024	—	0,006
2	89,70	1,21	0,87	5,50	2,22	—	0,49	0,873	0,020	0,011	0,048	0,042	—	0,006
3	57,21	1,22	0,64	2,79	2,41	—	0,28	0,894	0,019	0,012	0,035	0,034	—	0,006
4	88,14	1,94	1,01	4,51	3,91	—	0,49	—	—	—	—	—	—	—
4а	58,53	1,09	0,73	2,03	1,95	—	0,28	0,907	0,016	0,014	0,035	0,028	—	—
	90,18	1,73	1,15	3,29	3,17	—	0,49	0,919	0,010	0,011	0,026	0,017	—	0,016
	59,21	0,99	0,84	1,98	1,64	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	91,23	1,56	1,34	3,20	2,67	—	0,73	—	—	—	—	—	—	—
	60,12	0,64	0,64	1,49	0,99	—	1,31	—	—	—	—	—	—	—
	92,64	1,02	1,02	2,41	1,60	—	—	—	—	—	—	—	—	—

II. Манганово-кобалтов смитсонит, ориентирано обрастващ феромангановия смитсонит — монокристално до мозаично (анализи 5—7, табл. IV, I) или като кора от многобройни микроцокове (анализи 8, 9; табл. V)

5	57,99	1,95	0,69	1,13	2,58	—	0,27	0,886	0,032	0,011	0,020	0,045	—	0,006
6	89,35	3,09	1,08	1,82	4,19	—	0,47	0,880	0,042	0,016	0,009	0,046	—	0,007
7	57,58	2,58	0,98	0,48	2,61	—	0,35	0,877	0,044	0,017	0,009	0,048	—	0,005
	88,73	4,10	1,55	0,77	4,23	—	0,63	0,865	0,053	0,019	0,007	0,047	—	0,009
	57,44	2,64	1,07	0,48	2,78	—	0,20	0,844	0,058	0,025	0,010	0,048	—	0,015
8	88,51	4,19	1,70	0,77	4,49	—	0,34	—	—	—	—	—	—	—
	56,62	3,23	1,15	0,40	2,71	—	0,42	—	—	—	—	—	—	—
9	87,25	5,13	1,82	0,64	4,40	—	0,76	—	—	—	—	—	—	—
	55,40	3,50	1,53	0,59	2,79	—	0,67	—	—	—	—	—	—	—
	85,36	5,56	2,43	0,95	4,51	—	1,19	—	—	—	—	—	—	—

Продължение на табл. 4

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
III. Ni-съдържащ кобалтов смитсонит — бледо малиноворозов в кристалчета със скаленоедричен (анализи 10—13) или ромбоедричен (анализи 13a и 13b, табл. VI), хабитус														
10	61,51	1,02	0,67	0,82	0,54	—	0,17	0,944	0,017	0,011	0,014	0,010	—	0,004
11	94,77	1,62	1,08	1,33	0,88	—	0,31	0,923	0,026	0,016	0,007	0,007	—	0,019
12	60,34	1,61	0,94	0,44	0,45	—	0,85	0,916	0,031	0,019	0,007	0,007	—	0,016
13	92,98	2,56	1,50	0,70	0,73	—	1,53	0,924	0,032	0,012	0,005	0,009	—	0,017
13a	60,04	1,91	1,13	0,42	0,40	—	0,74	0,929	0,011	0,012	0,010	0,015	—	0,022
13b	92,52	3,03	1,79	0,68	0,65	—	1,32	0,941	0,011	0,009	0,010	0,015	—	0,014
	60,36	1,97	0,78	0,27	0,49	—	0,80							
	92,99	3,12	1,24	0,43	0,80	—	1,43							
	60,80	0,65	0,72	0,56	0,87	—	1,01							
	93,69	1,04	1,14	0,90	1,41	—	1,81							
	61,47	0,64	0,51	0,59	0,86	—	0,62							
	94,71	1,01	0,81	0,96	1,39	—	1,11							

IV. Никелово-кобалтов смитсонит — интензивно малиноворозов в самостоятелни кристалчета с тенденция към цоковидно развитие (анализи 14—21; табл. IV, 2) или в сложни кристали цокве (анализи 21a и 21b; табл. VII)

14	59,56	2,58	1,36	0,13	0,79	—	0,28	0,913	0,042	0,022	0,002	0,014	—	0,006
15	91,77	4,09	2,17	0,20	1,28	—	0,49	0,905	0,043	0,024	0,010	0,009	—	0,009
16	59,10	2,64	1,44	0,55	0,52	—	0,42	0,904	0,048	0,021	0,002	0,014	—	0,011
17	91,05	4,20	2,28	0,89	0,83	—	0,75	0,903	0,047	0,020	0,004	0,014	—	0,012
18	59,12	2,84	1,25	0,14	0,81	—	0,49	0,894	0,049	0,035	0,007	0,009	—	0,006
19	91,10	4,51	1,99	0,22	1,32	—	0,87	0,898	0,051	0,025	0,004	0,012	—	0,011
20	59,02	2,84	1,20	0,23	0,80	—	0,56	0,882	0,052	0,027	0,011	0,015	—	0,011
21	90,93	4,49	1,90	0,38	1,30	—	0,99	0,865	0,062	0,042	0,014	0,009	—	0,008
	58,40	2,95	2,07	0,44	0,52	—	0,28							
	89,99	4,69	3,29	0,70	0,84	—	0,49							
	58,63	3,08	1,51	0,21	0,74	—	0,49							
	90,33	4,88	2,41	0,32	1,19	—	0,88							
	57,74	3,14	1,65	0,68	0,88	—	0,50							
	88,96	4,99	2,63	1,09	1,42	—	0,90							
	56,61	3,78	2,51	0,77	0,53	—	0,39							
	87,23	5,99	3,99	1,24	0,85	—	0,70							

Продължение на табл. 4

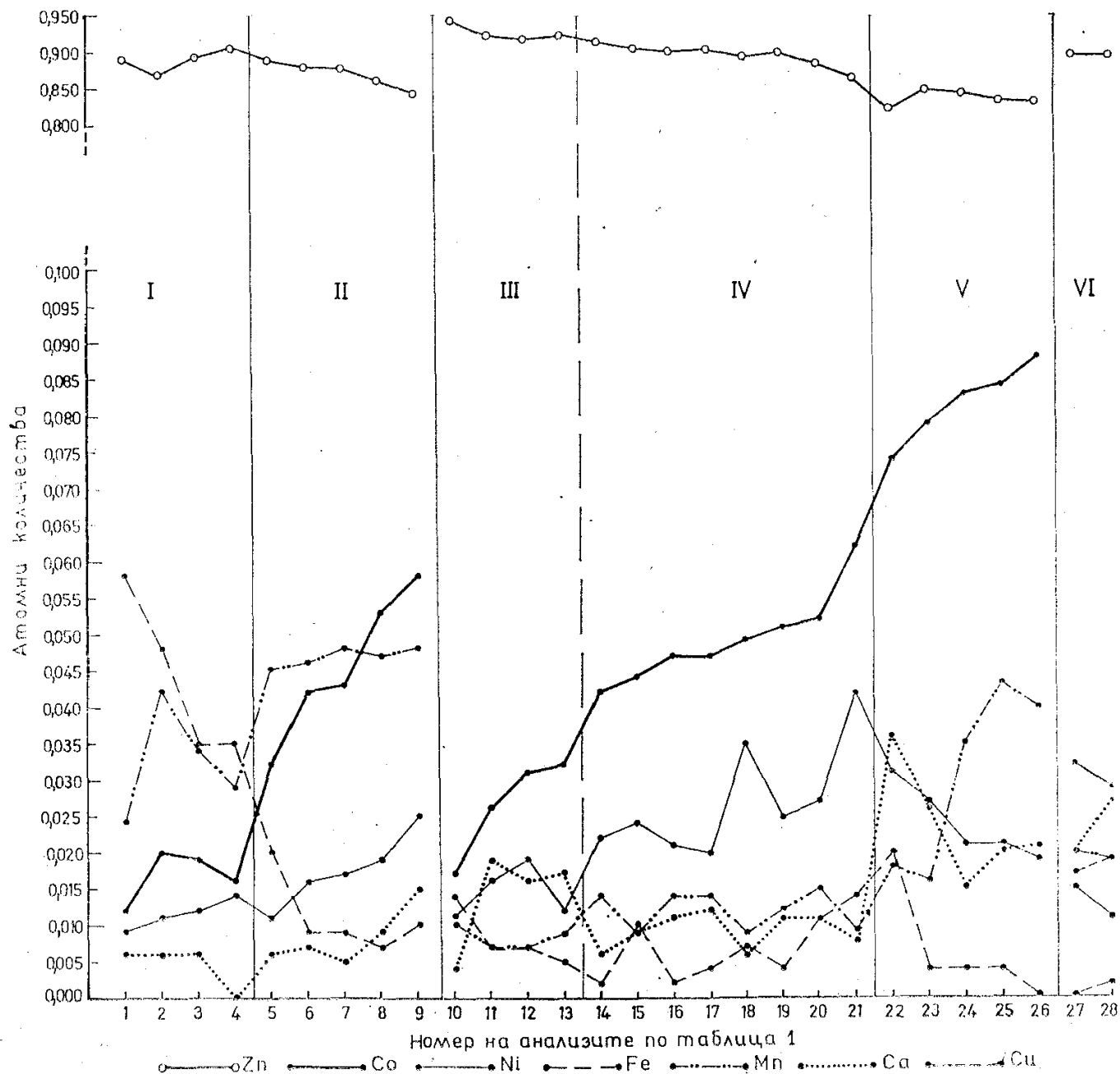
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
21a	57,64	3,28	2,00	0,85	0,55	—	0,29	0,880	0,055	0,034	0,015	0,010	—	0,006
21б	88,82	5,21	3,18	1,37	0,90	—	0,52	—	—	—	—	—	—	—
	57,44	3,60	2,38	0,68	0,39	—	0,15	0,879	0,060	0,040	0,011	0,006	—	0,004
	88,50	5,72	3,78	1,10	0,63	—	0,27	—	—	—	—	—	—	—
V. Мангано-никелово-кобалтов смитсонит в плевни сферолиги (табл. VIII и IX)														
22	54,21	4,53	1,83	1,14	1,03	—	1,60	0,821	0,074	0,031	0,020	0,018	—	0,036
23	83,53	7,19	2,91	1,86	1,68	—	2,84	—	—	—	—	—	—	—
	55,68	4,82	1,65	0,21	0,94	—	1,16	0,847	0,079	0,027	0,004	0,016	—	0,026
24	85,77	7,66	2,63	0,34	1,52	—	2,08	—	—	—	—	—	—	—
	55,30	5,03	1,27	0,18	2,01	—	0,69	0,842	0,083	0,021	0,004	0,035	—	0,015
25	85,21	7,98	2,02	0,29	3,27	—	1,22	0,832	0,084	0,021	0,004	0,038	—	0,021
	54,68	5,11	1,30	0,18	2,20	—	0,97	—	—	—	—	—	—	—
	84,25	8,11	2,06	0,29	3,56	—	1,71	0,832	0,088	0,019	—	0,040	—	0,021
26	54,80	5,30	1,13	—	2,26	—	0,95	—	—	—	—	—	—	—
	84,43	8,41	1,80	—	3,66	—	1,70	—	—	—	—	—	—	—
VI. Медно-кобалтов смитсонит — хидротермално преогложен в микроскопични кристали шокове (табл. X, XI)														
27	58,56	1,98	0,92	—	1,12	1,08	0,92	0,894	0,032	0,015	—	0,020	0,017	0,022
	90,24	3,14	1,46	—	1,82	1,67	1,66	—	—	—	—	—	—	—
28	58,48	1,74	0,67	0,12	1,08	1,23	1,26	0,893	0,029	0,011	0,002	0,019	0,019	0,027
	90,09	2,76	1,06	0,19	1,76	1,91	2,24	—	—	—	—	—	—	—

Т а б л и ц а 5

Най-ниски — най-високи (min — max) / средни стойности на MCO_3 (mol. %) в химичния състав на разновидностите на хидротермалния смитсонит според броя на анализите (по табл. 1) и изчисленията за тях V, A^3 , и Δ, A^3

№ на анализите по табл. 1 (горен ред) Общ брой на анализите (долен ред)	$ZnCO_3$		$CoCO_3$		$NiCO_3$		$FeCO_3$		$MnCO_3$		$CaCO_3$		$V_{изч}, A^3$	Δ, A^3 $V_{изч} —$ V_{ZnCO_3}
	min	средно	min	средно	min	средно	min	средно	min	средно	min	средно		
1—4	87,33	90,66	1,20	2,00	0,90	1,40	3,48	5,85	2,36	4,22	0,00	0,60	283,27	1,59
4	89,09		1,68		1,15		4,42		3,21		0,45		(1,20)*	
5—9	84,39	88,57	3,23	5,82	1,10	2,48	0,70	2,00	4,47	4,85	0,50	1,50	283,52	1,84
5	87,02		4,59		1,76		1,10		4,69		0,84		(1,12)	
10—13	91,56	94,38	1,75	3,24	1,10	1,86	0,50	1,40	0,70	1,00	0,40	1,90	282,99	1,31
4	92,68		2,68		1,45		0,83		0,83		1,40		(0,11)	
14—21	86,46	91,27	4,24	6,21	2,00	4,22	0,20	1,40	0,90	1,50	0,60	1,20	282,52	0,84
8	89,53		4,95		2,71		0,68		1,20		0,93		(0,04)	
22—26	82,12	84,65	7,40	8,79	1,90	3,08	0,00	2,00	1,61	3,96	1,50	3,60	284,21	2,53
5	83,50		8,16		2,38		0,64		2,95		2,37		(0,50)	

* В скоби са дадени стойностите на разликите при елиминиране на съдържанието на Са.



Фиг. 4. Вариации в съдържанието на Co, Ni, Fe, Mn, Ca и Cu в хидротермалния смитсонит (I—V) и в хидротермално преотложения смитсонит (VI). Номерата на анализите и групите I—VI съответствуват на означенията в табл. 4

Fig. 4. Variations in the Co, Ni, Fe, Mn, Ca and Cu contents of hydrothermal (I—V) and hydrothermal-redeposited smithsonite. Numbers of analyses and groups I—VI correspond to those in Table 4

или никелово-кобалтовата, като в зависимост от размерите им покритието е цялостно (табл. IV) или частично (табл. III, I).

Късният фероманганов смитсонит се среща спорадично и не е характерен представител на тази разновидност. Установен е само в едно гнездо под форма на единично ромбодрични кристалчета ($r\{10\bar{1}1\}$ със слабо развит $\{01\bar{1}1\}$) с размери до 300 μm (табл. VI, I — горе вляво). Те са отложени върху бедни на Co бледо оцветени смитсонитови кристалчета в ромбодрични щокове (табл. VI, I).

Междуплоскостните разстояния на ранния фероманганов смитсонит са дадени на табл. 3. По стойности те са много близки до тези на еталонния смитсонит и на никелово-кобалтовата подразновидност. Различията са в границите на точността на метода и нямат диагностично значение.

По отношение на химичния си състав този фероманганов смитсонит се отличава с относително повишени съдържания само на Fe и Mn (табл. 4, анализи 1—4 и табл. 5). Въпреки малкия брой на анализите проличава тенденция към корелация на съдържанията — права за Co и Mn и обратна за Fe и Ni (фиг. 4). За късния фероманганов смитсонит остават характерни съдържанията на Fe и Mn, макар със занижени стойности (табл. 4, анализ 4^a).

Особеностите в химизма на тази разновидност са указание, че при съдържание на Co под 0,02 атомно число и много ниско съдържание на Ni ($\sim 0,01$ атомно число) хромоформното въздействие на първия елемент не се проявява.

Кобалтов смитсонит

М а н г а н о в о - к о б а л т о в с м и т с о н и т

Този смитсонит се отличава също лесно по подчертано лилавия оттенък на малиноворозовия му цвят. Втора характеристична особеност е срещането му само под форма на епитаксиална обвивка на снопове от ранния фероманганов смитсонит с ориентирано нарастване на места върху него от никелово-кобалтов смитсонит.

Тъй като повърхността на сноповете, които са по-точно щокове, е силно наребрена (табл. III, 1 и табл. IV, 1), тя се е отличавала с многобройни активни места за ориентирано нарастване. Тъкмо това наребряване с разнообразните несъвършенства на повърхността е предопределяло мозаичното до щоково развитие на нарастващия смитсонит. Краен израз на тези условия е ориентираната кора от многобройни удължени микрощокове (табл. V). Всеки един от тях е изграден от основно-ромбодрични микрокристали с размери по осите a от 10 до 1 μm при достигане на височина 20—25 μm за отделен щок. Първоначално от основата до около $1/3$ или $1/2$ от височината на щока нарастващите микрокристали са достигали еднакви размери, след което е започнало приблизително оравномерно скъсяване по осите a (табл. V, 3). В резултат на това хабитусът на декресцентната форма е призматично-пирамидален с ромбодричен завършек.

Химичният състав на тази подразновидност е изследван, от една страна, по профил от границата с феромангановия смитсонит към периферията на ориентираната обвивка (табл. IV, 1, табл. 4, анализи 5—7) и, от друга, по ориентираните микрощокове (табл. V, табл. 4, анализи 8 и 9). Отчетливо е преобладаващото съдържание на Mn и Co (табл. 4, фиг. 4), като съдържанието на Mn е приблизително постоянно, а това на Co е с тенденция към повишаване и превишаване в щоковете на съдържанието на Mn. Значително по-ниски са съдържанията на Ni и особено на Fe с тенденция към корелация с Co в права зависимост при Ni и обратна при Fe. Наличието на Ca както в тази разновидност, така и в останалите ще бъде разгледано обобщено в следващата част на текста.

Ni-с ъ д ъ р ж а щ к о б а л т о в с м и т с о н и т

Тази подразновидност и следващата (никел-кобалтовата) са с най-голямо разпространение в гнездата и прожилките. Те са изкристализирали

едновременно, но поотделно, в резултат на разностепенност в съдържанията и активностите на кобалта и никела в съответните минералообразуващи разтвори. Ni-съдържащият кобалтов смитсонит, който е бледо малиноворозов, се среща в гнезда и прожилки, формирани из слабо орудени или неорудени части на вместиращите скали.

Кристалите му са от два хабитусни типа — ромбодрично-скаленоедричен с участие на призма — непостоянна, и ромбодричен. Размерите на кристалите от първия тип варират по оста c от 250 до 600 μm и по оста a от 80 до 300 μm . Тези стойности са приблизителни, тъй като всички наблюдавани кристали са значително кородирани с вдлъбване в поясната им част (фиг. 2, табл. III, 1), а последвалите регенерационни процеси са обхванали най-интензивно терминалните части (фиг. 2).

Ромбодричният тип кристали са мозаично развити със стъпалчест отстъп на всяка стена на $r \{10\bar{1}1\}$ от ребрата към централната ѝ част. Така са оформени изометрични щокове, от които са наблюдавани и необхванати от корозията техни представители (табл. VI, 1) с размери по оста a от 200 до 500 μm . Върху тях именно са образувани кристалчетата на спорадичния късен фероманганов смитсонит.

Тъй като кородираните ромбодрично-скаленоедрични кристалчета на тази подразновидност са с по-голямо разпространение от ромбодричните, техният химизъм е приет за представителен (табл. 4, анализи 10—13, фиг. 4). Характерно е само съдържанието на Co, а с второстепенно значение е съдържанието на Ni. С оглед на това, че то е винаги по-ниско от 0,02 атомно число (табл. 4 и 5), наименованието на минерала е уточнено като Ni-съдържащ. Съдържанието на Fe и Mn е много ниско и единствено в проба № 10 (табл. 4) съдържанието на Fe е второ по значение.

Ромбодричните щокове имат фактически същия химичен състав. Само тези от тях, цветът на които е не само много блед, но и с ясен оттенък в прасковочервено, показват различия в химизма (табл. 4, анализи 13^a и 13^b). Четирите елемента — Co, Ni, Fe и Mn — са в количества все около 0,01 атомно число при незначително преобладаване на Mn. Според приетия принцип по химизъм тези кристалчета не би трябвало да се отнесат към тази подразновидност, но голямата рядкост на този случай налага компромис при вземане предвид преди всичко бледото им оцветяване.

Всички наблюдавани кристали на този смитсонит са самостоятелно зародени, указание за което е липсата на прояви на ориентираното им нарастване върху по-ранните смитсонити.

Н и к е л о в о - к о б а л т о в с м и т с о н и т

Тази подразновидност се отличава лесно по интензивно малиноворозовия цвят на кристалите ѝ. Те са характерни за гнезда и прожилки, образувани в участъци с по-богато орудяване и особено с наличие в непосредствено или близко съседство на бравоит. За разлика от Ni-съдържащия кобалтов смитсонит те се срещат винаги в гнездата, в които са били вече изкристализирали феромангановият смитсонит и обрастващият го манганово-кобалтов смитсонит.

И тези кристали са от няколко хабитусни типа — ромбодрично-скаленоедричен, широкопризматичен и призматично-скаленоедрично-ромбодричен.

Най-чести са първият тип кристали, размерите на които варират по оста c от 200 μm до около 1 mm и по оста a от 100 до 500 μm (табл. IV, 2,

табл. X). По редките случаи на некородирани кристали (табл. IV, 2) се усгановява гладкостта на стените на $r \{10\bar{1}1\}$ и мозаичното развитие на скаленоедричните стени. На табл. IV, 2 е проявено ясно още увеличаването на степента на последното развитие с увеличаването на широчината на кристалите, като дебелината на плоските субиндивиди намалява в посока на зигзагообразните ребра. При по-голямо увеличение се забелязва утъпяването на тези ребра от тесни стенички на $m \{10\bar{1}0\}$, които са заоблени и с постепенно занижаване достигат стените на скаленоедъра. Тенденцията към засилване на мозаичния растеж създава при наблюдение с по-слаби увеличения илюзията за изкривяване на скаленоедричните стени и заобляне на зигзагообразните ребра — особености, които препятствуват определянето на индексите $hkil$.

Описаните по табл. IV, 2 кристали са развити около ядро от фероманганов смитсонит, навярно след обрастването му първоначално от тънка кора от манганово-кобалтов смитсонит, като „бъчвообразното“ им разширение е контролирано от по-голямата широчина на ядрото. Само в случаите на обрастване на щок (сноп) с по-големи размери са формирани най-едриите кристали при кобалтовия смитсонит. Характерът на повърхността на ядрото и на неповсеместната обвивка от манганово-кобалтов смитсонит е предопределял степента на мозаичния растеж на никелово-кобалтовия смитсонит. Самостоятелно зародените му кристалчета, на места директно и неориентирано върху зоналните кристали при обвивка от манганово-кобалтов смитсонит, са много дребни.

Вторият и третият хабитусен тип кристали са установени в отделни микропразнинки на привидно плътна мономинерална прожилка с мощност 1—1,5 mm от кобалтов смитсонит.

Вторият тип е широкопризматичен (табл. VI, 2) с дължина на кристалите по оста c до 200 μm и по оста a до 100 μm при главна форма $m \{10\bar{1}0\}$ и второстепенни форми скаленоедър, ромбоедър $\{10\bar{1}1\}$ и пинакоид. Рядко върху тези кристали са отложени единични кристалчета от доломит III (табл. VI, 2).

Третият тип е призматично-скаленоедрично-ромбоедричен (табл. VII). Най-чести са случаите на масивно формирани бъчвообразни кристални щокове от многобройни субпаралелни индивиди с еднаква дължина, поради което терминалните им части, оконтурени от слабо развит ромбоедър $\{10\bar{1}1\}$ (?), оформят мозаична пинакоидална плоскост (табл. VII, 3). В останалата част морфологията на щока е призматично-„пирамидална“.

Тези масивни щокове с дължина около 60 μm и широчина до 40 μm се сменят постепенно от по-тесни щокове, съставени от по-малък брой индивиди, широчината на всеки един от които е по-голяма (табл. VII, 2). След тях са проявени индивидуално развити кристали (табл. VII, 1) с морфология, която представя най-ясно третия хабитусен тип. Те са изградени от $m \{10\bar{1}0\}$, $a \{11\bar{2}0\}$, остър негативен ромбоедър и остър скаленоедър при рядко участие на $+R$. По местата, където тези кристали са разчупени, проличава, че се касае само за монокристално ориентирано покритие на още по-тесни кристални щокове, съставени от малък брой индивиди. Навярно поради тази причина покритието е придобило вретеновиден облик. Размерите на тези кристали варират по дължина от 30 до 100 μm и в напречна посока от 16 до 30 μm .

Морфологичните съотношения при третия хабитусен тип са резултат от постепенното намаляване на степента на пресищане на разтвора в съответните изолирани празнинки.

Междуплоскостните разстояния на никелово-кобалтовия смитсонит са представени на табл. 3, а химичните му особености — на табл. 4 (анализи 14—21) и фиг. 4. Само анализи 21^а и 21^б се отнасят до последно описаните щокове. По лицата на място те не са нанесени на фиг. 4, както и анализи 4^а, 13^а и 13^б.

Химичният състав на този смитсонит се отличава с относително високи съдържания на Со и Ni при значително надвишаване на количеството на първия елемент. Средните им съдържания са в отношение, близко до 2:1 (табл. 5). Съдържанията на Fe и Mn са ниски и в преобладаващите случаи Mn е повече.

М а н г а н о - н и к е л о в о - к о б а л т о в с м и т с о н и т

Този смитсонит е установен само в едно гнездо (описано при миметезита), но въпреки неговата рядкост представлява голям интерес, определен от морфологичните особености на агрегатите му.

Той се среща в своеобразни сферолити, които са отложени върху ромбодричните кристали на доломит II и са наситено малиноворозови с оттенък в лилаво. Те са широки от 130 до 170 μm . Своеобразието им е определено от двуетапността на тяхното формиране и от мозаичното покритие на повърхността им от субпаралелни ромбодрични микрокристалчета (табл. VIII и IX). Тъй както може да се съди за вътрешния строеж по повърхнините на отчупване, сферолитите са изградени от удължени, навярно призматични микрокристалчета с широчина 1—2 μm в плътна радиално-концентрична подредба (табл. VIII, 3, табл. IX, 1). Тяхната свободно развита повърхност в повечето случаи е близка до идеално сферичната (табл. VIII, 1) и по-рядко е с крушовидно удължение (табл. IX, 1).

Указание за по-късното нарастване на ромбодричните микрокристали е, от една страна, неповсеместното покритие на повърхността на сферолитите от тях и, от друга, разностепенното им развитие в зависимост от степента на заобленост на сферолита в отделните му части. От табл. VIII и IX проличава, че микрокристалитите, които са винаги ромбодрични (навярно $r\{10\bar{1}1\}$), са с най-добро развитие, близко до идеалното, и с приблизително еднакви размери само по добре изразените сферични повърхности. Вследствие субпаралелност в подредбата на микрокристалитите при равномерно заоблените сферолити е достигнато оформянето на щок също с ромбодрична морфология (табл. VIII). При останалите сферолити повърхнините с отклонения от сферичното заобляне остават „непокрити“, а встрани от тях са развити микрокристали от два деформирани хабитусни подтипа като преходни към нормално развитите ромбодрични кристалчета. И двата подтипа са изградени от стените на същия ромбодър, но са плочести с ромбоидни (в посока към непокритата част) или ромбни очертания (табл. IX, 1 и 2).

От двуетапността във формирането на тези своеобразни сферолити следва, че тяхната повърхност е придобила ориентираща способност и съответно значение на монокристално фолио. Налага се предположението за утъпяване на плътно подредените удължени кристални индивиди от стеничка на $c\{0001\}$. Вследствие на това повърхността на сферолитите е представлявала мозайка от пинакоидални стенички.

Тази подразновидност се отличава с относително най-високо съдържание на Со — до 5,30 тегл. % СоО (табл. 4, анализи 22—26, фиг. 4), при характерично наличие на Mn и Ni (табл. 5). Съдържанието на Fe, вклю-

чително и средната му стойност (табл. 5) при нея е най-ниско. Проявена е тенденция към права корелация в съдържанията на Co и Mn, съответно на Ni и Fe, и обратна — в съдържанията на Ni и Mn. Не са засечени различия в химизма на плътните сферолити и на мозаичните микрокристали.

М е д н о - к о б а л т о в (х и д р о т е р м а л н о п р е о т л о ж е н) с м и т с о н и т

В условията на СЕМ-наблюдения стана възможно не само документирането на съобщената още през 1955 г. корозия на кристалите на кобалтовия смитсонит (табл. III и X, 1), но и установяването на продукти от преотлагането на минерала в резултат на тази корозия (табл. X и XI). От интерес е, че кристалите на феромангановия смитсонит не са засегнати от корозията. На табл. III, 1 е показан случай на напълно запазени кристали от тази разновидност в непосредствено съседство на силно кородирани кристали от кобалтов смитсонит.

Преотлагането е обусловило първоначално фино регенерационно покритие на кородираните кристали, а след това израстване на друзовидни струпвания от своеобразни сложни микрощокове (табл. III, 1, табл. X и XI). Регенерацията е изразена в многобройни плоски мозаични микрокристали, морфологията на които повтаря морфологията на кристала-носител с директно повлияване от стената-подложка. Така върху ромбоедричните стени главната им форма е ромбоедър (фиг. 2), а върху призматичните стени — призма (табл. X, 2).

Докато регенерационните прояви са почти повсеместни по кородираните кристали, друзовидните струпвания върху тях от сложни микрощокове са сравнително редки. Самите микрощокове са от два морфологични типа — „островърхи“ (по-ранни) и утъпени (по-късни) (табл. X, 3, табл. XI). Всички те са с височина до 70 μm и широчина до 25 μm и са съставени от голям брой единични микрощокове, особено при втория тип. За краткост при следващото описание означението „микро-“ няма да се изписва. Цвятът им варира от бледо до много бледо малиноворозов.

Островърхите щокове са с призматично-„пирамидална“ морфология. Изграждащите ги мозаични микрокристали в призматичната част са плоски, удължени по оста c и остенени от стени на $\{10\bar{1}0\}$, а в „пирамидалната“ — ромбоедрични с постепенно намаляване на размерите им по осите a от 10 до 2,5 μm . Тази част е напълно аналогична на щоките на мангановокобалтовия смитсонит (табл. V, 3).

Утъпените щокове са с „пирамидална“ и по-точно конусовидна морфология. Заоблянето им при основа до 30 μm е обусловено от по-голямата им съставност от единични щокове и главно от заоблянето на последните поради особения тип скелетно развитие на отделните микрокристали (табл. X, 3, табл. XI, 2 и 3). По форма тези са също ромбоедрични, но се отличават с три особености: тристенно върхно вдлъбване около G_3 ; скъсено развитие на ребрата, изхождащи от G_3 , поради което зигзагообразните ребра са усложнени от трикратно вдлъбване; наличие на псевдовходящи ъгли, представляващи удължени двустенни вдлъбвания напречно на скъсените ребра (табл. XI, 2 и 3). Първият тип особеност определя утъпяването, а вторият — заоблянето. При вземане предвид, че някои от върхните кристалчета са нормално развити ромбоедри (табл. XI, 2), описаните особености се приемат като проява на скелетно развитие. От табл. X, 2 и 3, се вижда ясно, че тези щокове се разполагат върху островърхите, което е указание за на-

стъпило рязко повишение на степента на пресищане на разтвора, макар че той е бил високо преситен и по време на кристализацията на островърхите щокове. Междуплоскостните разстояния на този смитсонит са дадени в табл. 3.

Химичният му състав е представен само с два анализа, по един за двата типа сложни щокове (табл. 4, анализ 27 — за островърхите, и анализ 28 — за утъпените). Малките размери на кристалните стенички са пречка за избиране на подходящи за анализ площи, но данните от двата анализа са много близки, което определя достатъчната им информативност. Отличително е съдържанието на Си (табл. 4, фиг. 4), близко до 0,02 атомно число. То е потвърждение на допускането (М и н ч е в а-С т е ф а н о в а, 1955, 1961), че корозията на кобалтовия смитсонит е предизвикана от по-късно проникналите хидротермални разтвори, минералоотлагането от които е започнало с медни сулфиди.

Съдържанието на Со и Ni е в границите на съдържанията на тези елементи в Ni-съдържащия кобалтов смитсонит. Съдържанието на Mn по стойност е междинно, а на Fe е в следи.

Като продукт на прекристализация, този смитсонит би трябвало да бъде почти чист от примесни елементи. Полученият състав е все пак приемлив, тъй като прекристализацията е протекла при висока скорост, а активността на Co^{2+} и Ni^{2+} в разтвора вследствие корозия на кристали (табл. X, 1) в случая от никелово-кобалтов смитсонит е била повишена. В този смисъл следва да се очакват и по-ниски съдържания на Со и Ni при преотлагане на кристали на Ni-съдържащ кобалтов смитсонит.

Съпоставки на морфологичните и химичните особености

Установените разновидности и подразновидности на смитсонита са образувани в следната последователност:

фероманганов→манганово-кобалтов→ . . . Ni-съдържащ кобалтов
ранен || → никелово-кобалтов
→ мангано-никелово-кобалтов

при преотлагане: медно-кобалтов

Никелово-кобалтовият мангано-никелово-кобалтовият и Ni-съдържащият кобалтов смитсонит са изкристализирали едновременно, но в различни гнезда и прожилки в права зависимост от съдържанието на Со в тях, от степента на орудяване и съответно наличие на бравоит във вместващата ги среда. Тази зависимост е определяла и количественото участие на кобалтовия смитсонит общо като минерал в парагенезата, т. е. явяването на първите две подразновидности като главни минерали в съпровод с почти равностойно отложен доломит и на Ni-съдържащия смитсонит като второстепенен до рядък при значение на доломита като главен минерал.

Тъй като мангано-никелово-кобалтовият смитсонит е много рядък, само при никелово-кобалтовия е проявено, но в единични гнезда, непосредственото му предхождане от феромангановия смитсонит, обраснат вече от манганово-кобалтовия. При Ni-съдържащия кобалтов смитсонит тези съотношения липсват и само върху относително най-бедните на Со и Ni негови кристалчета е отложен късният фероманганов смитсонит, отличаващ се вече с по-ниски съдържания и на Fe и Mn.

Кристалите на феромангановия смитсонит и на всички подразновидности на кобалтовия смитсонит се отличават с много малки размери — от няколко μm до 1 mm и с мозаично-щокков механизъм на растеж. Третата им особеност — широкото морфологично разнообразие, не е свързана с тенденции в хабитусното развитие. Това важно явление разкрива изолираността на отделните празнинки, в които е протичала кристализацията, като всяка празнинка е представлява самостоятелна кристализационна камера. Особено отчетлив пример е проявата на рязко различни хабитуси — широкопризматичен и призматично-скаленоедрично-ромбоедричен със сложни щоккови съотношения при последния в изолирани микропразнинки из плътната и маломощна мономинерална прожилка (табл. VI, 2, табл. VII).

Тези три особености — микроскопични до субмикроскопични размери на кристалните индивиди, мозаично-щокковият механизъм на кристален растеж при достигане на максимални размери и на щоквете до 1 mm и липсата на взаимовръзка между отделните хабитусни типове, са резултат от условия на много бърза кристализация от разтвори с висока степен на пресищане. Най-високата стойност на тази степен е била достигната в разтворите, от които са образувани редките за минерала сферолити (при мангано-никелово-кобалтовия смитсонит).

Изводът за решаващата роля на степента на пресищане върху развитието на кристалите се основава още на следните три факта:

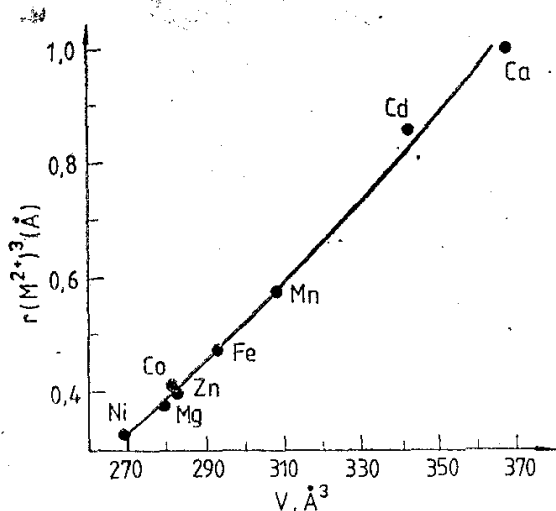
— еднаквото морфологично развитие, особено в средната и връхната част на микрощоквете при манганово-кобалтовия (табл. V) и медно-кобалтовия (табл. XI) смитсонит, въпреки че те са образувани при различия в условията, преди всичко тези, които са определили различията в химизма им;

— различните тенденции при формирането на щоквете, например чрез субпаралелна подредба на кристалните индивиди в посока на една от съосите с достигане на по-голяма широчина (табл. III) или в посока на оста c (едно над друго вместо едно до друго) с достигане на по-голяма височина; последните щокове са контролирани явно от по-висока степен на пресищане на разтвора, указание за което е и по-големият брой на микрокристалите в отделните щокове;

— развитие на монокристално покритие върху изградени вече щокове при запазване на еднаква морфология (случай при никелово-кобалтовия смитсонит, табл. VII). Постепенното намаляване на степента на пресищане в съответния разтвор е отразено и в предварителната смяна на щокове от по-голям брой индивиди със щокове, изградени от по-малък брой индивиди.

Изводът за условия на бърза кристализация от разтвори с висока степен на пресищане се обвързва добре с по-рано обосноваваните изводи за формирането на оловно-цинковото орудяване при находището в условия на ниски температури (за парагенезата на кобалтовия смитсонит около 70°C , изведено по температурата на хомогенизация на газово-течните включения в кварца) и ниско налягане (близкоповърхностна обстановка), както и от разтвори с висока степен на пресищане (М и н ч е в а-С т е ф а н о в а, 1961).

От интерес са проявите на епитаксиално обрастване (на феромангановите щокове от манганово-кобалтовия и отчасти никелово-кобалтовия смитсонит), осъществени при тези условия на бърза кристализация. То е било възможно навярно поради силно повишаване на ориентиращата способност на повърхността на феромангановия щок вследствие силното ѝ наребвяване (табл. IV и V), т. е. наличие на много активни места за закрепване на кристални зародиши или доизграждане при едноименни структури.



Фиг. 5. Съотношение на йонните радиуси на M^{2+} и обемите на елементарните клетки в карбонатите MCO_3 с калцитова структура ($R\bar{3}c$) по Reeder (1983)

Fig. 5. Relationship between M^{2+} ionic radii and unit cell volumes in the MCO_3 carbonate of calcite type structure ($R\bar{3}c$) (according to Reeder, 1983)

Несъвършенствата на подложката и оттам на епитаксиалния растеж са изразени в мозайичното развитие на нарастващия кристал с тенденция към формиране на шокове и в разностепенни изкривявания (табл. IV, 2).

Уникална проява на кристализацията на изследвания смитсонит остава субпаралелното покритие на повърхността на добре оформените сферолити от ромбоедрични микрокристали с достигане на декресцентен ромбоедричен шок при мангано-никелово-кобалтовия смитсонит.

Като основа за кристалохимичните съпоставки са използвани обемите на елементарните клетки (V , Å³) на $ZnCO_3$, $CoCO_3$, $NiCO_3$, $FeCO_3$, $MnCO_3$ и $CaCO_3$ (табл. 6), по които е изчислен V (Å³) на всяка една от разновидностите, съответно подразновидностите на смитсонита според изведения за тях среден химически състав (табл. 5). Изключен е само медно-кобалтовият смитсонит, тъй като броят на анализите за него е много малък и образуването му е протекло напълно независимо от останалите разновидности.

По фиг. 5 и табл. 6 може да се проследи голямата близост в стойностите на V (Å³) на $ZnCO_3$, $CoCO_3$, $NiCO_3$ и $FeCO_3$. Разликата между V на $ZnCO_3$

Т а б л и ц а 6

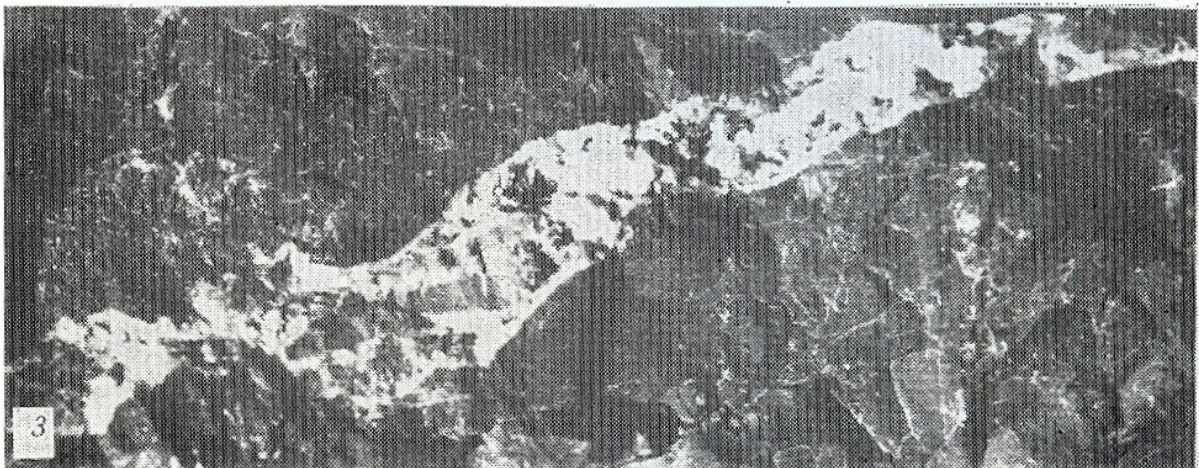
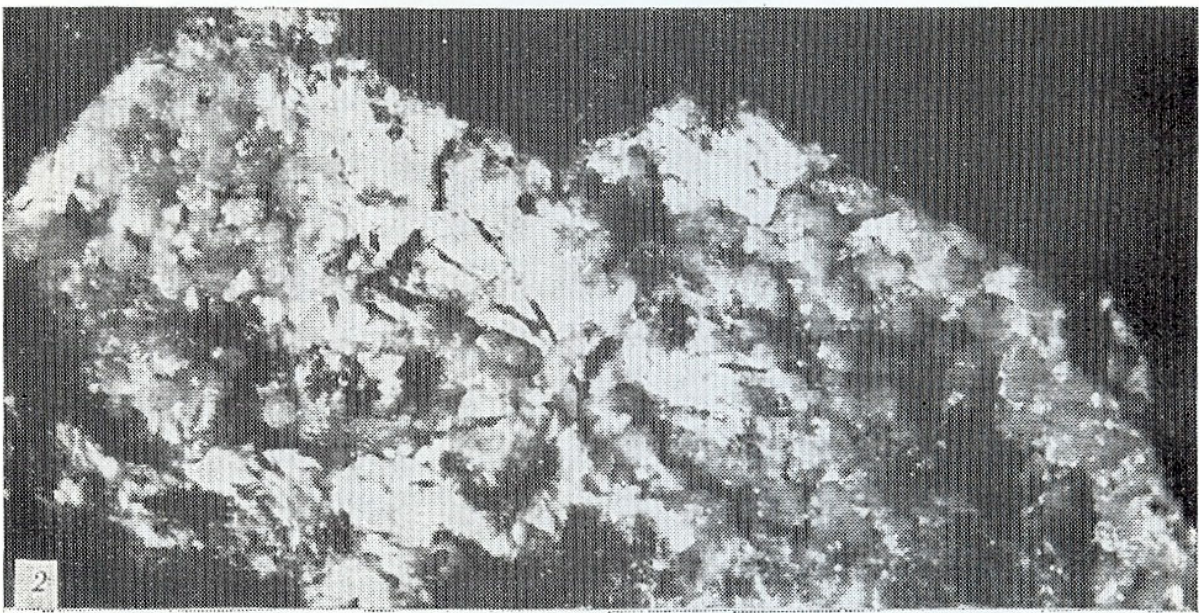
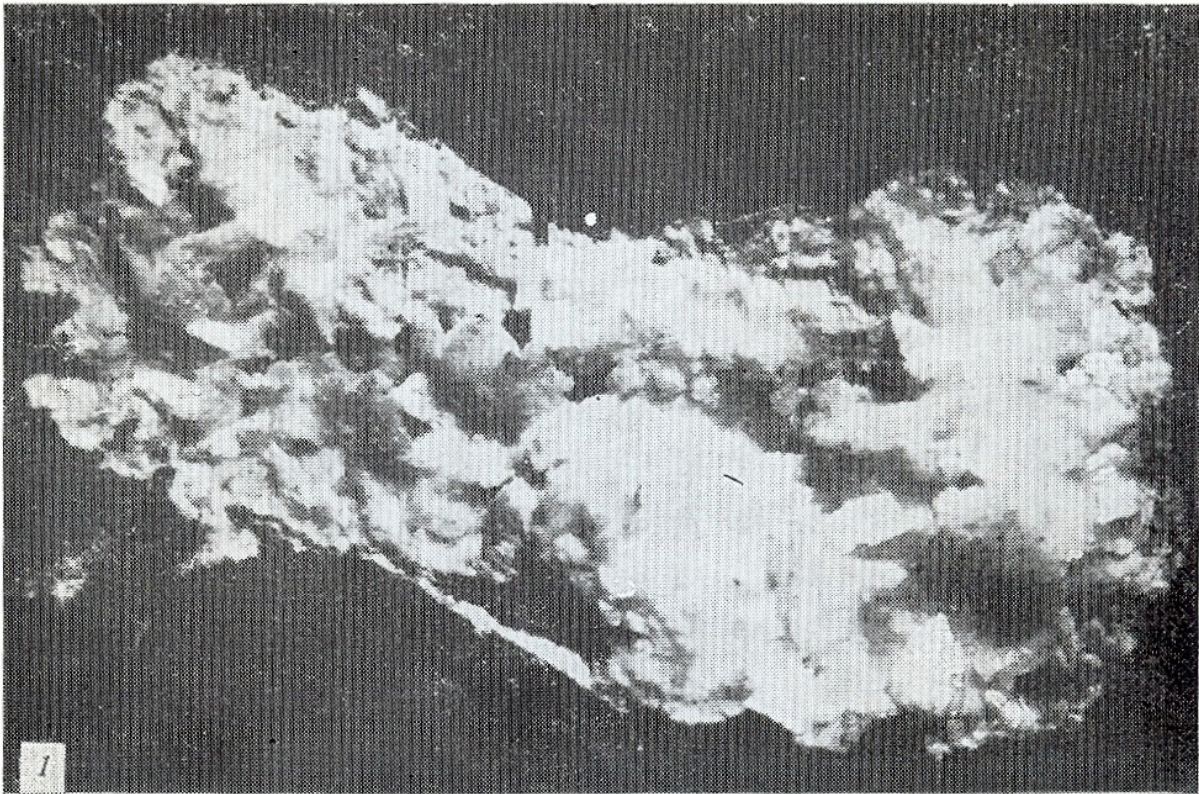
Кристалоструктурни константи (Reeder, 1983) на карбонати с калцитов тип структура ($R\bar{3}c$) и съпоставка на обемите на елементарните им клетки

Карбонат	a , Å	c , Å	V , Å ³	$\frac{V_{MCO_3}}{V_{ZnCO_3}}$, Å ³
$NiCO_3$	4,5975	14,723	269,51	-12,17
$CoCO_3$	4,6581	14,958	281,07	-0,61
$ZnCO_3^1$	4,6526	15,0257	281,68	-
$FeCO_3^2$	4,6916	15,3796	293,17	+11,49
$MnCO_3^3$	4,7682	15,6354	307,86	+26,18
$CaCO_3$	4,9886	17,056	367,59	+85,91

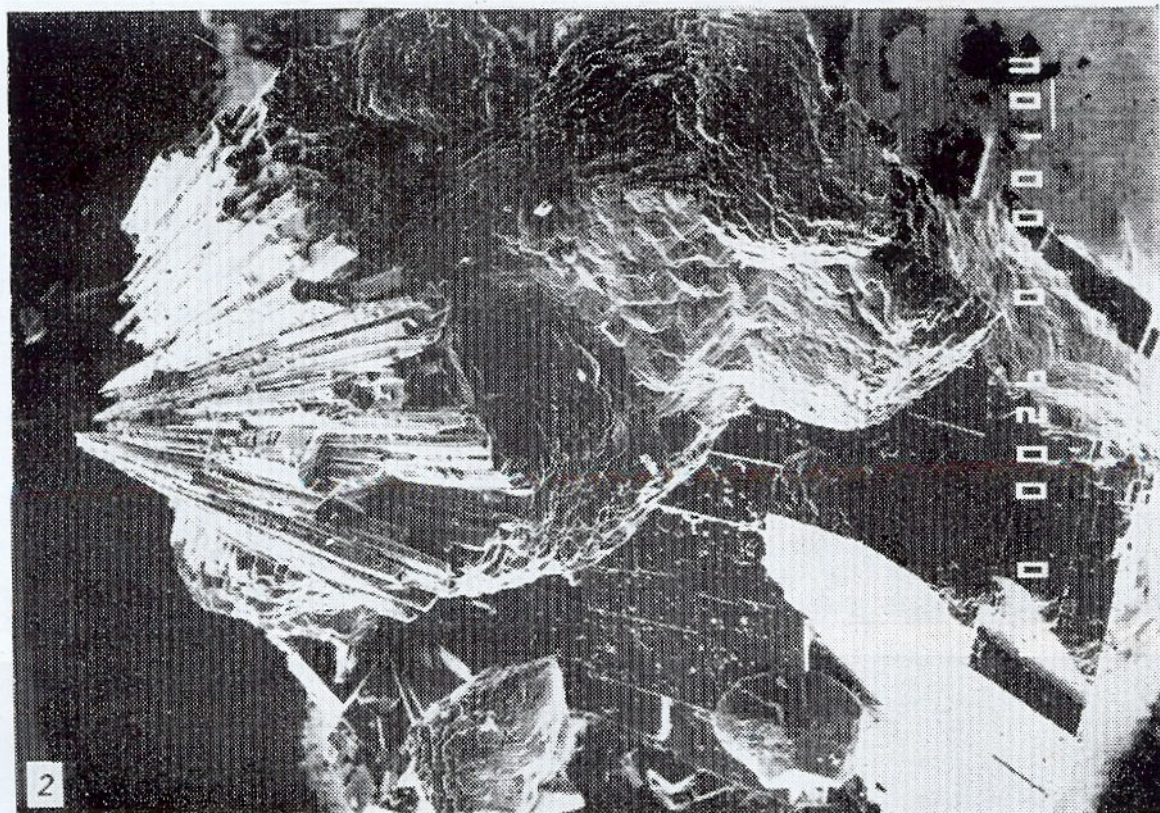
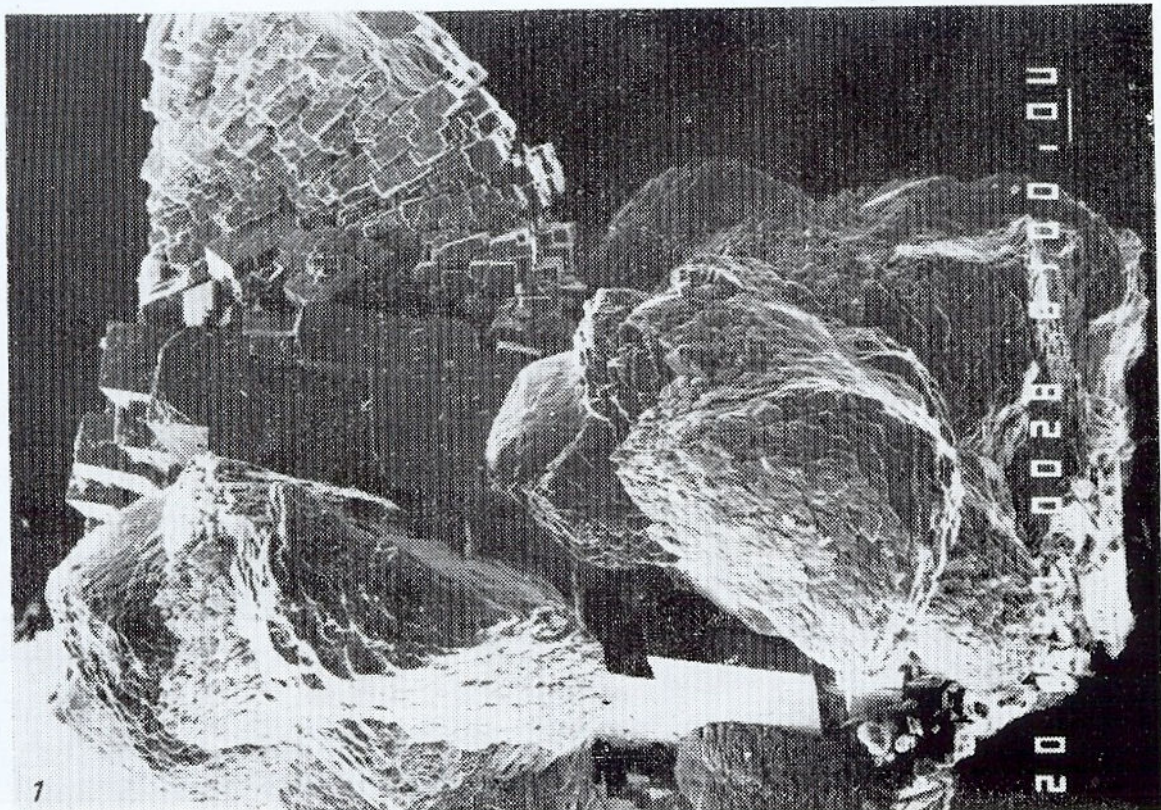
¹ Състав на смитсонита — $Zn_{0,97}Mg_{0,01}Fe_{0,02}CO_3$.

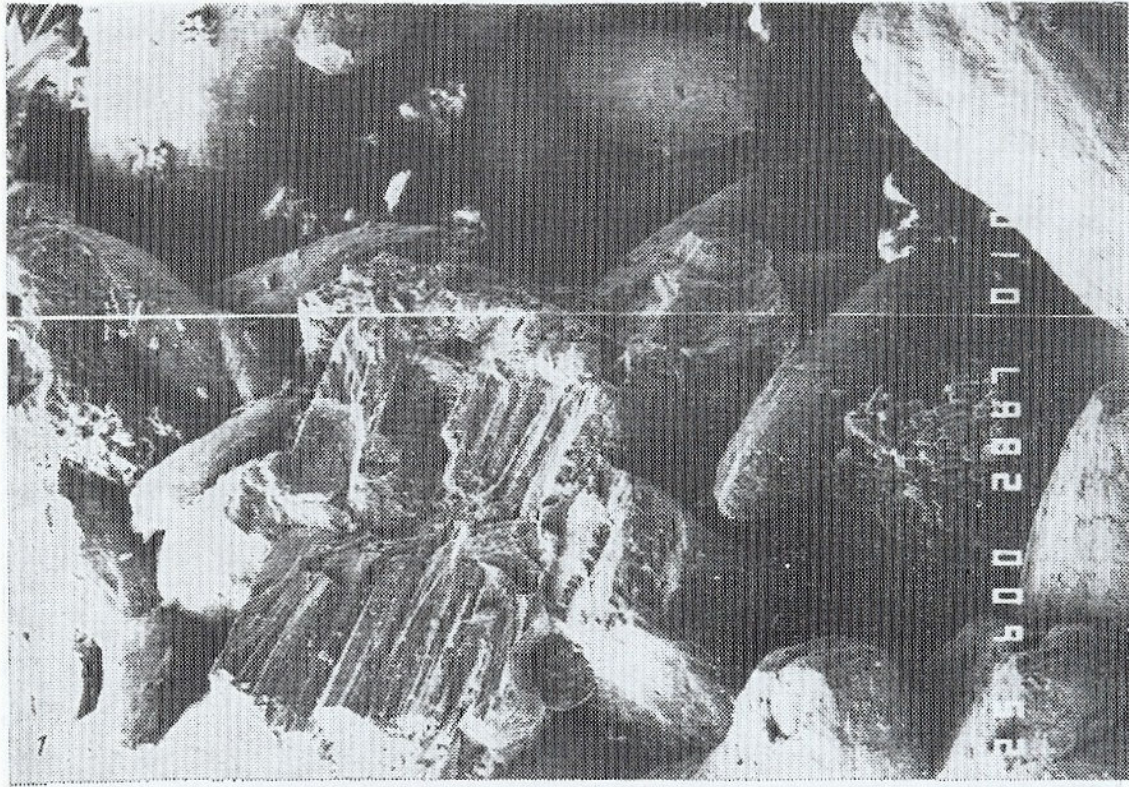
² Състав на сидерита — $Fe_{0,95}Mg_{0,05}CO_3$.

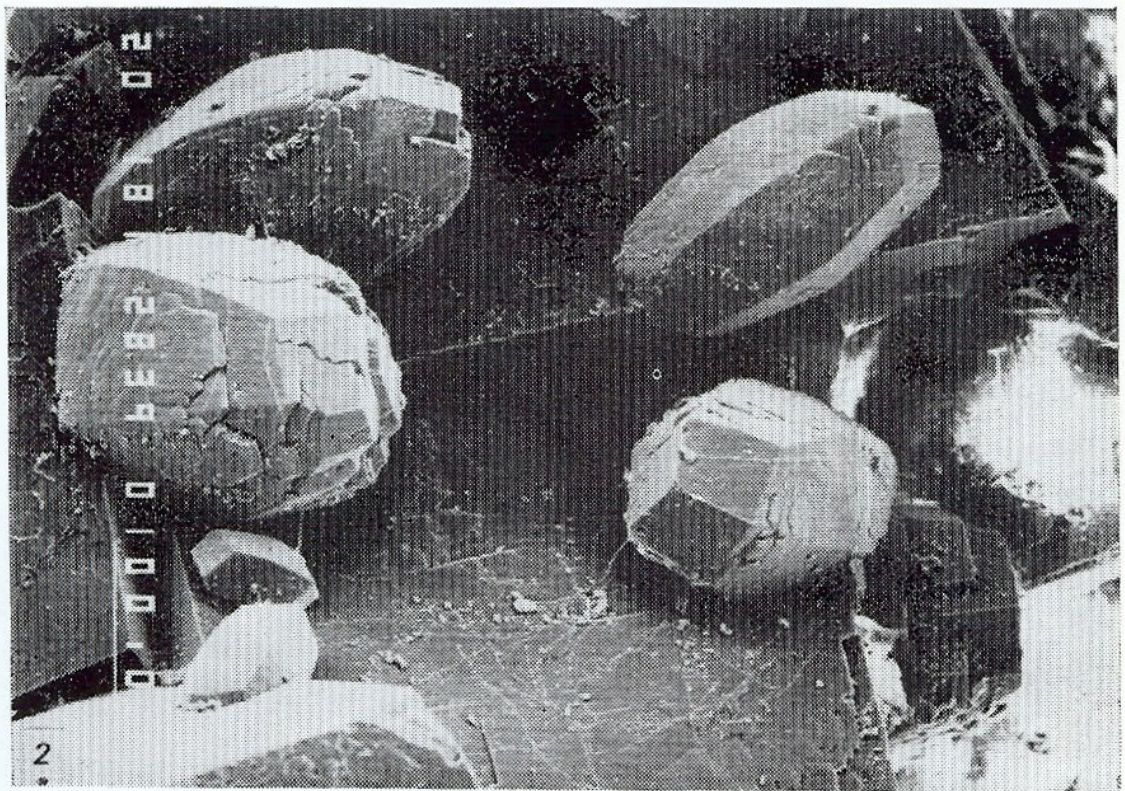
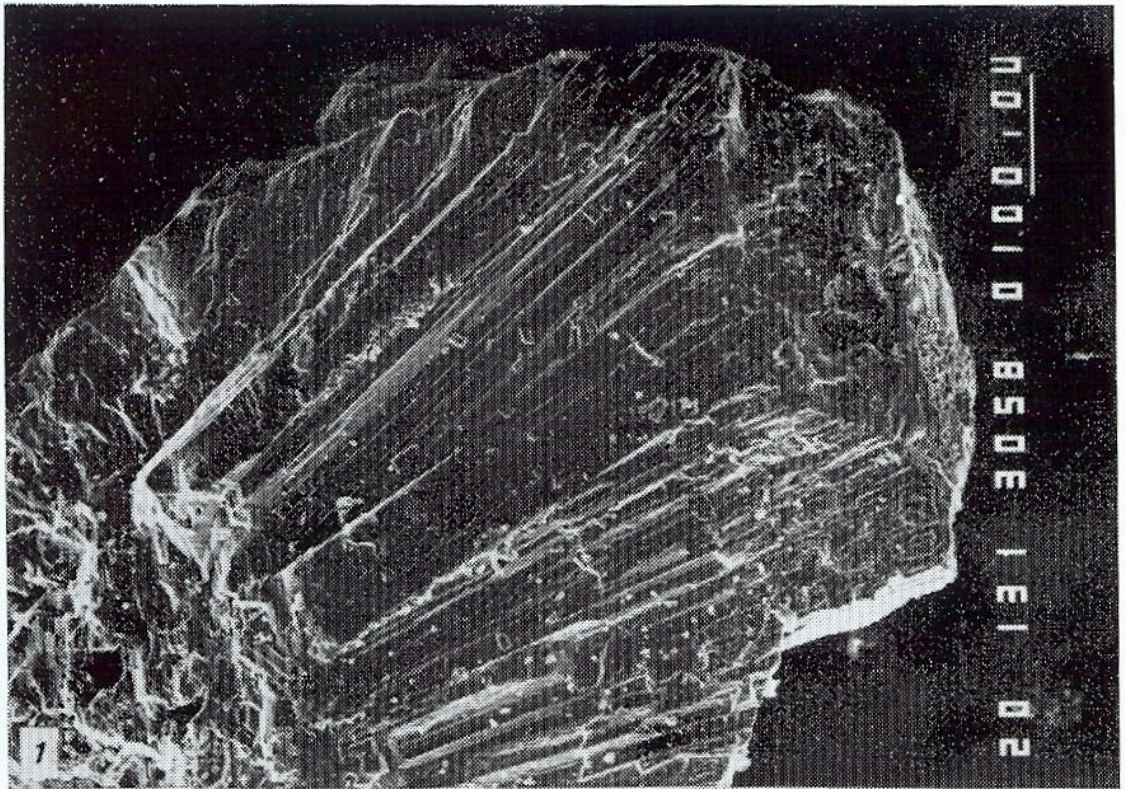
³ Състав на родохрозита — $Mn_{0,93}Fe_{0,06}Mg_{0,01}CO_3$.

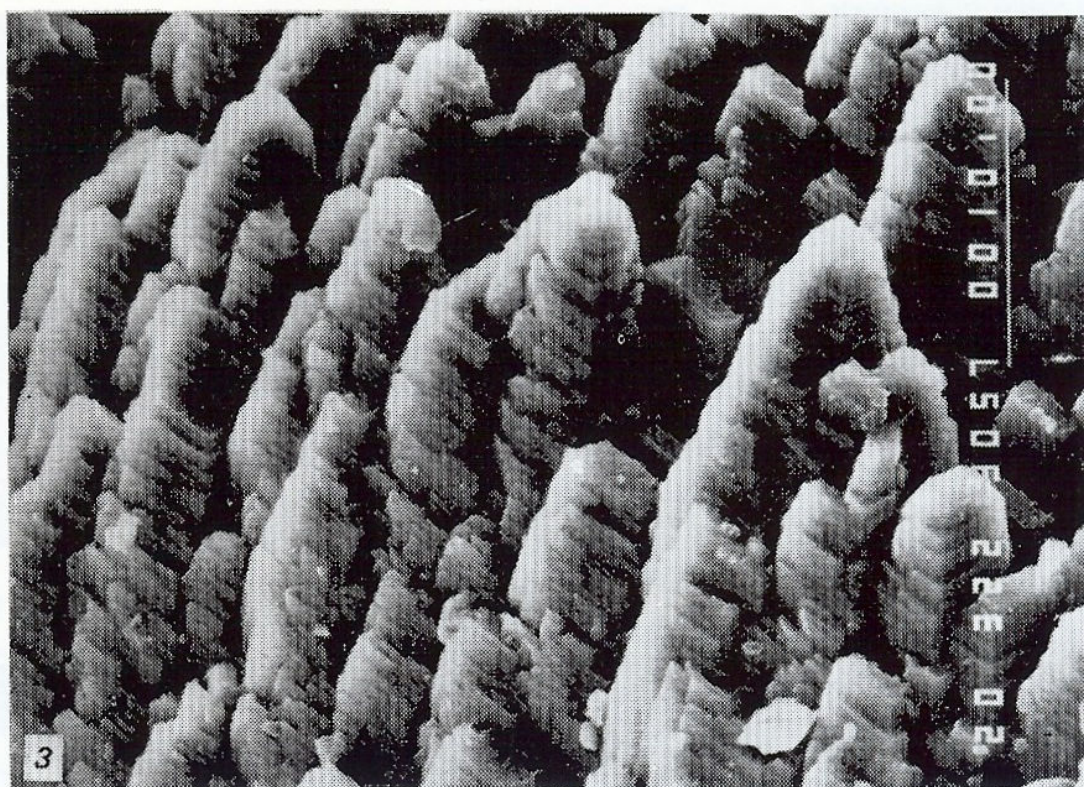
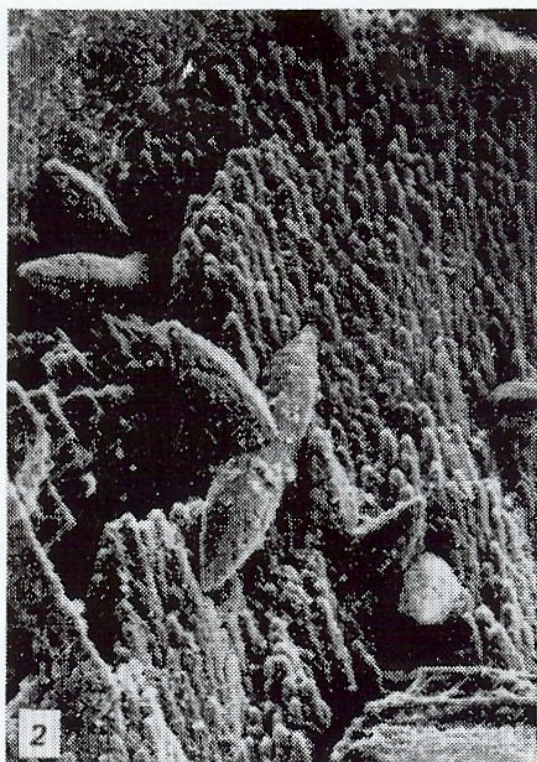
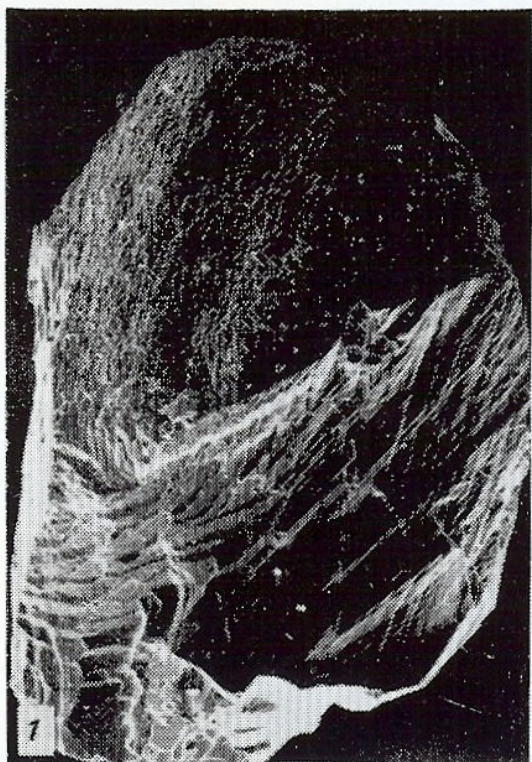


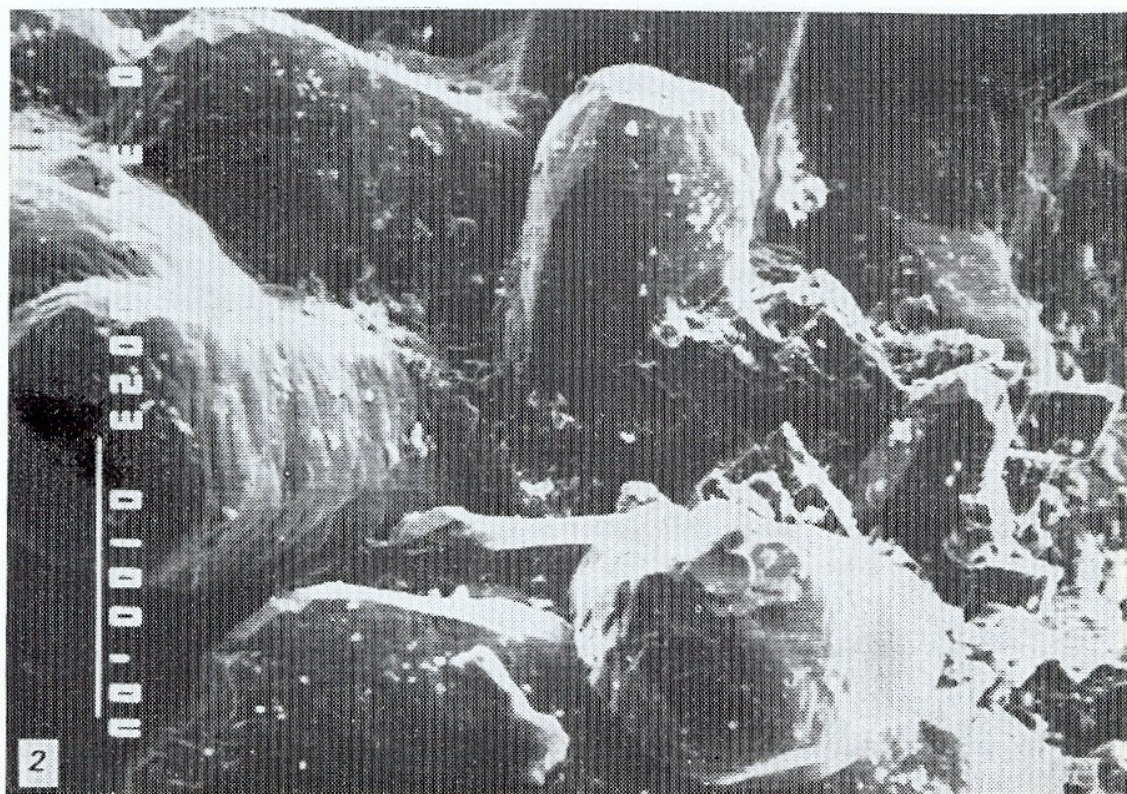
Геохимия, минералогия и петрология, кн. 27
Й. Минчева-Стефанова, Х. Нейков — Разновидностите на хидротермалния
смитсонит . . .

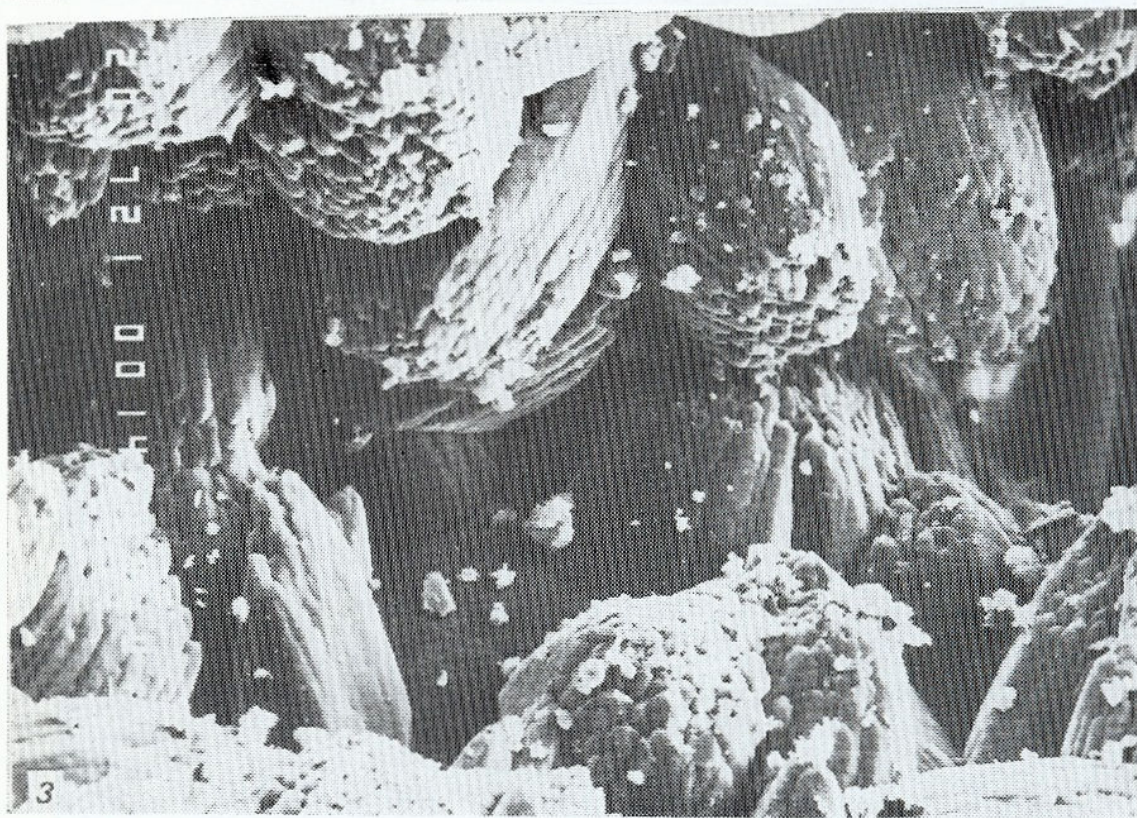
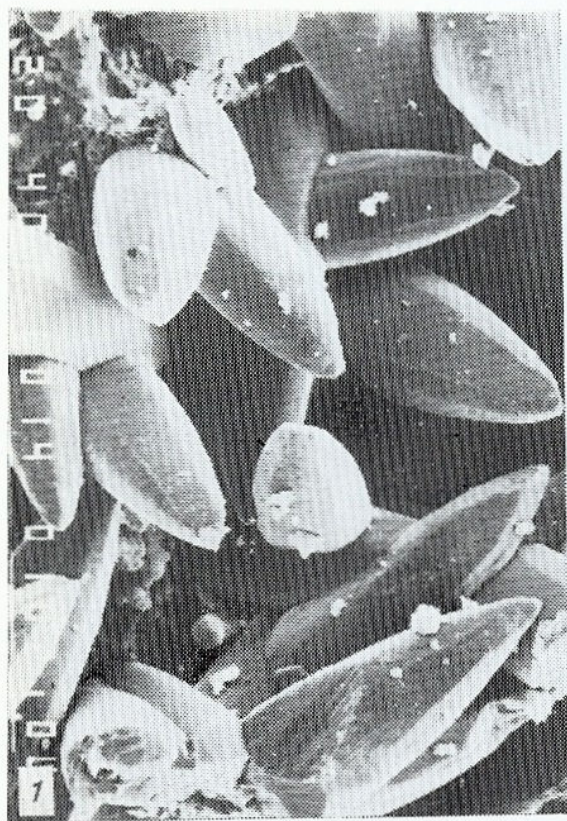


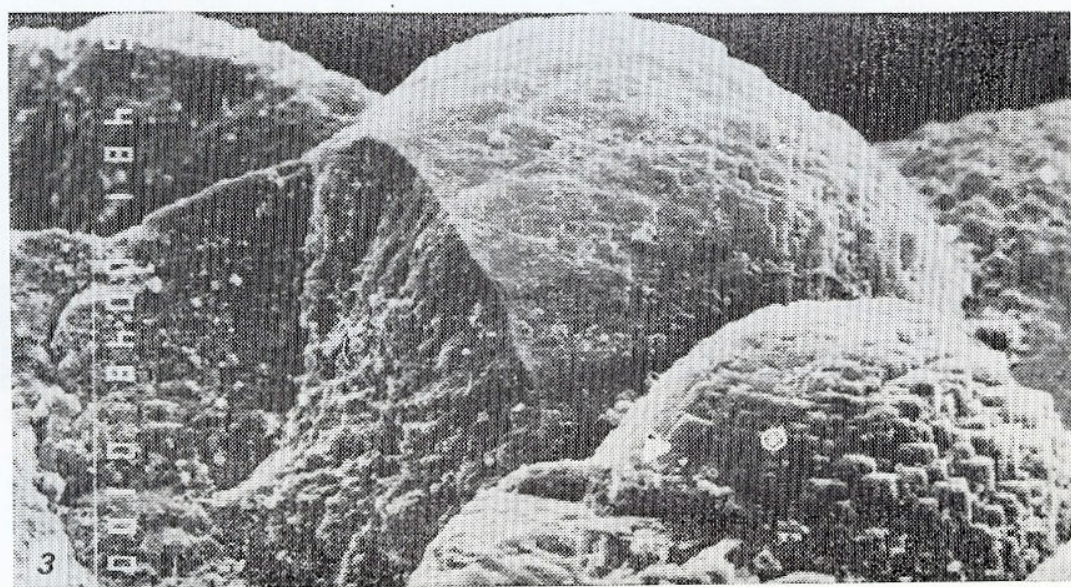
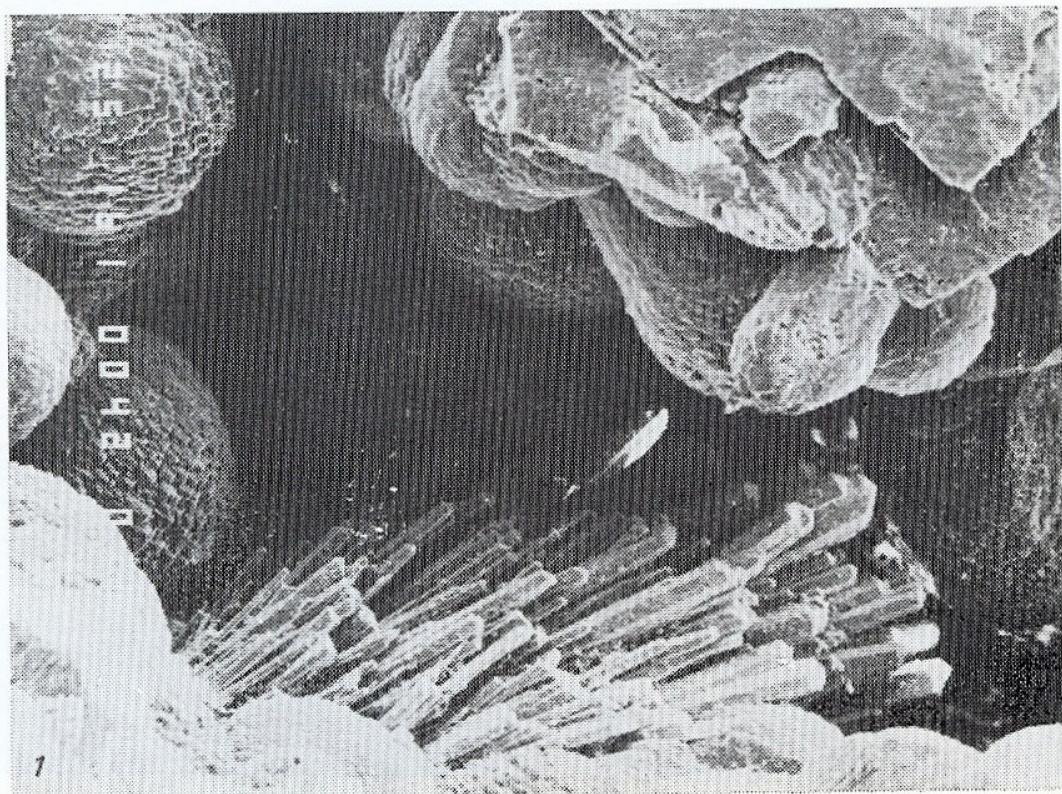


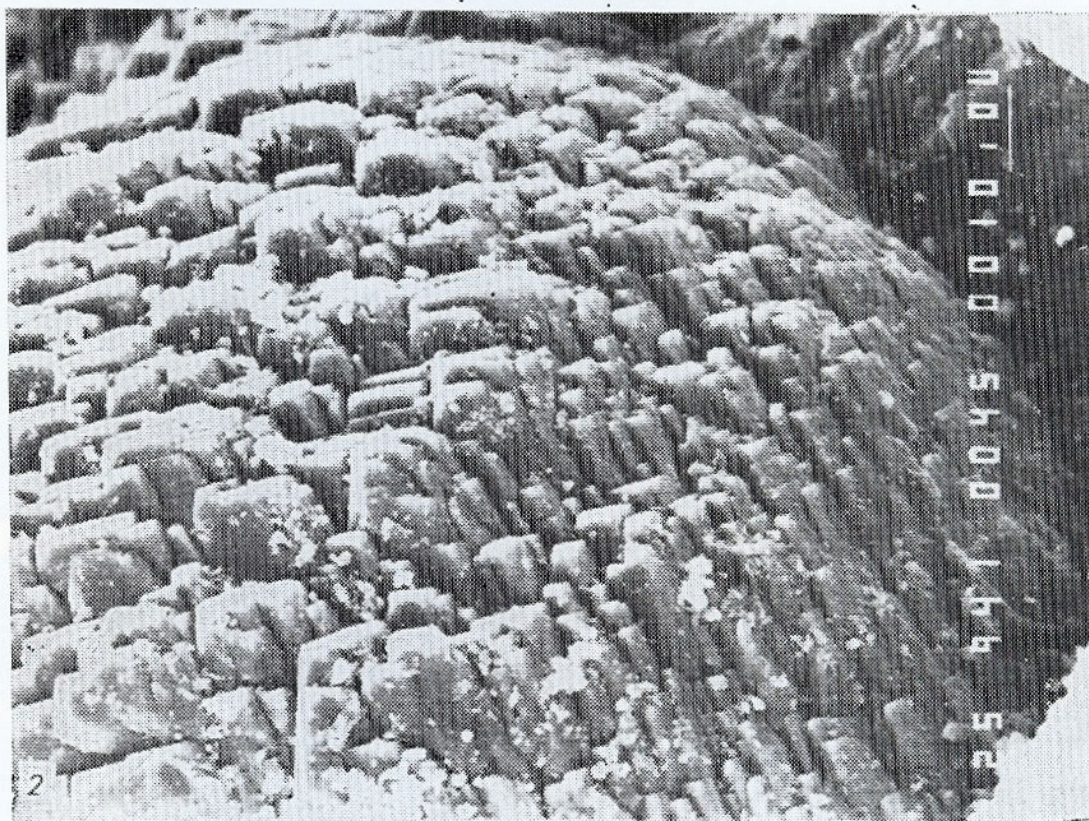
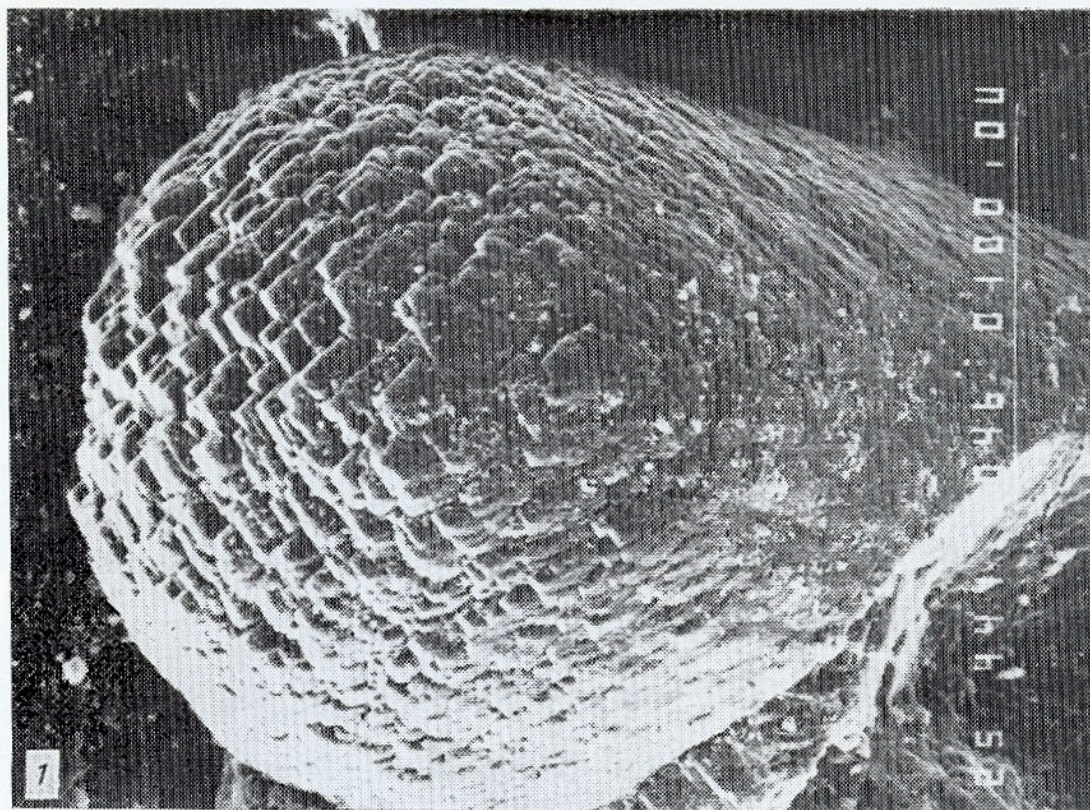


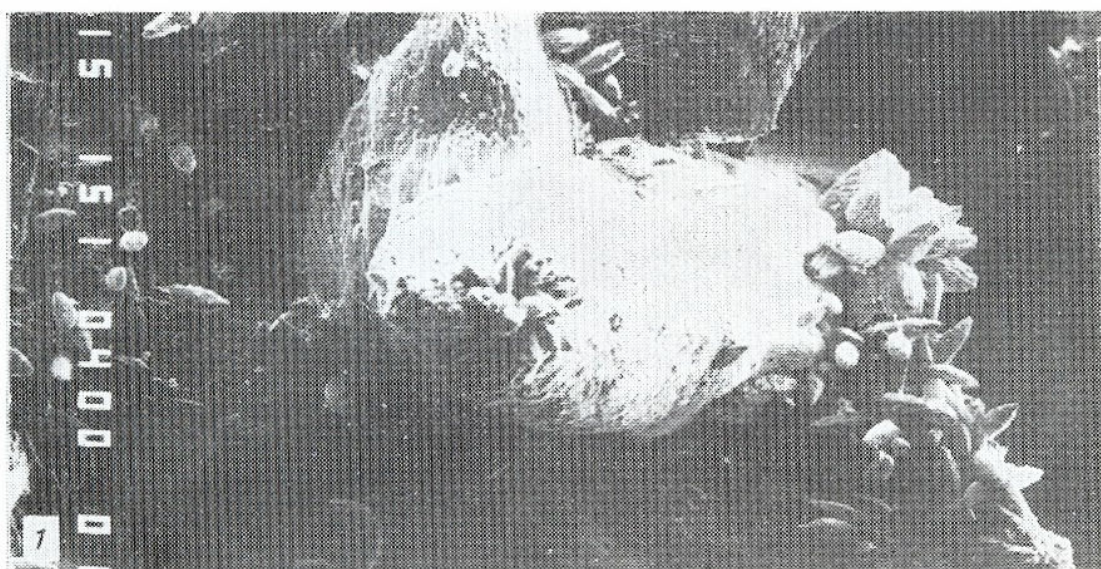


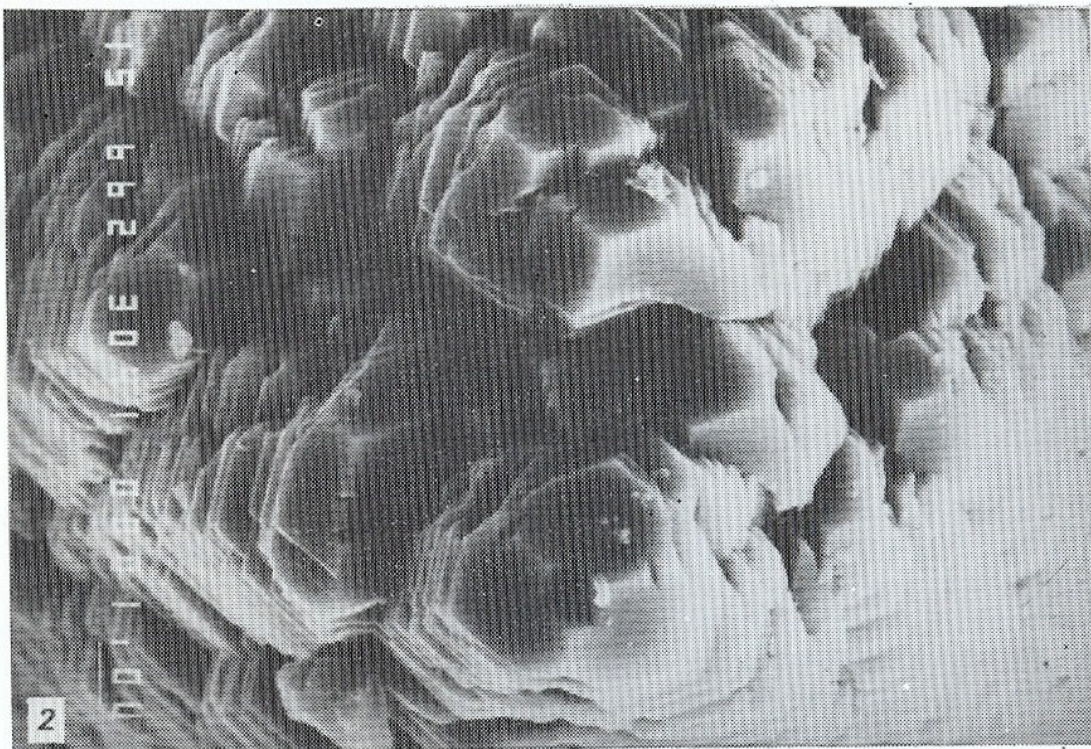
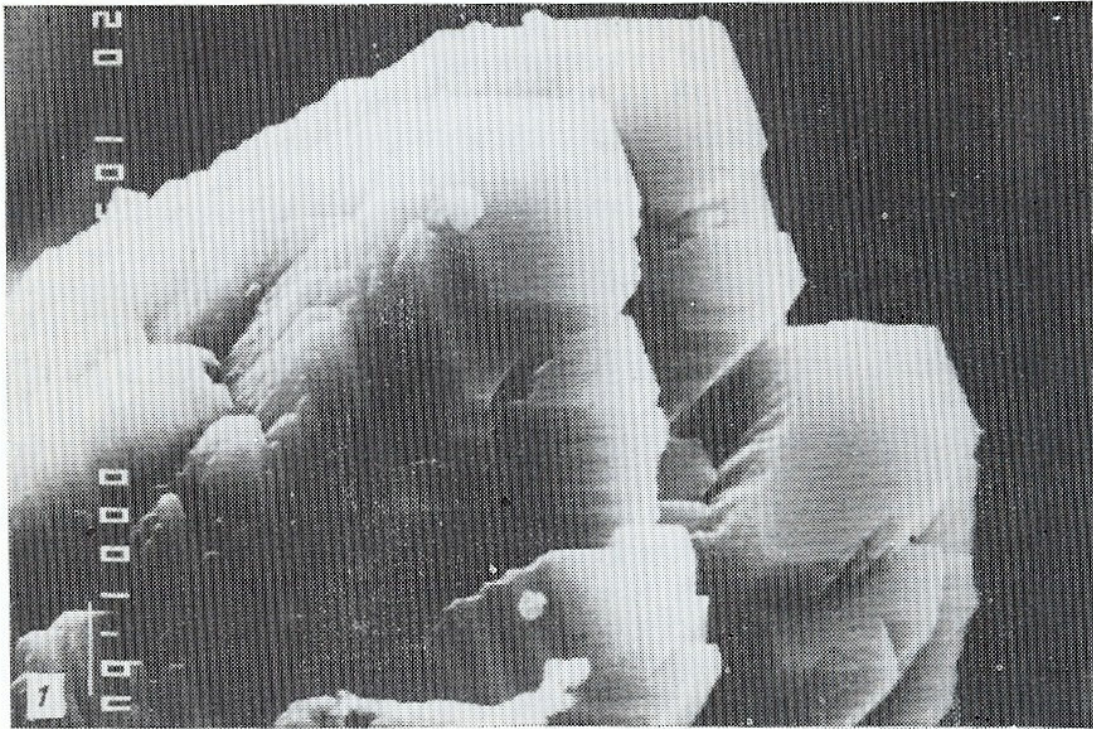












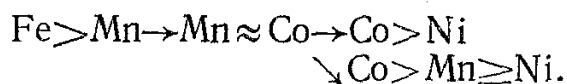
и CoCO_3 е минимална (0,22%), а тази между V на ZnCO_3 и NiCO_3 е много близка до същата за ZnCO_3 и FeCO_3 (съответно 4,32 и 4,08%), обаче влиянието на изоморфното съдържание на NiCO_3 и FeCO_3 върху V на ZnCO_3 е противоположно (фиг. 5), т. е. разширението на структурата на смитсонита под влияние на изоморфното включване на FeCO_3 се компенсира до съответна степен от едновременното изоморфно съдържание на NiCO_3 . Разликата между V на ZnCO_3 и MnCO_3 е малко по-голяма — 9,3%, но все пак напълно благоприятна за изоморфни отношения. Кристалохимичните зависимости между MnCO_3 и NiCO_3 при едновременното им участие като изоморфни компоненти в структурата на смитсонита са аналогични на посочените за FeCO_3 и NiCO_3 (фиг. 5, табл. 6). Единствено разликата между V на ZnCO_3 и CaCO_3 ($R\bar{3}c$), равна на 30,5%, надхвърля 30% — метричната граница за изоморфни замествания. Съобразно с това се допуска, че установените съдържания на CaCO_3 във всички разновидности на смитсонита (табл. 4, фиг. 4) не са в изоморфна форма в съответните кристали, а са локализирани като домени или микрозони в тях.

С оглед на невъзможността за провеждане на специализирани изследвания за потвърждаване на това допускане при изчислението на $V(\text{Å}^3)$ на отделните разновидности по изведените средни състави (табл. 5) е обхванато и количеството на CaCO_3 . Само в графата за $\Delta(\text{Å}^3)$ на изчислените обеми спрямо V на смитсонита е дадена на втори ред в скоби стойността на същата разлика при изключване на съдържанието на CaCO_3 .

При съобразяване преди всичко на числата в скоби на табл. 5 се достига до важния извод, че обемите на елементарните клетки на отделните разновидности, съответно подразновидности, се отличават с незначително увеличение спрямо V на смитсонита. За Ni -съдържащия кобалтов смитсонит, никелово-кобалтовия и мангано-никелово-кобалтовия смитсонит Δ е съответно 0,11, 0,04 и 0,50 Å^3 , т. е. под 1 Å^3 , а за феромангановия и манганово-кобалтовия смитсонит — 1,20 и 1,12 Å^3 . Фактически най-големите различия се отнасят до двете най-ранни по време на образуване разновидности, които са обусловени от повишените съдържания на FeCO_3 и MnCO_3 в първата и на MnCO_3 във втората при сравнително ниско съдържание на NiCO_3 .

Проведеният анализ разкрива важна зависимост на кристалохимията на изучения смитсонит от P/T -условия на кристализация, а именно, че при налягане, близко до нормалното, и нискотемпературен характер на разтворите изоморфните включвания в структурата на образуващия се минерал са ограничени от невъзможността за увеличение на нейния обем. Тъкмо такива условия са благоприятни за образуване на разновидността кобалтов смитсонит, тъй като V на ZnCO_3 и CoCO_3 по стойност са почти еднакви. В този смисъл количеството на изоморфното съдържание на CoCO_3 в даден смитсонит ще бъде зависимо само от степента на активност на Co^{2+} в разтворите, в които протича неговата кристализация.

Съпоставката на характеристичните елементи в химизма на феромангановия смитсонит и на подразновидностите на кобалтовия смитсонит, които са в изявена последователност с него, позволява извеждането на следния ред на значимост на тези елементи:



Образуването на разглеждания хидротермален смитсонит е свързано с процеси на разтваряне на сулфиди — сфалерит, пирит, съответно марказит и бравоит от формираното вече оловно-цинково орудяване. Самият бравоит се

отличава с приблизително равностойно съдържание на Fe, Co и Ni (M i п џ е в а-S t e f a н о в а, 1979). За разлика от участието на Zn, Fe, Co и Ni, което е отражение на съответна част от това орудяване, наличието на Mn издава известен привнос на този елемент от съответните разтвори, които са проникнали след отлагането на основното орудяване и са обусловили образуването на смитсонита и неговата парагенеза. Част от съдържанието на Mn навярно е свързана с разтварянето на сфалерита, в който са установени количества от 0,02 до 0,25 тегл. % (M и н ч е в а-S t e f a н о в а, 1961). Участието на Fe с относително най-високо съдържание само в най-ранните кристали на смитсонита, както и срещането на тези кристали в единични гнезда, е контролирано от два фактора: 1) по-ниската разтворимост на FeCO_3 в сравнение с тази на ZnCO_3 , изразена и в повишената химична устойчивост на феромангановия смитсонит, който за разлика от кобалтовия не е засегнат от корозията; 2) достигане на съответната висока активност на Fe^{2+} в разтворите само из онези празнинки, които са възникнали по места с интензивна проява на пиритовата парагенеза.

Спорадичният късен фероманганов смитсонит с подчертано по-ниско съдържание на Fe бележи фактически намалената активност на Co^{2+} в разтворите по време на финала на кристализацията на минерала.

Физико-химични особености на условията на образуване на смитсонитовата парагенеза

Разпространението на парагенезата в празнинки, които са образувани всред орудените места непосредствено преди нейното отлагане, е указание за обусловеността ѝ от относително силно кисели разтвори, които при проникването си са предизвикали разтваряне не само на карбонатната (с много доломит) вместираща скала, но и на сулфидни минерали. В резултат на реакцията те са били неутрализирани с постепенно придобиване на алкален характер и едновременно обогатяване на йоните, участващи в състава на разтворените минерали.

След заангажирването на част от Ca^{2+} , Mg^{2+} и CO_3^{2-} от разтвора в доломит I се е повишила за кратко време активността на S^{2-} , която е благоприятствувала изкристализирането на клейофана и галенита. При високите стойности на f_{O_2} на средата S^{2-} са се окислили бързо в SO_4^{2-} и е започнало отлагането на барита, предхождано от кварц. С новото заангажирване на голяма част от Ca^{2+} , Mg^{2+} и CO_3^{2-} при главната кристализация на доломита (II) се е повишила рязко активността на наличните в разтвора HCO_3^- , $(\text{Cl}^-, \text{F}^-)$ и Na^+ , т. е. създадена се е халогидно-хидрокарбонатно-натриева среда с повишаване на рН над 8 (M и п џ е в а-S t e f a н о в а, Р е п џ е в а, 1977). При тези условия баритът е станал нестабилен, а след излужването му рН се е повишило допълнително с достигане на стойност, благоприятна за кристализацията на смитсонита при наличните активности на Zn^{2+} и CO_3^{2-} . Тъкмо този алкален характер се е оказал решаващ фактор за запазването на сфалеритовите кристалчета въпреки високите стойности на f_{O_2} . Така се е реализирала приеманата за абсурдна парагенетна връзка сфалерит — смитсонит. Частично тя може да се обясни с експерименталните изследвания на S c o t t, B a r n e s (1972), според които сфалеритът остава стабилен в условия на начална активност на SO_4^{2-} . След бързото заангажирване и блокиране на SO_4^{2-} при нашия случай вслед

ствие високата активност на CO_3^{2-} и при посоченото благоприятно рН е протекло образуването на смитсонита без корозия на сфалерита (M i n č e v a-S t e f a n o v a, 1989a). Указание за наличие на Cl в разтвора е установеният миметезит (M i n č e v a-S t e f a n o v a, 1989b), който е съобщаван вече като хидротермален (Б е т е х т и н, 1950, 1955).

Силното преобладаване на ZnCO_3 , дори при липса на англезит в тази парагенеза, позволява допълване на тълкуванията на Б е т е х т и н (1955) за нискотемпературното хидротермално минералоотлагане при висок окислителен потенциал на средата. Наличието в такива находища на първичен англезит е повод за неговия извод, че при активност на SO_4^{2-} в разтворите цинкът се изнася поради високата разтворимост на ZnSO_4 , докато оловото се отлага „на място“ като сулфат (трудно разтворим). Този извод остава валиден за минералообразуване в силикатна среда, а в карбонатна среда явно бързо повишаващата се активност на CO_3^{2-} блокира влиянието на SO_4^{2-} и допринася за отлагането на цинка като ZnCO_3 .

Близкоповърхностните условия на минералообразуване са предопределяли слабо вариране на стойностите на Eh и рН, което е отразено в отбелязаните три епизода във формирането на парагенезата, както и високата степен на пресищане на разтворите, контролирала мозаично-щокския механизъм на растеж на кристалите на съставлящите я минерали.

Л и т е р а т у р а

- Б е т е х т и н, А. Г. 1950. Минералогия. М., Геол. литер. 956 с.
- Б е т е х т и н, А. Г. 1955. Гидротермальные растворы, их природа и процессы рудообразования. — В: Основные проблемы в учении о магматогенных рудных месторождениях, М., АН СССР, 125—278.
- Г р и г о р ь е в, Д. П. 1951. Что известно о зарождении минералов. — Зап. Всес. минерал. об-ва, 80, № 1.
- К о с т о в, И. 1973. Минералогия. С., Наука и изкуство. 674 с.
- М и н ч е в а-С т е ф а н о в а, Й. 1955. Върху един хидротермален кобалтов смитсонит. — Изв. Геол. инст. БАН, 3, 3—16.
- М и н ч е в а-С т е ф а н о в а, Й. 1961. Минералогия и произход на полиметалическото находище Седмочисленици в Западна Стара планина. — Труд. геол. България, сер. геохим. и пол. изкоп., 2, 157—251.
- В а к е r, W. E. 1966. An X-ray diffraction study of synthetic members of the pyromorphite series. — Am. Mineral., 51, 1712-1721.
- В е r r y, L. G. (Ed.). 1974. Selected Powder Diffraction Data for Minerals. Data Book. JCPDS, Philadelphia, Pa. 833 p.
- Г е d c k e, D. A., L. G. B y a r s, W. H. H a r d y. 1982. ZAP — A Standardless X-Ray Microanalysis Computer Program. — Scan. Electr. Microsc. V. 3. 981 p.
- М и н ч е в а-С т е ф а н о в а, J. 1979. Paragenetische und geochemische Bedeutung der Mineralien von den Bravoit-, Cobaltin- und Linneit-Gruppen in den Polymetallvererzungen des "strata-bound"-Typs in den Balkaniden. — In: Proc. 3rd ISMIDA, Leoben, Oct. 7—10, 1977. Verhandl. Geol. Bundes-Anstalt, Jg. 1978, H. 3, 419-435.
- М и н ч е в а-С т е ф а н о в а, J. 1984. Electron-microprobe investigation of the dolomitization and its relationship with the sulphide mineralization in the polymetallic deposits confined to the triassic calcareous sediments in the Western Balkan. — In: Syngeneses and Epigenesis in the Formation of Mineral Deposits. Springer Verlag, 318-327.
- М и н ч е в а-С т е ф а н о в а, J. 1989a. New facts concerning the formation of hydrothermal sphalerite-smithsonite parageneses. — C. R. Bulg. Acad. Sci., 42, No 2, 93-96.
- М и н ч е в а-С т е ф а н о в а, J. 1989b. Hydrothermal mimetite from Sedmochislenitsi deposit, Western Stara Planina Mt. — C. R. Bulg. Acad. Sci., 42, No 3, 65-68.

- Mincheva-Stefanova, J., E. N. Pencheva. 1977. A sphalerite-smithsonite paragenesis. — In: Probl. Ore Deposition. IV Symposium IAGOD, Varna, 1974, V. 2. Sofia, 303-310.
- Reeder, R. J. (Ed.) 1983. Reviews in Mineralogy. 2. Carbonates. — Mineralogy and Chemistry. N. Y. 494 p.
- Scott, S. D., H. L. Barnes. 1972. Sphalerite-wurtzite equilibria and stoichiometry. — Geochim. et Cosmochim. Acta, 36, 1275-1295.

Одобрена на 24. VIII. 1988 г.

Accepted August 24, 1988

ТЕКСТ КЪМ ПРИЛОЖЕНИЯТА

ТАБЛИЦА I

1. Гнездо с бял доломит (II) и кобалтов смитсонит. $\times 4,4$.
2. Гнездо с бял доломит (II) и кобалтов смитсонит. Всред доломита добре забележими финоплочести негативни (излужени) кристалчета от барит. $\times 3,1$.
3. Прожилка с безцветен до сив доломит (I), бял доломит (II) и кобалтов смитсонит, отложен отчасти в празнини на негативни (излужени) баритови кристали (всред белия доломит). $\times 3$.

PLATE I

1. A nest with white dolomite (II) and cobaltian smithsonite. $\times 4,4$.
2. A nest with white dolomite (II) and cobaltian smithsonite. Thin tabular negative (dissolved) barite crystals are well seen. $\times 3,1$.
3. A vienlet with colourless to grey dolomite (I), white dolomite (II) and cobaltian smithsonite, partly deposited in the cavities of the leached tabular barite crystals (in the white dolomite). $\times 3$.

ТАБЛИЦА II

1. Доломит III в относително по-едри и отложени върху тях много дребни ромбедрични кристалчета, първите от които формират щок. Върху тях е отложен барит в концентрично-радиален сложен щок, изграден от фини късопризматични микрошокове (имитиращи монокристали), както и калцит в многобройни ромбедрични шокове, изградени от ромбедрични микрокристали. $\times 54$.
2. Арагонит в пътен сноп, по-точно сферолит от радиални дългопризматични кристалчета. Доломит III и калцит както на снимка 1. $\times 54$.

PLATE II

1. Dolomite III in relatively bigger and very small rhombohedral crystals, the first of which form stocks. Over them is deposited barite forming a complex concentric-radial sheave from very small short-prismatic microstocks and calcite in numerous rhombohedral stocks. $\times 54$.
2. Aragonite forming a sheave, more exactly spherulite of densely packed radial long-prismatic crystals. Dolomite III and calcite so as on photo 1. $\times 54$.

ТАБЛИЦА III

- 1 и 2. Фероманганов (безцветен) смитсонит в плътно подредени дългопризматични кристалчета, изграждащи снопове (горе) или сферолити (долу), с постепенно радиално разнищване към периферията. Тези кристалчета не са кородирани, докато кристалите на кобалтовия смитсонит са значително заоблени вследствие корозия. Върху тях (снимка 1) са израснали много дребни кристалчета от преотложения смитсонит. Съответно $\times 60$ и $\times 150$.

PLATE III

- 1 and 2. Ferromanganoan (colourless) smithsonite occurring as dense aggregates of small long-prismatic crystals forming sheaves (top) or spherulites (bottom) splitting gradually towards the periphery. These crystals are not corroded whereas those of cobaltian smithsonite are considerably rounded by corrosion. The latter (photo 1) are overgrown by very fine crystals of redeposited smithsonite. $\times 60$ and $\times 150$, resp.

ТАБЛИЦА IV

1. Фероманганов смитсонит в сноповидно плътно подредени дългопризматични кристалчета, ориентирано обраснати от манганово-кобалтов смитсонит. $\times 130$.
2. Кристалчета от никелово-кобалтов смитсонит, двете леви от които са бъчвовидно разширени, с подчертана тенденция към щоково развитие. Те включват ядро от фероманганов смитсонит. $\times 180$.

PLATE IV

1. Ferromanganoan smithsonite forming dense sheaves of fine long-prismatic crystals overgrown by oriented manganoan-cobaltian smithsonite. $\times 130$.
2. Five crystals of nickelian-cobaltian smithsonite two of which on the left are barrel-shaped with marked tendency toward stock development. They have cores of ferromanganoan smithsonite. $\times 180$.

ТАБЛИЦА V

1. Фероманганов смитсонит, ориентирано обраснат от манганово-кобалтов смитсонит, който по повърхността е развит като кора от многобройни дребни удължени щокове. $\times 130$.
2. Детайл от снимка 1. Добре забележима е ориентираната кора от многобройни кристални щокове, върху които неориентирано са израсли самостоятелни кристалчета от никелово-кобалтов смитсонит. $\times 400$.
3. Детайл от снимка 2. Добре забележимо е субпаралелното подреждане на ромбедрични микрокристалчета, които изграждат щок с форма първоначално на хексагонална призма, преминаваща в хексагонална „пирамида“. $\times 3200$.

PLATE V

1. Ferromanganoan smithsonite overgrown by oriented manganoan-cobaltian smithsonite which on the surface forms a crust of numerous fine elongated stocks. $\times 130$.
2. A detail of photo 1 showing the oriented crust of numerous crystal stocks overgrown by separate unoriented fine crystals of nickelian-cobaltian smithsonite. $\times 400$.
3. A detail of photo 2 showing the subparallel arrangement of rhombohedral microcrystals forming initially a stock shaped as a hexagonal prism which upwards grows into a hexagonal "pyramid". $\times 3200$.

ТАБЛИЦА VI

1. Ni-съдържащ кобалтов смитсонит в ромбоедрични кристали с шоково развитие. Горевляво — късен ферроманганов смитсонит в единични ромбоедрични кристалчета. $\times 48$.
2. Никелово-кобалтов смитсонит от мономинерална прожилка в кристали с призматичен хабитус, изградени от $m\{10\bar{1}0\}$, $r\{10\bar{1}1\}$, $\{hkil\}$ и $c\{0001\}$. Върху тях дребни кристалчета от доломит III. $\times 300$.

PLATE VI

1. Ni-bearing cobaltian smithsonite in rhombohedral crystals forming stocks. Left on upper side — ferromanganian smithsonite II in fine rhombohedral crystals. $\times 48$.
2. Nickelian-cobaltian smithsonite from a monomineral veinlet in prismatic crystals with faces of $m\{10\bar{1}0\}$, $r\{10\bar{1}1\}$, $\{hkil\}$ and $c\{0001\}$. Over them are distributed rare and very small rhombohedral crystals of dolomite III. $\times 300$.

ТАБЛИЦА VII

- 1, 2 и 3. Никелово-кобалтов смитсонит в единични кристали и кристални шокове, изграждащи мономинерална прожилка. Хабитусът е призматично-скаленоедричен с участие на остър ромбоедър. 1 — $\times 400$; 2 — $\times 540$; 3 — $\times 720$.

PLATE VII

- 1, 2 and 3. Nickelian-cobaltian smithsonite in single crystals and crystal stocks, forming a monomineral veinlet. The habit is prismatic-scalenohedral with a sharp rhombohedron. 1 — $\times 400$; 2 — $\times 540$; 3 — $\times 720$.

ТАБЛИЦА VIII

1. Гнездо с доломит II (ромбоедричен кристал), мангано-никелово-кобалтов смитсонит в своеобразни сферолити и миметезит в сноп от дългопризматични кристалчета. Снимката представя половината от гнездо, в което единствено е намерен смитсонит в такъв тип кристални образувания и миметезит. $\times 160$.
2. Детайл от сферолитите на снимка 1, разкриващ най-изпъкналата им част. Добре личат субпаралелните ромбоедрични кристалчета, които покриват повърхността. $\times 280$.
3. Детайл от снимка 1 с разчупени сферолити. Разкрива се вътрешният им строеж — концентрично изграждане от плътни радиални индивиди. $\times 480$.

PLATE VIII

1. A nest with a dolomite II (rhombohedral crystal), specific spherulites of manganoan-nickelian-cobaltian smithsonite and a sheaf of long-prismatic mimetite crystals. The photo shows one half of the nest with the single find of this particular type of crystal aggregates of the smithsonite and mimetite. $\times 160$.
2. A detail (photo 1) of the smithsonite spherulites showing their most protruded part. The subparallel rhombohedral crystals covering the surface are well seen. $\times 280$.
3. A detail of photo 1 showing broken spherulites. Their interior, a concentric structure of densely packed radial crystals, is revealed. $\times 480$.

ТАБЛИЦА IX

- 1 и 2. Сферолит от мангано-никелово-кобалтов смитсонит и детайл от него. Добре забележима е „кората“ от субпаралелни ромбоедрични микрокристалчета, които

постепенно преминават в плочести с удължение в една посока. Те граничат с непокрита от микрокристалчетата ивица. 1 — $\times 440$, 2 — $\times 940$.

PLATE IX

1 and 2. A spherulite of manganoan-nickelian-cobaltian smithsonite and a detail showing the "crust" of subparallel rhombohedral microcrystals which gradually pass into oriented tabular crystals of unidirectional elongation. 1 — $\times 440$, 2 — $\times 940$.

ТАБЛИЦА X

1. Кородирани кристали от кобалтов смитсонит, върху които са израснали много дребните кристалчета на преотложения медно-кобалтов смитсонит. $\times 150$.
2. Детайл от снимка 1. Добре забележимо е силно шоковото развитие на преотложения смитсонит, както и регенерацията на кородираната повърхност на кобалтовия смитсонит чрез ориентирано покритие от многобройни плочести микрокристали. $\times 480$.
3. Детайл с двата типа сложни кристални щока на преотложения смитсонит — островърхи (на снимката по-тъмни и с първоначално призматично изграждане) и утъпени (на снимката светли и по-широки). Последните щокове се разполагат върху островърхите. $\times 1000$.

PLATE X

1. Corroded crystals of cobaltian smithsonite overgrown by very fine crystals of the redeposited cuprian-cobaltian smithsonite. $\times 150$
2. A detail of photo 1 showing the pronounced stock's development of redeposited smithsonite and the regeneration of the corroded surface of the cobaltian smithsonite by oriented overgrowth of numerous tabular microcrystals. $\times 480$.
3. A detail with the two types of complex stocks — acute (the darker ones, with initial stages of prismatic development) and obtuse terminals (the lighter ones on the photo and wider). The last type of complex stocks are formed after the acute stocks. $\times 1000$.

ТАБЛИЦА XI

1. Детайл от островърхите сложни щокове, изградени при всеки шок от ромбедрични кристалчета. $\times 10000$.
- 2 и 3. Детайли от утъпените сложни щокове. Добре забележимо е скелетното развитие на отделните ромбедрични кристалчета — недоизграждане около G_3 и в периферията и псевдовходящи двустенни ъгли. 2 — $\times 6600$; 3 — $\times 11000$.

PLATE XI

1. A detail of the complex stocks of acute terminals, each stock of which is built up of subparallel rhombohedral crystals. $\times 10000$.
- 2 and 3. Details of the complex stocks of obtuse terminals, showing skeletal development of the rhombohedral crystals — incomplete development around G_3 (three-sided pits) and of the crystal peripheries and pseudoreentrant angles. 2 — $\times 6600$; 3 — $\times 11000$.