

Характер и разпределение на химичната нееднородност във флуорита от находище Славянка

Богдана Зидарова

Zidarova, B. P. 1995 Type and distribution of the fluorite chemical inhomogeneity in Slavyanka deposit. — *Geochem., Mineral. and Petrol.*, **30**,

The type and the distribution of the chemical inhomogeneity in fluorites on various hypsometric levels of Slavyanka deposit are studied by laser microspectroscopy, microphotometry of the optical density and subsequent mathematical processing. The following types of fluctuation are discussed:

— First order fluctuations corresponding to the coarse- (macro) zonality in the investigated plates related to variations in the minerogenesis physico-chemical parameters, outer with respect to the growing crystals and aggregates. The separation between the zones in this case is from 2.3 to 4.9 *mm*,

— Third order fluctuations corresponding to the fine zonality and related to the structure of the crystallizing medium, i. e. to the process of crystal growth. The separation lengths in this case are between 0.32, and 0.41 *mm* and are uniformly distributed throughout the different mineralogical types.

The impurities influences the optical density, the variations in their density determining the complicated character of the chemical inhomogeneity of fluorites in Slavyanka deposit. The information obtained makes it possible to study the dynamics of the parameter variations during every stage of the fluorite formation.

Key words: fluorite, chemical zoning, Slavyanka deposit

Address: Bulgarian Academy of Sciences, Institute of Applied Mineralogy, 1000 Sofia

Находище Славянка е хидротермално, принадлежи към флуоритовата формация, отнася се към жилния морфогенетичен тип, а по механизъм на образуване е секреторно (Зидарова, Костов, 1979).

Флуоритът от продуктивните хоризонти е разделен на минераложки типове по текстурни, кристаломорфоложки и анатомични особености, цвят, минерална парагенеза и пространствено положение в находището (Зидарова, 1989; Зидаров и др., 1987), табл. 1.

Една от характерните особености на флуорита от находище Славянка е неговата ясно изразена зоналност. Тази му нееднородност е макроскопска и микроскопска. Факторите, довели до появата ѝ, могат да бъдат: външни — в резултат на пулсационното постъпване на хидротермалните разтвори и вътрешни — свързани с процесите на кристализация в определена физико-химична система.

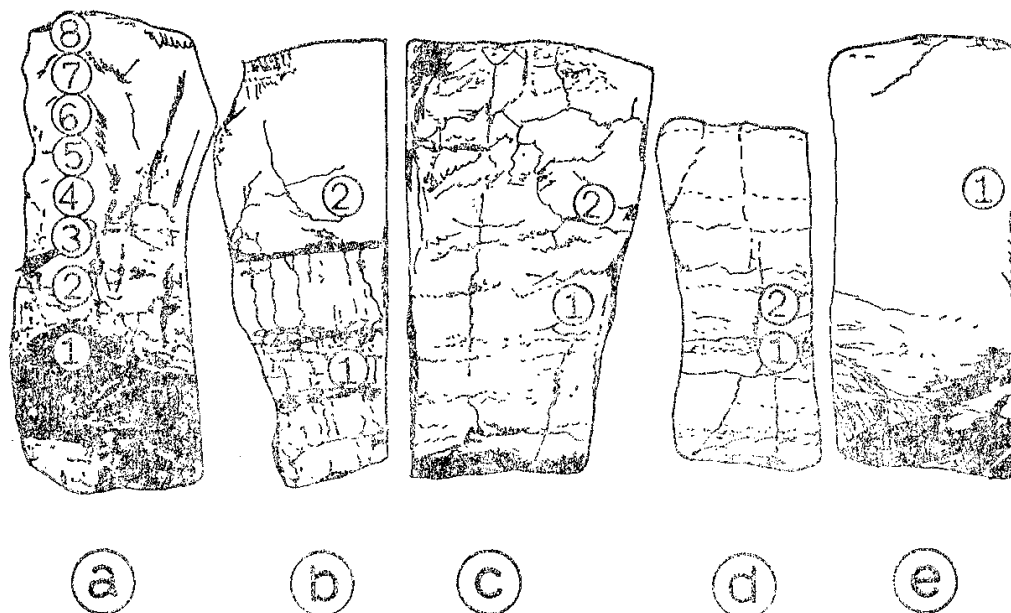
Таблица 1

Кратка характеристика на минераложките типове флуорит от находище Славянка

Table 1

Characteristics of the mineralogical types of fluorite from Slavyanka deposit

Минераложки типове			
I	II		
	Ia	IIb	IIc
<p>Масивен зелен до сивозелен; в отделни кухини изкристализира в кристали с октаедричен хабитус</p>	<p>Тъмновиолетов, виолетов, светловиолетов до безцветен, оформящ сферолитоподобни агрегати. Разделен е на три подтипа, които са последователно или самостоятелно отложени:</p>		
	<p>тъмновиолетов; оформящ агрегати с ивичеста текстура и равна повърхност</p>	<p>виолетов, полупрозрачен с изразена зоналност; с клетъчен (дисипативен) строеж — клетките са малки и гъсто разположени или са тесни и високи; обединяват се в клиновидни индивиди, терминиращи с дребни, сравнително плоски домени</p>	<p>виолетов, светловиолетов до безцветен, полупрозрачен, еднороден, плътен със слабо проявена зоналност. Продължава растежа на II^b без прекъсване или се отлага самостоятелно. Индивидите му са конусовидни и включват 2—3 дисипативни клетки; повърхността им се оформя от широки и разлати домени, обикновено с нисък релеф</p>



Фиг. 1. Пластинки от различни минераложки типове флуорит от находище Славянка, върху които е проведен лазерен микроспектрален анализ: a — I; b — IIa; c — IIb; d и e — IIc. С цифри е означено мястото на анализ
 Fig. 1. Plates of different mineralogical types of fluorite from Slavyanka deposit studied by laser microscopy analysis: a — I; b — IIa; c — IIb; d and e — IIc. Numbers indicate the place of analysis

За изучаването на нееднородностите в тези флуорити са използвани:
 — лазерен микроспектрален анализ, проследяващ зоналния характер на разпределение на елементите-примеси в минераложките типове флуорити от различните хипсометрични нива в находището по посока от залбанда към рудната жила (фиг. 1, фиг. 2 и табл. 2);

— микрофотометрични измервания на оптичестката плътност в същата посока на сканиране, при което се получава графично изображение на зо-

Таблица 2

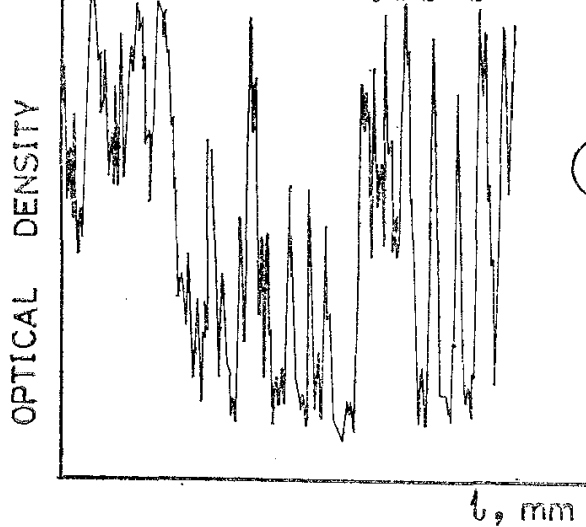
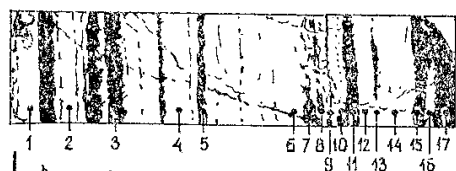
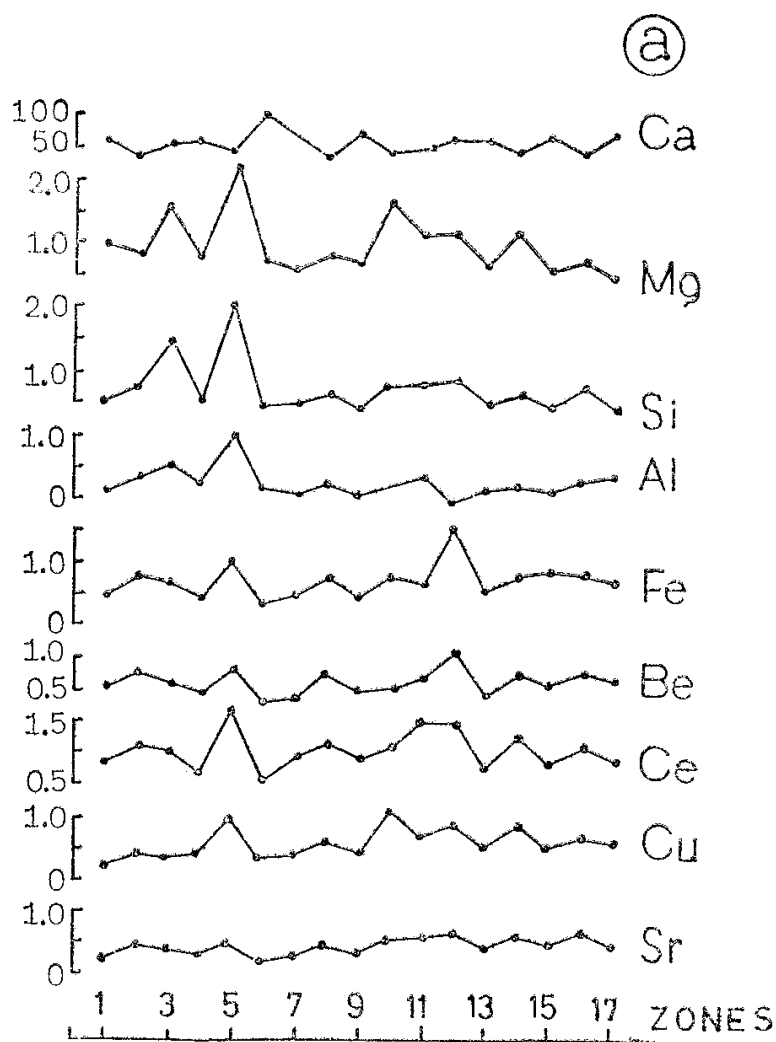
Резултати от лазерния микроспектрален анализ на флуорити от находище Славянка

Table 2

Laser microspectral analysis data on fluorites from Slavyanka deposit

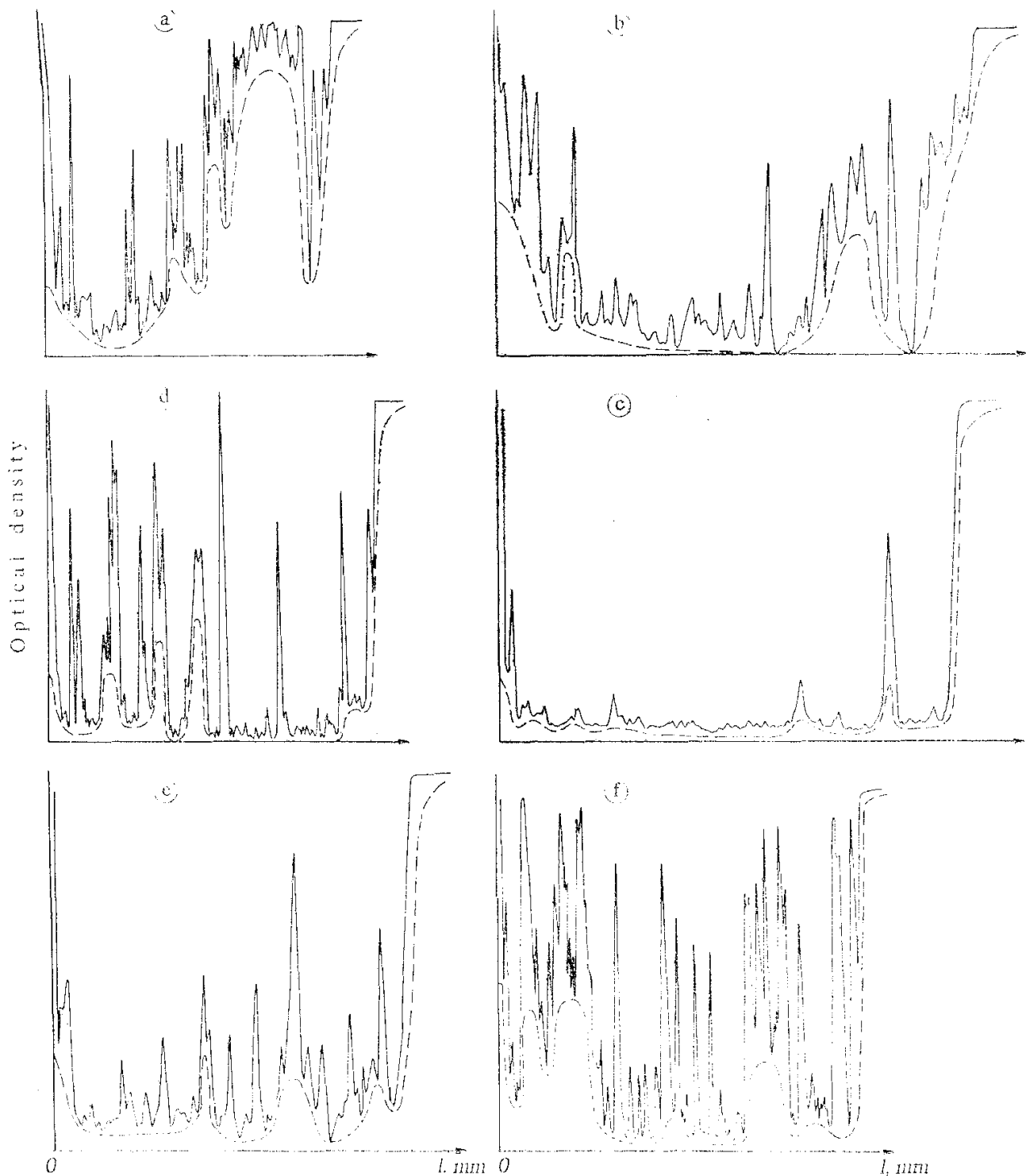
Място в находището		Мин. тип	Място на анализа	Цвят на зоната	" Елементи-примеси, отн. ед.*								
					Ca	Mg	Si	Al	Fe	Be	Y	Ce	
у-к	х-т		Зона №										
Водена скала	80	I	1	безцветна	120	0,67	1,00	0,83	0,42	0,91	1,00	0,83	
			I	1	тъм. зелена	112	1,55	1,55	1,53	1,41	0,63	1,14	0,97
				2	тъм. зелена	122	0,12	1,38	0,69	0,34	1,09	0,58	1,04
				3	зелена	164	0,39	0,76	0,61	0,32	0,51	0,85	0,82
				4	прозрачна	166	0,59	1,01	0,72	0,30	0,77	0,86	0,78
				5	зелена	153	0,34	0,55	0,61	0,32	0,87	0,67	0,89
				6	прозрачна	161	0,58	0,58	0,63	0,37	0,65	0,85	0,85
				7	зелена	134	0,16	0,54	0,62	0,38	0,94	0,62	0,85
			8	прозрачна	146	0,91	0,85	0,90	0,65	0,61	0,72	0,79	
			II ^b	1	безцветна	162	0,79	0,60	0,74	0,29	0,86	0,14	0,84
				2	виолетова	146	0,55	0,43	0,61	0,16	0,75	0,14	0,97
			II ^c	1	безцветна	144	0,53	0,34	0,57	0,15	0,65	0,13	0,83
				2	млечнобяла	140	0,59	0,44	0,58	0,18	0,73	0,14	0,81
	110	II ^a	1	безцветна	103	0,96	0,38	0,48	0,29	0,62	0,37	0,78	
2			тъм. виолетова	101	0,56	0,37	0,44	0,12	0,69	0,51	0,69		
II ^c		1	безцветна	147	0,54	0,41	0,57	0,14	0,67	0,14	0,94		
335		II ^b	1	безцветна	100	0,60	0,40	0,15	0,40	0,40	0,20	0,60	
		II ^b	1	млечнобяла	65	1,01	0,56	0,15	0,49	0,56			0,88
	2		млечнобяла	42	0,86	0,83	0,34	0,75	0,78			1,10	
	3		млечнобяла	59	1,59	1,49	0,56	0,68	0,62			1,02	
	4		св. виолетова	65	0,83	0,58	0,28	0,45	0,51			0,71	
	5		млечнобяла	50	2,27	2,11	1,00	1,00	0,78			1,60	
	6		безцветна	106	0,78	0,43	0,16	0,33	0,33			0,61	
	7		млечнобяла	70	0,65	0,54	0,12	0,45	0,42			0,94	
	8		св. виолетова	43	0,84	0,69	0,29	0,74	0,76			1,18	
	9		млечнобяла	78	0,73	0,44	0,13	0,45	0,52			0,94	
10	млечнобяла		48	1,65	0,80	0,28	0,74	0,58			1,10		
Михалец	11	млечнобяла	54	1,21	0,80	0,42	0,62	0,68			1,50		
	12	безцветна	66	1,20	0,89	0,02	1,59	1,12			1,52		
	13	млечнобяла	66	0,66	0,49	0,15	0,52	0,48			0,81		
	14	безцветна	48	1,15	0,65	0,19	0,80	0,76			1,31		
	15	млечнобяла	69	0,52	0,49	0,14	0,85	0,57			0,86		
	16	безцветна	48	0,68	0,78	0,28	0,84	0,78			1,09		
	17	безцветна	68	0,45	0,46	0,34	0,72	0,68			0,89		

* Количеството на елементите-примеси е нормирано спрямо степента на интензивност на линията на калция — получените цифри отразяват относителното изменение на съдържанието на даден елемент в съответния мин. тип флуорит.



Фиг. 2. Изменение на съдържанието на примесните елементи (а) от залбанда към центъра на рудната жила в зонален флуоритов образец (минераложки тип II^b) от рудник Славянка; в — снимка на самия образец. Светли са прозрачните участъци, а тъмни — млечнобелите зони с монтморилонитови и газово-течни включения; с — микрофотограма на оптичката плътност на образца. Със стрелка е указана посоката на сканиране

Fig. 2. Variations in the content of impurities (a) from the salvage to the center of the ore vein in a zonal fluorite sample (mineral type II^b) from Slavyanka deposit; b — the sample photograph. Light are the transparent regions, while the milk-white ones, containing montmorillonite and gas-liquid inclusions are dark; c — microphotograph of the sample optical density. The scanning direction is indicated by arrow



Фиг. 3. Микрофотографи на оптичката плътност в зонални флуоритови образци от находище Славянка — флуктуации от III порядък: *a* — минераложки тип I, хоризонт 80; *b* — минераложки тип II^b, хоризонт 80; *c* — минераложки тип II^c, хоризонт 110; *d* — минераложки тип II^a, хоризонт 110; *e* — минераложки тип II^c, хоризонт 80; *f* — минераложки тип II^b, хоризонт 335. Със стрелка е посочена посоката на сканиране.

Fig. 3. Microphotographs of the optical density in zonal fluorite samples from Slavyanka deposit, third order fluctuations: *a* — mineralogical type I, horizon 80; *b* — mineralogical type II^b, horizon 80; *c* — mineralogical type II^c, horizon 110; *d* — mineralogical type II^a, horizon 110; *e* — mineralogical type II^c, horizon 80; *f* — mineralogical type II^b, horizon 335. The scanning direction is indicated by arrow

налността, като резултат от изменение в плътността на оцветяването (фиг. 3). Измерванията са извършени със сканиращ полуавтоматичен денситометър с последваща обработка на микрофотограмите с IBM EC-1022 (програма „Зоналност“) с методика, описана от К а л и к о в (1982, 1986).

Таблица 3
 Средни параметри на флукуациите от различен порядък във флуоритите от находище Славянка
 Table 3
 Mean parameters of the fluctuations of differing orders for fluorites from Slavyanka deposit

Място в находището	Мин. тип	Цвят на флуорита	Тънки шлифи (< 1 mm)					Дебели шлифи (> 4 mm)						
			по-рядък	A_1	λ	\overline{G}_{a_1}	\overline{G}_{p_1}	K	по-рядък	n_1	A_1	λ	\overline{G}_{a_1}	\overline{G}_{p_1}
80	I	зелен	1	72,00	4,90	1,74	3,30	0,53	1	12,50	3,90	0,75	0,47	1,60
			2	36,61	1,24	3,90	7,54	0,52	2	38,67	1,62	4,59	5,99	0,76
			3	35,26	0,38	25,88	25,94	1,00	3	24,16	0,50	14,73	11,54	1,27
2	II ^a	виолетов	1	47,25	4,10	1,52	3,16	0,48	1	35,00	16,00	0,37	0,57	0,66
			2	27,54	1,12	4,71	3,73	1,26	2	61,46	2,10	4,70	6,11	0,77
			3	35,36	0,38	23,55	25,05	0,94	3	50,39	0,61	23,24	22,94	1,01
3	III ^c	светловиолетов	1	4,33	2,70	0,27	0,35	0,77	1	76,25	5,65	3,19	4,24	0,75
			2	19,33	0,98	3,74	4,20	0,89	2	56,83	1,77	8,14	6,12	1,33
			3	34,45	0,38	26,45	24,73	1,07	3	27,26	0,51	10,86	16,66	0,65
110	III ^a	виолетов	1	14,00	3,08	0,99	0,99	1,00	1	31,62	4,42	0,57	2,35	0,24
			2	28,76	1,13	4,27	3,74	1,14	2	19,88	1,34	1,71	3,23	0,53
			3	37,27	0,38	26,67	26,28	1,01	3	21,36	0,46	9,07	12,02	0,75
335	III ^c	светловиолетов	1	1,90	2,26	0,19	0,41	0,46	1	5,00	2,22	0,36	0,57	0,64
			2	3,88	1,01	1,08	1,21	0,89	2	13,04	1,05	1,75	1,05	1,66
			3	11,10	0,32	9,15	5,96	1,53	3	15,17	0,38	8,87	7,63	1,16
Михалец	III ^b	виолетов	1	33,60	4,38	1,47	1,14	1,29	1	91,62	6,15	3,85	4,28	0,90
			2	70,57	1,66	10,83	8,45	1,28	2	60,32	1,84	5,93	5,87	1,01
			3	54,98	0,41	42,13	32,08	1,31	3	70,41	0,64	34,37	38,29	0,90

n_1 — количество (брой) на пиковете (флукуациите); A_1 — средни значения на амплитудите (отн. ед.); λ — средни значения на ширината на зоните (mm); \overline{G}_{a_1} — средни значения на градиента на увеличаване (активация) на оптичката плътност (отн. ед.) (mm); \overline{G}_{p_1} — средни значения на градиента на намаляване (релаксация) на оптичката плътност (отн. ед. mm); $K = \overline{G}_{a_1} / \overline{G}_{p_1}$

За да може да се даде някакво по-логично обяснение на получените резултати (табл. 2, табл. 3 и фиг. 3) трябва да бъде отчетен различния механизъм на образуване на минераложките типове I и II, температурите на образуване на всеки от тях, химическата диференциация на разтворите и т. н. (З и д а р о в а, 1989).

При мин. тип I се наблюдават характерни периодически повтарящи се процеси на разтваряне и регенерация при растежа на октаедричните кристали. Характеризира се с групов растеж чрез геометричен отбор в свободно пространство.

Мин. тип II оформя сферолитоподобни агрегати, чието механизъм на растеж е обусловен от дисипативни процеси при рязко неравновесни условия (З и д а р о в а, 1989).

Зоналното разпределение на структурните и неструктурните примеси (табл. 2) е свързано, както с присъствието им във всяка порция хидротермален разтвор, така и със селективното им захващане в растящите кристали и агрегати. При това съставът и количеството на примесите във всяка от порциите разтвор е в зависимост от неговата еволюция по време на всеки импулс от хидротермалната дейност в находището.

Така например (табл. 2 и табл. 3) кристалите и агрегатите (мин. типове I и II^a), израсли от по-горещи порции разтвор, захващат по-голямо количество примеси, чието съдържание в края на всеки импулс намалява. При това в отделните порции хидротермален разтвор съставът и формата на присъствие и концентрацията на примесите се изменят, тъй като те зависят от рН на средата, което от своя страна е свързано с температурата, а оттам — тяхната диференциация. Именно закономерната смяна в оцветяването на флуорита е отражение на изменението на примесния състав на флуорита по време на еволюцията на параметрите на разтворите, от които е образуван даден ритъм.

По друг начин е протекло минералообразуването на флуорит II^b в Михалската рудна зона (табл. 2 и фиг. 2 и 3) (З и д а р о в а и др., 1984; З и д а р о в и др., 1987).

При едни и същи минераложки типове и подтипове от различни хипсометрични нива се наблюдава съвпадение (еднаквост) в съдържанието на елементите-примеси (табл. 2).

Получената информация от машинната обработка на микрофотограмите (фиг. 3, табл. 3) позволява да се определят за всеки флуоритообразователен стадий в находището динамиката в изменението на следните параметри: количество (n_1) и ширина на зоните (λ), показващо честотата в промяната на условията на кристализация; амплитудата на флукуациите свидетелства за интензивността, с която става захващането на примесите при флуоритообразуването; характера на нарастване (\bar{G}_{a_1}) и последващ във всеки ритъм спад на тези флукуации (\bar{G}_{p_1}). В табл. 3 са приведени резултатите от това изследване, като по-информативни са тънките пластинки ($< 1 \text{ } \mu\text{m}$), които са и илюстрирани на фиг. 3 и ще бъдат тълкувани по-долу.

Флукуациите от I порядък съответстват на грубата зоналност в изследваните пластинки, която отразява външните по отношение на растящите кристали и агрегати промени във физико-химичните параметри на минералообразуващата среда. Разстоянието между отделните зони е 2,3—4,9 μm , а количеството на флукуациите 2—5. Интензивността на захващане на примеси (\bar{A}_1) от растящите кристали и агрегати намалява съответно от 72,0—1,9 отн. ед., което може да бъде обяснено с факта, че от по-горещите разтвори се захващат по-голямо количество примеси, а в края на всеки им-

пулс съдържанието им намалява. Освен това при всички минераложки типове и подтипове $\bar{G}_{a_1} < \bar{G}_{p_1}$, като изключение правят мин. тип II^a (х-т 110) — $\bar{G}_{a_1} = \bar{G}_{p_1}$ и мин. тип II^b (х-т 335) — $\bar{G}_{a_1} \geq \bar{G}_{p_1}$.

Флукутациите от II и III порядък се използват за определяне на I порядък.

Флукутациите от III порядък отговарят на фината зоналност и са свързани с особеностите в структурата на средата на кристализация, т. е. ритмичността при кристалния растеж. В случая те са на близки разстояния (0,32—0,41 mm) и са разпределени равномерно в отделните типове.

Потвърждение на удивителната повторемост на формите и морфологичните детайли върху повърхностите на флуорита от мин. тип II, вероятно е свързано с образуването в околнокристалното пространство на клетъчни структури като резултат от дисипативни процеси, протичащи в разтвора при устойчив температурен градиент от $22^\circ \pm 5^\circ\text{C}$. Вероятно това е основната причина, обуславяща подобие на микрофотограмите на мин. тип II (фиг. 3). Дисипативният ефект в това пространство се определя от параметрите на средата. От табл. 3 се вижда, че ширината на зоните при флукутациите от III порядък за различните минераложки типове флуорит е постоянна, а градиентът на концентрациите ще е толкова по-голям, колкото е по-голяма скоростта на растеж на агрегатите, отговарящо на отношението $\bar{G}_{a_1} > \bar{G}_{p_1}$ (за мин. типове II^b и II^c) и $\bar{G}_{a_1} = \bar{G}_{p_1}$ (за мин. типове I и II^a). Интензивността на захващане на примеси е постоянна за мин. типове I, II^a, II^b и II^c, определяща се от средните значения на амплитудите на флукутациите (\bar{A}_1 , табл. 3) с изключение на II^c (х-т 110) и II^b (х-т 335 — поради по-различния механизъм на минералоотлагане). Включването на примеси се отразява на оптичестката плътност (Zidagova et al., 1992; Zidagova, 1992). Колебанията в разпределението им обуславят сложния характер на химическата нееднородност при флуорита от находище Славянка.

Лазерният микроспектрален анализ и микрофотометричните измервания на оптичестката плътност са извършени в Института по геология. Коми НЦ на УрО РАН. Изказвам благодарност на директора на института акад. Н. П. Юшкин за предоставените ми условия за работа и на н. с. В. Н. Каликов за помощта и съветите при провеждането на изследванията.

Литература

- Зидаров Н., Б. Зидарова, Ар. Секиранов, И. Климов. 1987. Топоминераложко изследване на флуоритовата минерализация от рудник „Славянка“, Благоевградско. — Рудообраз. проц. и мин. н-ща, **26**, 20—32.
- Зидарова Б. П. 1989. Минераложки особености и генезис на флуорита от промишлените му находища в България. — Докторска дисертация. С., 287 с.
- Zidagova B. P. 1992. The Effect of Cerium in Raw Fluorite on the Optical Quality of Synthetic Single Crystals. — C. R. Acad. bulg. Sci., **45**, No 3, 73-74.
- Зидарова Б. П., И. Н. Костов, 1979. Особенности на флуорита от находище Палат, Благоевградски окръг. — Геохим., минерал. и петрол. **11**, 51—65.
- Зидарова Б. П., Г. А. Маркова, В. Н. Каликов. 1984. Зоналность и динамика флуоритообразования на месторождении Палат (НРБ). — В: Топоминералогия и минералы рудоносных регионов (Тр. Ин-та, геол. Коми ФАН СССР, **45**), 113—125.
- Zidagova B. P., N. G. Zidagov, G. A. Markova, N. P. Yushkin. 1992. Influence of the Natural Raw Material on the Quality of Synthetic Fluorite Single Crystals. — C. R. Acad. bulg. Sci., **45**, No 3, 69-72.
- Каликов В. Н. 1982. Анализ графических изображений зональности кристаллов. — В: Кристаллогенезис (Тр. Ин-та геол. Коми ФАН СССР, **39**), 72—80.
- Каликов В. Н. 1986. Количественная характеристика зональности минеральных индивидов. — В: Морфология и фазовые равновесия минералов. Матер. XIII конгр. ММА (1982), 53—62.