

Страшимиритът от находище Венеца, Западна Стара планина като информатор за морфологичното разнообразие и два основни типа парагенези на минерала

Йорданка Минчева-Стефанова

Mincheva-Stefanova, J. 1998. Strashimirite from the Venetsa deposit, Western Balkan Mountain as an informant about its morphological diversity and two types of parageneses. — *Geochem., Mineral. and Petrol.*, 33, 3-14

Strashimirite from Venetsa deposit is studied after two specimens, in the first of which it forms two well developed crusts up to 7.5×1.5 cm or 2.5×4 cm, while in the second one — a microscopically nest — 2×1 mm. The new results refer to the morphology and the paragenetic peculiarities of the mineral. There are found again the described already thin-platy and fine-flaky with {010}-faces microcrystals with a tendency to strong elongation (up to 10 μm) along the *c*-axis as fine-fibrous microcrystals. In the nest are seen for the first time well developed thin-platy crystals with habitus form *b*{010} combined with *a*{100}, *c*{001} and {201} in dimensions 10 to 15×5×0.1 μm along to the axes *c*, *a* and *b*. They are often in subparallel arrangement. Two types of strashimirite parageneses are distinguished:

a) with main participation of various copper arsenates with ratio Cu:[AsO₄] from 3:1 to 1.5:1, as clinoclase, cornwallite, cornubite, olivenite, tyrolite etc. plus azurite and malachite. The strashimirite participates however always as a rare mineral. This paragenesis is almost the only one introduced up to now in the literature;

b) with participation of strashimirite as a main mineral, of olivenite as a subordinate and certain copper arsenates of the mentioned above type as rare minerals plus goethite and azurite, some barium pharmacosiderite and gypsum.

It is concluded that the controlling significance for the development of the one or the other paragenesis has at first the pH conditions of the mineralforming solutions — generally neutral to slightly acid and acid for the first and slightly acid changing quickly to acid for the second one.

Key words: strashimirite, morphology, parageneses; Venetsa deposit, Bulgaria

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

Ключови думи: страшимирит, морфология, парагенези, находище Венеца

Адрес: Геологически институт, Българска академия на науките, 1113 София

Въведение

За установяване на страшимирит — Cu₄(AsO₄)₂(OH)₂·2,5H₂O, от второ находище в България — находище Венеца, бе съобщено от автора още през 1992 г., когато бяха представени и нови данни за страшимирита и неговите парагенетни минерали от находище Запачица (Минчева-Стефанова, 1992). Публикуване-

то на цялостното изследване бе отложено предвид вероятността във връзка с разработваната програма по арсеновите минерали от полиметалните находища от страта-баунд тип в Западна Стара планина да бъдат намерени и други находища на минерала. Досега търсенията остават безрезултатни и могат да се обосноват съображения защо Запачица и Венеца са възможните две находища (с известна условност за находище Раков дол) на страшимирита в изучаваната област.

Зависимостите, които обуславят ограниченията в разпространението на страшимирита в този тип находища у нас, могат да се разглеждат при изходен пункт, от една страна, характеристичните особености на самите находища и, от друга страна, наличните парагенетни отношения на минерала в тях. При тази постановка се стигна неочаквано до извода за два типа минерални парагенези на страшимирита.

Кратки данни за полиметалните находища от страта-баунд тип в Западна Стара планина и арсенатните минерали в тях

Както е известно (Минчева-Стефанова, 1962, 1988), тези находища са разпространени главно в карбонатни седиментни скали на средния триас, отчасти в пясъчници (със серицитна или варовита спойка) на долния триас и долния и среден лиас, рядко в палеозойски филити. Посоченото разнообразие на вместващите скали се отнася само до находищата в южната, т. нар. Изремецка рудоносна зона, докато в двете северни зони — Врачанска и Соколецка, находищата са локализирано характерно в карбонатните среднотриаски скали с прояви и в пясъкливите карбонатни седименти от най-горните отдели на долния триас.

Находищата са формирани от два типа сулфидни рудни минерализации — оловно-цинкова и наложена на нея оловно-медно-арсеново-сребърна с бисмут (за краткост оловно-медна).

Разнообразието на арсеновите (арсениди, сулфарсениди и арсенови сулфосоли) хидротермални минерали общо е твърде голямо, но главният носител на As е единствено тенантитът, който е свързан само с оловно-медното орудяване и се среща често в почти мономинерални жилки и гнезда. Важна проява е изтъкваното вече развитие на оловно-цинковото орудяване само в находищата всред карбонатните седименти и на оловно-медното — във всички находища. В находищата всред пясъчниците с типични представители Запачица, Венеца, Раков дол и Рого, на места липсва или е слабо представена т.нар. галенитова парагенеза, поради което рудите в тях често са преобладаващо от меден тип с арсен (Минчева-Стефанова, 1975). В противоположност, с най-висока комплексност на металния и минералния състав са находищата всред карбонатните скали.

Почти без изключение, находищата са с блископовърхностно положение на рудните тела, поради което те са обхванати интензивно от окислителни процеси, благоприятствани и от високата степен на напуканост на вместващите скали и тектонското повлияване на рудните тела.

Минералите на окислителната зона са разнообразни по видов състав и тип химизъм — карбонати, сулфати, арсенати, силикати, окиси и хидроокиси. За количествените им пропорции контролиращо влияние оказват и карбонатните скали като обилен доставчик на CO_3^{2-} в разтворите.

Таблица 1

Разпределение на установените арсенатни минерали в окислителните зони на представителни находища: Запачица (Zap), Венеца (Ve), Бакъра (Ba), Мъжо (Ma) и Плакалница (Pl) от трите рудоносни зони – Изремецка (Izr), Соколецка (Sok) и Врачанска (Vr)
 O – главни; o – второстепенни; ° – редки минерали

Table 1

Distribution of the established arsenate minerals in the oxidation zones of representative deposits: Zapachitsa (Zap), Venetsa (Ve), Bakara (Ba), Mazho (Ma) and Plakalnitsa (Pl) of the three ore zones - Izremets (Izr), Sokolets (Sok) and Vratsa (Vr)
 O – main; o – subordinate; ° – rare minerals

Наименование	Формула	Вместващи скали				
		пясъчници		карбонатни		
		Zap	Ve	Ba	Ma	Pl
		Izr			Soc	Vr
арсениосидерит	$\text{Ca}_6(\text{H}_2\text{O})_6\text{Fe}^{3+}_6(\text{AsO}_4)_9 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	o				
колфанит	$\text{Ca}_6(\text{H}_2\text{O})_6\text{Fe}^{3+}_6(\text{AsO}_4)_9$	o				
барий-фармакосидерит	$\text{Fe}_4\text{Ba}_{0.5}(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		o			
еритрин, никелов	$(\text{Co}, \text{Ni})_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$					o
анабергит (с Cu, Co, Zn)	$(\text{Ni}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn})_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$					o
клиноклаз	$\text{Cu}_3(\text{AsO}_4)(\text{OH})_3$	o				o
корнвалит	$\text{Cu}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4$	O	o			o
корнубит	$\text{Cu}_5(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_4$	o	o			o
тиролит	$\text{Cu}_9\text{Ca}_2(\text{AsO}_4)_4(\text{OH})_{10} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	O	o			o
оливенит	$\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$	o	o			o
цинков		O	o	O	o	o
страшимирит	$\text{Cu}_4(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$	O	O			
евхроит	$\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	o				
конихалцит	$\text{CuCa}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$	o	o			
плумбо-фосфатен		o				
плумбо-		o				
плумбо-цинков					o	
дуфтит, калциев	$\text{Cu}(\text{Pb}, \text{Ca})(\text{AsO}_4)(\text{OH})$					O
цинково-калциев				O	o	O
парнауит	$\text{Cu}_9(\text{AsO}_4)_2(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	o				o
цинков		o			O	o
феро-	с $(\text{AsO}_4)_{2+x}$ и $(\text{SO}_4)_{1-x}$					o
[CO ₃]-аналог на парнауита (неизвестен минерал)	$\text{Cu}_9(\text{AsO}_4)_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{10} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$					o
адамит	$\text{Zn}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})$			O		o
купро-				O		o
аустинит	$\text{ZnCa}(\text{AsO}_4)(\text{OH})$			o		
плумбо-				o		
плумбо-купро-				o		
никелов				o		
миметезит	$\text{Pb}_5(\text{As}_4)_3\text{Cl}$	o		o	o	O
хедифан	$\text{Pb}_3\text{Ca}_2(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$					o
джеймсит, купро-	$\text{Pb}_2(\text{Zn}, \text{Cu})_2\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{AsO}_4)_5$			o		

С прекъсвания от 1961 до 1996 г. са съобщени от автора значителна част от установените арсенати, които по метален състав са Ca-Fe³⁺-, Ba-Fe³⁺-, Co-, Ni-, Cu-, Cu-Ca-, Cu-Pb-, Zn-, Zn-Ca-, Pb-, Pb-Ca- и Pb-Zn-Fe³⁺-ни, също Cu-ни арсенати с допълнителни аниони. Поименно тези минерали като видове и разновидности са включени в табл. 1 съобразно разпределението им в представителни находища всред пясъчници и карбонатни скали.

Специално страшимиритът от находище Венеца е изследван по два образца, любезно подарени през 1992 г. от ст.н.с. д-р Т. Тодоров. В тези образци той бе намерил оливенит, съобщен от него по-късно (Тодоров, 1994).

Единият от тези образци се оказа най-представителният за страшимирита от България, тъй като единствено в него минералът е с най-значително площно натрупване (табл. I, 1). Ценността на образеца се определя и от наличието единствено в него на барий-фармакосидерит, който е също нов минерал за България, както и на корнубит като нов минерал за находище Венеца, след намирането му в находище Запачица (Minčeva-Stefanova, 1993) и Плакалница (непубликувани данни).

Познанията досега за страшимирита и неговите находища

Типовото находище на страшимирита е находище Запачица (Минчева-Стефанова, 1968), където е намерен едновременно с първоустановените за България медни арсенати (Минчева-Стефанова, 1962). Той е утвърден като нов минерал за науката през 1967 г. и съобщен една година по-късно.

Страшимиритът е моноклинен — пространствена група $P2/m$ и параметри на елементарната клетка (в Å): a 9,70, b 18,90 и c 9,13; β $97^\circ 15'$; Z 6. Според кристалогенетичния анализ на Kostov (1986) минералът е с планарен тип структура — Pb ; хабитусна форма следва да бъде b {010}, а кристалите — сплеснати по оста b и с приблизително еднакви размери по осите a и c или с различна степен на удължение по c . Цветът му е бледозелен с оттенък в жълто или много светлозелен, а лъчепречупването — Ng 1,747 и Np 1,726.

От 1969 г. досега са съобщени голям брой находища на страшимирит:

— Германия: мините Нойес Яр, Доротеа, Клара и Нойбулах в Шварцвалд (Walenta, 1969-1979; Kaiser, 1983); Заалфелд в Тюрингия (Schmetzer, 1983); Райхенбах (Bedendorff, Petitjean, 1987), Браубах на Рейн (Schnorrer-Köhler, David, 1991);

— Швейцария: мините Кол (Walenta, 1972) и според Schmutz et al. (1982) всички полиметални находища в тази страна с най-представителни измежду тях Мюрченалп и Бинтал;

— Австрия: полиметалната област Леоганг (Poevlerlein, 1987) и сребърните мини Гратълшпитц, Брикслег (Herrmann, 1988) и Швац, Брикслег в Тирол (Schnorrer, 1994);

— Словакия: Новавеска Хута (Ridkošil, 1978) и Фарбище (Hyršl, 1991);

— САЩ: мините Мажуба Хил, щат Невада, което е най-голямото находище на страшимирит досега в света (Wise, 1978; Jensen, 1985) и Голд Хил, щат Юта (Kokinos, Wise, 1993).

Навсякъде минералът се среща като коломорфни фини кори или малки гнезда от масивни агрегати и най-често сферолити с радиален или радиално-концентричен строеж. Те са съставени от плътно подредени или обособени финоплочести и най-често финолюспести кристални индивиди с различно удължение по оста c и с коси терминални стенички. Известните максимални размери (дължина — широчина) достигат при първите $16 \times 10 \mu\text{m}$ и при вторите $25 \times 4 \mu\text{m}$. СЕМ фотографии са публикувани за страшимирита от находище Заалфелд (Schmetzer, 1982) и мина Мажуба Хил (Jensen, 1985). Насочени СЕМ-изследвания на кристалните индивиди на минерала и структурно-текстурните особености на различни типове сферолити са проведени досега само от Минчева-Стефанова (1986) по образци от находищата Запачица и Нойес Яр, Шварцвалд. Установени са финоплочести по b {010} и удължени по оста c кристали, а съответните финолюспести кристали са силно удължени при същата ориентация.

Нови изследвания

Те се отнасят, от една страна, до морфологичните и химичните особености на страшимирита от находище Венеца и, от друга страна, до парагенезите му от това находище в съпоставка с техните прояви в находище Запачица и други находища, доколкото има данни в литературата.

Морфология и химизъм на страшимирита от находище Венеца

Размерите на споменатия вече образец са 7,5x5,5x6,5 cm. По цялата дължина на най-интересната му страна страшимиритът е под форма на лентовидна кора с широчина 0,5 до 1,5 cm и дебелина до 3 mm (табл. I, 1). Тя е изградена от меки плътни сферолити с диаметър до 0,2 или 0,3 mm. На една от останалите страни на образца е развита друга кора на минерала с площни размери 2,5x4 cm. Тя също е коломорфна, но представлява тънко покритие — до 1 mm на плътна сферилитна кора от гьотит (табл. I, 2).

На втория образец, който е с малки размери, се разкрива единично удължено гнездо — 2x1 mm от страшимирит всред корнвалит, който заедно с цинков оливенит е отложен върху азурит.

Морфологията на кристалните индивиди, изграждащи кората (върху гьотита) и гнездото е различна.

При увеличение X240 се разкрива комплексното формиране на кората от три засебени кори (табл. II, 1): най-долна — непрекъсната и плътна; междинна — непрекъсната, но „рехава“ и най-горна — с многобройни прекъсвания вследствие засебени микроплощи с различни размери — от 300x200 до 5x5 μm .

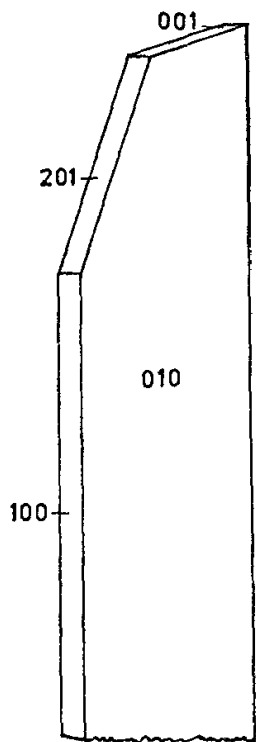
Най-долната кора, която унаследява повърхността на гьотитовата кора, е съставена от плътни криптокристалинни агрегати с неясни морфологични прегрупирания в резултат навярно на разкristализация (табл. II, 2 — сферолит вляво). В най-честите случаи сферолитните повърхнини са загладени, поради фолийно покритие след протекли процеси на разтваряне (табл. I, 3).

Междинната кора е формирана от единични финоплочести кристалчета до 0,25 и най-често 0,1 μm дебелина. Техните дължини и широчини не могат да се проследят, но са навярно близки по размери и не надминават 5 или 10 μm . Често са проявени допирателни срастъци или прорастъци (по {001} ?), имитиращи клетъчни структури (табл. II, 2, дясно), както и двойки субпаралелни плочести кристалчета като резултат навярно от скелетен строеж (табл. II, 2 — централна част). Редки прояви в тази кора са удължени до 10 μm влакнести кристалчета.

Засебените микроплощи в най-горната кора представляват струпвания на финолюспести, воален тип, сравнително широки (2x2 до 6x3 μm) кристалчета (табл. III, 1). От тях често са развити по-късно вискерни кристалчета с различна дължина — от 1 до 5 и рядко 15 μm .

В мономинералното гнездо от страшимирит всред корнвалита от втория образец са установени за първи път добре развити удължени по c плочести кристалчета с хабитусна форма b {010}, окантени от a {100}, c {001} и {201} (табл. III, 2; фиг. 1). Размерите им по c са 10 до 15 μm , по a — до 5 μm и по b — 0,1 μm . Ясно е проявена тенденция към субпаралелно по (010) подреждане на няколко близко разположени кристала с тенденция към „удебеляване“ чрез щоковидно развитие.

Разнообразието и честите смени в морфологичното развитие на кристалните индивиди и агрегати, изграждащи описаната трислойна кора са указание за кристализация в променливи силно неравновесни условия. Най-ранната



Фиг. 1. Кристална форма на страшимирита от находище Венеца
Fig. 1. Crystal form of strashimirite from Venetsa deposit

кора от криптокристалинни агрегати е резултат от коагулация на силно преситени разтвори в повърхностни условия. Вследствие по-късна смяна на рН на разтворите в посока към по-киселата област е протекло повърхностно разтваряне на агрегатите. При достигане отново на по-висока степен на пресищане с паралелно повишаване на стойността на рН се е осъществило първоначално блясково финослойно (тип фолио) покритие на кородирания сферолитна повърхност (табл. I, 3), последвано от кристализацията на финоплочестите и още по-късно — на финолюспестите кристалчета. При независими по-късни процеси на сублимация са се развили вискерните кристалчета.

Кристалите на страшимирита в мономинералното гнездо са резултат от кристализация в изолирана малка празнина, в която разтворите не са достигнали висока степен на пресищане. Според кристалогенетичния анализ на Костов

ТАБЛИЦА I

1. Лентовидна кора от страшимирит в най-представителния образец за минерала от България. Находище Венеца. В най-лявата част на снимката площ с оливенит (пунктир); до нея — две площи с хидротермален барит (цяла линия)
2. Част от друга кора със страшимирит в същия образец
3. Детайл от снимка 2 с кородирани повърхнини на сферолити, изградени от корнвалит (върху гьотит) и страшимирит. Върху тези повърхнини единични финовлакнести кристалчета от последния минерал

ПЛАТЕ I

1. A band-like crust of strashimirite in the most representative specimen of the mineral from Bulgaria. Venetsa deposit. In the left part of the photograph is an area of olivenite (interrupted line) and next to it are two areas with hydrothermal barite (uninterrupted line)
2. Part of another crust of strashimirite from the same specimen
3. Detail from photograph 2 with corroded surfaces of spherulites built of cornwallite (over goethite) and strashimirite. There are separate fine-fibrous microcrystals of the latter mineral

ТАБЛИЦА II

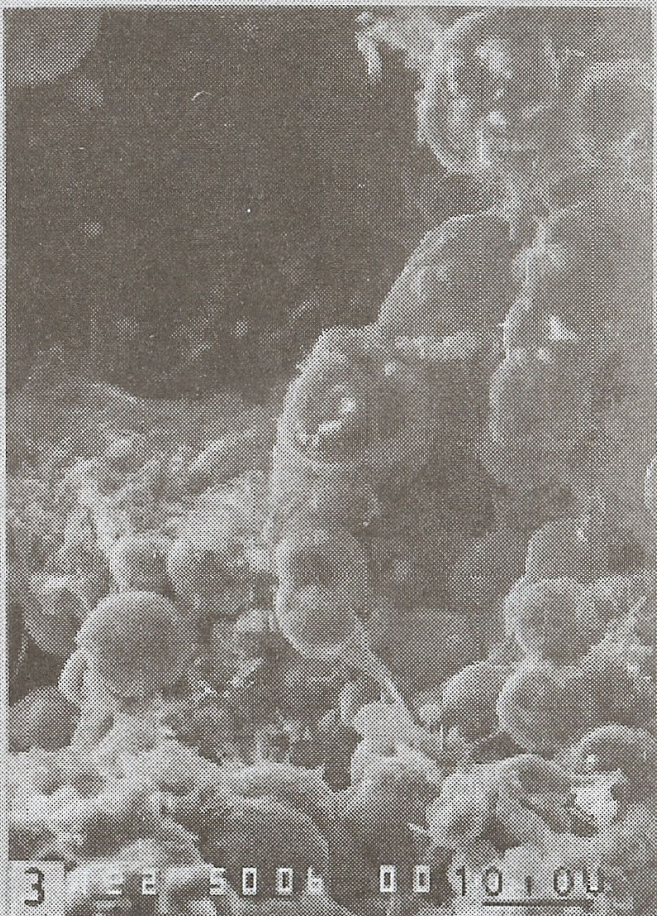
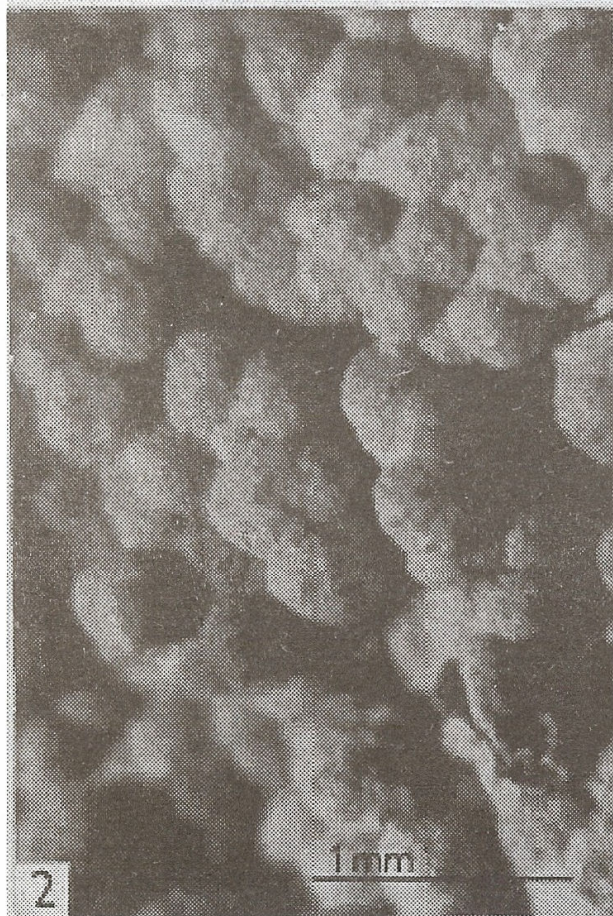
СЕМ снимки

1. Детайл от снимка I, 2. Комплексна кора от страшимирит, съставена от 3 кори: а/ най-долна — непрекъсната и плътна (профил при отчупената част върху гладък гьотитов сферолит); б/ междинна — непрекъсната и „рехава“ и с/ най-горна — с многобройни прекъсвания вследствие засебени микрочестоти (бели)
2. и 3. Детайли от снимка II, 1 с разкритие на най-долната плътна сферолитна кора и междинната рехава кора от финоплочести кристалчета (обяснения в текста)

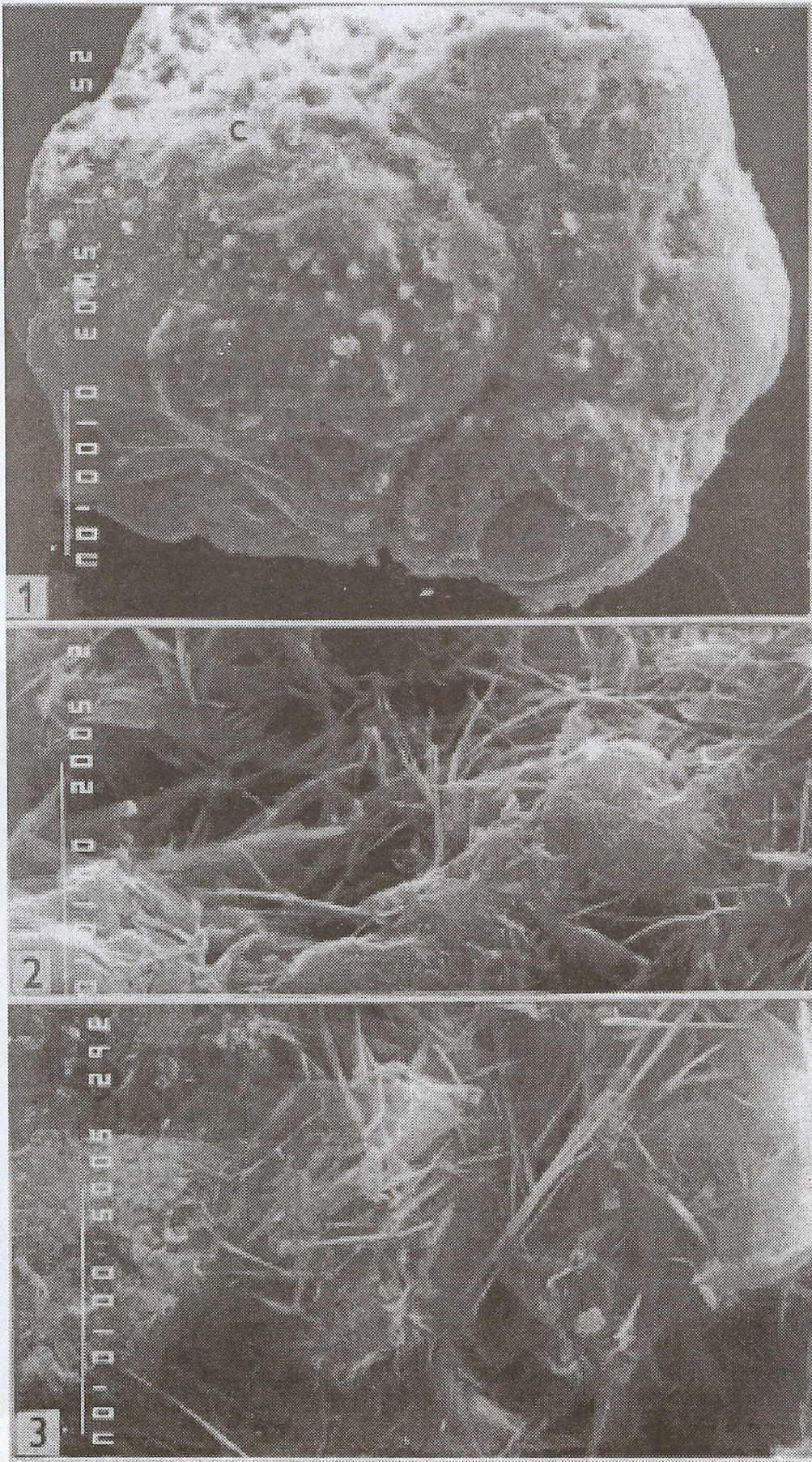
ПЛАТЕ II

SEM photographs

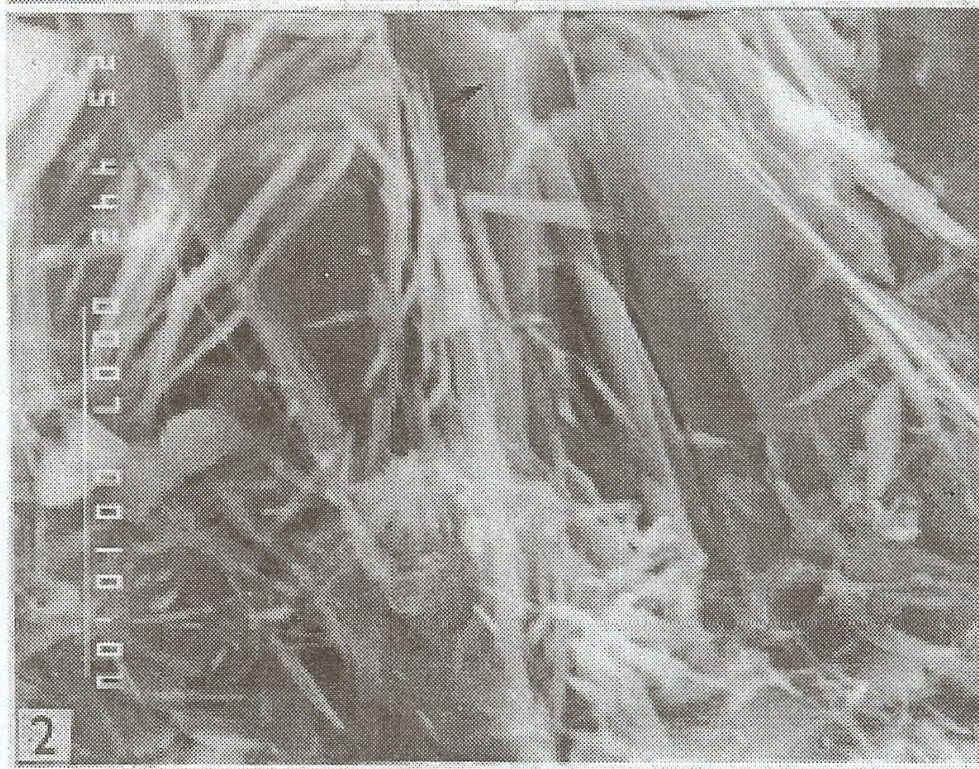
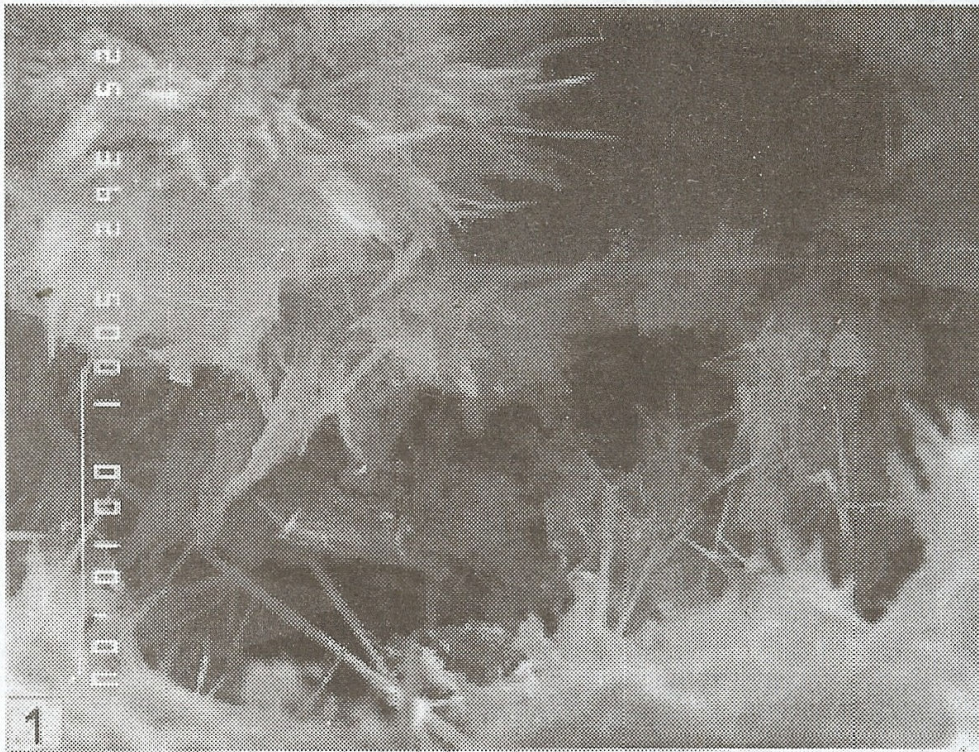
1. Detail from photograph I, 2. A complex crust of strashimirite, composed by 3 crusts: a/ lowest — uninterrupted and dense (profile at the broken part over smooth goethite spherulite); b/ intermediate — uninterrupted and “loose” and c/ uppermost — with numerous interruptions as a result of formed microareas (white)
2. and 3. Details from photograph II, 1. with the lowest dense spherulite crust and the intermediate loose crust of fine-platy microcrystals (explanations in the text)

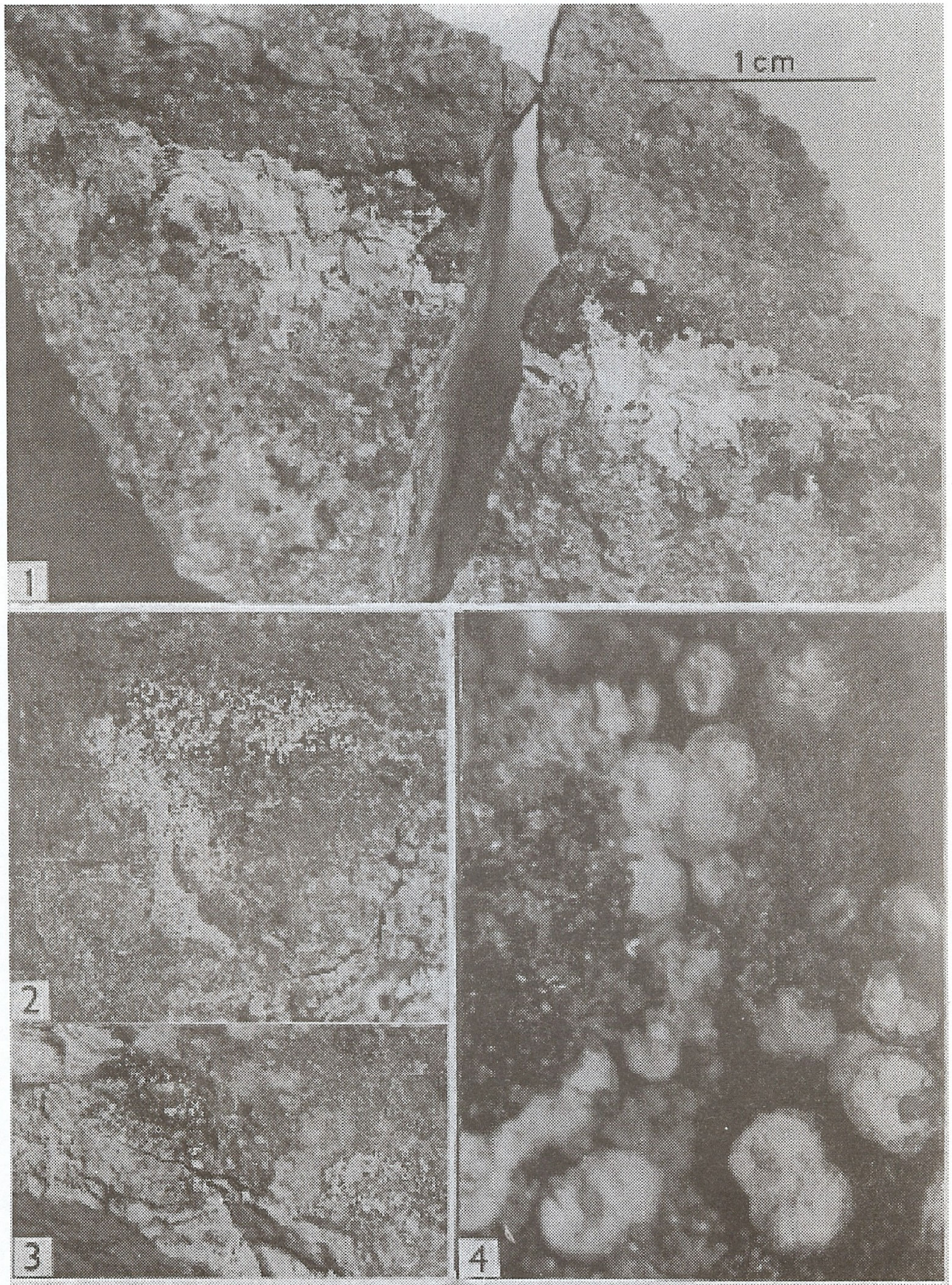


Йорданка Минчева-Стефанова — Страшимитът от находище Венеца...



1 - scanning electron micrograph of a large, textured, roughly spherical object with labels 'C' and 'D' on its surface. 2 and 3 - scanning electron micrographs of a dense field of fine, needle-like or fibrous structures.





(1986), представеният техен хабитус (табл. III, 2; фиг. 1) е междинен по отношение на хабитусите на кристали, израсли от разтвори, от една страна с ниска и, от друга страна, с висока степен на пресищане, т.е. по-широки по b при слабо удължение по c кристали и съответно силно сплеснати по b при силно удължение по c кристали.

Изведените морфологични особености на примера на страшимирита от находище Венеца разширяват познанията за морфологията на минерала, представена по-рано по неговите кристали и агрегати от находищата Запачица и Нойес Яр (Минчева-Стефанова, 1986).

Междуплоскостните разстояния на страшимирита от находище Венеца, изведени по няколко дебаеграми, снимани в камера с диаметър 114,6 mm, са напълно идентични по d , Å и I с тези на еталонната дебаеграма (Минчева-Стефанова, 1968), поради което тук те не се представят.

Същата аналогия се отнася до оптичната характеристика на минерала.

Според три електронно-микросондови анализи (табл. 2), химизмът на страшимирита от Венеца се отличава с вариращо от 1,72 до 4,65 тегл.% съдържание на ZnO, което е в подкрепа на изведеното по 1 класически мокър полу-микро-количествен анализ съдържание от 2 тегл.% (като средно) за страшимирита от находище Запачица (Минчева-Стефанова, 1968). Изводът на автора за изоморфното включване на цинка в структурата на минерала е потвърден на примера на страшимирита от находищата в Швейцария, където са установени агрегати със и без съдържание на цинк (Schmutz et al., 1982).

ТАБЛИЦА III

SEM снимки

1. Детайл от снимка II, 1 и по-точно от най-горната „разкъсана“ кора, изградена от плътно струпани финолюспести кристалчета, от които по-късно се развиват вискерни кристални индивиди
2. Добре развити финоплочести кристалчета (сравни фиг. 1) от страшимирит в мономинералното гнездо всред корнвалит. Находище Венеца, втори образец (непредставен). Със стрелка показана стеничка на {201}

PLATE III

SEM photographs

1. Detail from photograph II, 1 and precisely from the uppermost crust built of local aggregations of fine-flaky microcrystals. Later developed whisker crystals are seen
2. Well developed fine-platy microcrystals (compare Fig. 1) of strashimirite in the monomineral nest amongst cornwallite. Venetsa deposit, a second specimen (not presented). The arrow points a small face {201}

ТАБЛИЦА IV

1. Страшимирит в гнездо с масивна текстура. Черни площи — азурит. Находище Запачица
2. и 3. Лентовидни и гнездовидни струпвания на фини сферолити от страшимирит върху корнвалитова повърхност. Ширина на двете снимки 31 mm. Находище Запачица
4. Детайл от снимка 3 (черно петно). Върху корнвалитова кора развити плътни радиално-люспести сферолити от страшимирит (бели), оконтурени от по-късен корнвалит. Ширина на снимката 3 mm

PLATE IV

1. Strashimirite in a nest with massive texture. Black areas — azurite. Zapachitsa deposit
2. and 3. Band- and nest-like aggregations of fine strashimirite spherulites over cornwallite surfaces. The view of both photographs is 31 mm. Zapachitsa deposit
4. Detail from photograph 3 (black spot). Over the cornwallite crust are developed radial-flaky spherulites of strashimirite (white) surrounded by later cornwallite. The view is 3 mm across

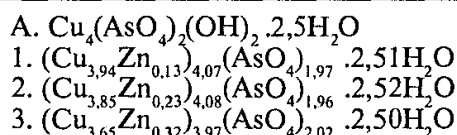
Таблица 2

Химичен състав - в тегл. % и кристалохимични формули на страшимирита от находище Венеца според електронно-микросондови анализи при съдържание на H_2O в теоретичната стойност (анал. А)

Table 2

Chemical composition - in wt % and crystallochemical formulae of strashimirite from the Venetsa deposit according to electron microprobe analyses at H_2O content in theoretical value (anal. A)

No	A	1	2	3
CuO	52,08	51,12	49,82	47,57
ZnO		1,72	3,12	4,21
As ₂ O ₅	37,60	36,84	36,74	37,90
H ₂ O	10,32	[10,32]	[10,32]	[10,32]



Аналитик: Хр. Нейков

Парагенетни обвързаности

Принадлежността на страшимирита към твърде многобройните по видов състав медни арсенати налага яснота преди всичко по неговата парагенетна позиция всред тези минерали. За първи път през 1964 г. и по-късно през 1968 и 1986 г. бе изтъкнато от автора, че отношението $Cu:[AsO_4]$ има значение на критерий за кристалохимичното им типизиране. При вземане предвид ревизионните данни за по-рано известните видове, както и установените към тях нови видове бе съставена отново (Minčeva-Stefanova, 1997) съответната диаграма, по която се открояват три типа медни арсенати:

I тип — с отношение $Cu:[AsO_4]$ 3:1, 2,5:1, 2,25:1 и 1,5:1, при които с наличното съдържание на [OH] и вода се постига валентния баланс на структурата. Тук се отнасят минералите клиноклаз, корнвалит, корнубит, оливенит, страшимирит, евхроит (формулите им фигурират в табл. 1) и др. Налице са единични изключения, напр. тиролитът, при които е включен и друг метал, но в малко количество;

II тип — с отношение $Cu:[AsO_4]$ 1,25:1, 1:1 и 0,5:1, при които за валентния баланс на структурата относително ниските съдържания на Cu се допълват с друг метал — Ca, Pb, Fe, Zn, Al и U. Измежду интересуващите ни медни арсенати тук са конихалцитът и дуфтитът (табл. 1);

III тип — с отношение $Cu:[AsO_4]$ 4,5:1, което е твърде високо и валентният баланс се постига чрез допълнителна анионна група. Понастоящем към този тип се отнася само парнауитът (виж табл. 1), който е сулфато-арсенат. Установеният в находище Плакалница карбонатен аналог на парнауита е в процес на изследване.

В пространственото разположение на медните арсенати от I и II тип следва да бъде проявена зоналност спрямо окислените тенантитови рудни тела. Всред самите тях или в най-близкия им ореол се срещат медни арсенати от I тип, а в следващия ореол — медни арсенати от II тип. Медните арсенати от III тип са разпространени като реакционни продукти или наложена минерализация всред първите арсенати.

Тази пространствена зависимост за изучаваната област е валидна само за находищата от Cu-As-ов тип (със или без галенит) всред пясъчниците. В нахо-

Минерали	П а р а г е н е з и	
	гьомит-азурит-оливенит-страшимиритова	корнвалит-Zn-ов оливенит - тиролиитова със страшимирит
гьомит	■	■
колфанит	■	
арсениосидерит	■	
Va-фармакосидерит	■	
аморфен Cu-Fe-арсенат	■	
азурит	■	■
малахит		■
Mn-Cu-хидросиликат		■
корнвалит	■	■
корнудит		■
оливенит	■	■
цинков оливенит		■
тиролит	■	■
страшимирит	■	■
евхроит		■
гипс		■

Фиг. 2. Две минерални парагенези на страшимирита от находище Венеца със значение на индикатори за количественото му отлагане
Fig. 2. Two mineral parageneses of strashimirite from Venetsa deposit with significance as indicators for its quantitative deposition

дищата сред карбонатните скали, които съдържат и Pb-Zn-ови руди, тя е замаскирана в различна степен от наличния метален състав.

От табл. 1 е видно, че медните арсенати от I тип са характерни за находищата сред пясъчниците. Доколкото някои от тях се срещат и в находищата сред карбонатните скали (Плакалница) там те са редки минерали. Изключение е тиролиитът, който е значително разпространен и в последното находище, но както бе отбелязано той съдържа и Ca. Изолирано от I тип медни арсенати в находищата сред пясъчниците се среща конихалцит, а в находищата сред карбонатните скали — дуфтит, най-често в парагенеза с миметезит.

В съпоставка с данните в литературата бе обосновано (Минчева-Стефанова, 1986), че страшимиритът е типоморфен минерал за окислителната зона на Cu-As-ови находища сред инертни по химизъм вместващи скали. Изведена бе също неговата типоморфна парагенеза, съставена от медни арсенати от I тип, в която обаче той е рядък минерал. Характерно участие имат също азуритът и малахитът. С отчетливо постоянство са корнвалитът, оливенитът (като цинкова разновидност) и тиролиитът, поради което тя е наименувана корнвалит-цинков оливенит-тиролиитова със страшимирит (фиг. 2). Тя е най-представителната минерална парагенеза на страшимирита и в своята последователност отразява много добре кристалоструктурния контрол на минералообразуването (Kostov, 1986).

Тъкмо такава е парагенезата на страшимирита в малкия образец от находище Венеца. Той е изграден от корнвалит, цинков оливенит и малко страшимирит, отложени върху кристали от азурит. Тиролит не се разкрива, но той се среща често в находището заедно с корнвалит.

Образецът с двете добре развити кори от страшимирит (табл. I, 1 и 2) налага изясняването на въпроса, защо в отделни случаи страшимиритът е интензивно отложен и защо тъкмо в тези случаи парагенетните му медни арсенати I тип са отложени като редки минерали с изключение на оливенита, който е второстепенен в парагенезата.

Тази парагенеза в съпровод с азурит се характеризира още с активно участие на минерали на Fe^{3+} — гьотит (главен), барий-фармакосидерит, рентгеноаморфен Cu-Fe-арсенат, вкл. Cu-Fe-сулфато-арсенат (редки). Тя е наименувана гьотит-азурит-оливенит-страшимиритова (фиг. 2).

Междувременно бе намерен и в находище Запачица образец с масивно гнездо от страшимирит (табл. IV, 1) в парагенеза главно с азурит, гьотит и спорадичен тиролит. Навярно с тази парагенеза са свързани установените там като много редки арсенати колфанит и арсениосидерит (табл. 1).

Фактически в находище Мажуба Хил, САЩ, което е най-голямото находище на страшимирит в света, минералът е отбелязан с оливенит, артурит — $CuFe_2^{+3}(AsO_4)_2(OH)_2 \cdot 4H_2O$ и гьотит.

Според експерименталните изследвания на Magalhães, Pedrosa Jesus (1988) фазите клиноклаз — корнубит (корнвалитът не е включен в диаграмите) — оливенит при последователната им кристализация са в зависимост от рН на разтворите в посока от неутралната (вкл. слабо алкална) към слабо киселата и кисела област (за оливенита). Следователно за парагенезата с разнообразни медни арсенати от I тип като главни минерали при слабо участие на страшимирит минералообразуването протича с промяна на рН на средата от слабо алкална и главно неутрална към кисела.

По контрастно различните количествени отношения на медните арсенати от I тип във втората парагенеза и по-точно страшимирит >оливенит> (корнвалит + корнубит + тиролит) и наличието като финал на гипс могат да се направят следните два извода:

— рН на разтворите се е изменяло бързо в посока от слабо киселата към киселата област;

— блокирането при тези рН-условия на интензивно отлагане като ранни минерали на посочените медни арсенати е обусловило запазването на високите съдържания и съответните активности на Cu^{2+} и AsO_4^{3-} в разтворите, поради което кристализацията на страшимирита, макар след тази на оливенита, е протекла активно. В противоположния случай на предходната парагенеза страшимиритът е резултат на остатъчна кристализация.

Изводите не затрудняват тълкуването на парагенетното наличие на азурит и малахит, които кристализират в условия на повишено P_{CO_2} и от по-кисели разтвори (Ingwersen, 1990). В съответния образец с много страшимирит от находище Венеца има и хидротермален барит, който при кородирането му е бил източник на Ва и SO_4 в супергенните разтвори.

Благодарности. Искрена благодарност изказвам на ст. н. с. д-р Т. Тодоров за предоставянето на двата ценни образеца от находище Венеца. С благодарност съм задължена на н.с. Хр. Нейков за електронно-микросондовите анализи на страшимирита, както и на н.с. д-р Т. Керестеджиан за изчертаването на кристалната форма на страшимирита.

Изследването е проведено по проект НЗ-402 на Националния фонд „Научни изследвания“ на Министерството за наука и образование.

Л и т е р а т у р а

- Минчева-Стефанова, Й. 1961. Купроцинкит, розазит и аурихалцит от Врачанската рудна област. — *Изв. Геол. инст. БАН*, 9, 197—207.
- Минчева-Стефанова, Й. 1962 а. Върху алпидските полиметални орудявания в Западна Стара планина. — *Изв. Геол. инст. БАН*, 10, 57—71.
- Минчева-Стефанова, Й. 1962 б. Нови минерали за България: тиролит, корнвалит, конихалцит, евхроит и купроадамит. — *Изв. Геол. инст. БАН*, 10, 23—38.
- Минчева-Стефанова, Й. 1968. Страшимирит — новый водный арсенат меди. — *Зап. Всес. минерал. об-ва*, 97, 4, 470—477.
- Минчева-Стефанова, Й. 1975. Никелов кобалтин, купрозигенит, никелов каролит и кобалтов герсдорфит от стратиформните полиметални находища в Западна Стара планина. — *Геохим., минерал. и петрол.*, 3, 31—52.
- Минчева-Стефанова, Й. 1986. Парагенези на страшимирита. — *Геохим., минерал. и петрол.*, 20/21, 47—57.
- Минчева-Стефанова, Й. 1988. Полиметални находища, привързани към седиментни скали в Западна Стара планина. — В: Димитров, Р. (ред.). *Оловно-цинковите находища в България*. С., Техника, 175—198.
- Минчева-Стефанова, Й. 1992. Страшимиритът от второто му находище у нас — находище Венеца и новоустановените негови парагенетни минерали в находище Запачица, Западна Стара планина. — В: Сб. рез. „Постижения и задачи на българската минералогия и петрология“, Научна сесия, С., 19—20.
- Тодоров, Т. 1994. Минералогия на медното находище в пясъчници „Венеца“, Западна Стара планина. — *Год. СУ, Геол.-геогр. фак.*, 1 — геол., 84, 149—179.
- Bedendorff, K., K. Petitjean. 1987. Reichenbach im Odenwald. — *Lapis*, 12, 10, 23-32.
- Herrmann, H. 1988. Olivenit und Strashimirit vom historischen Bergbau an der Gratlspitz bei Brixlegg. — *Lapis*, 12, 31-32.
- Hyršl, J. 1991. I minerali dei giacimenti metalliferi cecoslovacchi. — *Riv. Miner. Italiana*, 1, 17-33.
- Ingwersen, G. 1990. Die sekundären Mineralbildungen der Pb-Zn-Cu Lagerstätte Tsumeb, Namibia (Physikalisch-chemische Modelle). — Dissertation. Inst. für Mineralogie und Kristallchemie der Univ. Stuttgart, 234 S.
- Jensen, M. 1985. The Majuba Hill Mine, Pershing County. — *Mineral. Record*, 16, 1, 57-72.
- Kaiser, H. 1983. Grube Clara — die Mineralien der Grube Clara bei Oberwolfach. — *Lapis*, 8, 7-8, 11-36.
- Keller, P. 1984. Tsumeb. — *Lapis*, 9, 7/8, 13-63.
- Kostov, I. 1986. Crystallogenic trends in a rational systematics of the phosphates and related minerals. — *Geochem., Mineral. and Petrol.*, 22, 3-13.
- Magalhães, M. Cl. F., Pedrosa de Jesus, J. D. 1988. The chemistry of formation of some secondary arsenate minerals of Cu, Zn and Pb. — *Mineral. Mag.*, 52, 679-690.
- Minčeva-Stefanova, J. 1964. Zink-Olivinit aus der Lagerstätte Zapacica und über den Chemismus und die Ablagerung der Kupferarsenate. — *Chemie der Erde*, 23, 4, 248-258.
- Minčeva-Stefanova, J. 1993. Cornubite in paragenesis with cornwallite from the Zapachitsa deposit, Western Stara Planina Mountain, Bulgaria. — *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 46, 4, 65-68.
- Minčeva-Stefanova, J. 1996. Varieties of conicalcite and of the new to Bulgaria minerals duftite and austinite from the polymetallic stratabound deposits in the Western Balkan Mountain. — *Compt. rend. Acad. bulg. Sci.*, 49, 1, 49-52.
- Minčeva-Stefanova, J. 1998. Paragenetic position of stranskiite and some considerations about its extraordinary rarity in nature. — *Bulg. Chemic. Communic.*, 28 (in press).
- Poeverlein, R. 1987. Die Sekundärminerale von Leogang. — *Lapis*, 12, 9, 25-32.
- Ridkošil, T. 1978. Novoveská Huta — nova localita vracnych drantnych nerostu medi. — *Casopis Mineral.Geol.*, 23, 2, 214-215.
- Schmetzer, K. 1982. Strashimirit aus Saalfeld, Thüringen — ein bemerkenswerter Fund. — *Aufschluss*, 33, 1-2.
- Schmutz, L., S. Graeser, R. Eichin, D. Stoecklin, H.-R. Ruegg, M. Düggelin. 1982. Kupfer-Sekundärminerale aus der Schweiz. Teil I+II. *Uerner Mineralienfreund*, 20, 1/2, 52 S.
- Schnorrer, G. 1994. Die Sekundärminerale des Bergbaugesbietes Schwaz-Brixleg in Tirol. — *Lapis*, 18, 7/8, 41-69.
- Schnorrer-Köhler, G., W. David. 1991. Die Blei- und Silberhütte Braubach und ihre Haldenminerale. — *Lapis*, 15, 1, 38-41.
- Walenta, K. 1969 а. Sekundärminerale aus den Erzgängen des Gebietes von Freudenstadt im nördlichen Schwarzwald. — *Aufschluss*, 20, 4, 85-96.
- Walenta, K. 1969 б. Silberminerale aus der Grube Clara bei Oberwolfach im mittleren Schwarzwald. — *Aufschluss*, 20, 12, 323-329.

- Walenta, K. 1972. Grimselit, ein neues Kalium-Natrium-Uranylkarbonat aus dem Grimselgebiet (Oberhasli, Kt. Bern, Schweiz.). — *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitteil.*, **52**, 1, 93-108.
- Walenta, K. 1975. Die Sekundärminerale des Schwespatganges der Grube Clara bei Oberwolfach im mittleren Schwarzwald. — *Aufschluss*, **26**, 10, 369-411.
- Walenta, K. 1979. Die Sekundärminerale der Erzgänge von Neubulach im nördlichen Schwarzwald. — *Aufschluss*, **30**, 7/8, 213-252.
- Wise, W. S. 1978. Parnauite and goudeyite, two new copper arsenate minerals from Majuba Hill Mine, Pershing County, Nevada. — *Am. Mineral.*, **63**, 704-708.

Принята на 27. 10. 1997г.

Accepted October 27, 1997