

Кристалохимичен тренд на силикатните минерали във формацията калциеви скарни

Милко Каназирски

Kanazirski, M. 1998. Crystallochemical trend of the silicate minerals in Ca-skarns. - *Geochem., Mineral. and Petrol.*, 35, 107-112

Abstract. The paragenetic trend in the crystallization sequence of silicate minerals is deduced for the hydrothermal altered rocks of the formation Ca-skarns. The sequence of forming of the characteristic minerals is traced with their typical structure and energy index E_i depending on temperature and acidity of the hydrothermal solutions. The influence of temperature on the structural trend is highlighted by the formation of pseudoisometric larnite and gehlenite in the high-temperature facies of the formation Ca-skarn, isometric garnet paragenetic with axial wollastonite or pyroxene in medium temperature and pyroxene and epidote in low temperature facies of the formation. With decreasing the temperature of the minerals the energy index E_i rise from 1.14 to 1.35-1.46. An isometric-axial-planar (I-A-P) trend was established as a result of the decreasing the temperature forming silicate minerals of the accompanying magnetitic ores in the skarns as well as increase of the energy index E_i from 1.30 to 1.58. Gruner's energy index E_i characterizes the energy of the crystal lattice and is deduced on the basis of the electronegativity (E) of the chemical elements after Pauling and so-called bridging factor (f).

In the work the crystallochemical trend of the silicate minerals in the formation Ca-skarn and in the minerals of the superimposed ores in the skarns is examined leading to the formation of the mineral parageneses of the formations of the potassium silicate type wallrock alteration, greisenization, sericitization, propylitization and beresitization. The results from the investigation of the relationship between the physico-chemical succession (paragenetic trend) and crystallochemical succession (crystallochemical trend) in the formation of the Ca-skarns and related superimposed wallrock alterations are contribution to the physico-chemical and metasomatic petrology.

Key words: crystallochemical trend, Ca-skarns, wallrock alterations, metasomatic formations

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

Ключови думи: кристалохимичен тренд, формация калциеви скарни, околорудни изменения, метасоматични формации

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

Въведение

Кристалохимичният структурен и енергиен тренд на силикатните минерали при метасоматичните процеси се обуславя в

най-голяма степен от температурата и основност-киселинността, главни независими параметри на средата на метасоматичното минералообразуване. Изменението на тези параметри обуславя последователността на

образуване на равновесните минерални парагенези - парагенетичния тренд. Те са термодинамичната основа на генетичните класификации на околорудните изменения на скалите (Meuser, Hemley, 1967) и на метасоматитите на формационна основа (Жариков, Омеляненко, 1978).

Изследванията на кристалохимичния аспект на метасоматичните процеси се основават на фундаменталните работи на Gruner (1950) и Kostov (1981) за последователността на образуване на силикатните минерали при геоложките процеси. Резултатите от тези изследвания допълват физикохимичните постижения в изучаването на метасоматизма и са важен принос в метасоматичната физикохимична петрология.

Обект на предшестващите публикации на автора е кристалохимичният тренд на силикатните минерали и техните парагенези: а) в основните типове околорудно изменени скали, характерни за киселинния стадий на хидротермалния цикъл (Kanazirski, 1998a) и б) в метасоматитите на различните температурни фации на формацията вторични кварцити (Kanazirski, 1998b)

Целта на предлаганата работа е да проследи кристалохимичния тренд на силикатните минерали в метасоматитите на формация от ранния алкален стадий и в околорудно изменените скали на съпътстващите и наложените руди в нея. Особено подходяща е формацията калциеви скарни. Тя се отличава с богатство на температурни метасоматични фации и голямо

разнообразие на съпътстващи руди, наложени руди и апоскарнови околорудни изменения, получени при намаляване на температурата и увеличаване киселинността на взаимодействащите с калциевите скарни хидротермални разтвори.

Целесъобразността на избора на формацията се подкрепя и от високата степен на физикохимична петроложка изученост на формацията калциеви скарни и свързаните с нея орудявания. В работата се използват отделените от Жариков (1985) фации на формацията, както и данните на автора за съпътстващите и наложените руди на калциевите скарни и околорудните изменения, свързани с тях.

Кристалохимичен тренд във формацията калциеви скарни

Условията на локализация на калциевите скарни (Жариков, 1985) се характеризират: а) с наличието на контакти на алумосиликатни и карбонатни скали; б) с разположението в зоната на високотемпературен контактен ореол на интрузия; в) с разкриването им в участъци на циркулация на постмагмени хидротермални разтвори; г) със зависимостта на реакциите на минералобразуване и режима на Ca и Mg от дълбочината на скарнообразуване.

Калциевите скарни се образуват в широк температурен диапазон от 1200-900 до 400° C. В табл. 1 са дадени температурните фации на формацията калциеви скарни, типоморфните минерали и минерални парагенези за

Таблица 1

Кристалохимичен тренд на минералите в зависимост от температурата

Table 1

Crystallochemical trend of the minerals in dependence with the temperature

Температурен фацияс	T°C	Типоморфни минерали	Тип структура	Енергиен индекс E _i	Условен потенциал на йонизация kcal/mol
Ларнитов	1000-900	Ларнит	(I)	1,14	169,0
Геленитов	900-750	Геленит	(I)	1,25	178,0
Гросулар-воластонитов	750-550	Гросулар Воластонит	I	1,34 1,30	187,0 186,8
Пироксен-гранатов	600-450	Гранат* Пироксен**	A I	1,32 1,35	187,6 190,0
Пироксен-епидотов	<450	Пироксен Епидот	A A	1,35 1,46	190,0 195,8

* - гросулар-андрадит, ** - диопсид-хеденбергит;

Таблица 2

Кристалохимичен тренд на минералите в зависимост от киселинността на хидротермалните разтвори

Table 2

Cristallochemical trend of the minerals in dependence with the acidity of hydrothermal solutions

Фациес	Основност	Типоморфни минерали	Тип структура	Енергиен индекс E_i	Условен потенциал на йонизация kcal/mol
Плагиоклаз-пироксенов	Нормална	Плагиоклаз	A	1,48	202,5
Пироксен-скаполитов	Повишена (Na)	Скаполит	A	1,35	190,5
Ортоклаз-гранатов	Повишена (K)	Пироксен	A	1,41	197,4
		Ортоклаз	A	1,35	190,0
		Гранат	I	1,45	203,3
Скаполит-воластонитов	Висока	Скаполит	A	1,34	187,6
		Воластонит	A	1,41	197,4
				1,30	186,8

фациесите, типа структура (I - изометричен, (I) - псевдоизометричен, A - аксиален и P - планарен), енергийния индекс E_i (Gruner, 1950) и условния потенциал на йонизация на минералите (Жариков, 1967). Енергийният индекс характеризира енергията на кристалната решетка и е изведен на основата на електроотрицателността (E) на химичните елементи по Pauling и т.н. свързочен фактор (f), който позволява да се получат по-точни данни за енергията на кристалната структура. Условният потенциал на йонизация е равен на сумата на средните потенциали на йонизация на катионите, умножена по количеството на катионите в съединението плюс сумата на средните сродства към електрона на анионите, умножени на количеството на анионите в съединението, като цялата сума е отнесена към един йон.

Отчетливо се откроява влиянието на температурата върху структурния тренд: псевдоизометрични ларнит и геленит при най-високотемпературните фациеси на формацията калциеви скарни, изометричен гранат в парагенеза с аксиален воластонит или пироксен при среднотемпературните фациеси и аксиални пироксен и епидот при нискотемпературния фациес на формацията. Последователността на образуване (редът на стабилност) на типоморфните за различните фациеси минерали при намаляване на температурата се корелира с увеличаване на енергийния индекс E_i от 1,14 за ларнитовия до 1,35-1,46 за минералите на пироксен-епидотовия фациес. С това се отчита влиянието на температурата на скарнирането върху енергийния тип тренд на стабилните при различните температурни условия минерали и минерални

парагенези.

Изведеният от Жариков (1967) условен потенциал на йонизация за характеризиране на киселинно-основните свойства на минералите държи сметка и за отчитаната от Gruner (1950) електроотрицателност на елементите при извеждането на енергийния индекс E_i , като с известна условност е съпоставим с него. Аналогично на енергийния индекс, условният потенциал на йонизацията се повишава с намаляване на температурата.

В зависимост от основността на средата във формацията калциеви скарни са отделени следните фациеси (Жариков, 1985): 1) пироксен-плагиоклазов (нормална основност); 2) пироксен-скаполитов (повишена Na-основност) и 3) ортоклаз-гранатов (повишена K-основност). Много рядко се среща високоосновен фациес, характеризиращ се с парагенезата скаполит + воластонит. В табл. 2 са отразени кристалохимичните характеристики и условния потенциал на йонизация на минералите в характерните парагенези за различните фациеси.

Макар че промяната на киселинност-основността на средата не води до голямо разнообразие в продуктите на скарниране, все пак се набелязва тенденция за намаляване на енергийния индекс E_i на минералите при увеличаване на основността: от 1,48-1,35 за пироксен-плагиоклазовия фациес до 1,41-1,35 и 1,45-1,34, съответно за фациесите с повишена Na и K основност и 1,41-1,30 за високоосновния фациес с парагенезата скаполит + воластонит. Тази тенденция в последователността на образуване на минералите е в съгласие с кристалохимичния тренд на силикатните минерали, в зависи-

Таблица 3

Кристалохимичен тренд на минералите, характеризиращи съпровождащите магнетитовите руди изменения на скарните в зависимост от температурата

Table 3

Crystallochemical trend of the minerals characteristic for accompanying the magnetitic ores alterations in the skarns

Температурен фациес	Типоморфни минерали	Тип структура	Енергиен индекс, Е
Високотемпературен	Андрадит	I	1,30
Среднотемпературен	Актинолит	A	1,46
	Епидот	A	1,46
Нискотемпературен	Хлорит	P	1,58

мост от киселинност-основността на средата на минералообразуване, установен при увеличаване на киселинността (Gruner, 1950; Kostov, 1981; Kanazirski, 1998a,b). Условният потенциал на йонизация при фациесите с повишена алкалност е също по-нисък в сравнение с потенциала на пироксен-плагиоклазовия фациес.

Кристалохимичен тренд в околорудно изменените скали на съпътстващите и наложените скарнови руди

Изхождайки от общите геоложки и физико-химични условия, могат да се отделят два главни генетични типа орудявания на калциевите скарни: съпътстващо и наложено.

Съпътстващото орудяване се проявява в заключителните етапи на ранния алкален стадий в резултат на пространственото съвместяване на скарновия и непосредствено сменящия го руден процес. Главна причина за орудяването на скарните е повишаването на киселинността на разтворите.

Най-разпространената рудна апоскарнова формация от семейството на съпътстващите руди е формацията на магнетитовите руди, с водещ минерал магнетит и второстепенни минерали гематит, пиротин, пирит. Магнетитовото орудяване се съпровожда с изменението на скарните, които характеризират различни температурни условия. Това позволява да се проследи влиянието на температурата на структурния тип I-A-P тренд на характерните силикатни минерали (табл. 3), както и характерното увеличаване на енергийния индекс с намаляване на температурата на съпровождащите изменения.

Наложеното орудяване е причинено от налагането върху скарните на по-късни хидротермални процеси. То протича вследствие на взаимодействието на разтвори от

киселинния стадий с основната среда на скарните като особено благоприятна за рудоотлагане. Както отбелязва Жариков (1985), процесите на скарнообразуване и наложеното орудяване се отнасят към различни стадии на един и същ хидротермален цикъл като закономерен резултат от еволюцията на постмагмените разтвори. Налагането върху скарните на К-силикатен тип изменение (получаване на скали на формацията кварц-фелдшпатови метасоматити) води до образуването на шеелит-молибденитови, шеелит-сулфидни, рядко-метални и др. руди. Със серицитовия (формацията кварц-серицитови метасоматити) и березитовия (формацията березити) тип изменение, наложено върху скарните, са свързани шеелит-сулфидни, халкопиритови, златни и други руди. Пропилитизацията (формацията пропицити), наложена върху скарните, е характерна за халкопиритово (понякога със злато), или галенит-сфалеритово орудяване на скарните. Наложеното берилиево-полиметално и берилиево-волфрам-полиметално орудяване се съпровожда с грайзенизация (формацията грайзени) на скарните.

Едно сравнение на обобщените кристалохимичните характеристики на минералите, типоморфни за най-разпространените фациеси на формацията калциеви скарни и за метасоматитите на формациите от киселинния стадий, наложени върху скарните (табл. 4), потвърждава основните закономерности, изведени при изследванията за кристалохимичния аспект на метасоматичните процеси. С намаляване на температурата на метасоматичното минералообразуване и увеличаване киселинността на разтворите при еволюцията им от алкалния към киселинния стадий се регистрира промяната на кристалните структурни типове: от псевдо-

Таблица 4

Кристалохимичен тренд на силикатните минерали във формацията калциеви скарни и в околорудните изменения на наложеното орудяване в скарните

Table 4

Crystallochemical trend of the silicate minerals from the Ca-skarms and of the minerals from wallrock alterations of the superimposed mineralizations in the skarns

Формация (тип изменение)	Температурни условия	Основност-киселинност на разтворите	Тип структура на типоморфните минерали	Енергичен индекс на типоморфните минерали E	Условен потенциал на йонизация на типоморфните минерали kcal/mol
Формации на ранния алкален стадий					
Калциеви скарни* (Калциево скарниране)	Високотемпературни	Основни	I, A	1,30-1,35	186,8-190,0
Формации на киселинния стадий					
А. Формации, свързани с магми с гранитов състав					
Кварцфелдшпатови метасоматити (К-силикатен тип)	Високо-до средно-температурни	Средно-киселинни	A, P	1,42-1,46	188,7-203,3
Грайзени (грайзенизация)	Високо-до средно-температурни	Високо-киселинни	(I), A, P	1,55	203,4-220,0
Кварц-серицитови метасоматити (серицитизация)	Средно-до ниско-температурни	Средно-до високо-киселинни	P	1,55-1,58	193,0-203,4
Б. Формации, свързани с магми с гранодиоритов и сиенодиоритов състав					
Пропилити (Пропилитизация)	Средно-температурни	Слабо-киселинни	A	1,46-1,58	193,3-195,8
Березити (Березитизация)	Ниско-температурни	Средно-киселинни	P	1,55-1,58	193,0-203,2

* - данните са за най-често срещаните се гросулар-воластонитов и пироксен-гранатов фациес на формацията

изометричен и изометричен през аксиален до планарен. Увеличават се и енергийните индекси на минералите. Измененията на типа структура и енергийния индекс във формацията кварц-фелдшпатови метасоматити, грайзени, кварц-серицитови метасоматити, пропицити и березити по отношение на формацията калциеви скарни се дължат на комбинираното въздействие на основност-киселинността и температурата на метасоматичните процеси.

С повишаване на киселинността условният потенциал на йонизация се повишава от 186,8-190,0 за формацията калциеви скарни до 203,0-220,0 за най-висококиселинната формация грайзени, с всички преходи

между тях. Тези преходи отразяват киселинността на разтворите, характерни за условията на образуване на метасоматитите на останалите формации.

Лансираните от Gruner (1950) и Kostov (1981) идеи за кристалохимичния (енергичен и структурен) тренд на силикатните минерали в зависимост от температурата и киселинността на средата намират едно потвърждение и при образуването на метасоматитите, отнасящи се към формацията калциеви скарни и апоскарновите метасоматични формации на съпътстващите и наложени скарнови руди. Това е още едно потвърждение за значимостта на установената от тези автори закономерност за

физикохимичната обвързаност на минералите и минералните парагенези с техните кристалохимични особености.

Резултатите от изследването на връзката между физикохимична последователност (парагенетичен тренд) и кристалохимична последователност (кристалохимичен тренд) в образуването на минералите на калциевите скарни и спрегнатите и наложени на скарните околорудни метасоматити са принос във физикохимичната метасоматична петрология.

Благодарности. Интересът към изучаване на кристалохимичния аспект на метасоматичните процеси в съчетание с провежданите физикохимичните петроложки изследвания възникна по идея на акад. Ив. Костов, за което съм му искрено признателен. Изследването е финансирано от Националния фонд Научни изследвания, проект НЗ-437/94.

Литература

Жариков, В. А. 1967. Кислотно-основные характеристики минералов. - *Геол. рудн. местор.* 5, 75-89.

Жариков, В. А., Б. И. Омеляненко. 1978. Классификация метасоматитов. - В: Коржинский, Д. С. (ред.). *Метасоматизм и рудообразование*. М., Наука, 9-28.

Kanazirski, M. M. 1998a. The crystallochemical (structural and energy) aspect of metasomatic processes. - *Geochem., Mineral. and Petrol.*, 34, 73-81.

Kanazirski, M. M. 1998b. Paragenetic trend in the temperature sequence of forming the equilibrium mineral associations in the secondary quartzite formation depending on the crystallochemical properties of minerals. - *C. R. Acad. bulg. Sci.*, 51, 1 (in print).

Kostov, I. 1981. Crystal chemistry and paragenetic trends of silicate minerals. - *Bull. Mineral.*, 104, 413-417.

Gruner, J. W. 1950. An attempt to arrange silicates in the order of reaction energies at relatively low temperatures. - *Amer. Mineral.*, 35, 3/4, 137-148.

Meyer, C., J. J. Hemley. 1967. Wallrock alteration. - In: H. L. Barnes (ed.). *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. N.-Y., Rinehart and Wilson Publ., 166-235.

*Одобрена на 21. 05.1998 г.
Accepted May 21, 1998*