Published online **29 December 2017**
Historia naturalis bulgarica • ISSN 0205-3640 (print) | ISSN 2603-3186 (online) • http://www.nmnhs.com/historia-naturalis-bulgarica/

Historia naturalis bulgarica, 24: 121-126, 2017

Композиционни калцитови кристали от находище Сърнешко кладенче, Росенски руден район

†Йорданка Минчева-Стефанова, Светослав Петрусенко, Маргарита Кръстева, Димитър Сокеров

Abstract: We studied calcite crystals from the 'Surneshko Kladenche' deposit of the Rossen ore district. They were formed in the cavities of calcite-chalcopyrite ore veins. The largest crystals reached 40 cm in length and 4-5 cm in thickness along the c-axis. They were observed in the upper parts of the veins. Their formation begins with crystallisation of the papierspaths with a lot of gas fluids. Later on, an oriented growth of platy monocalcite follows between the papierspath platelets, with a periphery of r {1011} faces. An oriented growth continues with numerous small, mainly rhombohedral, crystals on the free pinacoidal face and an overgrowth at the periphery of the {1011} face. The process ends with a peripheral scalenohedral growth of the platy crystals with the {3142}, {2131} and {2134} forms. The temperature of formation of 145-63oC suggests a genesis of calcite from low temperature hydrothermal solutions.

Key words: calcite, crystal habit, crystallisation, inclusions, Rossen ore district

История на колекцията

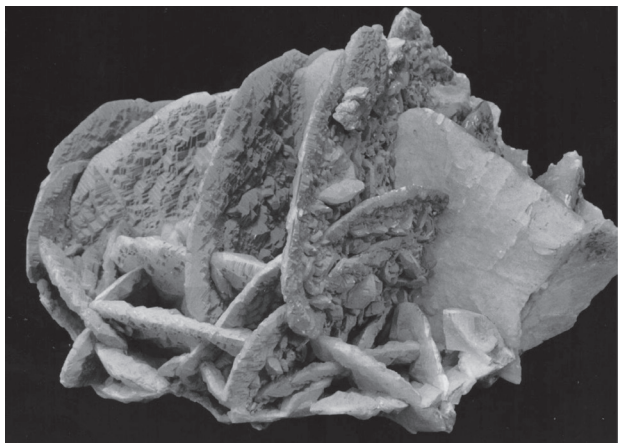
През 1982 г. Националният природонаучен музей при БАН получи като дарение голяма колекция от уникални плочести калцитови друзи от находище Сърнешко кладенче, Росенски руден район, Бургаско. Те са с необикновена големина на индивидите, интересна морфология и представляват особен научен интерес. Най-представителният образец е с размери 60/90/40 cm с 34 големи и множество малки кристали, с тегло около 300 kg. Останалите са с размери 50/52/60 cm и тегло около 200 kg, 71/45/45 cm и други подобни образци, всичко 25, с тегло над 2 тона. Всичките образци описани от това находище са 110 броя (Каров, 1996). Подобни калцитови образци притежават още Национален музей „Земята и хората", Музея по минералогия в Минно-геоложкия университет, Геологическия институт към БАН, а Природонаучният музей във Варна има представителна колекция от 9 подобни образеца.

Толкова големи плочести калцитови кристали с размери до 35-40 cm няма описани в специализираните минераложки издания. Това ги прави уникални и вече не могат да се намерят в този рудник, който отдавна е закрит и недостъпен – наводнен и обрушен.

Изследваните калцитови кристали притежават характерен плочест хабитус, но ясно са разграничени на тънкоплочести (тип папиршпат), и дебелоплочести индивиди- единични и срастъци. По-рядко се срещат самостоятелни скаленоедрични кристали. Обект на настоящите изследвания са само плочестите индивиди (Фиг. 1), а приложените снимки са на образци от фонда на музея.

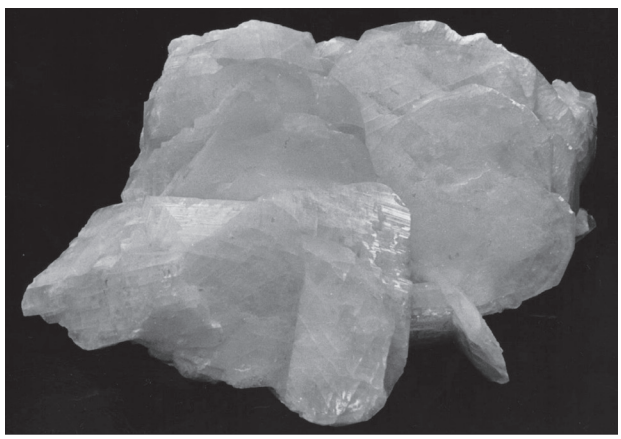
Геоложка обстановка и изученост на района

Находище Сърнешко кладенче от Росенския руден район е локализирано в приконтактови зони на диорит и сиенит порфирови дайки, разсичащи сенонски латитови и сиенит порфирови скали. По структурните си белези отговаря на прикалдеров тип рудни полета (Богданов, 1987). Рудната минерализация е представена от ранна халкопиритова, с малко пирит, спекуларит, кварц и др. и късна-калцитова. Благоприятни условия за образуване на големи калцитови друзи е наличието на множество кухини в рудоносната зона,



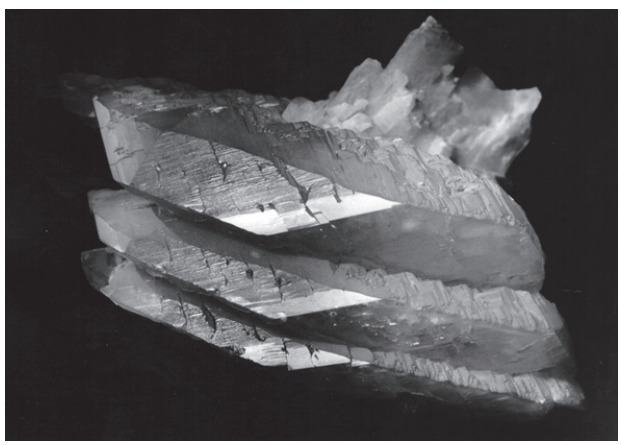
Фиг. 1. Характерна калцитова друза от находище Сърнешко кладенче
Fig. 1. Characteristic calcite aggregate from the 'Surneshko Kladenche' deposit

Фиг. 2. Папиршпатови кристали, натрошени от локални тектонски движения. (Фото С. Петрусенко)
Fig. 2. Papierspath crystals, broken from local tectonic movements. (Photo S. By Petrussenko)

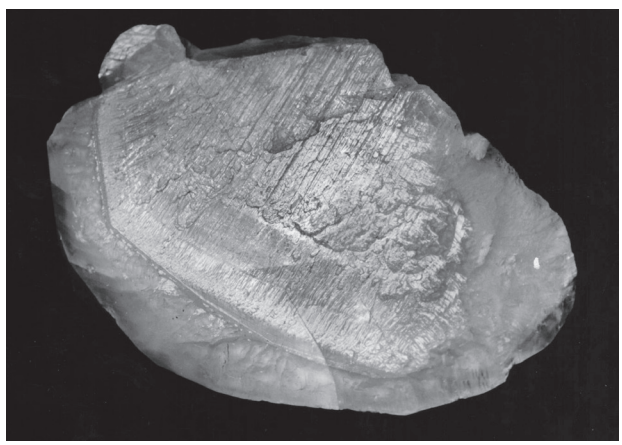


Фиг. 3. Дебелоплочест калцит, ориентирано изкристализирал между папиршпатови индивиди с характерен базопинакоидален облик.
Fig. 3. Thick tabular calcite, oriented grown between the papierspaths with a typical basal pinacoidal habit

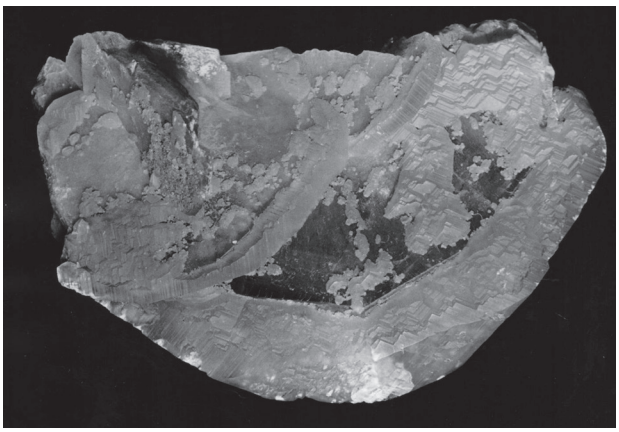
Фиг. 4. Отцепена пластинка на дебелоплочест калцит с нараснали ромбоедрични кристалчета {011}.(Фото С. Петрусенко)
Fig. 4. A cleavage platelet from a thick platy calcite with growth of small rhombohedral crystals {011}. (Photo S. Petrussenko)



Фиг. 5. Субпаралелни калцитови агрегати тип „хармоника шпат" от ромбоедрични и скаленоедрични кристали.
Fig. 5. 5. Subparallel calcite aggregates of a 'harmonics-spath' type of rhombohedral and scalenohedral crystals



Фиг. 6. Стъпалчести нараствания на ромбоедричен калцит {011}, периферно покрити от късно развити скаленоедрични стени.
Fig. 6. Step-like overgrowths of rhombohedral calcite {011}, covered on the periphery by later developed scalenohedral faces



Фиг. 7. Ромбоедричният калцит нараства само в поясната зона, но частично покрива едната базична стена.
Fig. 7. The rhombohedral calcite grows only in the parallel zone but partly overgrows one of the basal faces

Фиг. 8. Скаленоедричен и ромбоедричен калцит, нараснали в поясната зона на плочест индивид.
Fig. 8. Scalenohedral and rhombohedral calcite, grown on the parallel zone of a platy individual

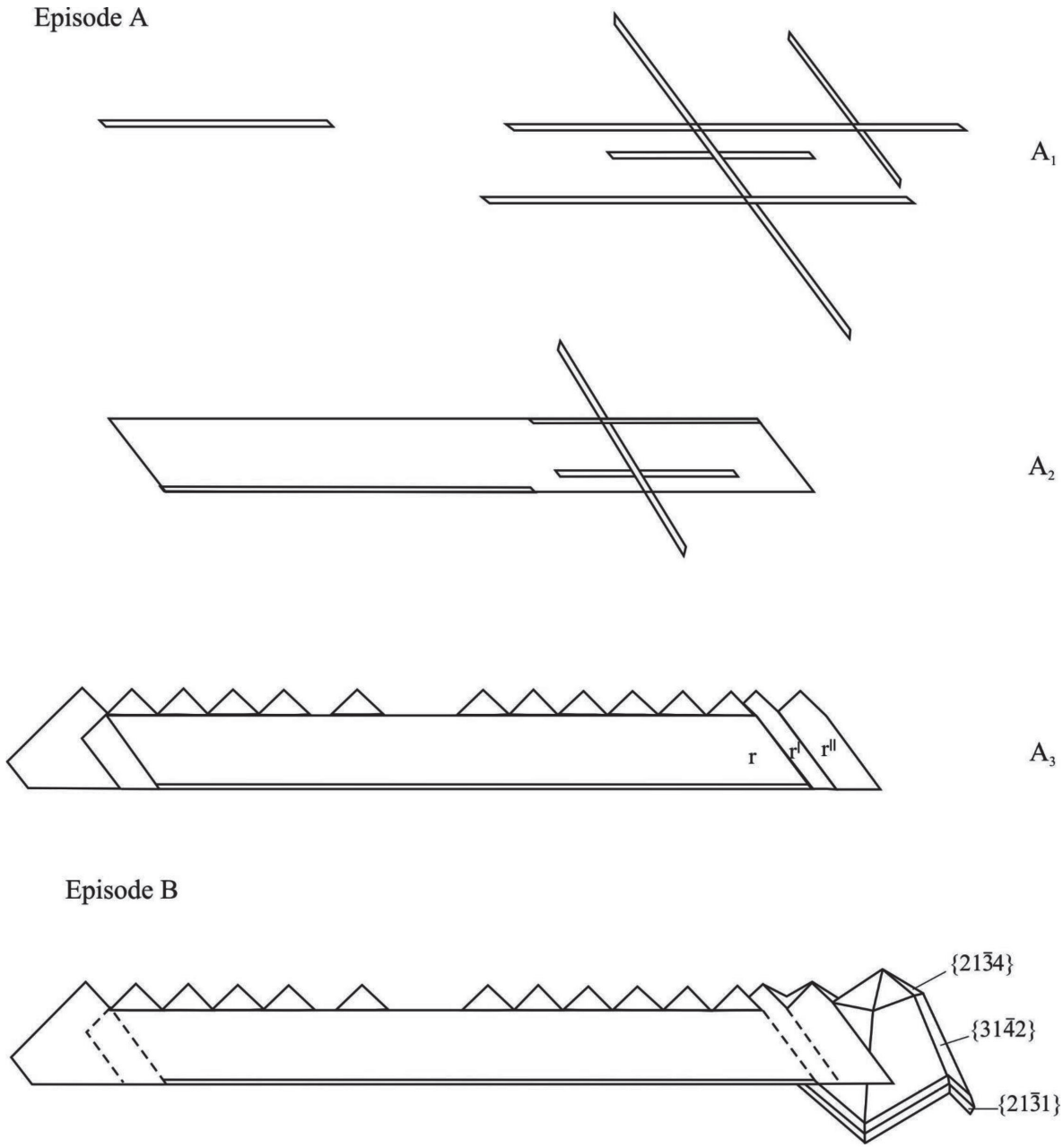
с размери от 10-12 cm до 60-70 cm. През 1982 г. по време на геолого-проучвателна работа в една голяма камера (с обем 10-12-m^3) се разкриват множество калцитови друзи и кристали, запълващи цялото пространство. С помощта на геолозите и миньорите от рудника са извадени и подарени на споменатите музеи.

През 1989 г. за първи път на Международен музеен семинар в Прага (Чехословакия) Петрусенко изнася доклад „Плочести калцитови кристали от находище Сърнешко кладенче, Бургаско (България)“. За морфогенезиса на тези кристали беше докладвано на научна сесия „Развитие на българската минералогия“ от проф. Йорданка Минчева-Стефанова и колектив (1993). Поради кончината на проф. Минчева, ръководител на проучванията на калцитите от Сърнешко кладенче, те временно бяха прекъснати. Настоящата работа е продължение на тези изследвания.

Типове кристали и морфологията им

Папиршпат. Той е най-широко разпространен кристален индивид, но често е „вграден“ в дебелоплочестите кристали от единия или двата пинакоида на тези индивиди. Понякога образува закономерни срастъци по {101} или субпаралелно подредени кристали (Фиг. 2), между които пространството се „запълва“ от последващото развитие на ориентираната калцитова кристализация. Размерите на отделните папиршпатови индивиди не могат с точност да се определят, тъй като често са натрошени от последващите тектонски размествания. Предполага се, че те са достигали минимум до 10 – 15 cm в диаметър, но дебелината им е от стотни от mm до 1 mm рядко. Кристалите са оформени от {0001} и {101}. Те са привързани предимно към високите части на жилните кухини. В сканиращ електронен микроскоп (СЕМ) се наблюдава мозайка от триъгълни фигури, показващи послойно развитие, с множество газово-течни включения. Те заемат значителен обем от негативните кухини, като определят дефектното послойно развитие на растящите папиршпатови индивиди. Притежават млечнобял цвят, със седефен отблясък.

Дебелоплочест калцит. Той определя облика на почти всички кристали, но в значителна степен се контролира от свободните пространства от рано образуваните папиршпатови индивиди, и определящи ориентираната кристализация. Заедно с това обуславят морфологическото значение на базичната пинакоидална стена {0001}. Наблюдава се по-добро очертаване на стените {101} и нарастване на пинакоидалните зони на растеж (Фиг. 3). Размерите на отделните кристали се колебаят от 4 cm до 40 cm в диаметър по оста „c“ и дебелина от 1 cm до 8-10 cm. Първичните газово-течни включения са подредени по зоните на кристалния растеж, но тяхната гъстота и обем са твърде по-малки в сравнение с тези в папиршпата. Характерни са неговите прозрачни и безцветни кристали.



Фиг. 9. Морфогенезис на плочестите калцитови кристали, като част от кристализационния процес, в два епизода А и В. В епизод A_1- израстване на единичен и срастъчен папиршпат; A_2- доизрастване на плочест монокалцит; A_3- ориентирано нарастване на трите вида ромбоедрични стени r, r` и r``. В епизод В- ориентирано скаленоедрично доизграждане с формите {214}, {312} и {211}.

Fig. 9. Morphogenesis of the platy calcite crystals, as part of the crystallization process, in two episodes A and B: episode A_1 – growth of single and twinned papierspath; A_2 – additional growth of platy monocalcite; A_3 – oriented growth of the three types of rhombohedral faces r, r` и r``; episode B – oriented scalenohedral regrowth with the crystal forms {214}, {312} and {211}.

Основен ромбоедричен калцит – r {101}. Присъства само като ориентирано нараснали кристалчета по пинакоидалните периферни стени на дебелоплочестия калцит. Така се постига цялостно площно доизграждане на основния ромбоедър, водещо до успоредното им нарастване в двете посоки. Единични техни индивиди се наблюдават рядко върху пинакоидалните стени (Фиг. 4). Обикновено те образуват щоковидно субпаралелно подредени индивиди, формиращи блокове от типа „хармоникашпат“, успоредно на пинакоидалната стена (Фиг. 5). Големината на единичните кристалчета достига до 0,8 cm, а на блоковете – дължина до 6 cm. Ромбоедричният калцит обикновено нараства само в поясната зона, но частично или цялостно покрива едната

пинакоидална стена, а другата остава незасегната или се виждат единични нараствания (Фиг. 6, 7). При последните добре се наблюдава запазената папиршпатова повърхнина. Ромбоедричният калцит е безцветен до бял или слабо виолетово оцветен, а газово-течните включения са малко.

Скаленоедричен калцит. С него завършва формирането на плоските калцитови кристали в поясната зона и частично на ромбоедричните пинакоидални стени. Характерни са неговите матови стени на H{312}, както и тесните стени на K {211}, които са винаги гладки и блещиви. Развива се и трети тип скаленоедър {312}, като зигзагови блестящи ребра. В малките калцитови индивиди се открояват скаленоедрите {214}, {211}, заедно с негативния ромбоедър- {011}. В поясната зона скаленоедричният калцит е безцветен или светловиолетов, а газово-течните включения са малки с незначителни размери. Големината на кристалите достига до 4 cm в диаметър (Фиг. 8).

Плоскоромбоедричен калцит (?). Той макар и рядко се наблюдава по някои свободни пинакоидални калцитови стени като микрокристални образувания. Те притежават заоблени повърхнини с обли кристални ребра и хабитус близък до негативния ромбоедър {012}.

Според направените полуколичествени спектрални анализи виолетовото оцветяване на някои ромбоедрични скаленоедрични калцити се дължи на повишено съдържание на манган.

Температура на образуване и морфогенеза на калцитовите кристали

Според минералотермометричните изследвания, описаните кристали са образувани от нискотемпературни разтвори в температурния интервал 145^0 – 63^0C.

Температурата за хомогенизация на газово-течните включения в различните типове композиционни калцити показва следните резултати:

а) в папиршпатите – от 73^0 до 90^0C

б) в дебелоплочестите калцити- от 100^0 до 107^0C

в) в основно ромбоедричните нараствания и доизграждания- от 120^0 до 145^0C

г) в скаленоедричните нараствания- от 63^0 до 95^0C

Според тези резултати относително най-високотемпературен е основно ромбоедричният калцит, а скаленоедричният е най-нискотемпературен. Изменения има и отношението газова фаза-течна фаза. с отчетлива тенденция за намаляване на стойността от папиршпата към скаленоедричния пояс. Тези изменения се дължат на пресищане на подхранващите разтвори с понижение на тяхната температура, в резултат на което се променя и техния хабитус.

Калцититът е широко разпространен минерал с изключително многообразна морфология и характерен хабитус. Хабитусът се определя от процеса на кристализационните условия за повечето минерали (Kostov, I., Kostov R. I., 1999). При калцита това развитие е характерно и се проследява от плочест към ромбоедричен и скаленоедричен хабитус. Това изменение в морфологията на калцита е използвано от Костов в изображението на логото на XIII Конгрес на Международната минералогическа асоциация във Варна (1982), а по-късно и на поредицата „Геохимия минералогия и петрология“ на Геологическия институт на БАН.

Изследваните плочести калцитови кристали имат ясно проявено композиционно развитие на индивидите. Кристализационният процес е протекъл в два епизода с кратно прекъсване- A и B (Минчева и др., 1993).

Първият епизод A, който се дели на три подепизода, има важно морфогенетично значение: A_1- започва израстване на финоплочестия и срастъчен папиршпат; A_2- ориентирано доизрастване на плочест монокалцит по периферията на индивида и остенен от {101}; A_3- продължава ориентирано нарастване на многобройни основно ромбоедрични кристалчета и разрастване на периферията на ромбоедъра {101}, (Фиг. 9).

Епизод B – ориентирано скаленоедрично доизграждане на калцитовите кристали. По периферията се развиват формите {312}, {211} и {214}, (фиг. 9). В по-късен етап нараства кварц, пирит, халкопирит и др.

Генетични тълкувания

Минералого термометричните изследвания показват, че калцитът е образуван от нискотемпературни разтвори в интервала 145^0 – 63^0C. Кристализацията на папиршпата започва при 73^0 – 90^0C. Тя се повишава при дебелоплочестия калцит и достига своя максимум 145^0C при ромбоедричните индивиди. При това намалява съдържанието на газовите включения, както и тяхното процентно присъствие. Тези факти ни позволяват да тълкуваме условията на кристализация. По всяка вероятност хидротермалните разтвори

при нахлуването им в големите кухини на рудните жили са били с повишено съдържание на CO_2. На места, където парциалното налягане е ниско, започва интензивно да се отделя CO_2, който се натрупва в горните части на камерите. Затова в тях се наблюдава най-голямо развитие на папиршпата и плочестите калцитови кристали. При такова високо съдържание на CO_2 – фаза става възможно образуването им. В дюншлифи на папиршпат се наблюдават микрокристалчета с плочест хабитус със стенички на ромбоедър {101}. Според Корникова (1975) тяхното плочесто развитие се благоприятства от съдържанието на $Ca(OH)_2$ фаза в разтворите.Тя образува фин епитаксиален слой в стуктурата на калцита, възпрепятстващ нарастването на кристалите по оста „c“, поради което се развиват само папиршпатови индивиди. Дебелоплочестите кристали получават ориентировъчен растеж от предшестващия папиршпат, с тенденция за развитие по ромбоедъра {101}. Той не завършва, тъй като пинакоидалната стена {0001} е много голяма и става сравнително бърза кристализация, вследствие на което се образуват многочислени ромбоедрични кристалчета. Повишаването на температурата на кристализация от папиршпата до ромбоедричния калцит е неравномерно. Отначало разтворите изстиват, тъй като подгряват вместващите скали, но постепенно се загряват от новопостъпилите разтвори, в резултат на което се поддържа необходимата кристализационна температура. При тези условия се образува ромбоедричния калцит- {101}. В по-късните етапи, при по-ниска температура става доизграждането на уникалните композиционни калцитови кристали в находище „Сърнешко кладенче“ в Росенския руден район.

В заключение, изследваните калцитови кристали са от находище Сърнешко кладенче на Росенския руден район. Образувани са в кухините на калцит–халкопиритови рудни жили. Най-големите индивиди достигат 40 cm в диаметър, при дебелина до 4-5 cm по оста „c“. Наблюдават се в горните части на жилните кухини. Композиционният им процес започва с кристализация на папиршпатовите индивиди с много газови флуиди. Следва ориентирано израстване на монокристален плочест калцит между папиршпатови пластинки, с периферия от r {101} стени. Продължава ориентирано нарастване на многобройни дребни, основно ромбоедрични кристали по свободната пинакоидална стена и разрастване по периферията на {101}. Процесът завършва с периферно скаленоедрично доизграждане на плочестите кристали с формите {312}, {211} и {214}. Температурата на образуване е от 145^0 до 63^0C показва, че са възникнали от ниско температурни хидротермални разтвори.

Благодарности: Сърдечни благодарности на геолозите Димитър Сокеров, Росен Тенев и Иван Михайлов, а също и на миньорите от рудник „Червено знаме“; на д-р Радостина Атанасова за оформянето на графиката, както на д-р Богдан Желев за хубавите снимки и на Любляна Граменова за техническата помощ.

Литература

Bogdanov B. 1987. [Copper Deposits in Bulgaria]. Technica Publ. House. Sofia, 388 p. (In Bulgarian).

Ikornikova N. J. 1975. Hydrothermal synthesis of crystals in the chlorite systems. Nauka, Moskow, 224 p. (in Russian)

Karov Ch. 1996. Bulgarian collections and specimens in the fund of the Museum of Natural History of the Bulgarian Academy of Sciences. – Historia naturalis bulgarica, **6**: 3-9.

Kostov I., Kostov R. I. 1999. Crystal habits of Minerals. – Bulgarian academic. monogr., 1. Prof. M. Drinov, publ. House/ Pensoff. Sofia, 415.

Minčeva – Stefanova J., Petrussenko S., Krusteva M., Sokerov D. 1993. Morphogenesis of the platycalcite crystals from the Surneshko kladenche, Burgas. – in conf. Bulgarian mineralogy. Sofia, abstract, **41** (in Bulgarian).

Composite calcite crystals from the ‘Surneshko Kladenche’ deposit, Rossen ore district

J. Minčeva-Stefanova, S. Petrussenko, M. Krusteva, D. Sokerov

(Резюме)

Studied are calcite crystals from the ‘Surneshko Kladenche’ deposit of the Rossen ore district (see the abstract).