

## Флуорапофилит от Източните Родопи

Руслан И. Костов

Институт по приложна минералогия, 1000 София

*R. I. Kostov — Fluorapophyllite from the Eastern Rhodopes.* Veins of pink fluorapophyllite, cementing volcanogenic material, were found not far from Gruevo Village, Kârdžali District, Eastern Rhodopes. The mineral associates with chalcedony, quartz, celadonite, heulandite, mordenite and calcite. It forms bipyramidal crystals. Locally, some of the fluorapophyllite crystals are partially or totally replaced by quartz. A second type of apophyllite morphology is discussed and chemical analysis, X-ray, optical, DTA and GTA data are also presented.

В околностите на с. Груево, Кърджалийски окръг, сред вулканогенен материал, който се отнася към втория хоризонт на олигоцената (Горанов, 1960), бе доказан за пръв път апофилит в Източните Родопи.

Досега у нас са известни няколко апофилитови находища: Витоша — карьера „Липата“, местността Пропада в Малкотърновско, Медет (Костов, 1962; Костов и др., 1964), около с. Първенец, Ямболско (Ботев и Костов, 1970) и под връх Петлите в Рила (данни на Св. Петрусенко). Съвсем наскоро апофилит е установен рентгенографски в находище Маджарово, Хасковско, и в сондажна ядка от находище Върли бряг, Бургаско (данни на Р. Цветанов).

Новата находка на апофилит поражда с разнообразието и изобилието на материала, както и с генетичните проблеми, които се поставят за решаване. В андезитите и андезитовите туфобрекчи са установени няколко разновидности апофилит, отличаващи се по своята морфология и физични свойства.

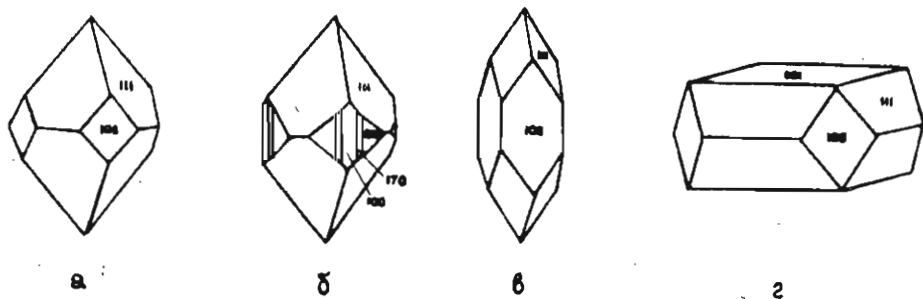
Основното количество апофилит е представено под формата на жили, цемантиращи туфогенния материал с максимални раздуви до около 15 cm (табл. I, I). Минералът се среща в две разновидности — розов, полупрозрачен и млечнобял, непрозрачен до безцветен апофилит. Розовият апофилит запълва изцяло пукнатинните пространства и поради това много рядко се наблюдават кристали в централните части на прожилките. Вероятно той е изкристализирал бързо, защото често се наблюдават радиалнолъчести агрегати. Млечнобялата разновидност представлява частична до пълна псевдоморфоза на кварц по апофилит в открити пространства с отлично съхранени кристални форми. С този тип апофилит се срещат халцедон, бистър до аметистовиден кварц, хейландит, селадопит, мordenит и калцит (всичките минерали са определени рентгенографски). Бистрият до аметистовиден кварц

се развива обикновено върху подложка от халцедон и е представен от кристали в кухинки до 0,5 cm по *c*-оста с еднакво развитие на основния положителен и отрицателен ромбодър. Хейландитът се среща под формата на тънки (около 1 mm) корички, безцветни или червеникави и с финоивичест строеж. Селадонитът е широко разпространен в халцедона и придава със зеления си цвят красота на т. нар. мъхов халцедон. Морденитът, изглежда; има широко по време поле на образуване, защото се среща както преди апофилита, така и нараснал върху него. Калцитът е представен от три генерации — една по-ранна спрямо апофилита и две късни генерации. Калцит I генерация е светложълт и се отлага в залбанда на жилите преди появата на апофилита. Калцит II генерация изгражда псевдокубични бели до полупрозрачни кристали с големина на реброто до 10 cm. Срещат се остро- и тъпоромбодрични кристали. Калцит II генерация покрива апофилитовите кристали в централните части на жилите. Обелисковиден калцит III генерация се среща рядко в празнини сред розов апофилит и калцит II генерация. Представен е от кристали с остроскаленоедрични форми и дължина по *c*-оста до 1 cm.

Друг генетичен тип апофилит е установен в кухини на андезитови късове, разположени по-високо в литоложкия разрез. Този миндален апофилит е представен от дребни полупрозрачни кристали, на места с розов оттенък.

## Морфология на апофилита

Розовият апофилит е полупрозрачен до прозрачен в тънки пластинки и не се обезцветява на дневна светлина. Представен е рядко от кристали с големина около 1 cm и бипирамиден хабитус с  $r\{111\}$  и подчинени  $a\{100\}$  и  $c\{001\}$  (фиг. 1). Наблюдават се кристали с два входящи ръба на бипирамидата и ори-

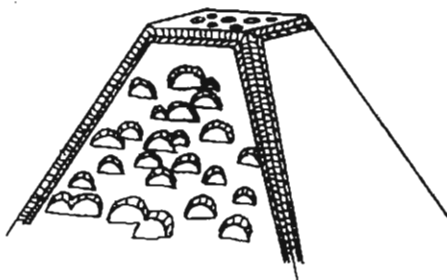


Фиг. 1. Характерни форми на апофилитови кристали: а) розов флуорапофилит; б) и в) частични псевдоморфози на кварц по апофилит; г) миндален полупрозрачен апофилит

гинални разядни фигури (фиг. 2 и табл. I, 4). Вероятно това са взаимнопроникващи двойници. На две срещуположни матови стени на бипирамидата се откриват разядни ямички, като от едната страна техният брой е значително повече от този на противоположната стена. Двете съседни на указаните стени и противоположни една на друга стени обаче са без дефекти и напълно прозрачни. На  $c\{001\}$  се наблюдават разядни фигури с концентричен строеж. В розовия апофилит рядко се наблюдават и стени  $y\{210\}$  и  $\phi\{170\}$ .

Млечнобелият до прозрачен апофилит е представен също от кристали с бипирамиден хабитус с големина до 3 cm по *c*-оста. Те са покрити на ме-

ста от по-дребни апофилитови индивиди от по-късни зараждания с големина средно около 2 mm по  $c$ -оста (табл. I, 3). За всички кристали преобладава формата  $p\{111\}$  с подчинена  $a\{100\}$  и много рядко  $c\{001\}$ . За дребните кристали е характерна комбинацията на  $p\{111\}$  и  $a\{100\}$  и слабо развити  $y\{210\}$



Фиг. 2. Естествени разядни фигури върху  $\{111\}$  и  $\{001\}$  на розовия апофилит

и  $\varphi\{170\}$  (фиг. 1б). Подобни „вциналаидни“ стени отбелязва още Ферсман (1952) за апофилит от Ахалцихе—Кавказ. При някои от най-дребните индивиди преобладава формата  $a\{100\}$  с подчинена  $p\{111\}$  форма, придаващи призматичен хабитус на кристала (фиг. 1в). Стените на големите индивиди са матови и непрозрачни, а в отделни случаи само върховете на кристалите са прозрачни. Най-дребните индивиди са изцяло бистри. Не се установява автоепитаксична ориентировка на дребните индивиди върху по-големите кристали. Зоната  $[100]$  обикновено е шрихована. При малките индивиди незначителната разлика в градусите между съседни стени в тази зона придава заоблен вид на ръбовете в зоната. Върху бипирамидалните стени на белия апофилит се наблюдават множество субпаралелни индивиди, придаващи сложен изглед на кристалите. Върховете се разцепват и стените обрастват шокообразно, което говори за мозаично-блоково развитие на тези образци (табл. I, 2).

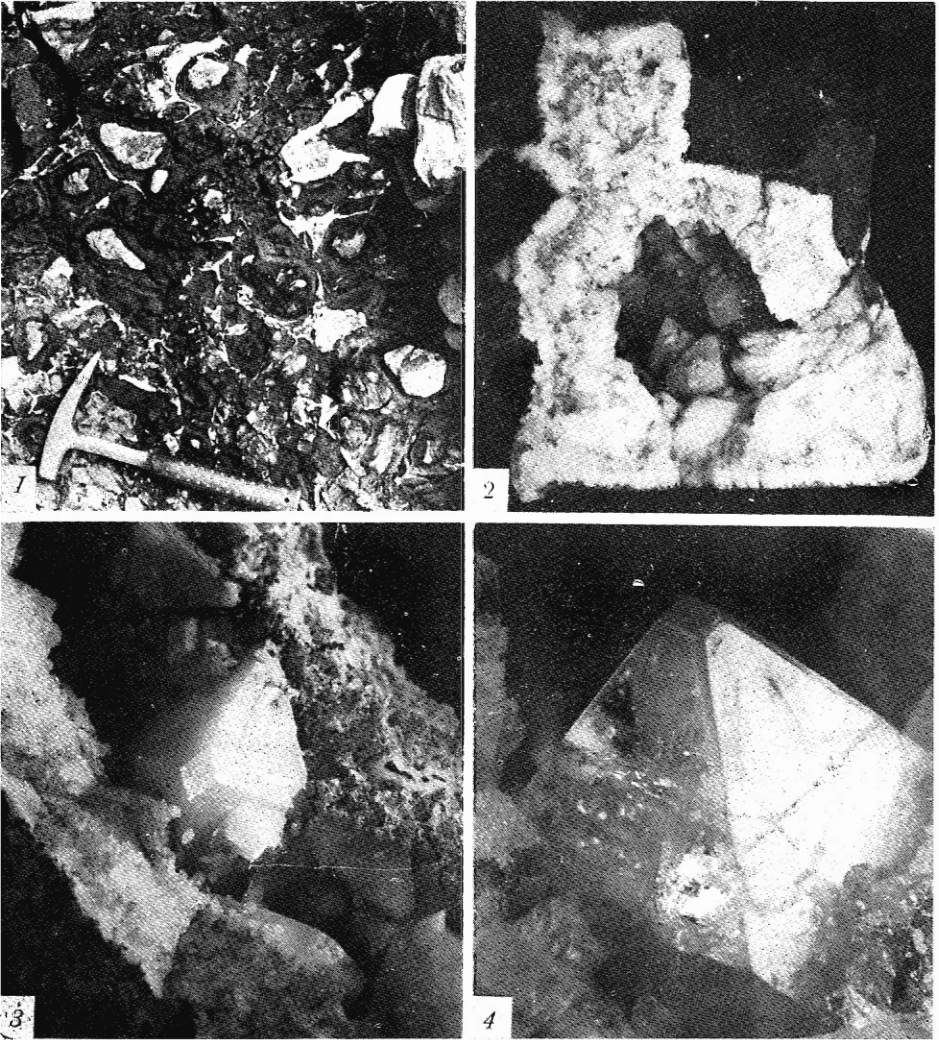
Миндалният тип апофилит е представен от дебелоплочести кристали с размери до 3 mm височина и 5 mm ширина. Доминира формата  $c\{001\}$  с подчинени  $p\{111\}$  и  $a\{100\}$  форми в различно съотношение помежду си (фиг. 1г).

Между рентгеноструктурните данни на двата типа апофилит от Източните Родопи и стандартния апофилит от Канада (табл. I) се наблюдава добро покритие. Изчислените параметри на елементарната клетка на розов апофилит са  $a_0=8,980 \text{ \AA}$  и  $c_0=15,743 \text{ \AA}$ , а на миндалния апофилит —  $a_0=8,980 \text{ \AA}$  и  $c_0=15,827 \text{ \AA}$ .

#### ТАБЛИЦА I

1. Апофилитови жили (бяло), спояващи вулканогенен материал.
2. Празнина с апофилитови кристали, частично заместени от кварц;  $\times 0,75$
3. Прожилка с псевдоморфози на кварц по апофилит;  $\times 1,5$ .
4. Кристал от розов апофилит с входящи ъгли;  $\times 6$ .

ТАБЛИЦА 1



Р. И. Костов — Сп. на Българското геологическо д-во, 46, 1, 1985

R. I. Kostov — Review of the Bulg. Geol. Society, 46, 1, 1985

Таблица 1

Междуплоскостни разстояния на розов бипирамидален флуороапофилит (а), безцветен дебелинчат апофилит (б) и апофилит от Нова Скотия, Канада (в) — JCPDS, N 19—944.

hkl	а		б		в	
	d, Å	l	d, Å	l	d, Å	l
1	2	3	4	5	6	7
100	—	—	—	—	8,94	2
002, 101	7,84	50	7,84	40	7,84	14
110	6,33	2	6,34	2	6,35	2
103	4,53	20	4,53	40	4,54	20
200	4,35	2	4,36	2	4,38	2
201	4,25	2	—	—	4,26	2
113	—	—	—	—	4,31	2
004	3,95	100	3,95	100	3,95	100
211	3,85	2	3,86	2	3,85	10
212	3,56	20	3,57	40	3,58	18
114	3,34	20	3,35	20	3,35	16
220	3,16	10	3,17	10	3,17	8
221	—	—	—	—	3,15	2
105	2,97	40	2,98	70	2,982	90
301	2,93	10	2,94	10	2,943	8
310	2,84	1	2,84	1	2,841	2
214	2,81	2	2,81	2	2,815	4
311	2,79	1	2,79	1	2,796	2
312	2,66	2	2,66	2	2,671	4
223, 006	2,62	2	2,62	1	2,634	2
303	—	—	2,60	1	2,609	2
313, 320	2,49	20	2,49	30	2,496	18
215, 224	2,48	20	2,48	40	2,480	25
116	2,43	10	2,43	20	2,430	14
206	—	—	—	—	2,281	2
216	2,20	2	2,20	10	2,201	6
107	2,18	2	2,18	10	2,189	6
410	2,17	1	2,17	1	2,182	6
305	2,16	1	2,16	2	2,173	2
117, 330	2,12	1	2,13	1	2,127	2
315, 324	2,10	10	2,10	20	2,107	12
332	2,04	1	2,04	1	2,041	2
226	2,02	1	2,02	1	2,029	4
420	2,00	2	2,00	10	2,006	8
404	—	—	—	—	1,956	2
108	—	—	—	—	1,931	2
326	1,815	2	1,818	1	1,818	2
500	1,797	1	1,800	1	1,802	2
501, 431	1,785	1	1,788	2	1,788	2
317	1,765	10	1,767	20	1,772	6
511	1,740	2	1,744	1	1,749	2
512	1,715	2	1,721	10	1,723	4
119	—	—	1,694	1	1,697	2
327, 513	1,673	1	1,673	2	1,677	4
521, 336	1,653	1	1,654	1	1,658	2
318	1,616	1	1,620	1	1,622	2
514	1,604	1	1,605	1	1,609	4
407	1,593	1	1,595	1	1,597	2
441	1,576	100	1,579	70	1,579	35
442	1,559	1	1,560	1	1,562	2
337	1,543	2	1,545	10	1,547	6
531	1,530	2	1,532	2	1,533	4

Таблица 1 (продължение)

1	2	3	4	5	6	7
532	1,509	1	1,513	1	1,514	2
601	1,489	2	1,493	2	1,493	6
602	1,471	1	1,473	1	1,474	2
612	1,449	1	1,450	1	1,452	2
445	1,417	2	1,418	2	1,418	4
526	1,413	2	1,414	2	1,414	4
517	1,393	1	1,395	1	1,396	2
542	1,380	1	1,379	1	1,382	2
623, 419	1,374	1	—	—	1,372	2
543	1,358	1	1,358	1	1,359	2
632	1,321	1	1,321	1	1,321	2
518	1,314	20	1,317	20	1,318	12
633	1,294	1	1,296	1	1,300	2
616	1,288	1	1,290	1	1,292	4
701	1,279	2	1,279	10	1,281	4
710, 550	1,270	1	1,270	1	1,274	2
626	1,251	1	1,251	1	1,254	2
546	1,239	2	1,240	2	1,241	4
627	—	—	—	—	1,209	2
723	1,200	1	1,201	1	1,204	2
636	1,197	1	1,198	1	1,199	2
547	1,192	1	1,193	1	1,194	2
645	1,162	1	—	—	1,164	2
646	—	—	—	—	1,129	2
810, 740	—	—	—	—	1,117	6

+ 14 линии до  
0,8275

Дифрактограми: а и б — СоКа-лъчение; в — FeKa-лъчение.

## Химизъм и физични свойства

Данните от химичния анализ на розовия апофилит показват, че той се отнася към флуорсъдържащите разновидности:  $\text{SiO}_2$  — 53,98,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 0,10,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — 0,05, FeO — под 0,01,  $\text{TiO}_2$  — под 0,01, MnO — 0,01, MgO — под 0,01, CaO — 23,60,  $\text{Na}_2\text{O}$  — 0,30,  $\text{K}_2\text{O}$  — 4,40,  $\text{P}_2\text{O}_5$  — 0,01,  $\text{H}_2\text{O}^-$  — 0,08,  $\text{H}_2\text{O}^+$  — 15,60,  $\text{CO}_2$  — 0,89, F — 1,83,  $\Sigma$  — 100,85 и при  $\text{O} \equiv \text{F}_2 = -0,79$ ,  $\Sigma = 100,06$  тегл. % (аналитик М. В е л и н о в а — ГИ на БАН). Според номенклатурата на апофилитовата група (D и п n et al., 1978) минерал с горепосочения състав трябва да се означава като флуорапофилит.

Спектралният анализ освен основните макрокомпоненти показва и съдържание на елементите примеси Ва, В, Рb, Ga, Мп, Ge, V, Cu, Ag, Sr и

Таблица 2

Резултати от полуколичествения спектрален анализ на апофилит (g/t)

№	Образец	Ва	В	Рb	Ga
1	розов	—	много	50—100	1—3
2	розов	100?	3000—6000	—	1
3	бял (псевд.)	—	малко	~20	—
4	бял (псевд.)	100—300	300	—	1
5	миндален, бял	—	малко	200	3—10

Аналитици: В. С н м е о н о в а, СУ (ан. 1, 3 и 5) и Л. Д у ш к о в а, ГИ на БАН (ан. 2 и 4).

Ni (табл. 2). Никел се отбелязва само в миндалния апофилит, в който се съдържат и максимални концентрации на сребро, олово и ванадий. Високите съдържания на бор в розовия флуорапофилит са свързани вероятно със самостоятелна В-съдържаща фаза. В частичните псевдоморфози на кварц по апофилит се наблюдава намаляване съдържанието на бор, манган и германий, а се увеличава съдържанието на ванадий.

Двата типа апофилит са оптически едноосни, положителни. Показателят на лъчепречупване на обикновения лъч е измерен в пластинки, успоредни на цепителността на минерала по (001) —  $1,544 \pm 0,002$  за розовия флуорапофилит и  $1,546 \pm 0,002$  за миндалния апофилит, а двуломът е от порядъка на 0,002.

Розовият флуорапофилит притежава свършена цепителност по (001), докато псевдоморфозираният образци имат неравен лом и матов блясък.

ДТА-кривата на розовия флуорапофилит показва три ясни ендотермични максимума при 330, 360 и 440°C. Термогравиметричната крива отчита отделянето на водата на два етапа — от 200 до 400°C и от 400 до 500°C. Загубата на вода в първия и втория температурен интервал отговаря на термичните пикове, съответстващи на тези интервали. Получените данни потвърждават съществуващите в литературата изводи, че водата в апофилита е кристализационна, а не зеолитна и се отделя над 200° C (Ч у х р о в и др., 1971).

ДТА-кривата на проба от псевдоморфозирания апофилит показва също трите ендотермични пика със слаба интензивност, а ТГА-кривата указва, че кварцът е заместил до 80% от апофилита.

## Върху образуването на флуорапофилита

Във всички свои находища апофилитът се среща заедно със зеолити и други калциеви водосъдържащи силикати. В находище Груево се наблюдава следната обща последователност в отделянето на минералите: халцедон — кварц I — селадонит — хейландит — морденит I — калцит I — флуорапофилит — калцит II — калцит III. Заместването на флуорапофилита от кварц говори за обогатяване на разтворите във финалната фаза на  $\text{SiO}_2$  в една относително по-кисела среда. В този случай се наблюдава следната последователност на минералообразуване: флуорапофилит — кварц II — морденит II. Псевдоморфози на кварц по апофилит са сравнително редки образувания и са описани само на няколко места в света (Ф е р с м а н, 1952; R о у, 1967; В і г с h, 1983).

Що се отнася до миндалния апофилит, той се отделя самостоятелно от остатъчни разтвори, проникнали в по-високите нива.

Mn	Ge	V	Cu	Ag	Sr	Ni
200—500	50—100	5	<100	2	~20	—
≥ 100	30—60	—	30	0,1	—	—
10	—	~20	~50	0,2	20—50	—
30	30	≥ 10	100	0,1	≥ 3	—
<200	50	<50	<50	~10	20—50	~20

Според съществуващите кристаломорфоложки схеми (Ботев и Костов, 1970; Kostov, 1975) планарните апофилитови кристали се образуват при слабо пресищане и високи температури, докато призматичните и бипирамидалните кристали се образуват при високо пресищане и по-ниски температури на разтворите. В случая на находище Груево морфологията на кристалите показва, че основна роля при тяхното формиране играе пресищането на разтворите, а не температурата. Основната маса от флуорапофилитовата минерализация е свързана с отделяне на бипирамидални кристали, докато за миндалния тип апофилит са характернидебелоплочести кристали.

Наличието на флуорапофилит в района на с. Груево и находката на апофилит от находище Маджарово показват, че този минерал вероятно има много по-широко разпространение в Източните Родопи. Неговото образуване се свързва с късна хидротермална дейност във вулканогенните комплекси, при която се осъществява активно внасяне на флуор, бор и алкални елементи в разтворите.

Авторът изказва благодарност на акад. И. Костов за постоянния интерес и ценни напътствия, а също така е признателен на Св. Петрусенко, В. Хазян, М. Велинова, Л. Душкова, Ф. Захариева, В. Симеонова, М. Малев, Б. Алексиев, Ср. Петров и И. Пожаревски за съдействие при различните изследвания и полеви работи.

## Литература

- Ботев, Св., Ив. Костов. 1970. Особенности на апофилита от Първенец, Ямболско. — *Изв. Геол. инст.*, 19, 103—113.
- Горанов, Ал. 1960. Литология на палеогенските отложения в част от Източните Родопи. — *Тр. геол. България, сер. геох. и пол. изкоп.*, 1, 299—302.
- Костов, Ив. 1962. Апофилит от две находища в България. — *Изв. Геол. инст.*, 10, 39—46.
- Костов, Ив., В. Бресковска, Й. Минчева-Стефанова, Г. Киров. 1964. *Минералите в България*. С., БАН. 540 с.
- Форсман, А. Е. 1952. Псевдоморфозы кварца по апофиллиту из Кавказа. — В: *Избр. труды*, 1, 755—758.
- Чухров, Ф. В., Л. П. Ермилова, Е. С. Рудницкая, 1971. К вопросу о характере воды апофиллита. — *Тр. Минерал. музея*, 20, 221—225.
- Vigsh, W. D. 1983. Babingtonite, fluorapophyllite and sphene from Harcourt, Victoria, Australia. — *Mineral. Mag.*, 47, 377—380.
- Dunn, P. J., R. C. Rouse, J. A. Norberg. 1978. Hydroxyapophyllite, a new mineral and a redefinition of the apophyllite group, I. Description, occurrence, and nomenclature. — *Amer. Mineral.*, 63, 196—199.
- Kostov, I. 1975. Apophyllite morphology as an example of habit modification of planar crystals. — *N. Jb. Miner. Abh.*, 123, 2, 128—137.
- Rooy, A. K. 1967. Pseudomorphous replacement of apophyllite by quartz. — *Quart. Journ. Geol., Mining and Metall. Soc. India*, 39, 129.
- JCPDS. 1974. *Selected Powder Diffraction Data for Minerals*. Philadelphia. 833 p.

(Постъпила на 15. I. 1984 г.)