

ЖЕЛЯЗОСЪДЪРЖАЩИ КАРБОНАТИ ОТ ГРУПАТА НА ДОЛОМИТА ОТ НАХОДИЩЕ КРЕМИКОВЦИ

Маргарита Василева¹, Желязко Дамянов², Васил Атанасов¹

¹Минно-геоложки университет "Св. Иван Рилски", София 1700, България, E-mail: marvas@staff.mgu.bg

²Централна лаборатория по минералогия и кристалография БАН, ул. "Ак. Г. Бончев", София 1113, България,
E-mail: zdamyanov@mail.bg

РЕЗЮМЕ

Желязосъдържащите карбонати от групата на доломита са основен неруден компонент в първичните руди от находище Кремиковци. Те образуват собствени минерални асоциации във фланговите участъци на сидеритовите рудни тела, съпътстват всички сулфидни парагенези и формират зони на околорудни изменения във вместващите полиметалното Pb-Cu орудяване скали и се отлагат като пострудни образувания в миндални кухни сред доломитизираните варовици. В *безсулфидните минерални асоциации* тези минерали са представени от микрокристални агрегати с масивна, гнездовидна и прожилкова текстура. Доминират Fe-Mn доломити, но в сидеритовата руда е установен и анкерит под формата на едрозърнеста основна маса с включения от микрокристален Fe-Mn доломит. За *сулфидните парагенези* са характерни зоналните метакристали с Mn-анкеритов състав и преобладаващо понижаване на съдържанието на Fe към периферните зони на зърната. В миндалните празнини сред вместващите скали се образуват друзи от едрокристален Mn-анкерит с максимални за находището стойности на FeCO₃ (до 23 mol%).

ВЪВЕДЕНИЕ

Желязосъдържащите карбонати от групата на доломита (Fe-доломит, анкерит) представляват основен неруден компонент на полиметалното сулфидно орудяване в находище Кремиковци (Атанасов, 1977). Те са широко разпространени и по фланговете на сидеритовите рудни тела (Датуанов, 1998), както и сред вместващите средно-триаски доломитизирани варовици. Досега не са били обект на по-детайлни изследвания в контекста на особеностите им в различните типове минерални асоциации, в изграждането на които вземат участие.

Целта на настоящата работа е изучаването на техния химичен състав, структурни и минералого-парагенетични характеристики. Доколкото в литературата липсва единно становище за номенклатурната подялба на фазите в пределите на ограничения твърд разтвор CaMg(CO₃)₂-CaFe(CO₃)₂ и дори се предлага съвсем условното им разграничение на ниско- (Fe-доломит) и високожелезни (анкерит) (Reeder, 1983), в настоящата статия е използвана предложената от Минчева-Стефанова и Горова (1967) номенклатура: Fe-доломит - 10÷30 mol% CaFe(CO₃)₂; анкерит - > 30 mol% CaFe(CO₃)₂.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА НА ИЗСЛЕДВАНЕ

За изследвания бяха подбрани представителни образци от желязосъдържащи карбонати с доломитов тип структура от различни парагенези на полиметалната сулфидна минерализация в находището, от фланговите

участъци на сидеритовата руда, от среднотриаски доломитни варовици и сиви до сивочерни прекристализирани доломити. Образците са изучени с комплекс от аналитични методи: направени са 58 количествени рентгеноспектрални микроанализа, извършени са микроскопски наблюдения в проходяща и отразена светлина, рентгеноструктурни и ДТА-анализи, заснети са мьосбауерови и инфрачервени спектри на мономинерални проби.

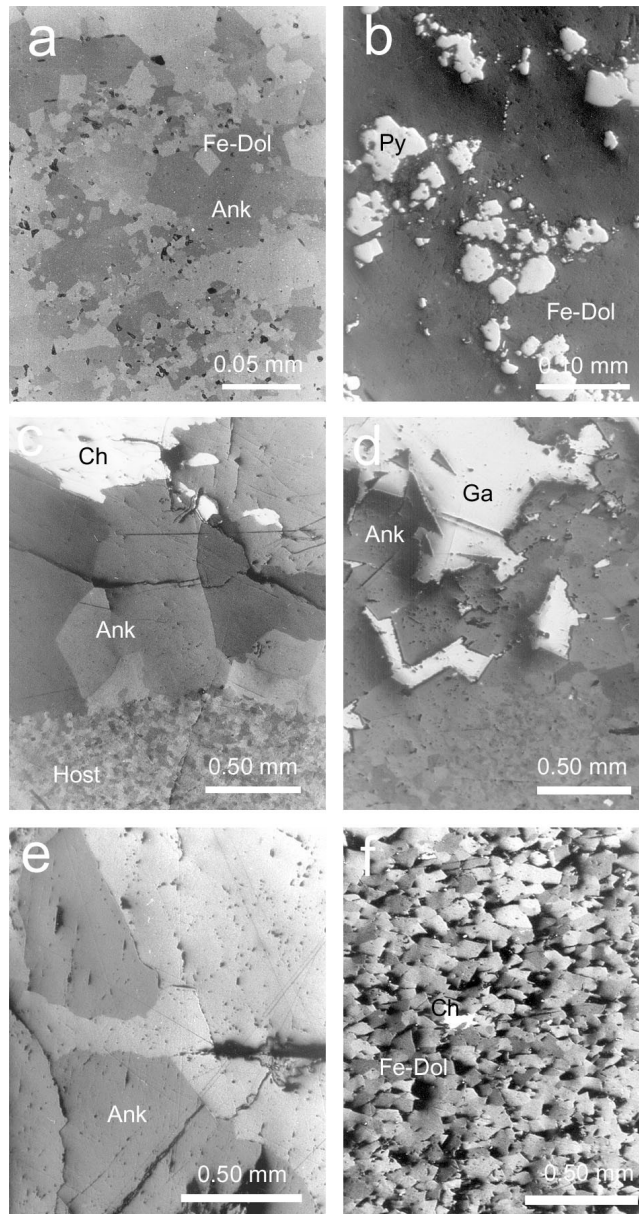
Количествените химични изследвания са извършени с рентгеноспектрални микроанализатори JSM-35-CF и EDAX PV 9100 съответно в ГПЛИ и ЦЛМК-БАН. Тъй като вариациите в съставите на анализиранияте фази от отделните минерални асоциации и зонални зърна са в рамките на експерименталната грешка на метода и използваната апаратура, представените в Табл. 1 данни са обобщени, както следва: № 14 – средно от 11 анализа; № 1 – от 6 ан.; № 2, 3, 5, 6 – от 5 ан.; № 17, 4, 15 – от 3 ан.; № 7, 8÷11, 16 – от 2 ан.; останалите са единични анализи. Рентгеноструктурните анализи са осъществени с дифрактометър "ДРОН-1" (CuKα лъчение, Ni филтър, I = 24 mA, U = 34 kV) и с апарат TUR-M-60 (камера с d = 57,3 mm) в МГУ "Св. Ив. Рилски". ДТА-спектрите са заснети на апаратура "Derivatograph" при DTA = 1/10, DTG = 1/15, G = 200, изходно тегло на пробата - 1 g, скорост на нагряване - 10°/min, както и с апаратура "Stanton Redcroft" STA-780 в интервала 18–1200°C. Мьосбауеровите изследвания са извършени в катедра "Атомна физика" на СУ "Св. Кл. Охридски" със спектрометър на постоянно ускорение тип "УМС-3" с източник на резонансно лъчение ⁵⁷Co в паладиева матрица. Гама-излъчването е регистрирано с

МИНЕРАЛНИ АСОЦИАЦИИ

пропорционален Ar-Xe брояч с усилвател VA-V-100 и многоканален анализатор SA-40. За калибровка на спектрометра по скорости и изчисляване на изомерното отместване е използван еталон "Армко" от α -Fe. Инфрачервените спектри са заснети в Лабораторията по молекулна спектроскопия на ВХМУ с двулъчев инфрачервен спектрометър UR-10 на "Karl-Zeiss" в диапазона 3800–400 cm^{-1} , като са използвани призми съответно от LiF (3800–2000 cm^{-1}), NaCl (2000–700 cm^{-1}) и KBr (700–400 cm^{-1}). Препаратите са подготвени по стандартна методика чрез пресоване под вакуум на стритото на прах изследвано вещество в таблетка с KBr.

Вместващи карбонатни скали и сидеритова руда

Според Канурков (1988) най-ранната генерация анкерит предшества образуването на първичната манганосидеритова руда в находището. В експлоатационната кариера на рудника нейното разпространение може да бъде установено най-често по косвени признаци въз основа на присъствието на жълти до жълто-кафяви на цвят лимонити с ниски съдържания на манган.



Фигура 1. Структурно-текстурни особености на желязосъдържащи карбонати от доломитовата група от находище Креиковци. а) микрокристален Fe-доломит в основна маса от среднозърнест анкерит; б) среднозърнест Fe-доломит с импрегнации от пирит (частично прекристализирани фрамбуиди) в интерстициите между карбонатните зърна; в) едрозърнест анкерит, асоцииращ с халкопирит, в основна маса от дребнозърнест доломит (вместващ доломитизиран варовик); д) анкеритови метакристали в галенит; е) едрокристален анкерит от друзовидни агрегати, "тапициращи"

стените на миндални празнини в доломитизираните варовици; f) прекристализирал Fe-доломит от зона на околорудно изменение на сулфидното орудяване. Ank – анкерит; Ch – халкопирит; Fe-Dol – Fe-доломит; Ga – галенит; Host – вместващ доломитизиран варовик; Py – пирит. Отражена светлина, II N.

По фланговете на сидеритовите рудни тела и по-рядко в самата руда е установено наличието на специфична асоциация от желязосъдържащи карбонати от доломитовата група. Тя изгражда монолитни, масивни (“порцелановидни”) агрегати с тъмносив цвят и забележимо се различава на фона на червеноцветените триаски доломити. Подобни са текстурните ѝ особености и в сидеритовата руда, където обаче разграничаването на двата типа минерални асоциации е значително по-затруднено поради близостта на цветовете им окраски. Тази асоциация е практически “мономинерална” и е представена от ромбични Fe-доломитови микрокристали, включени в основна маса от едрозърнести анкеритови агрегати (фиг. 1а). В сидеритовата руда най-често е под формата на прожилковидни или гнездовидни образувания с явно наложен характер. Взаимоотношенията ѝ с първичната скала не носят белезите на тотална желязокарбонатна метасоматоза с характерна зоналност и изразен метасоматичен фронт, които биха дали основание да бъде определена като хидротермалнометасоматична, а по-скоро тези на вероятно къснодиагенетно образувание съгласно описаните от Leeder (1982) критерии.

Полиметална сулфидна минерализация

При изучаването на полиметалната минерализация са разграничени няколко генерации желязосъдържащи карбонати от групата на доломита, съпътстващи различните сулфидни парагенези (пиритова, халкопиритова, галенитова) (Атанасов, 1977; Атанасов *и др.*, 1979, непубл. данни¹). Първата е представена от Fe-доломит, придружаващ отлагането на ранни сулфиди (пирит, марказит, халкопирит) от *пиритовата парагенеза*. Пиритът е един от най-разпространените сулфидни минерали в находището, но основното му количество е концентрирано в своеобразно пиритово рудно тяло, разкриващо се на хор. 520 и 532. Главните компоненти на рудното тяло са Fe-доломит и дребнозърнест пирит, разположен в междузърновите пространства на карбонатните индивиди (фиг. 1b).

Следващата генерация е от анкерит, съпътстващ проявите на медната минерализация в находището (*халкопиритова парагенеза*). Той образува маломощни жили или прожилки с гнезда от халкопирит сред вместващите карбонатни скали (фиг. 1с). Анкеритът е едрозърнест с големина на отделните индивиди до 1-2 mm, често идиоморфен, с добре изразена цепителност в две посоки. В интерстициите между карбонатните зърна на места се съдържат впръследи от сулфиди (главно пирит) и органично вещество. Основният руден минерал в тази парагенеза – халкопиритът, е едрозърнест, почти напълно лишен от включения и асоцииращ в различни количествени съотношения предимно с тенантит.

По-късна генерация от Fe-доломит-анкерит се отлага в *галенитовата парагенеза*, която е и основната за полиметалното орудяване. Желязосъдържащите карбонати формират жили с гнездовидни агрегати от едрозърнест

галенит с големина на отделните агрегати до десетина cm сред вместващите доломитизирани варовици. Главен руден минерал в тази парагенеза е галенитът, в по-ограничено количество са представени тетраедрит и халкопирит, и в единични случаи се установява сфалерит.

Таблица 1. Представителни химични състави (mol%) и формулни коефициенти на желязосъдържащите карбонати от доломитовата група от находище Кремиковци – обобщени данни.

¹ Атанасов, В., Маринов, Т., Султанов, А., Василева, М., Петров, И., Ганова, М. 1979. Минерален състав на първичната и вторичната полиметална минерализация в находище Кремиковци и петрографска характеристика на вместващите скали. – Отчет по дог. № 599/77, НИС ВМГИ, 349 с.

ц – център, п – периферия на зонални зърна

Следващата генерация Fe-доломит-анкерит се среща сравнително рядко под формата на маломощни прожилки или друзовидно нарастнали агрегати от ромбедрични индивиди в *миндални кухни* на доломитизираните

варовици. Анкеритът е едрокристален, с големина на отделните индивиди до 1-1,5 см (фиг. 1е), бял до почти прозрачен. На места върху него се наблюдават дребни иглести кристалчета от кварц, плочест барит и кубооктаедричен галенит.

Най-късната генерация желязосъдържащи карбонати от групата на доломита е представена от *следруден* Fe-доломит. Установява се сравнително рядко под формата на неголеми ромбоедрични индивиди в миндални празнини на вместващите скали, отложени върху кристали от плочест барит, или в сидерита в асоциация с глинести минерали (Damyanov and Vassileva, 2001).

Желязосъдържащите карбонати с доломитов тип структура присъстват не само като основни нерудни минерали в полиметалното сулфидно орудяване, но и като компонент на околорудно променените вместващи скали. Отлагането на сулфидната минерализация в находището се придружава от локална прекристализация (фиг. 1f) и Fe-доломитизация до анкеритизация на вместващите доломитни варовици. Прекристализираните скали са сиви до тъмносиви на цвят вследствие импрегнацията от сулфиди и наличието на органично вещество, често захаровидни.

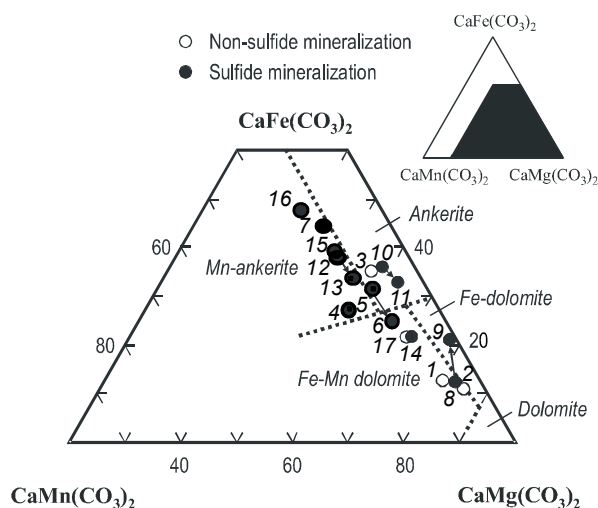
Процеси на Fe-доломитизация, предшестваща и съпътстваща сулфидното минералообразуване сред седиментни карбонатни скали са установени в полиметалните находища тип "Седмочисленици" в Западна Стара планина (Минчева-Стефанова, 1988, 1989). По минерален състав, особености на околорудните изменения, състав и възраст на вместващите скали (T_2) сулфидното орудяване в Кремиковци е твърде сходно с тях. За разлика от последните обаче, тук основната оловна минерализация е по-късна от медната.

ХИМИЧЕН СЪСТАВ

Обобщени данни от проведените микросондови изследвания на желязосъдържащи карбонати от групата на доломита от находище Кремиковци са представени в табл.1. Получените резултати показват ясно изразена тенденция в изменението на химизма на изследваните карбонатни фази. Най-рано образуваните сулфиди (пирит) се съпътстват от Fe-доломит, а по-късните и най-широко застъпени (халкопирит, галенит, тенантит) се придружават от Fe-доломити с повишено съдържание на Fe и типични анкерити. В края на сулфидното минералообразуване отново се извършва отлагане на Fe-доломит. Съставът на късния следруден доломит се отличава от този на ранния от пиритовата парагенеза с по-високото съдържание на Mg и по-ниското на Mn и Fe.

Наблюдават се известни вариации в химизма на карбонатните минерали, асоцииращи с основните сулфидни парагенези. С най-високо отношение Fe/Mg се характеризира анкеритът от халкопиритовата и късната галенитова парагенеза (друзовидни агрегати от едрокристален анкерит в кухини на вместващите скали) (фиг. 2). В сравнение с карбонатите от находище Чипровци (Dragov and Neukov, 1991) тези от основните сулфидни парагенези в Кремиковци се отличават с по-високи съдържания на Mn

($MnCO_3$ до 8 mol%). В повечето случаи те са представени от разновидности с повишено съдържание на Ca ($CaCO_3 > 50$ mol%). В литературните източници се отбелязва, че доломитовият тип карбонати много често показват отклонения от стехиометричния състав и лек излишък на Ca (Deer *et al.*, 1966; Минчева-Стефанова и Горова, 1967; De Grave and Vochten, 1985; Reeder and Dollase, 1989; Reksten, 1990). Счита се, че повишеното съдържание на Ca вероятно се благоприятства от високите концентрации на Fe и Mn, като се допуска възможността за изоморфно заместване на част от Mg^{2+} катиони от Ca^{2+} въпреки различията в йонните радиуси (Deer *et al.*, 1966; Минчева-Стефанова и Горова, 1967; Reeder and Dollase, 1989).



Фигура 2. Състави на желязосъдържащи карбонати от доломитовата група от находище Кремиковци в системата $CaMn(CO_3)_2$ - $CaMg(CO_3)_2$ - $CaFe(CO_3)_2$. Тенденциите в изменението на зоналността на кристалите са маркирани със стрелки. Цифровите обозначения са същите, както в Табл. 1. Полетата на номенклатурна подялба са по Минчева-Стефанова и Горова (1967).

Според Kucha and Wiczorek (1984) нестехиометричните Ca-анкерити показват микронееднороден строеж и наличие на домени. Reksten (1990) счита, че нестехиометричният състав на някои нискотемпературни Ca-анкерити се обуславя от своеобразните микроструктурни особености на минерала и присъствието на микропримесни компоненти. За разлика от Ca разновидности стехиометричните анкерити със съдържание на $CaFe(CO_3)_2$ до 66 mol%, изследвани с TEM от Reeder and Dollase (1989), са напълно хомогенни и с еднороден строеж. Разцепването на някои от рефлексите в част от регистрираните дифрактограми на доломитовия тип карбонати от находище Кремиковци (фиг. 3) дава основание да се допусне възможна микронееднородност в тях.

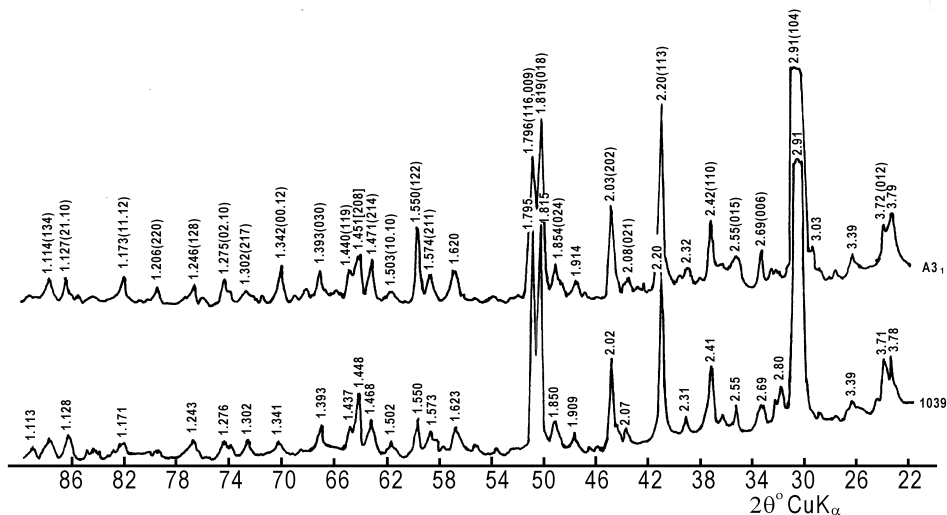
При изучаване със СЕМ много често в карбонатните минерали от находището се установява химична зоналност, която създава терминологични затруднения. В анкерита от халкопиритовата парагенеза напр. се наблюдават по-светли на цвят микроламели, характеризиращи се с по-високо съдържание на Fe. Хетерогенна зоналност, представена от многократно редуване на по-тъмни (Fe-доломитови) и по-светли (анкеритови) зони се установява

и в някои едрокристални карбонати от кухни във вместващите скали.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНИ, ТЕРМОГРАФСКИ И СПЕКТРОСКОПСКИ ОСОБЕНОСТИ

Анализът на резултатите от рентгеноструктурния анализ на желязосъдържащи карбонати с доломитов тип структура от различните минерални асоциации в находището показва отчетливо нарастване на d-стойности те в заснетите дифрактограми и дебаеграми, паралелно с увеличаване съдържанието на Fe в изследваните фази. В

сравнение с еталонните рентгенови данни на Fe-доломит от Ланкашир, Англия (PDF № 340517), тези на анкерита от находище Кремиковци се отличават с по-големи значения на d-стойностите вероятно поради по-високите съдържания на Fe и Mn (фиг. 3). Наличието на положителна корелационна зависимост между стойностите на параметрите a_0 и c_0 на елементарната клетка и съдържанието на Fe^{2+} в карбонатите от серията доломит-анкерит е коментирано от редица изследователи (Reeder, 1983; Reeder and Dollase, 1989; Gil *et al.*, 1992). На представените типови дифрактограми (фиг. 3) много слабо изразените рефлексии с d-стойности (Å) 3.03, 1.909-1.914 и 1.620-1.623 са свързани с наличието на незначителен по количество примесен компонент от калцит.



Фигура 3. Дифрактограми на едрокристален Mn-анкерит от миндални кухни в доломитизираните варовици (а) и от прожилки с гнезда от халкопирит (б).

Регистрираната DTA-крива на анкерит от находището (фиг. 4а) е типична за минерала и не се отличава от еталонните термограми (Иванова *и др.*, 1974). Характеризира се с наличието на 3 ендоефекта, изявиени съответно при 740, 790 и 890°C. Появата на първия отразява разлагането на анкерита и дисоциацията на $FeCO_3$ и $MgCO_3$, а едновременно с това и окисляването на FeO до Fe_2O_3 . Наличието на ендоефект при 790°C се свързва с образуването на двукалциев ферит в резултат на взаимодействието между Fe_2O_3 и $CaCO_3$. Третият ендоефект при 890°C съответства на дисоциацията на останалото количество $CaCO_3$ (Иванова *и др.*, 1974).

Мьосбауеров спектър на анкерит от находището, заснет при стайна температура, е показан на фиг. 4b. Той е представен от квадруполен дублет със следните параметри: изомерно отместване спрямо $\alpha-Fe$ – 1.19 mm/s; квадруполно разцепване – 1.49 mm/s. В границите на точността на проведените изследвания (± 0.05 mm/s) получените резултати се съгласуват напълно с публикуваните в литературата мьосбауерови спектри на анкерит (De Grave and Vochten, 1985; Reeder and Dollase, 1989). Експерименталните изследвания на анкерити с различно съдържание на желязо ($CaFe(CO_3)_2$ от 17 до 66 mol%) на Reeder and Dollase (1989) показват, че стойностите на квадруполното разцепване намаляват обратнопропорционално на съдържанието на Fe^{2+} в анализирания фази. Данните от мьосбауеровите изслед-

вания свидетелстват за октаедрична позиция на Fe^{2+} катиони и леко тригонално изкривяване на $(Mg, Fe)O_6$ октаедри. В сравнение със спектрите на други желязосъдържащи карбонати (напр. на сидерита) този на анкерита показва силно занижени стойности на квадруполното разцепване, докато изомерните отмествания имат близки значения. При наличието на взаимнопрорастнали агрегати различията в мьосбауеровите параметри на желязосъдържащите минерали с различна структура (анкерит, сидерит) могат да бъдат използвани за тяхното разграничаване и диагностика, както и за определяне на точните им количествени съотношения.

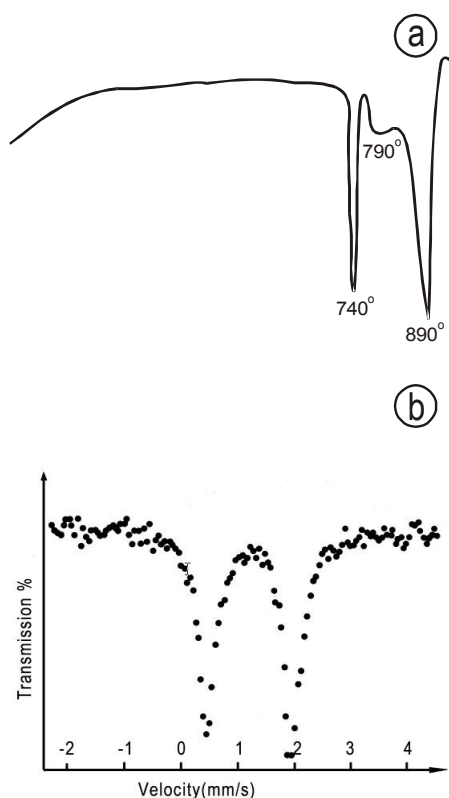
Инфрарчервените спектри на анкерити от находище Кремиковци се характеризират с три основни ивици на поглъщане с максимуми при 1445, 880 и 729 cm^{-1} , съответстващи на трите нормални трептения Y_3 , Y_2 и Y_4 на CO_3^{2-} група в анкерита (Плюснина, 1977). Според някои изследователи (Dubrawski *et al.*, 1989; Gil *et al.*, 1992) паралелно с нарастване съдържанието на Fe в серията доломит-анкерит в инфрарчервените спектри се наблюдава повишаване на честотите на адсорбционните ивици, отговарящи на трептенията Y_4 и Y_2 на карбонатната група.

ОСНОВНИ РЕЗУЛТАТИ И ИЗВОДИ

Желязосъдържащите карбонати от групата на доломита са основен неруден компонент в първичните руди от

находище Кремиковци. Те образуват собствени минерални асоциации във фланговите участъци на сидеритовите рудни тела – резултат на доломитизация на триаските варовици в присъствието на Fe и Mn, съпътстват всички сулфидни парагенези, формират зони на околорудни изменения във вместващите полиметалното орудяване скали и се отлагат като пострудни образувания в миндални празнини на доломитизирани варовици.

В безсулфидните минерални асоциации желязосъдържащите карбонати от доломитовата група формират микрокристални до среднозърнести мозаечни агрегати с масивна, гнездовидна и прожилкова текстура. Представени са предимно от Fe-доломити, но в сидеритовата руда е установен и анкерит под формата на едрозърнеста основна маса с включения от микрокристален Fe-доломит.



Фигура 4. Представителни ДТА-крива (а) и мьосбауеров спектър (b) на едрозърнест анкерит от миндални празнини във вместващи доломитни варовици.

В сулфидните парагенези доминират зонални метакристали с анкеритов състав и преобладаващо намаляване на съдържанието на Fe към периферните зони на зърната – указание за понижаване температурата на минералообразувания разтвор и “изтощаване” на неговия метален товар в процеса на кристализация (Минчева-Стефанова и Горова, 1967), за да се стигне във финалните фази до формиране на бедни на примеси калцити.

В миндални празнини сред вместващите скали се образуват друзи от едрокристален анкерит, характеризиращ се с максимални за находището стойности на FeCO_3 (до 23 mol%).

Типично за желязосъдържащите карбонати от доломитовата група е забележимото и устойчиво присъствие на типоморфния за находището елемент – Mn, при това увеличаващо се от безрудните минерални асоциации (2÷4 mol% MnCO_3 във Fe-доломита) към сулфидните парагенези (4÷8 mol% MnCO_3 в анкерита). Поради това от номенклатурна гледна точка (Минчева-Стефанова и Горова, 1967) основната част от изучените в настоящото изследване минерали би следвало да се отнесат към разновидностите Fe-Mn доломит и Mn-анкерит.

ЛИТЕРАТУРА

- Атанасов, В. 1977. Особености на полиметалната минерализация в находище Кремиковци. - В: *Проблеми на комплексното използване на кремиковската руда*, IV нац. конф. по черна металургия, С., т. 1; 20-32.
- Иванова, В., Касатов, Б., Красавина, Т., Розинова, Е. 1974. Термический анализ минералов и горных пород. - М., *Недра*, 299 стр.
- Канурков, Г. 1988. Железнорудните находища в България. - С., *Техника*, 282 стр.
- Минчева-Стефанова, Й. 1988. Полиметални находища привързани към седиментни скали в Западна Стара планина. - В: *Оловно-цинковите находища в България*, С., *Техника*; 175-192.
- Минчева-Стефанова, Й. 1989. Генетично значение на моно- и полигенерационната зоналност на кристалите на метасоматичните доломити в областта на полиметалните находища тип Седмочисленици, Западна Стара планина. - В: *Геология и полезни изкопаеми на Северозападна България*, С., *Техника*; 125-143.
- Минчева-Стефанова, Й., Горова, М. 1967. Смесиност и номенклатура на карбонатите с доломитов тип структура. - *Известия на Геологически институт, серия геох., минерал. и петрогр.*, 16; 95-118.
- Плюснина, И. 1977. Инфракрасные спектры минералов. - М., *Изд. Московского университета*, 173 стр.
- Damyantov, Z. 1998. Ore petrology, whole-rock chemistry and zoning of the Kremikovtsi carbonate-hosted sedimentary exhalative iron(+Mn)-barite-sulfide deposit, Western Balkan, Bulgaria. - *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, 174, 1; 1-42.
- Damyantov, Z., Vassileva, M. 2001. Authigenic phyllosilicates in the Middle Triassic Kremikovtsi sedimentary exhalative siderite iron formation, Western Balkan, Bulgaria. - *Clays and Clay Minerals*, 49, 6; 559-585.
- Deer, W., Howie, R., Zussman, J. 1966. An introduction to the rock-forming minerals. - London, *Longmans*.
- De Grave, E., Vochten, R. 1985. An ^{57}Fe Mössbauer effect study of ankerite. - *Physics and Chemistry of Minerals*, 12; 108-113.
- Dragov, P., Neykov, H. 1991. Carbonate petrology of the Ciprovci ore zone. - *Geologica Balcanica*, 21, 1; 69-98.
- Dubrawski, J., Channon, A., Warne, S. 1989. The effects of substitution in the dolomite-ferroan dolomite-ankerite series as illustrated by FTIR. - *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*; 337-344.
- Gil, P., Pesquera, A., Velasco, F. 1992. X-ray diffraction, infrared and Mössbauer studies of Fe-rich carbonates. - *European Journal of Mineralogy*, 4; 521-526.

- Kucha, H., Wieczorek, A. 1984. Evidence for superstructuring in ankerite. – *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 32; 247-258.
- Leeder, M. 1982. *Sedimentology: Process and Product*. – London, *George Allen & Unwin*, 344 pp.
- Reeder, R. 1983. Crystal chemistry of the rhombohedral carbonates. - In: *Carbonates: Mineralogy and chemistry*, *Mineralogical Society of America, Rev. in Miner.*, 11; 1-47.
- Reeder, R., Dollase, W. 1989. Structural variation in the dolomite–ankerite solid–solution series: An X-ray, Mössbauer, and TEM study. – *Am. Mineral.*, 74; 1159-1167.
- Reksten, K. 1990. Modulated microstructures in calcian ankerite. – *American Mineralogist*, 75; 495-500.

DOLOMITE-GROUP FERROAN CARBONATES FROM KREMIKOVTSI DEPOSIT

Margarita Vassileva¹, Zhelyazko Damyanov², Vasil Atanassov¹

¹ University of Mining and Geology "St. Ivan Rilski", Sofia 1700, Bulgaria, E-mail: marvas@staff.mgu.bg

² Central Laboratory of Mineralogy and Crystallography, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia 1113, Bulgaria, Acad. G. Bonchev St., Bl. 107, E-mail: zdamyanov@mail.bg

ABSTRACT

The dolomite-group ferroan carbonates (ferroan dolomite, ankerite) are the main non-metallic component in the primary ores of the Kremikovtsi deposit. They (1) formed carbonate assemblages in the transition zones between the siderite ore bodies and the host Middle Triassic dolomitic limestones, (2) accompanied all sulfide assemblages, (3) constituted alteration zones in the carbonate rocks hosting the Pb-Cu sulfide mineralization, and (4) deposited as post-ore rhombohedral crystals in cavities within the dolomitic limestones. In the *non-sulfide mineral assemblages* these minerals are represented by micro-grained aggregates of ferroan-manganiferous dolomite in a coarse-grained ankerite matrix. Zonal manganiferous ankerites with decreasing Fe contents toward the rims are characteristic for the *sulfide assemblages*. In *cavities* within the host carbonate rock linings from coarse-grained manganiferous ankerite are formed with the highest FeCO₃ content (up to 23 mol%) in the deposit.

INTRODUCTION

The dolomite-group ferroan carbonates (ferroan dolomite, ankerite) are the main associated non-metallic components of the polymetallic sulfide mineralization in the Kremikovtsi deposit (Atanassov, 1977). They are also widespread in the transition zones between the siderite ore bodies and the host Middle Triassic dolomitic limestones (Damyanov, 1998). So far this type of ferroan carbonates has not been an object of detailed studies in view of their characteristics in the different mineral assemblages they form.

The purpose of this work is to study the chemical composition, structures and mineral associations of the dolomite-group ferroan carbonates from the Kremikovtsi deposit. Because there are no commonly adopted rules of nomenclature differentiation of the minerals in the CaMg(CO₃)₂-CaFe(CO₃)₂ limited solid solution (even a proposal of quite conventional sharing of type "low-Fe = ferroan dolomite, high-Fe = ankerite" has been made by Reeder, 1983), in this paper the nomenclature, proposed by Mineeva-Stefanova and Gorova (1967) is used as follows: ferroan dolomite – 10÷30 mol% CaFe(CO₃)₂; ankerite - > 30 mol% CaFe(CO₃)₂.

MATERIALS AND METHODS

Representative samples of dolomite-group ferroan carbonates from different mineral assemblages (host Middle Triassic dolomitic limestones, siderite ore, polymetallic sulfide mineralization and pale- to dark-gray recrystallized dolomites) were examined by electron microprobe (58 an.), optical and scanning electron microscopy, XRD, DTA, Mössbauer and infrared spectroscopy. The micromorphology, size and chemical composition of different samples and minerals were determined by a JSM-35-CF and a PHILIPS SEM-515 with an EDAX PV 9100 EDS system (with an operating voltage of 15 kV and electron beam diameter of 1µm). As the compositional variations in the distinct mineral assemblages and zonal grains are in the range of the experimental errors of the electron microprobe method and the apparatuses used, the data represented in Table 1 are summarized, as follows: № 14 – average of 11 analyses; №1 – of 6 an.; № 2, 3, 5, 6 – of 5 an.;

№ 17, 4, 15 – of 3 an.; № 7, 8÷11, 16 – of 2 an.; the rest are single analyses. X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained with a DRON-1 diffractometer (CuKα radiation, Ni filter, I = 24 mA, U = 34 kV) and a 57.3 mm Debye-Scherrer TUR-M-60 camera. DTA and TG curves were recorded with a Derivatograph apparatus in static air, DTA = 1/10, DTG = 1/15, G = 200, sample weight – 1 g, rate of heating – 10°/min, as well as with a Stanton Redcroft STA-780 series apparatus in the 18-1200°C temperature range (10°C/min). A Mössbauer study was carried out by using an UMS-3 spectrometer with a ⁵⁷Co (in Pd) source. Isomer shifts were always calculated vs. Fe metal. The infrared spectra were recorded in the 3800-400 cm⁻¹ range with a UR-10 i.r. spectrometer. The samples were prepared as KBr disks by standard methods. Used are prisms of LiF (3800-2000 cm⁻¹), NaCl (2000-700 cm⁻¹) and KBr (700-400 cm⁻¹).

MINERAL ASSEMBLAGES

Host carbonate rocks and siderite ore

According to Kanurkov (1988), the earliest ankerite generation preceded the formation of primary Mn-siderite ore in the deposit. Its occurrence in the Kremikovtsi opencast workings may be established most often by indirect criteria based on the areal distribution of yellow to yellowish-brown low-Mn limonites.

In the transition zones between the siderite ore bodies and the host dolomitic limestones and rarely in the siderite ore, a *specific assemblage* of dolomite-group carbonates has been found. It forms massive, compact (porcelain-like), dark-gray aggregates, well differentiated visually on the background of the red Middle Triassic dolomitic limestones. Its textural features in the siderite ore are quite similar but the differentiation between the two mineral assemblages is very complicated because of the identical coloring. The ferroan dolomite-ankerite assemblage is represented by veinlets and nest-shaped aggregates of a coarse-grained ankerite matrix with inclusions of rhombic ferroan dolomite grains (Fig. 1a). Its textural relationships with the host rock/ore suggest that the assemblage was probably formed during the stage of advanced diagenesis according to the criteria proposed by Leeder (1982).

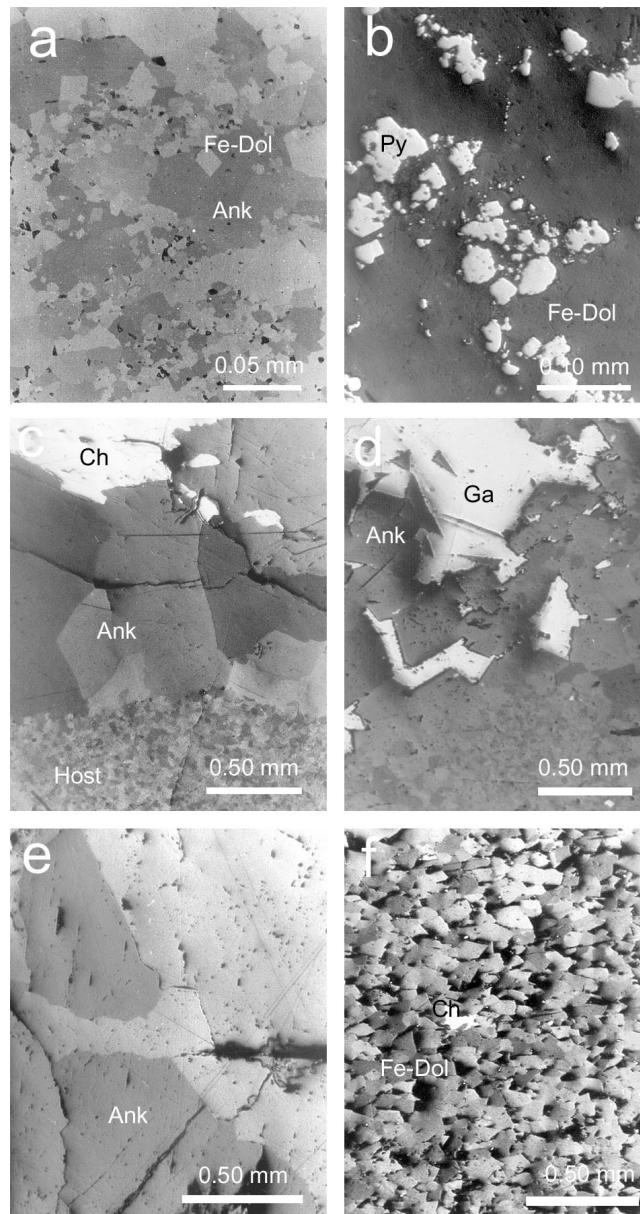


Figure 1. Textural features of dolomite-group ferroan carbonates from the Kremikovtsi deposit. a) fine-grained ferroan dolomite in an ankerite matrix; b) medium-grained ferroan dolomite impregnated interstitially by pyrite (recrystallized framboids); c) coarse-grained ankerite associated with chalcopyrite in a matrix of fine-grained dolomite (host dolomitic limestone); d) ankerite metacrystals in galena; e) coarse-grained ankerite lining solution cavities in dolomitic limestones; f) recrystallized ferroan dolomite from an alteration zone adjacent to the sulfide mineralization. Ank – ankerite; Ch – chalcopyrite; Fe-Dol – ferroan dolomite; Ga – galena; Host – host dolomitic limestone; Py – pyrite. Reflected light, II N.

Polymetallic sulfide mineralization

Several types of dolomite-group ferroan carbonates, accompanying the main sulfide assemblages (pyrite, chalcopyrite and galena) (Atanassov, 1977; Atanassov *et al.*, 1979, unpubl. data²), can be distinguished in the Kremikovtsi deposit. The first one is represented by ferroan dolomite, associated with the earliest deposited sulfides (pyrite, marcasite, chalcopyrite) from the *pyrite assemblage*. Pyrite is one of the most widespread sulfide minerals in the deposit, but it is concentrated mainly in an ore body located at the 520 and 532 m levels in the opencast. Major components of this ore body are ferroan dolomite and fine-grained pyrite (recrystallized

framboids) that are interstitially distributed in the carbonate matrix (Fig. 1b).

The next type is of ankerite, accompanying the deposition of copper mineralization in the deposit (*chalcopyrite assemblage*). It forms small veins and veinlets with nests of chalcopyrite in the host carbonate rock (Fig. 1c). The ankerite is coarse-grained (up to 1-2 mm crystals), dominantly idiomorphic with well-pronounced cleavage in two directions. Interstitially of the carbonate grains are located sulfide inclusions (mainly pyrite) and organic matter. The main ore mineral in this assemblage, chalcopyrite, is coarse-grained, monomineralic or associated with tennantite. Galena and sphalerite are rarely observed.

Later type of ferroan dolomite-ankerites deposited in the *galena assemblage* which is the main sulfide assemblage in

² Atanassov, V., Marinov, T., Sultanov, A., Vassileva, M., Petrov, I., Ganova, M. 1979. Mineral composition of the primary and secondary polymetallic mineralization in the Kremikovtsi deposit and petrographic characteristics of the host rocks. – Contract Report # 599/77, NIS MGU, 349 pp.

the deposit. The ferroan dolomite-ankerites form veins with nests of coarse-grained galena (up to 10 cm) within the carbonate host. Main ore mineral in this assemblage is galena, associated with tetrahedrite, chalcopyrite and rarely sphalerite.

The last type of ferroan carbonates is occasionally established as small *veinlets* or *cavity linings* in the dolomitic limestones. The ankerite is coarse-grained, white to translucent with up to 1-1.5 cm limpid sparry crystals (Fig. 1e) and associated with tabular barite, needle-like quartz and cube-octahedral galena.

The latest type of ferroan carbonate in the Kremikovtsi deposit is represented by post-ore ferroan dolomite. It is rarely established as fine rhombohedral crystals in solution cavities, associated with barite crystals and authigenic phyllosilicates (Damyanov and Vassileva, 2001).

The dolomite-group ferroan carbonates are not only associated minerals of sulfide mineralization, but also a *component of host rock alteration*. The sulfide ore-formation in the Kremikovtsi deposit is accompanied by local recrystallization (Fig. 1f) and ferroan dolomitization-ankeritization of the carbonate host. The recrystallized carbonate rocks are gray to dark-gray due to the impregnation with sulfides and organic matter.

Processes of ferroan dolomitization of the host carbonate rocks, preceding and accompanying the sulfide mineralization, have been established also in the Sedmochislenitsi-type polymetallic deposits from the Western Balkan (Minceva-Stefanova, 1988, 1989). These deposits are very similar mineralogically and petrographically to the sulfide mineralization in the Kremikovtsi deposit. In contrast to them however, the galena assemblage in the Kremikovtsi deposit is subsequent to the chalcopyrite one.

CHEMICAL COMPOSITION

Summarized microprobe data for the dolomite-group ferroan carbonates from the Kremikovtsi deposit are represented in Table 1. The results obtained show a pronounced tendency of compositional variations of the carbonate studied. The earliest formed sulfides (pyrite) are accompanied by ferroan dolomite.

Table 1. Representative microprobe analyses (mol%) and structural formulae of dolomite-group ferroan carbonates from Kremikovtsi deposit – summarized data.

c – core, r – rim of zonal crystals

The later ones (chalcopyrite, tennantite, galena) are associated with high-ferroan dolomites to typical ankerites. During the final stage of sulfide mineral-formation once again deposited ferroan dolomite. The composition of late post-ore

ferroan dolomite is distinguished from that of the earlier pyrite assemblage with higher Mg and lower Mn and Fe contents.

The highest Fe/Mg ratio is characteristic of ankerite from the chalcopyrite assemblage and the later galena assemblage (coarse-grained and cavity lining ankerites) (Fig. 2). In contrast to the Chiprovtsi carbonates (Dragov and Neykov, 1991), the Kremikovtsi ones are characterized by higher Mn contents (MnCO_3 up to 8 mol%). They are mostly represented by Ca-rich varieties ($\text{CaCO}_3 > 50 \text{ mol}\%$). Many authors noted variations as compared to stoichiometric composition and negligible excess of Ca in the dolomite-group carbonates (Deer *et al.*, 1966; Minceva-Stefanova and Gorova, 1967; De Grave and Vochten, 1985; Reeder and Dollase, 1989; Reksten, 1990). The higher Fe and Mn concentrations are considered to be a favorable prerequisite for formation of Ca varieties. Some authors (Deer *et al.*, 1966; Minceva-Stefanova and Gorova, 1967; Reeder and Dollase, 1989) supposed an isomorphic substitution of a part of Mg^{2+} -cations by Ca^{2+} instead of the differences in their cationic radii.

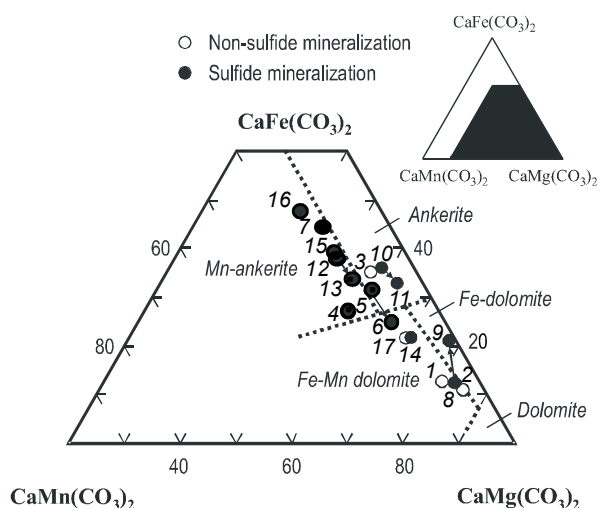


Figure 2. Compositional variations of the dolomite-group ferroan carbonates from the Kremikovtsi deposit in the $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$ - $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ - $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$ system. Zonal trends of type "core→rim" are marked by arrows. The numbers of analyses are as in Table 1. The fields of nomenclature differentiation are after Minceva-Stefanova and Gorova (1967)

According to Kucha and Wiczorek (1984), non-stoichiometric Ca-ankerites are characterized by a heterogeneous domain structure. Reksten (1990) considered the non-stoichiometric composition of some low-temperature Ca-ankerites as provoked by the microstructure features of the mineral and the presence of impurities. In contrast to the Ca-rich varieties, the stoichiometric ankerites, containing up to 66 mol% $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$, are practically homogeneous (Reeder and Dollase, 1989). The splitting of some peaks in a part of diffractograms, obtained by the dolomite-group ferroan carbonates (Fig. 3), gives us a reason to propose a possible microheterogeneity in them.

Very often during the SEM studies of carbonate minerals, a compositional zoning is established, which provokes terminological difficulties. In the ankerites from the chalcopyrite assemblage e.g., pale-gray microlamellae with higher Fe contents have been observed. Heterogeneous zonality,

represented by repeatedly alternating darker (ferroan dolomite) and lighter (ankerite) zones, has been established in some coarse-grained carbonates from solution cavities.

XRD, THERMAL AND SPECTROSCOPIC CHARACTERISTICS

The XRD studies of dolomite-group ferroan carbonates from the different mineral assemblages show a distinct increase of the d-values in accordance with the increase of the Fe contents in the minerals examined. In comparison with the standard data of ferroan dolomite (PDF # 340517), these of the Kremikovtsi ankerite have higher d-values probably because of the higher Fe and Mn contents (Fig. 3). The positive correlation between the cell parameters a_0 and c_0 and the Fe contents in the dolomite-ankerite series has been discussed by many authors (Reeder, 1983; Reeder and Dollase, 1989; Gil *et al.*, 1992). The weak reflections with d-values (Å) at 3.03, 1.909-1.914 and 1.620-1.623 on the typical diffractograms shown in Fig. 3, are due to the presence of small quantities of calcite.

The DTA curve of ankerite (Fig. 4a) is characteristic for the mineral and has no visible differences in comparison with the standard one (Ivanova *et al.*, 1974). It is characterized by the presence of 3 endothermic peaks at 740°, 790° and 890°C. The first one reflects the ankerite decomposition and its dissociation of FeCO_3 and MgCO_3 and simultaneous oxidation of FeO toward Fe_2O_3 . The second peak at 790°C is considered to be a result of interaction between Fe_2O_3 and CaCO_3 and formation of Ca-ferrite. The third endothermic peak corresponds to the dissociation of the rest CaCO_3 quantity (Ivanova *et al.*, 1974).

The Mössbauer spectrum of ankerite from the Kremikovtsi deposit consists of one quadrupole doublet with an isomer shift near 1.19 mm/s and quadrupole splitting – 1.49 mm/s (Fig. 4b). The results obtained conform to the data published in the literature (De Grave and Vochten, 1985; Reeder and Dollase, 1989). The experimental studies of ankerites with different Fe contents (17–66 mol% $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$) showed that the quadrupole splitting values decrease inversely proportional to the Fe contents. The Mössbauer data obtained testify to the octahedral position of the Fe^{2+} -cations and weak trigonal distortion of the $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}_6$ octahedrons. In comparison with the spectra of other ferroan carbonates (e.g. siderite), that of ankerite is characterized by a considerable decrease of the quadrupole splitting values while the isomer shifts amounts are very close. The distinctions in the Mössbauer spectra of ferroan carbonates with different structures (ankerite, siderite) can be used to distinguish them qualitatively and quantitatively in mixed aggregates.

The infrared spectra of Kremikovtsi ankerites are characterized by 3 main bands at 1445, 880 and 729 cm^{-1} indicating respectively the 3 normal vibrations (Y_3 , Y_2 and Y_4) of CO_3^{2-} -group in the ankerite (Plyusnina, 1977). According to Dubrawski *et al.* (1989) and Gil *et al.* (1992) in parallel with the increase of the Fe content in the dolomite-ankerite series occurs an increase of the absorption bands frequencies of Y_4 and Y_2 vibrations of the CO_3^{2-} -group.

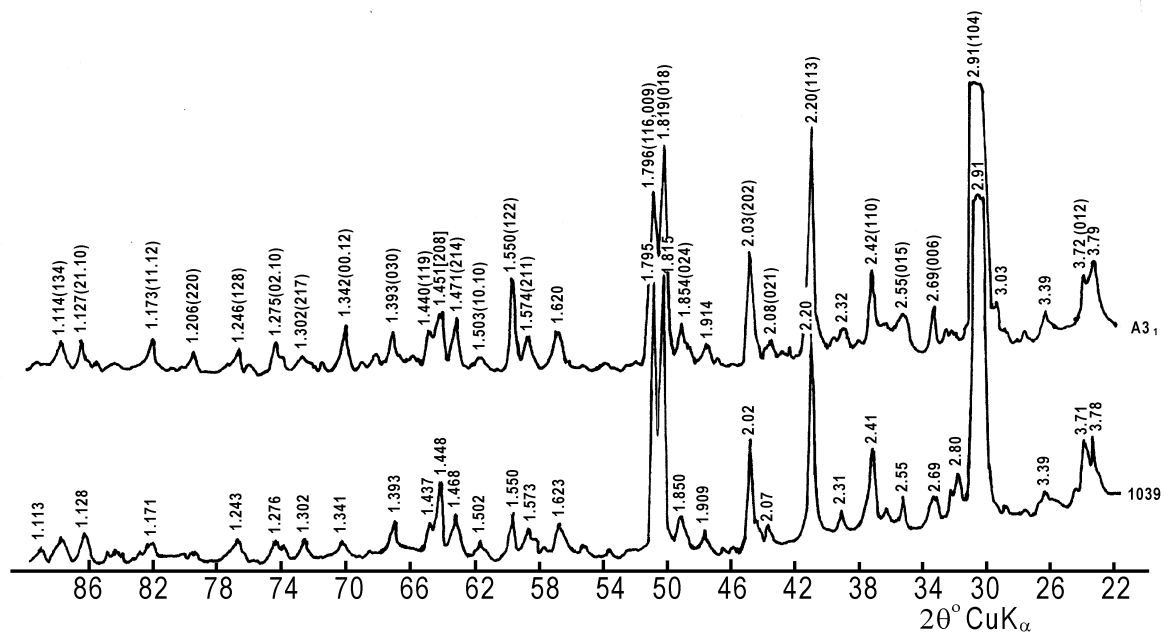


Figure 3. Diffractograms of coarse-grained manganian ankerite from cavity linings in the dolomitic limestones (a) and from veinlets with chalcopyrite nests (b).

SUMMARY AND CONCLUSIONS

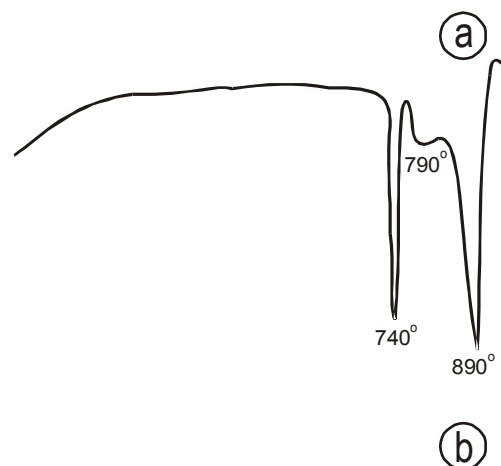
The dolomite-group ferroan carbonates are the main non-metallic component in the primary ores of the Kremikovtsi deposit. They (1) formed carbonate assemblages in the transition zones between the siderite ore bodies and the host Middle Triassic dolomitic limestones – the result of dolomitization of the host rock in the presence of Fe and Mn, (2) accompanied all sulfide assemblages, (3) constituted alteration zones in the carbonate rocks hosting the Pb-Cu sulfide mineralization, and (4) deposited as post-ore rhombohedral crystals in cavities within the dolomitic limestones.

In the *non-sulfide mineral assemblages* the dolomite-group ferroan carbonates formed micro-grained to medium-grained mosaic aggregates with massive, nest-like and veinlet textures. They are represented mainly by ferroan dolomite but within the siderite ore ankerite, as a coarse-grained mass with rhombic inclusions of ferroan dolomite is established as well.

In the *sulfide assemblages* predominate zonal ankerite metacrystals with decreasing Fe contents toward the rims – an indication of drop in temperature of the mineral-forming solution and exhaustion of its metal load in the process of crystallization (Minceva-Stefanova and Gorova, 1967).

Typical for the dolomite-group ferroan carbonates is the stable presence of Mn – a characteristic element for the deposit, the contents of which increase from the non-sulfide (2÷4 mol% MnCO₃ in the ferroan dolomite) to the sulfide (4÷8

mol% MnCO₃ in the ankerite) mineral assemblages. Thus, from a nomenclature point of view (Minceva-Stefanova and Gorova, 1967) the main part of the minerals studied should be referred to the varieties *ferroan-manganian dolomite* and *manganian ankerite*.



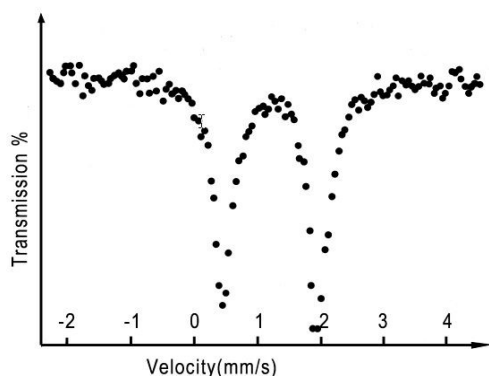


Figure 4. Representative DTA curve (a) and Mössbauer spectrum (b) of coarse-grained cavity lining ankerite.

REFERENCES

- Atanassov, V. 1977. Peculiarities of the polymetallic mineralization in Kremikovtsi deposit. - In: *Problems of the complex utilization of the Kremikovtsi ore*, IV national conference of ferrous metallurgy, Sofia, Vol. 1; 20-32 (in Bulgarian).
- Damyantov, Z. 1998. Ore petrology, whole-rock chemistry and zoning of the Kremikovtsi carbonate-hosted sedimentary exhalative iron(+Mn)-barite-sulfide deposit, Western Balkan, Bulgaria. - *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, 174, 1; 1-42.
- Damyantov, Z., Vassileva, M. 2001. Authigenic phyllosilicates in the Middle Triassic Kremikovtsi sedimentary exhalative siderite iron formation, Western Balkan, Bulgaria. - *Clays and Clay Minerals*, 49, 6; 559-585.
- Deer, W., Howie, R., Zussman, J. 1966. An introduction to the rock-forming minerals. - London, *Longmans*.
- De Grave, E., Vochten, R. 1985. An ^{57}Fe Mössbauer effect study of ankerite. - *Physics and Chemistry of Minerals*, 12; 108-113.
- Dragov, P., Neykov, H. 1991. Carbonate petrology of the Ciprovci ore zone. - *Geologica Balcanica*, 21, 1; 69-98.
- Dubrawski, J., Channon, A., Warne, S. 1989. The effects of substitution in the dolomite-ferroan dolomite-ankerite series as illustrated by FTIR. - *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*; 337-344.
- Gil, P., Pesquera, A., Velasco, F. 1992. X-ray diffraction, infrared and Mössbauer studies of Fe-rich carbonates. - *European Journal of Mineralogy*, 4; 521-526.
- Ivanova, V., Kasatov, B., Krasavina, T., Rozinova, E. 1974. Thermal analysis of minerals and rocks. - Moscow, *Nedra*, 299 pp. (in Russian).
- Kanurkov, G. 1988. The iron ore deposits in Bulgaria. - Sofia, *Technika*, 282 pp. (in Bulgarian).
- Kucha, H., Wiczorek, A. 1984. Evidence for superstructuring in ankerite. - *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 32; 247-258.
- Leeder, M. 1982. Sedimentology: Process and Product. - London, *George Allen & Unwin*, 344 pp.
- Minceva-Stefanova, J. 1988. Polymetallic deposits hosted by sedimentary rocks in the Western Balkan. - In: *The lead-zinc deposits in Bulgaria*, Sofia, *Technika*, 175-192 (in Bulgarian).
- Minceva-Stefanova, J. 1989. Genetic significance of the mono- and polygeneration zonality of the crystals of the metasomatic dolomites in the region of the Sedmochislenitsi-type polymetallic deposits, Western Stara Planina. - In: *Geology and mineral deposits of Northwestern Bulgaria*, Sofia, *Technika*, 125-143 (in Bulgarian).
- Minceva-Stefanova, J., Gorova, M. 1967. Miscibility and nomenclature of the carbonates with dolomite-type structure. - *Bulletin of the Geological Institute, series Geochemistry, Mineralogy and Petrography*, 16; 95-118 (in Bulgarian).
- Plyusnina, I. 1977. Infrared spectra of minerals. - Moscow, *Moscow University*, 173 pp. (in Russian).
- Reeder, R. 1983. Crystal chemistry of the rhombohedral carbonates. - In: *Carbonates: Mineralogy and Chemistry*, *Mineralogical Society of America, Reviews in Mineralogy*, 11; 1-47.
- Reeder, R., Dollase, W. 1989. Structural variation in the dolomite-ankerite solid-solution series: An X-ray, Mössbauer, and TEM study. - *American Mineralogist*, 74; 1159-1167.
- Reksten, K. 1990. Modulated microstructures in calcian ankerite. - *American Mineralogist*, 75; 495-500.

*Recommended for publication by Department
of Economic Geology, Faculty of Geology*